

152913

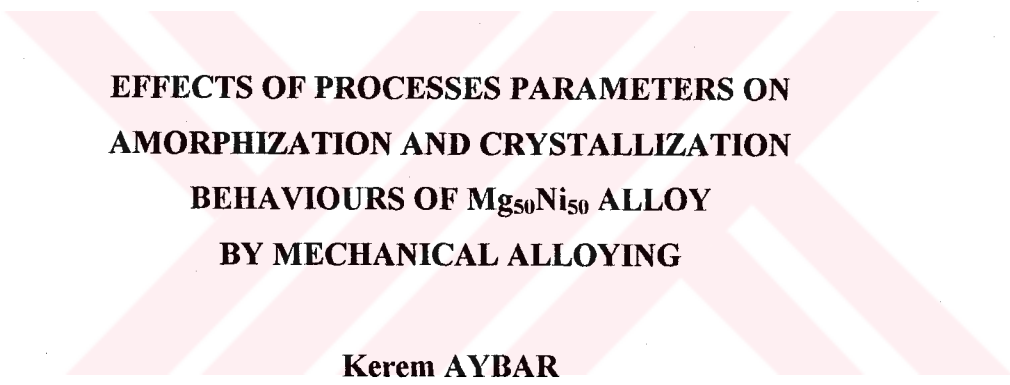
**MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA YÖNTEMİ İLE
HAZIRLANAN Mg₅₀Ni₅₀ ALAŞIMININ AMORFİZASYON
VE KRİSTALİZASYON ÖZELLİKLERİNE İŞLEM
PARAMETRELERİNİN ETKİLERİ**

Kerem AYBAR

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart-2004



**EFFECTS OF PROCESSES PARAMETERS ON
AMORPHIZATION AND CRYSTALLIZATION
BEHAVIOURS OF Mg₅₀Ni₅₀ ALLOY
BY MECHANICAL ALLOYING**

Kerem AYBAR

**Master of Science In
Metallurgical Engineering Department
March-2004**

**MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN Mg₅₀Ni₅₀
ALAŞIMININ AMORFİZASYON VE KRİSTALİZASYON ÖZELLİKLERİNE
İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİLERİ**

Kerem AYBAR

Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ

Mart-2004

Kerem AYBAR'ın YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı "MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN Mg₅₀Ni₅₀ ALAŞIMININ AMORFİZASYON VE KRİSTALİZASYON ÖZELLİKLERİNE İŞLEM PARAMETRELERİNİN ETKİLERİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye:

Y.Doç.Dr. Nedret AYDINBEYLİ 

(Danışman)

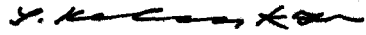
Üye:

Prof. Dr. Orhan S. Kamaş 

Üye:

Yrd.Doç.Dr. Osman Nuri FELİK 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun02.04.2004..... gün ve
...2004-5/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, Spex 8000D cihazı kullanılarak mekanik alaşımlandırma yöntemi ile amorf alaşım üretimi yapılmıştır. Alaşım olarak $Mg_{50}Ni_{50}$ seçilmiştir. Bu alaşımın seçilme nedeni, bu sistemde amorf yapının oluştuğu entalpi değerinin en düşük olmasıdır. Mekanik alaşımlandırma parametrelerinin amorfizasyona olan etkilerini belirlemek amacıyla farklı bilya/toz ağırlık oranlarında (5:1, 10:1, 20:1) toz karışımları hazırlanmış ve bu tozlar farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bütün toz karışımlarının öğütme sonrası yapılarını tanımlamak amacıyla XRD çekimleri yapılmış ve SEM mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Tam amorf olarak elde edilen alaşımların kristalizasyon çalışmaları DSC ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ısıtma hızının, alaşımın kristalizasyon sıcaklığı üzerine etkisini gözlemleyebilmek için farklı ısıtma hızları (5-10-15-20 °C/dk) kullanılmıştır.



ABSTRACT

In this study, using Spex 8000D Mixer/Mill, by means of mechanical alloying amorphous alloy has been produced. As an alloy $Mg_{50}Ni_{50}$ has been chosen. The reason of choosing this alloy is that the amorphous structure has the least amount of enthalpy. To determine the effects of mechanical alloying parameters to amorphization, powder mixtures has been prepared with different ball/powder weight ratio (5:1, 10:1, 20:1), and these powders has been milled in different periods. To determine all powder mixtures' structures after milling, x-ray diffraction has been done, and SEM micrograph images has been taken. Crystallization investigations of fully amorphous powders has been performed with DSC. In these experiments, to observe the effect of heating rate on crystallization temperatures, different heating rates (5-10-15-20 °C/dk) has been used.



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisansım boyunca çalışmamı yönlendiren ve hedefe ulaşmamı sağlayan danışmanım, Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ' ye, beni motive eden, bilgi ve tavsiyeleriyle bana çok olumlu katkıları bulunan Yrd. Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK' e ve beni her konuda destekleyen ve yardımcı olan Arş. Grv. Hakan GAŐAN ve Teknisyenimiz Akif TUTGUN' a teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla,



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEME	2
2.1. Metalik Camın Tanımı	2
2.2. Metalik Camların Tarihçesi	3
2.3. Metalik Camların Oluşumu	4
2.4. Metalik Cam Oluşturan Malzemeler	7
2.5. Metalik Camların Üretim Teknikleri	8
2.6. Metalik Camların Özellikleri	9
2.6.1. Mekanik özellikler	10
2.6.2. Elektriksel özellikler	12
2.6.3. Manyetik özellikler	13
2.6.4. Kimyasal özellikler	14
2.7. Metalik Camların Kullanım Alanları	15
3. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA	17
3.1. Mekanik Alaşımlandırma İşleminin Mekanizması	18
3.2. Mekanik Alaşımlandırma İle Amorf Malzemelerin Üretimi	18
3.3. Mekanik Alaşımlandırma Parametreleri	20
3.3.1. Kullanılan tozlar	20
3.3.2. Öğütücü tipleri	20
3.3.2.1. Spex çalkalamalı öğütücü	21
3.3.2.2. Planeteri bilyalı öğütücü	21
3.3.2.3. Attritör öğütücü	22
3.3.2.4. Ticari öğütücüler	23

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (Devam ediyor)

3.3.3. Öğütme kabı	23
3.3.4. Öğütme hızı	24
3.3.5. Öğütme zamanı	24
3.3.6. Öğütücü bilyalar	24
3.3.7. Bilya/toz ağırlık oranı	25
3.3.8. Öğütme kabı dolun seviyesi	26
3.3.9. Öğütme atmosferi	26
3.3.10. Süreç kontrol etkenleri	26
3.3.11. Öğütme sıcaklığı	27
3.4. Mekanik Alaşımlandırılmış Amorf Mg-Ni Alaşımaları	28
4. METALİK CAMLARIN KRİSTALİZASYONU	32
4.1. Kristalizasyon Sürecinde Kullanılan Deneysel Yöntemler	33
4.2. Amorf Alaşımardaki Kristalizasyon Reaksiyonları	34
4.2.1. Allotropik kristalizasyon	35
4.2.2. Birincil kristalizasyon	35
4.2.3. Ötektik kristalizasyon	35
4.3. Amorf Mg-Ni Alaşımalarında Kristalizasyon	36
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
5.1. DeneYlerde Kullanılan Malzemeler	39
5.2. DeneYlerde Kullanılan Cihazlar	39
5.3. DeneYlerin Yapılışı	41
5.4. DeneY Sonuçları	42
6. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR DİZİNİ	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1. (a) Uzun aralıklı düzene sahip kristalin yapı, (b) kısa aralıklı düzene sahip metalik cam yapısı.....	3
3.1. Mg-Ni ikili denge diyagramı.....	28
3.2. Mekanik alaşımlandırılmış Mg(Ni _{0,6} Ti _{0,4}) alaşımlarına ait x-ışını difraksiyon diyagramları.....	30
3.3. (a) MgNi (b) Mg _{0,9} Ni _{1,1} (c) Mg _{0,9} Zr _{0,1} Ni (d) Mg _{0,9} Ti _{0,1} Ni (e) Mg _{0,9} Co _{0,1} Ni (f) Mg _{0,9} Si _{0,1} Ni alaşımlarına ait XRD diyagramları.....	31
4.1. METGLAS 2826A amorf alaşımına ait eş-zamanlı tavlama esnasında elektriksel direnç ve DSC diyagramları	33
4.2. Amorf Fe-B alaşımlarında tipik kristalizasyon reaksiyonlarının şematik gösterilişi.....	36
5.1. Numunelerin hazırlandığı kabin (glove-box)	39
5.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan Spex 8000D Mixer/Mill cihazı	40
5.3. Paslanmaz çelik öğütme kabı ve bilyaları	40
5.4. Miedema modeli kullanılarak çizilen Mg-Ni sistemine ait % Ni (at) miktarına bağlı olarak amorf faz ve katı çözelti oluşturma entalpi değerleri	41
5.5. b/t oranı 5:1 olan, (a) kristalin, (b) 10 saat, (c) 20 saat, (d) 30 saat, (e) 40 saat, (f) 50 saat, (g) 60 saat ve (h) 70 saat mekanik alaşımlandırılmış Mg ₅₀ Ni ₅₀ alaşımlarına ait x-ışını difraksiyon diyagramları	43
5.6. b/t oranı 10:1 olan, (a) kristalin, (b) 5 saat, (c) 7 saat, (d) 9 saat, (e) 10 saat, (f) 11 saat, (g) 13 saat ve (h) 15 saat mekanik alaşımlandırılmış Mg ₅₀ Ni ₅₀ alaşımlarına ait x-ışını difraksiyon diyagramları	44
5.7. b/t oranı 20:1 olan, (a) kristalin, (b) 1 saat, (c) 2 saat, (d) 3 saat, (e) 4 saat, (f) 5 saat, (g) 6 saat, (h) 7 saat, (i) 8 saat ve (j) 9 saat mekanik alaşımlandırılmış Mg ₅₀ Ni ₅₀ alaşımlarına ait x-ışını difraksiyon diyagramları	45
5.8. (a) Kristalin, (b) b/t oranı 5:1 olan 60 saat, (c) b/t oranı 10:1 olan 10 saat ve (d) b/t oranı 20:1 olan 5 saat mekanik alaşımlandırılmış Mg ₅₀ Ni ₅₀ alaşımlarının 500× büyütmedeki SEM görüntüleri	46
5.9. b/t oranı 5:1 olan, 60 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf Mg ₅₀ Ni ₅₀ alaşımının 5-10-15-20 °C/dk ısıtma hızlarındaki DSC diyagramları	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
5.10. b/t oranı 10:1 olan, 10 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5-10-15-20 °C/dk ısıtma hızlarındaki DSC diyagramları	49
5.11. b/t oranı 20:1 olan, 5 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5-10-15-20 °C/dk ısıtma hızlarındaki DSC diyagramları	50



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1. Geleneksel metallerin, geleneksel camların ve metalik camların karakteristiklerinin karşılaştırılması.....	10
2.2. Bazı metalik camların ticari çeliklerle karşılaştırmalı mekanik özellikleri.....	11
2.3. Farklı amorf alaşımlarda metaloidlerin mekanik özelliklere etkisi.....	12
2.4. Ticari kristalin manyetik malzemelerle metalik camların manyetik özellikleri	14
2.5. Demir klorür çözeltisi içinde paslanmaz çelik ve metalik camda meydana gelen korozyon sonucu oluşan ağırlık kaybı.....	15
5.1. Amorf alaşımlara DSC ile yapılan izotermal tavlama işlemlerinde oluşan kristalizasyon piklerine ait sıcaklık ve entalpi değerleri	51



1. GİRİŞ

Metalik camlar ilk olarak 1930'larda atomik kondensasyon yöntemiyle üretilmiştir. Ancak, metalurjistlerin, 1950'lerde metalik eriyikleri çok yavaş soğutarak kristalizasyon olayını öğrenmesiyle 1960'larda metalik camlar konusunda uzman olarak kabul edilen Duwez ve ekibi tarafından bilinen ilk amorf metal elde edilmiştir.

İlk zamanlarda tabakalar, şeritler, levhalar halinde üretilebilen metalik camlar, kristalin metalik malzemelerle kıyaslandığında çok üstün özellikler sergilediğinden zaman ilerledikçe yaygın araştırma konusu olmuş ve bu malzemelerin üretilebilirlikleri teknolojinin ve bilimin sağladığı imkanlarla geliştirilmiştir.

Literatür özetleri incelendiğinde bu malzemelerin gelecek vaad eden ileri teknoloji malzemeleri olduğu ve kullanım alanlarının artabileceği görülmektedir. Amorf yapılı metaller, kristal yapılı metallere göre daha yüksek mekanik mukavemet, yüksek elastikiyet, mükemmel korozyon direnci sağlamakta ve üstün manyetik özelliklere sahip olmaktadır.

Tüm bu özelliklerinin yanında metalik camlar, üretim açısından zorlukları olan bir konu olduğundan halen kullanılan kristalin yapılı metallerin yerini tamamen doldurmaları, mümkün olmamıştır.

2. TEORİK İNCELEME

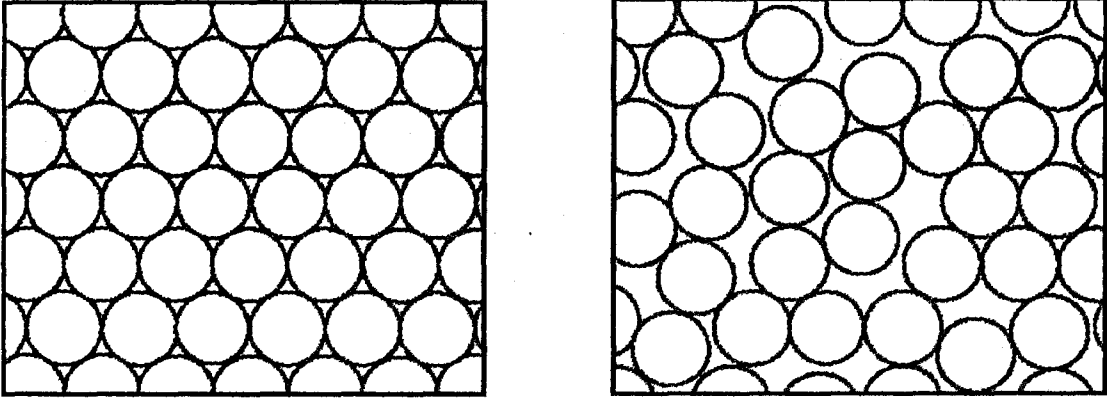
Bu bölümde metalik camların tanımı, tarihçesi, üretim yöntemleri ve sahip oldukları mekanik ve fiziksel özellikler hakkında bilgiler verilmiştir.

2.1. Metalik Camın Tanımı

Cam, cam geçiş sıcaklığının altına soğutulmuş bir sıvı olarak tanımlanır. Cam geçişi, ikinci düzenli faz dönüşümü gibi davranır fakat termodinamik olarak tam manasıyla bir faz dönüşümü söz konusu değildir. Cam ile sıvı arasındaki fark termodinamikten çok kinetiğin konusudur. Esasında camın yapısındaki atomların dizilimi ve sıvının yapısındaki atomların dizilimi temelde aynıdır. Bundan dolayı cam, dengeli bir faz değildir. Bir çok metal ve alaşımın oda sıcaklığındaki denge halleri kristalin bir faz ya da kristalin fazların karışımından ibarettir. Sıvı ise termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Likidüs sıcaklığının altında kristallenme için termodinamik olarak itici bir kuvvet vardır. Bundan dolayı sıvı yarı kararlıdır. (Bossuyt, 2001)

Cam sözcüğü ilk akla geldiğinde çoğunlukla Si, Al, Ca, K ve Na gibi metal oksitlerden oluşan malzemeler akla gelmekte ve bu malzemelere ait sertlik, kırılma ve saydamlık gibi özellikler hatırlanmaktadır. Bu tür camlarda, sıvıdan katı hale geçiş ilerleyen tarzdadır ve sıcaklığın azalmasıyla eriyiğin viskozitesindeki artışla karakterize edilirler. Sonunda viskozite maddeyi pratikteki tüm uygulamalar için katı kabul edileceği yeterli sertlik değerine ulaştıracak kadar (10^{13} poise) yükselir. Bu sıvıdan katı hale ilerleyen geçiş süresince atomlar, kristalin katılarda karakteristik olan düzgün üç-boyutlu düzene girmek yerine daha küçük ölçeklerde benzer konumlara yerleşirler. (Anantharaman, 1984)

Birçok metal soğurken kristalize olur. Metal atomları latis olarak adlandırılan üç boyutlu kristal sisteminde oldukça düzenli bir şekilde yerleşirler. Ama kristalizasyon meydana gelmezse atomlar belirli bir düzen olmaksızın neredeyse rastgele olarak yer alırlar, bu yapıya “metalik cam” adı verilir. Şekil 2.1.’de atom dizilimi kristalin ve amorf yapı için şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. (a) Uzun aralıklı düzene sahip kristalin yapı, (b) kısa aralıklı düzene sahip metalik cam yapısı.

Kristalin ve amorf katılar yoğunluk olarak veya birim hacimdeki ortalama atom sayıları bakımından benzerdirler fakat atomların yerleşimi farklıdır. Kristalin yapı atom pozisyonlarının periyodik olarak tekrarlanmasıyla oluşmuştur. Amorf katıda periyodiklik yoktur. Yani, atomlar arası uzaklıklar koordinatsal olarak tanımlanamaz. Bununla beraber kısa mesafede birkaç atom aralığı kadar sahada bazı düzenlerden söz edilebilir. (Aydınbeyli, 1988)

2.2. Metalik Camların Tarihçesi

Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünde oldukça orijinal çalışmalara imza atmış bir metalurjist olan Pol Duwez, her yerde sıvı halden hızlı katılaştırma konusunda en deneyimli isimlerden biri olarak kabul edilir. Bu tür metotları ilk kullanan o değildi fakat daha önceki kullanıcılar hızlı su vermeyi sadece amaca uygun şekilleri ucuza yapmak için bir üretim metodu olarak kullanmakta iken, Duwez açıkça eriyik halden hızlı su vermenin metalurjik sonuçlarını inceledi (Haasen, 1986).

Duwez, Ag-Au ve Cu-Au sistemlerinin sürekli katı eriyik oluştururken Ag-Cu sisteminin neden böyle katı eriyik oluşturmadığını çözmeye çalışırken hızlı katılaştırmaya ihtiyaç duymuş ve küçük eriyik damlacıklarını bakır disk ile temas ettirerek hızlı katılaştırıcı ve eriyiği atomlarına ayrıştıran bir düzenek yapmıştır. Günümüzde halen yaygın olarak kullanılmakta olan bu metot, "melt spinning" (eriyik döndürme) metodudur.

1960 yılında Duwez, Klement ve Willens tarafından Au-Si sisteminde hızlı katılaştırma yöntemiyle metalik camın başarılı bir şekilde ilk kez üretilmesinden bu yana, metalik camlar araştırma konuları arasında artan bir ilgiye sahip olmuşlardır (Jiang, 2001).

1960'ta hızlı katılaştırma vasıtasıyla amorf fazın elde edilmesinden beri amorf alaşımlar hakkında çok sayıda bilimsel ve mühendislik verileri toplanmıştır. Amorf alaşımlar sahip oldukları üstün fiziksel ve mekanik özelliklerden dolayı gelecek vaad eden malzemelerdir. Ayrıca nanokristalin malzemelerin anlaşılmasında ve üretilmelerinde de bu alandaki araştırmalar bize yardımcı olmaktadır (Jiang, 2001, Inoue 2001).

Bu sonuçlar esas alındığında amorf ve nanokristalin alaşımların bilimsel ve mühendislik önemi son otuz yıldır düzenli bir şekilde artmaktadır. 1990 öncesi uzun bir periyotta kritik soğutma hızlarının çok yüksek olmasından ötürü ($>10^5$ K/s) Pd-ve Pt-metaloid sistemleri dışında hiçbir kütle amorf alaşımı üretilmemiştir. Son zamanlarda kritik soğutma hızları 10^3 K/s den daha düşük kütle amorf alaşımları, çok bileşenli alaşım sistemlerinde bulunmuştur (Inoue, 2001).

2.3. Metalik Camların Oluşumu

Metallerin amorf yapı karakteri göstermeleri ergiyik halde iken camsı geçiş sıcaklıklarının altına hızlı bir şekilde soğutulmaları ile mümkündür. Bunun temeli atomların yavaş hareket etmelerinden dolayı malzemelerin kayma hareketine direnç göstermesidir. Normalde sıvı bir alaşımı camsı yapıya dönüştürmek için kristalizasyon sıcaklığını geçecek değerde hızlı soğutmak yeterli olacaktır. Metallerin basit atomik yapıları ve düşük viskoziteye sahip olmalarından dolayı hızlı kristalize olurlar. Saf metalleri camsı yapıda elde etmek için soğuma hızının yaklaşık 10^{10} °C/s olması gerekmektedir. Metalik cam oluşturabilen alaşımlar söz konusu olduğunda ise bu değer 10^6 °C/s'ye kadar düşmektedir (Gültekin, 1995).

Hızlı katılaştırma metodu ile saf metaller amorf halde elde edilemezken, ikili, üçlü ve daha çok bileşenli alaşımlar amorf halde elde edilebilmektedir (Anantharaman, 1984). Fiziksel parametreler kullanılarak aşırı soğutulmuş saf metal eriyiklerdeki kristallerin homojen çekirdeklenme hızları hesaplanmıştır. Ag, Cu, Ni ve Pb için minimum soğutma hızları 10^{12} - 10^{13} K/s olarak hesaplanmıştır. Bu hızlar neden hiçbir saf metalin eriyik su

verme yoluyla camlaştırılmadığını açıklar. Bu konuda, küçük bir alana odaklanmış lazer demetinin pikosaniyeler süresinde katı bir yüzeyin içinden geçirildiği, lazer su verme yöntemi bile başarılı olamamıştır. Bundan dolayı cam oluşturma kabiliyeti pratikte sadece alaşımlara özgüdür (Haasen, 1986).

Alaşım sistemlerinin cam oluşturma eğilimlerini belirlemek için gösterilmiş bir çok çabaya rağmen güvenilir bir şekilde söylenebilecek tek şey, cam oluşturma eğilimi olan alaşımların, ötektik reaksiyon gösteren sistemlerde ötektik ya da yakın bileşimlerde ya da düşük likidüs sıcaklığına sahip alaşımlar olduğudur. Ötektiğin derin olması camlaşmayı kolaylaştıran bir etkidir (Anantharaman, 1984; Gültekin, 1995).

Camlaşabilmeye etki eden faktörler şöyledir.

- Termodinamik faktörler; ergime sıcaklığı (T_m), buharlaşma ısısı (ΔH_v) ve bütün fazların serbest enerjileridir.
- Kinetik faktörler; ergiyik viskozitesi (η), cam geçiş sıcaklığı (T_g), ve homojen çekirdeklenme frekansıdır (I). Bu parametreler, bağ kuvveti, bağ yönü gibi sistemin enerji ile ilgili karakterlerine bağlıdır.
- İşlem faktörleri; soğutma hızı, aşırı soğuma sıcaklık aralığı, $\Delta T_s = T_m - T$ ve heterojen çekirdeklenme hızına bağlıdır. (Aydınbeyli, 1988)

Cam oluşturma kabiliyetini açıklayan en kullanışlı ve en basit bir parametre “azalan cam sıcaklığı oranı” $T_{rg} = \frac{T_g}{T_m}$ olup, cam geçiş sıcaklığının ergime sıcaklığına oranıdır. Bu oranın büyük olduğu alaşımlar cam olarak kolay katılaşırlar. Metalik alaşımların çoğunda bu oran 0,3 – 0,6 arasındadır. Düşük ötektik sıcaklıklı bileşimlerde sıvıdan cam oluşum eğilimi artar. Çünkü bunlarda T_{rg} büyüktür (Aydınbeyli, 1988).

Görüldüğü gibi cam oluşturma kabiliyetine etki eden bir çok parametre mevcuttur. Çok sayıda cam oluşturma kriteri olmasına rağmen bunların arasında az sayıda fikir birliği vardır.

Atom büyüklüklerinin cam oluşturma kabiliyetini belirlemede önemli bir rolü olduğuna şüphe yoktur. Bir eriyikte eriyiği oluşturan atomların cam oluşumuna izin vermesi için, yeterli derecede yarıçap uyumsuzluğuna sahip olmaları gerekir. Hume-Rothery'nin ünlü kanunu alaşım faz diyagramlarının sonlarında yer alan katı eriyik bölgelerinin genişletilmesi için % 15 i aşmayan bir yarıçap fazlalığının gerekli olduğunu prensip olarak ortaya koymuştur. Bu kanundan yola çıkarak metalik cam oluşturma kabiliyetinde yaklaşık % 15 lik bir kritik yarıçap uyumsuzluğu sonuçlara uymuş ve anti Hume-Rothery kriteri olarak o zamandan beri kabul edilmiştir. Mader, cam oluşumunu farklı büyüklükteki kürelerle simüle etmiş ve kristallenmenin önlenmesi için yarıçapların yeterince farklı olmaları gerekliliğini bulmuştur. Bunu takiben Simpson ve Hadkinson gerçek atomlar arası kuvvetleri kullanarak simülasyon geliştirmiş ve tekrar % 15 lik bir kritik yarıçap uyumsuzluğuna ulaşmışlardır.

Yarıçap uyumsuzluğundaki önemli bir gelişme Egami ve Waseda'ya atfedilir. Aynı fikirler Egami ve Aur tarafından daha da geliştirilmiştir. Bu yazarlar bir cam veya kristalin katı eriyikteki atomlar seviyesindeki mikroskobik gerilme seviyelerini hesaplamayla ilgilenmişlerdir (Haasen, 1986).

Cam oluşturan sistemlerde sistemi oluşturan ana atomların yarıçapları r_1 ve r_2 ise yarıçapların oranı eriyikten hızlı soğutma ile elde edilen camlarda 0,79 dan (Cu-Zr) 1,41 e (Y-Cu) değişebilir. Camların çoğu için bu değer 1,15 – 1,25 arasındadır. Bazı metal-ametal camları için, Pd-Si gibi, nominal boyut farklılığı 1'e yakındır. Alaşımın metalik cam oluşturma yeteneğini etkileyen diğer önemli bir faktör de atomik boyut etkisidir. İkili alaşım sistemlerinde atomik boyut etkisi (λ_0) şöyle açıklanabilir:

$$\lambda_0 = \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| \cdot C_B^{\min} \quad \text{ve} \quad \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} = \frac{\{r_B\}^3 - \{r_A\}^3}{(r_A)^3} = \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1$$

Burada;

C_B^{\min} : hızlı soğutma ile amorf fazın oluşabilmesi için gerekli minimum eriyen atom konsantrasyonu

$\Delta V_{AB} / V_A$: Atomik hacim uygunsuzluğu

r_A ve r_B : Sırasıyla eriten ve eriyen atom çaplarıdır.

Deneysel sonuçlar metalik cam oluşumunda atomik boyut etkisinin hemen hemen sabit olan 0,1 değerine yakın olduğunu göstermiştir. Bu deneysel yaklaşım, bazı üçlü alaşım sistemlerinde de metalik cam oluşabilirliği için optimum kriteri belirler.

$$\lambda_0 = \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| \cdot C_B + \left| \frac{\Delta V_{AC}}{V_A} \right| \cdot C_C^{\min}$$

Burada;

λ_0 : Atomik boyut etkisi

C_B : B atomunun konsantrasyonu

C_C^{\min} : hızlı soğutma ile amorf fazın oluşabilmesi için gerekli minimum C elementi atom konsantrasyonu (Aydınbeyli, 1988).

2.4. Metalik Cam Oluşturan Malzemeler

En bilinen cam oluşum malzemeleri seramiklerdir. Özellikle silikat ağlarındaki kristalizasyon kinetiği, normal soğutma hızlarında bir cam oluşturacak kadar yavaştır (Bossuyt, 2001). Polimer sıvıların daha viskoz ve molekül yapılarının karmaşık olmasından dolayı kristallenmeleri de gerçekleşmektedir (Gültekin, 1995).

Metalik camlar çok değişik alaşım gruplarından oluşmaktadır. Metal-metaloid metalik camları başlıca Fe, Co, Ni, Pd, Rh, Pt veya Au gibi son geçiş metalleri ile B, C, P veya Si gibi metaloid elementlerin % 13 ila 26 oranında alaşım oluşturmalarına dayanmaktadır. Fe-B, Co-B, Pt-Sb, Pd-Si, Au-Si ve Rh-Si gibi ikili alaşım sistemleri eriyiğin hızlı soğutulması ile oldukça kolay bir şekilde cam haline getirilebilirken, Fe-P-C, Ni-P-B gibi ikinci bir metaloid element eklenmesiyle cam oluşturma kabiliyeti geliştirilir ve ikili ötektik bileşimlerde dar bir alan olan cam oluşturma aralığı, üçlü sistemlerde atomik olarak %18-38'lere ulaşır. Bu camların termal kararlılığı, bir metaloid ya da ikinci bir geçiş metali ilavesiyle artacaktır.

Metal-metal camları çoğunlukla seksenli yıllarda incelenmişlerdir ve çok sayıda üretimleri yapılmıştır. Bu camlar dört grupta sınıflandırılabilirler:

- i. Bakır ya da bir son geçiş metali ve bir ilk geçiş metaline dayanan camlar: Gerçek cam oluşum aralığı sistemden sisteme değişir fakat metal-metaloid tipi alaşımlara göre daha geniştir, çünkü faz diyagramları derin ötektik bileşimlerden ziyade düşük ergime noktalı hatlarla karakterize edilmektedir. Bu tipe örnekler: Cu-(%35-60) Zr, Ni-(%35-60) (Nb ya da Ta), Zr-(%20-40) (Co, Ni ya da Pd), Ti-(%30-40) Ni, (Nb veya Ta)-(%38-52) (Ir veya Rh) olarak verilebilir.
- ii. II A grubu metalleri ve A veya B alt grubu metallerine dayanan camlar: Bu sistemlerin faz diyagramları farklı ötektik derinlikleri ile karakterize edilirler ve cam oluşturma aralıkları nispeten dardır. Bu tipe örnekler; Mg-(%25-35) Zn, Be-%70 Zr, Ca-%27(Zn ya da Mg), Sr-%18(Al ya da Ga), Ba-(%24-28) (Al, Ga ya da Zn) olarak verilebilir.
- iii. Nadir toprak metalleri ile geçiş veya soy metallerin oluşturduğu camlar: Bu sistemler derin ötektik vadilerle karakterize edilirler ve uygun cam oluşturma aralıkları dardır. Bu tipe örnekler: La-(%18-26) Au, Gd-%33 Co olarak verilebilir.
- iv. Uranyum ve ilk geçiş elementlerine dayanan camlar. Bu tipe örnekler: U-(%20-40) (V veya Cr) olarak verilebilir.

Yukarıdaki örneklerin dışında sonradan geliştirilen kütle cam oluşturan çok bileşenli bir çok cam türü üretilmiştir. Buradaki olasılıklar çok geniştir. Örneğin 952°C ye kadar cam halini koruyan bir metalik cam $W_{35}Mo_{20}Cr_{15}Fe_5Ni_5P_6C_5Si_3$ bileşimine sahiptir (Anantharaman, 1984).

2.5. Metalik Camların Üretim Teknikleri

Metaller ve alaşım sistemlerinde denenen hızlı katılaştırma teknikleri son otuz yılda büyük gelişmeler göstermişlerdir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar sonucu bir çok teknik geliştirilmiş ve bunlar iki ana grupta toplanmışlardır.

1. Atomizasyon teknikleri
2. Atomize olmayan teknikleri

Atomizasyon teknikleri kısaca sıvı metalin küçük damlacıklar haline getirilmesi işlemlerini içerir. Atomize olmayan tekniklerde ise sıvı metalin belirli kalınlıkta ve genişlikte sac, şerit veya tel halinde üretilmesi amaçlanmaktadır (Gültekin, 1995). Ayrıca son yıllarda metalik toz karışımlarının mekanik olarak alaşımlandırılmasıyla da amorf

alaşımın üretilmesi mümkündür. Deneysel çalışmalarımızda mekanik alaşımlandırma metodu kullanıldığından bu konuya üçüncü bölümde detaylı olarak değinilecektir.

Atomik kondensasyon metotları pratik ve ekonomik yöntem olmayıp çeşitli yöntemlerle çöktürme esasına dayanır. (Aydınbeyli, 1988)

Atomizasyon metotlarında cam oluşturacak eriyik, ısı çekişini sağlayacak soğuk bir gaz ya da sıvı ile temas ettirilerek, damlacıklar halinde katılaşması sağlanır. Ya da eriyik mekanik olarak merdaneler arasında veya piston örs arasında sıkıştırılarak katılaşması sağlanır.

Atomize olmayan yöntemlerde sıvı metalin parçacıklara ayrılmadan katılaştırılması esasına dayanan tekniklerdir (Aydınbeyli, 1988). Sıvı metalin soğuk bir blokla (parlatılmış bakır disk) temas ettirilerek hızlı katılaştırılması sağlanır. Uygulamadaki eriyiğin akış doğrultusu, metalin aktığı orifis veya nozül kalınlıkları ve bunların diske uzaklıkları gibi parametreler üretim yöntemine ait alt başlıkları oluşturmaktadır. Bu yöntemle sac veya şerit şeklinde ürünler elde edilmektedir.

Kalıba döküm yönteminde sıvı metal bakır bir kalıp boşluğu içinde küçük kesitlerde sıkıştırılır. (Aydınbeyli, 1988)

Bütün bu yöntemlerde eriyiğe, ısının hızlıca uzaklaştırılması için bir veya daha fazla boyutun küçük olduğu bir şekil verilmektedir. Melt spinning ve düzlemsel akış döküm tekniklerinde şerit ve levha kalınlığı 20-50 μm , dönen suda spinning metoduyla üretilen tellerin çapı 50-100 μm , tozların boyutları ise 20-100 μm çap arasındadır. Bu değişik metotlardaki soğuma hızları, eriyiğin boyutlarına, diskin dönüş hızına, piston ve dönel tambur hızı gibi değişkenlere bağlı olarak değişir. (Haasen, 1986).

Metalik camlar normalde hızlı katılaştırma teknikleri ile üretildiklerinde kalınlıkları 0,1 mm den daha azdır. Son zamanlarda kristalize olmadan geniş bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi sergileyen çok bileşenli alaşım ailelerinin keşfedilmesiyle, kalınlıkları 1 mm den daha fazla kütle metalik camlarının üretilmesi mümkün olmuştur (Jiang, 2001).

2.6. Metalik Camların Özellikleri

Daha önce belirtildiği gibi, metalik camlar rastgele atom dizilimlerine sahip olduklarından dolayı kristalin metalik malzemelere kıyasla üstün mekanik ve fiziksel özellikler sergilerler. Geleneksel camlardan farklı olarak ne kırılğan ne de saydamdırlar ve

normalde oksit fazı içermezler. Yüksek düzeydeki atomik düzensizliklerinden dolayı fiziksel, mekanik, manyetik ve kimyasal özelliklerin mükemmel bileşimlerine sahiptirler (Anantharaman, 1984). Sahip oldukları üstün mekanik özellikler, yumuşak manyetiklik, yüksek korozyon direnci, yüksek aşınma direnci gibi kullanışlı özellikler metalik camları gelişmiş mühendislik malzemeleri olmaya aday yapmaktadır (Jiang, 2001). Metalik camlarda uzun mesafe düzeni olmadığından tamamen izotropiktirler (Aydınbeyli, 1988). Tablo 2.1.'de geleneksel metalik malzemeler, geleneksel (oksit) camlar ve metalik cam malzemelerin özellikleri karşılaştırmalı olarak basitçe özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Geleneksel metallerin, geleneksel camların ve metalik camların karakteristiklerinin karşılaştırılması (Anantharaman, 1984)

Özellik	Geleneksel metal	Geleneksel cam	Metalik cam
Yapı	kristalin	amorf	amorf
Bağ türü	metalik	kovalent	metalik
Akma gerilmesi	ideal değil	ideale yakın	ideale yakın
İşlenebilirlik	iyi, sünek	zayıf, kırılğan	iyi, sünek
Sertlik	düşük ila yüksek	çok yüksek	çok yüksek
Çekme gerilmesi	düşük ila yüksek	düşük	yüksek ila çok yüksek
Optik özellikleri	opak	şeffaf	opak
Isıl iletkenlik	çok iyi	zayıf	çok iyi
Elektrik direnci	çok düşük	yüksek	çok düşük
Korozyon direnci	zayıf ila iyi	çok iyi	çok iyi
Manyetik özellikler	değişken	hiç yok	değişken

Amorf alaşımların en önemli dezavantajları düşük ısıl kararlılıklarıdır. Bu alaşımların üretimlerinde yaygın olarak kullanılan metot hızlı katılaştırma olduğundan ya yarı kararlı ya da kararsız durumda elde edilebilirler. Amorf halden kararlı oldukları kristalin hale geçiş üstün olan tüm özelliklerde önemli ölçüde değişikliğe yol açar (Betekhtin, 2001)

2.6.1. Mekanik özellikler

Kristalin metaller, kayma düzlemleri boyunca hataların hareketi ile akar ve deformasyon sertleşmesi gösterirler. Amorf metaller ise aşırı çekme zorlanması altında

zorlanma eksenine 45°lik bir açı oluşturan maksimum kayma gerilmeleri ile akarken deformasyon sertleşmesi olmaz.

Kristalin metallerde atom yapısının periyodikliği nedeniyle plastik deformasyon oluşturan dislokasyonlar çok hareketlidir. Fakat camlarda atomik yapının periyodik olmaması yüzünden dislokasyon hareketi çok azdır. Düşük dislokasyon hareketliliği, plastik akma için yüksek zorlanma gerilmeleri gerektirir. Bu yüzden metalik camların akma mukavemeti yüksektir (Aydınbeyli, 1988).

Bazı tipik metalik cam bileşimlerinin mukavemet ve sertlik değerleri Tablo 2.2.'de listelenmiştir. Metalik camların sertlik değeri 1600 kgf/mm² gibi yüksek değerlere ulaşacak şekilde çok sert olduklarına dikkat edilmelidir. Benzer şekilde şimdiye kadar kaydedilen en yüksek akma mukavemeti 490 kgf/mm² dir. Bu hemen hemen yüksek-mukavemetli ticari bir çeliğin sahip olduğu değer iki katıdır.

Tablo 2.2. Bazı metalik camların ticari çeliklerle karşılaştırmalı mekanik özellikleri (Anantharaman, 1984)

Alaşım	Sertlik Hv (kgf/mm ²)	Akma gerilmesi (kgf/mm ²)	Yoğunluk (g/cm ³)
Metalik camlar			
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	500	160	10,30
Zr ₅₀ Cu ₀	580	180	7,33
Ti ₆₀ Be ₃₅ Si ₅	805	253	3,90
Fe ₈₀ P ₁₆ C ₃ B ₁	835	250	7,30
Fe ₈₀ B ₂₀	1100	370	7,40
Co ₆₀ W ₃₀ B ₁₀	1600	360	-
Fe ₆₀ Cr ₆ Mo ₆ B ₂₈	-	490	-
Çelikler			
AISI 4340 ^a	450	170	-
%18 Ni (osforming) ^b	600	205	8,0

^a: 0.42 C, 0.78 Mn, 1.79 Ni, 0.8 Cr, 0.33 Mo

^b: 18 Ni, 8 Co, 3 Mo, 0.2 Ti, 0.1 Al

Metalik camların gerilme altındaki uzamaları genellikle % 1 den küçük olmasına rağmen, bükülme anında oldukça sünektirler. Bu süneklik kristalizasyon sıcaklığına dek devam eder. Kristalin hallerine karşılık metalik camların yoğunluğu % 2 daha azken kayma ve Young modülleri % 20-30 daha düşüktür. (Anantharaman, 1984).

Amorf malzemelerin mekanik özellikleri genelde alaşımın kimyasal bileşimine bağlıdır. Geçiş metali-metaloid alaşımı olarak gösterebileceğimiz Pd-esaslı metalik camlar yumuşak, buna karşın aynı gruptaki Fe-esaslı camlar ise daha serttir (Tablo 2.3). Fe-B esaslı metalik camlar düşük sıcaklıklarda gevrek davranış göstermektedir. Co, Ni ve Pd'ca zengin amorf alaşımlar Fe-B esaslı alaşımlara oranla daha sünek davranış göstermektedir. Metalik camlarda kristalin fazların varlığı mukavemet, süneklik ve tokluğu azaltarak yapının gevrekleşmesine neden olmaktadır. (Gültekin, 1995)

Tablo 2.3. Farklı amorf alaşımlarda metaloidlerin mekanik özelliklere etkisi (Gültekin, 1995)

Alaşım	Sertlik Hv (kgf/mm ²)	Akma Mukavemeti (kgf/mm ²)	Young Modülü (10 ³ kgf/mm ²)
Pd ₆₄ Ni ₁₆ P ₂₀	443	144	9.19
Pd ₈₀ Si ₂₀	490	-	8.97
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	500	160	8.97
Ni ₄₉ Fe ₂₉ P ₁₄ B ₆ Si ₂	790	240	13.4
Ni ₃₆ Fe ₃₂ Cr ₁₄ P ₁₂ B ₆	863	273	14.1
Co ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	910	300	9.0
Fe ₈₀ P ₂₀	755	-	13.3
Fe ₈₀ P ₃ C ₇	760	310	12.4
Fe ₈₀ P ₆ C ₃ B ₁	819	244	-
Fe ₈₀ B ₂₀	1100	370	17.0

2.6.2. Elektriksel özellikler

Metalik camların oda sıcaklığında elektriksel dirençleri yaklaşık 200 $\mu\Omega\text{cm}$ dir. Elektriksel direncin sıcaklığa bağlı katsayısı küçüktür ve seçilen cam bileşimine bağlı olarak pozitif, negatif veya sıfır olabilir.

Elektriksel direncin yapı duyarlılığı çok yüksek olduğundan yapısal gevşeme, direnç değişikliklerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde etmeyle elverişli bir şekilde izlenebilir. Kristalizasyon sıcaklığında elektriksel direnç ani bir düşüş gösterir ve kristalizasyon sıcaklığının belirlenmesine izin verir.

Metalik camların elektriksel dirençleri belli bir sıcaklığın (genellikle 10 K) altında hızlı bir şekilde artar. Böylece yaklaşık $60 \mu\text{V/K}$ hassasiyete sahip düşük-sıcaklık termometreleri olarak kullanılabilirler. Ayrıca normal sıcaklıklarda dirençleri sıcaklıkla kayda değer bir şekilde değişmediğinden, direnç standartları olarak kullanılabilirler.

Işınım koşullarında bile kararlı oldukları tespit edildiğinden, Mo, Nb, Ti, Zr ve La gibi metallere dayanan metalik camların süperiletkenlik özellikleri son yıllarda çok dikkat çekmiştir. Bu koşullar altında kristalin süperiletkenlerin özelliklerini yitirdiği bilinmektedir. Ticari süperiletkenler çok kırıldıkları, buna rağmen fabrikasyon problemleri olmasına rağmen camlı süperiletkenler genellikle kolay şekillendirilirler ve eriyikten direkt olarak şerit halde üretilebilirler. (Anantharaman, 1984).

2.6.3. Manyetik özellikler

Metalik camların şimdiye dek en kapsamlı incelenen özellikleri manyetik özellikleridir. Metalik camlar çok düşük alan şiddetlerinde çok kolayca manyetize edilebilirler. Manyetik doyumu makul bir yüksekliktedir fakat ticari olarak kullanılan malzemelerinkinden biraz düşüktür. (Anantharaman, 1984).

Bir malzemenin manyetik özellikleri o malzemenin kolay manyetize olup olmamasına bağlıdır. Bu kavram malzeme içindeki manyetik alan duvarlarının hareketinin kolay gerçekleşmesi ile ilgilidir. Kristal yapıya sahip olamayan amorf alaşımlarda yumuşak manyetik özellikler kendini üç şekilde gösterir. Birincisi, amorf yapılarda tane sınırı ya da dislokasyonların bulunmayışı alan duvar hareketini kolaylaştırmaktadır. Amorf alaşımlar kolay manyetize olurlar, yüksek manyetik geçirgenliğe ve düşük kayıplara sahip oldukları anlaşılmaktadır. İkincisi atomların yapı içinde düzensiz dizilişleri elektronların serbest hareketlerini kısıtlamaktadır. Bundan dolayı kristalin alaşımlara göre elektriksel dirençleri 2-3 kat yüksektir (Tablo 2.4.). Yüksek elektrik direnci eddy akımlarını, dolayısıyla yüksek frekanslardaki manyetik kayıpları azaltmaktadır. Amorf yapıdan

kaynaklanan ferromanyetik özelliklerin üçüncüsü malzemede manyeto-kristal anizotropinin bulunmamasıdır. Amorf alaşımlar istenilen yönde manyetize edilebilir, şekil ve manyeto-elastik sınırlamalar verilebilir. (Gültekin, 1995)

Tablo 2.4. Ticari kristalin manyetik malzemelerle metalik camların manyetik özellikleri (Anantharaman, 1984).

Alaşım	Manyetik doyum (kG)	Curie Sıcaklığı	Manyetostriction (10^6)	Geçirgenlik (10^3)	Koersiflik (Oe)	Direnç ($\mu\Omega\text{cm}$)
Metalik camlar						
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	16.0	374	30	320	0.04	140
$\text{Fe}_{62.5}\text{Ni}_{15.5}\text{Si}_8\text{B}_{14}$	13.1	460	-	2000	0.006	-
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	8.3	250	12	1100	0.007	180
$\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	6.7	430	0.1	960	0.006	134
Kristalin alaşımlar						
Deltamax ^a	16.0	480	40	130	0.10	45
Sqr. Permalloy ^b	18.2	460	0	400	0.028	55

^a: Fe-%50 Ni

^b: Ni-%16 Fe-%4 Mo

2.6.4. Kimyasal özellikler

Metalik camların geleneksel paslanmaz çeliklerin korozyon dirençlerinden bile daha iyi bir korozyon direncine sahip olabilecekleri bilinmektedir. Bu özellik tane sınırları, dislokasyonlar, ikincil faz partikülleri gibi başlıca kristal kusurlarının bulunmamasıyla birlikte amorf fazın homojen tek faz doğasına bağlanmaktadır. Cr ve P içeren demir esaslı camlarda korozyon direnci oldukça yüksek bir özelliktir. Si, B ve C ilaveleri ile korozyon direnci artırılabilir. (Anantharaman, 1984). Ayrıca camı yapıdaki malzeme kristalin yapıdan daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu durum camı yapıyı daha reaktif yapar. Genellikle yüzeyde hızla pasif bir film oluşur ve metalik camlar korozyondan korunur. (Anantharaman, 1984; Aydınbeyli, 1988).

Sıcak demir klorür çözeltisinde metalik camların ve benzer alaşımdaki paslanmaz çeliklere yapılan incelemenin sonuçları Tablo 2.5.'te verilmiştir. %6 lık demir klorür çözeltisi 60°C ye kadar ısıtılmış, paslanmaz çelik ve metalik cam numuneler bu çözelti içerisinde 20 saat bekletilmiştir. Deney sonucunda paslanmaz çeliklerde önemli

miktarlarda ağırlık kaybı meydana gelirken metalik camda ağırlık kaybına rastlanmamıştır. (Gültekin, 1995)

Tablo 2.5. Demir klorür çözeltisi içinde paslanmaz çelik ve metalik camda meydana gelen korozyon sonucu oluşan ağırlık kaybı (Gültekin, 1995)

Ortam: %6 lık FeCl ₃		Süre: 20 saat
Alaşım	Bileşim	Ağırlık kaybı (%)
430 SS	Fe ₈₂ Cr ₁₈	87
304 SS	Fe ₇₂ Cr ₂₀ Ni ₈	6
316 SS	Fe ₇₀ Cr ₁₈ Ni ₁₀ Mo ₂	1.5
Metglas 2826A	Fe ₃₃ Cr ₁₄ Ni ₃₅ P ₁₂ B ₆	0

Metalik camların korozyon dayanımını incelemek amacıyla yapılan başka bir deneyde metalik cam numunelere sülfirik asit çözeltisi içerisinde belirli bir akım geçirilerek numunelere ait polarizasyon eğrileri çıkarılmıştır. Diyagrama göre metalik camlar çeliklere oranla daha düşük voltajlarda pasifleşmektedirler. Ayrıca metalik camlar AISI 430 paslanmaz çeliğinden 100 kat, AISI 316 paslanmaz çeliğinden 10 kat daha az korozyona uğramaktadırlar. (Gültekin, 1995)

2.7. Metalik Camların Kullanım Alanları

Metalik camların tarihine bakıldığında ilk ticari ürün olarak metalik cam şeritlerin dokunarak örgü yapısı haline getirilmesi ve örgünün kabloların çevresinde düşük frekanslı parazitlere karşı koruyucu olarak kullanılışı görülmektedir. (Gültekin, 1995)

Mekanik özelliklerin mükemmel kombinasyonu açısından, betonun, plastiğin ve lastiğin pekiştirilmesinde düşük maliyetli, yüksek dayanımlı maddeler olarak kullanılabilirler. Otomobil lastiklerinde kord telleri olarak kullanılmaktadır (Anantharaman, 1984). Kompozit malzemelerde amorf alaşımların fiber olarak kullanılması havacılıkta büyük önem kazanmıştır. Artık uçakların iniş takımlarında, amortisör ve lastiklerde metalik camlar tercih edilmektedir (Gültekin, 1995).

Elektrik ve manyetik özelliklerinden dolayı elektrik motorlarında, güç transformatörlerinde, amplifikatörler, anahtarlar, transduserler, manyetik alan ve sıcaklık

sensörleri, manyetik alan koruyucuları, manyetik kayıt ve hafıza cihazlarında, manyetik ray üzerinde hareket eden trenlerde kullanılmaktadırlar. (Anantharaman, 1984; Aydınbeyli, 1988; Gültekin, 1995). Biyomedikal malzeme olarak kas uyarıcılarında, kalp ritim düzenleyicilerinde, organlara ait mekanokardiogramlarının oluşturulmasında kullanılmaktadır (Hernando, 1998). Elektro-optik güneş hücrelerinde amorf yarı iletken olarak kullanılmaktadır.

Korozyona karşı gösterdikleri mükemmel dirençten dolayı su altı kablolarında, askeri gemi kontrol kablolarında, kimyasal filtrelerde, reaktörlerde, yakıt hücreleri ve elektroliz hücrelerinde boru, levha ya da elektrot olarak, yeniden şarj edilebilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. (Anantharaman, 1984; Aydınbeyli, 1988; Gültekin, 1995)



3. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA

Son derece homojen mikroyapılar üretmek için malzemelerin genellikle asal bir ortamda yoğun öğütme işlemi ile sürekli olarak kırılma, soğuk kaynaklanma, yeniden kırılma ve yeniden kaynaklanmaya maruz bırakıldığı düşük sıcaklıklarda alaşım üretme yöntemine mekanik alaşımlandırma (MA) denilmektedir. (Kılınç, 1999)

Son yıllarda malzeme bilimi araştırma konuları arasında mekanik alaşımlandırma ve öğütmenin önemli bir alan haline geldiği, Suryanarayana tarafından yapılan yayınlarda ifade edilmektedir. Yüksek enerjili mekanik alaşımlandırma tekniği, bilya-toz-bilya çarpışmalarının neden olduğu tekrarlanan mekanik deformasyonlar ile başlangıçtaki toz karışımının bileşenleri arasındaki katı hal reaksiyonlarını içerir. Çarpışmaların etkisiyle elementlerin yapı içerisindeki yayılımının artmasıyla pek çok yapısal hata meydana gelir. Latis içerisinde gerinme meydana gelir ve sonuç olarak kristal daha küçük parçalara ayrılır. Bu tekniğe artan ilgi, eşsiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip malzemelerin daha düşük bir maliyette ve kolayca elde edilebilir olmasından dolayıdır. (Ruggeri et al., 2002)

Mekanik alaşımlandırma yöntemi ilk olarak 1960 lı yılların sonlarında International Nickel Company (INCO) şirketinde çalışan Benjamin ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Başlangıçta bu çalışma oksit dağılımı ile sertleşmiş farklı alaşımların üretimi amacını taşımaktaydı (Aslanoğlu, 1994; Kara, 1996). Mekanik alaşımlama ilk olarak uzay sektörünün gelişmesiyle aranılan özellikte malzeme üretimi için geliştirilmiştir. Uzay sektöründe başarı ile kullanılan ilk MA alaşımı Inconel alaşımı olan MA 754 tür. (Kılınç, 1999)

Mekanik alaşımlama, yayındırma, katılaştırma ya da ergitme yoluyla alaşım haline getirilemeyen elementlerin homojen bir biçimde alaşımlanmasında kullanılır. Bu yöntem ile, dispersiyonla sertleştirilmiş alaşımlar, denge intermetalik fazları, amorf malzemeler, nanokristalin malzemeler veya yarı kararlı kristalin fazlar gibi değişken malzemelerin üretimi başarıyla yapılmaktadır. (Ruggeri ve et al., 2002)

3.1. Mekanik Alaşımlandırma İşleminin Mekanizması

Mekanik alaşımlandırma, üretimi istenen metal tozlarının alaşımı oluşturacak şekilde hesaplanan miktarlarının yüksek enerjili değirmene şarj edilerek kuru öğütülmesi esasına dayanır. Öğütme işlemi bilyaların birbirleriyle çarpışması esnasında, bilyaların merkezi doğrultusunda yakalanan tozların, darbe etkisiyle plastik deformasyona maruz kalmasıyla gerçekleşir. Soğuk kaynak olarak adlandırılan bu olay neticesinde tozlarda bir sıkışma olur ve tozlar katlanarak lameler bir biçime bürünürler (Aslanoğlu, 1994). Sürekli olarak bilya-toz-bilya veya bilya-toz-kap çarpışmaları esnasında kırılan parçacıklar atomik olarak temiz yüzeyler yaratırlar. Mekanik alaşımlama soy bir ortamda yapıldığından kırılan bu yüzeyler oksitlenmezler ve böylece bu iki yüzey arasında çarpışmalar sırasında kaynaklanma olur ve işlem süresince olmaya devam eder.

Mekanik alaşımlama esnasında oluşan mikroyapı, katılan tozların özelliklerine, şekline, boyutlarına, sünekliğine vb. özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Öğütmenin erken safhalarında kompozit tabakalı bir yapı oluşur. Devam eden karıştırma işlemi sonunda katmanlı yapı kaybolur ve homojen bir görünüm elde edilir.

Alaşımlama süresince tekrar eden kaynaklanma ve kırılma işlemi, değirmen hızı ile belirlenen oranda yapılır. Bilya çarpışmalarının kinetik enerjisi, sıcaklık ve atmosferin alaşımlamada doğrudan etkisi vardır. (Kılınç, 1999)

Mekanik alaşımlandırmanın üstünlüklerine rağmen, malzemelerin hazne ve bilyalardan kirlenmesi, geniş spesifik yüzey alanından dolayı genellikle oldukça reaktif olan bu alaşımların tutma zorluğu gibi işin doğasında varolan problemlerde vardır. Ayrıca mekanik alaşımlandırma kütle üretimi için her zaman uygun değildir (Friedlmeier et al., 1999), ve diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında amorf alaşımların üretilmesi için daha uzun sürelere ihtiyaç vardır. (Yamaura et al., 2001)

3.2. Mekanik Alaşımlandırma İle Amorf Malzemelerin Üretimi

Mekanik alaşımlandırma, değişik alaşım sistemlerinde dengeli olmayan malzemelerin özellikle de amorf alaşımların üretiminde kanıtlanmış ileri ve gelecek vaad eden bir tekniktir. 1983 yılında C.C. Koch ve arkadaşları mekanik alaşımlandırmayı kullanarak ilk amorf $Ni_{60}Nb_{40}$ alaşımını başarıyla üretmişlerdir. Bundan sonra Ni-Zr,

Hf-Ni, Ni-Ti ve Ti-Fe gibi birçok alaşım sisteminde MA ile amorf alaşımlar üretilmiştir. Geleneksel yöntemlerle hazırlanan amorf alaşımlarla karşılaştırıldığında, öğütülerek hazırlanmış amorf alaşımlar daha geniş cam oluşturma bileşim aralığına ve nispeten düşük maliyete sahiptirler. Amorfizasyon reaksiyonunun tamamlanması için iki koşul gereklidir; (1) alaşım elementlerinin amorf fazda büyük negatif karışım ısısına sahip olması, (2) elementlerden birinin diğeri içinde çok hızlı yayılması. Bununla birlikte son yıllarda küçük negatif karışım ısısına sahip, hatta pozitif karışım ısısına sahip, bazı alaşım sistemleri MA ile amorf faza dönüşebilmektedir. Bütün bunlar göstermektedir ki, MA ile amorf alaşımların oluşumu süreci ve temel mekanizması hakkında kapsamlı ve genelde kabul görmüş bir teori henüz yoktur. (Ji et al., 1999)

İlk araştırmacılar, çok yüksek oranda plastik deformasyonun, tozun sıcaklığını yükseltmesinden dolayı toz partiküllerinin ergidiğini varsaymışlardır. Sonrasında ise daha az deforme olmuş kısımlarda ısı transferi sonucu sıvının aşırı soğduğu ve partiküllerin iç kısımlarında soğumayla amorf fazın oluştuğu ileri sürülmüştür. Ama enerji girişi hesaplamaları ve sıcaklık ölçümleri, sıcaklığın partikülü eritmeye yetecek kadar yükselmediğini göstermiştir. Ayrıca, iddia edilen bu mekanizmanın doğru olması, hızlı katılaştırma ve mekanik alaşımlandırma için cam oluşturma bileşimlerinin aynı olması koşulunu gerektirmektedir. Araştırmacılar günümüzde MA esnasında amorfizasyonun sadece mekanik bir proses olmadığına, ince film tabakalarının oluşumunda gözlemlendiği gibi katı hal reaksiyonlarının da rol oynadığına inanmaktadır. Bununla birlikte mekanik öğütme sırasında kristalin fazın kararsız halini, boşluklar, dislokasyonlar, tane sınırları ve anti-faz sınırları gibi yapısal hataların birikiminin meydana getireceği düşünülmektedir. Tane boyutunun sürekli azalması ve latisin genişlemesi, sistemin serbest enerjisinde artışa katkıda bulunabilir. MA esnasında depolanan enerji füzyon entalpisinin yaklaşık % 50 si olabilir; oysa soğuk haddeleme veya tel çekme işleminde yalnızca küçük bir kısmı depolanır. Bu hatalar intermetalik sistemin serbest enerjisini yükselterek daha yüksek olan amorf fazın seviyesine getirir ve sonuç olarak amorf faz oluşumu mümkün hale gelir. Yavaş yayınan malzemelerde, gerinme en büyük değere ulaştığında amorfizasyonun meydana geldiği bildirilmiştir.

Bir teorik model, amorfizasyonun MA esnasında arayer empüriteleri oluşumu ile gerçekleşebileceğini ileri sürmüştür. Empürite atomları arayer boşluklarına yerleşerek latisi

bölgesel olarak distorsiyona uğratılır ve amorfizasyon meydana gelir. Bölgesel distorsiyonlar kritik bir değere ulaştığında latisteki uzun mesafeli düzen yok olur ve amorf faz oluşur. MA ile ikili alaşım sistemlerinde amorfizasyon için gerekli olan minimum eriyen atom konsantrasyonu, sistemdeki atomların boyutları arasındaki oranla oldukça ilgilidir. YMK sistemlerde MA ile amorf faz oluşturmak için atomsal boyut oranı 0.68-1.83 arasında olması gerekirken HMK sistemlerde 0.66-1.31 dir. (Suryanarayana, 2001)

3.3. Mekanik Alaşımlandırma Parametreleri

Doğru bir MA işlemi, tozların doğru oranlarda karıştırılması ve öğütme ortamına bilyalarla birlikte konulmasıyla başlar. Bu karışım, her toz partikülünün bileşimi başlangıçtaki bileşimle aynı olup kararlı duruma ulaşıncaya dek öngörülen süre boyunca öğütülür. Öğütülen toz daha sonra ürün şeklini alması için birleştirilir ve arzu edilen mikroyapı ve özellikleri sağlaması için ısıl işleme tabi tutulur. Bu yüzden hammaddeler, öğütme ve proses değişkenleri önemli bileşenlerdir. (Suryanarayana, 2001)

3.3.1. Kullanılan tozlar

MA işleminde yaygın olarak ticari saflıktaki, boyutları 1-200 μm arasında değişen tozlar kullanılır. Toz boyutu çok kritik değildir. Bunun nedeni toz partiküllerinin boyutunun birkaç dakikalık öğütme sonunda birkaç mikron seviyesine üstel biçimde ulaşmasıdır. Kullanılan tozlar, saf metal, esas alaşımlar, önalaşımlandırılmış tozlar ve refrakter bileşenlerinden oluşan geniş bir sınıflandırma ile ayrılır.

MA işleminin ilk zamanlarında toz karışımının hacimce en az %15 i, alaşımlamayı sağlaması veya bağlayıcı görev yapması için, sıkıştırma ile deforme olabilen sünek metal tozu içermesi gerektiği ileri sürülmüştü, bununla birlikte son yıllarda tamamen gevrek malzemeler başarılı bir şekilde öğütülerek alaşım oluşturmuşlardır. (Suryanarayana, 2001)

3.3.2. Öğütücü tipleri

Mekanik alaşımlandırılmış tozların üretimi için farklı türlerde yüksek enerjili öğütme ekipmanları kullanılır. Bu ekipmanların kapasiteleri, öğütme verimlilikleri ve ısıtma, soğutma vb. sağlayan ilave düzenlemeleri birbirinden farklıdır.

3.3.2.1. Spex çalkalamalı öğütücü

Bir defada yaklaşık 10-20 g tozu öğütebilen, Spex öğütme gibi çalkalama öğütmeleri laboratuvar araştırmaları ve alaşım görüntüleme amaçları için en yaygın kullanılan öğütmedir. Bu tür öğütme cihazları, New Jersey'deki SPEX CertPrep tarafından imal edilmektedir. Yaygın tür olan bu öğütmede, içerisinde numune ve öğütücü bilyaların bulunduğu öğütme kabı (vial) mengene ile sıkıştırılır ve dakikada birkaç bin kez ileri ve geri salınım hareketine maruz kalır. İleri ve geri çalkalama hareketi vialin uç kısımlarındaki yatay hareketlerle birleştiğinde, vial 8 ya da ∞ işareti şeklinde hareket eder. Vialin her hareketinde bilyalar numuneye çarpar ve vialin uç kısmında öğütme ve karıştırma bir arada olur. Genişlik (5 cm civarında) ve mengene hareketinin hızından (yaklaşık 1200 d/dk) dolayı bilyaların hızı yüksektir (5 m/s civarında) ve dolayısıyla bilyaların darbe kuvveti olağanüstü yüksektir. Bu nedenle bu öğütme türü yüksek enerjili tür olarak değerlendirilir.

Dizayn edilen en son öğütücüler, öğütölmüş toz miktarını artırmak için iki vial içinde tozların eş zamanlı öğütölmelerini sağlamaktadır. Bu makineler uzun öğütme sürelerine cevap verebilmeleri için soğutma takviyesi içermektedir. Spex öğütücülerinde vial malzemeleri değişkendir, bunlar sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silisyum nitrür, agat, plastik ve metakrilattır (Suryanarayana, 2001)

3.3.2.2. Planeteri bilyalı öğütücü

MA deneylerinde kullanılan diğer popüler öğütücü, bir defada birkaç yüz gramlık tozu öğütebilen gezegensel bilyalı öğütücüdür. Almanya'da Fritsch GmbH tarafından imal edilmiştir. Planeteri bilyalı öğütücü ismini viallerin gezegensel hareketinden almaktadır. Vialler dönen bir destekleyici disk üzerinde yer alırlar ve viallerin kendi etraflarında dönmelerini sağlayan özel bir çalışma mekanizması vardır. Viallerin kendi eksenleri etrafında dönmeleriyle merkezci kuvvet üretilir ve destekleyici diskin dönmesiyle zemini oluşturacak malzeme ve bilyalardan meydana gelen vial içerisinde hareket meydana gelir. Viallerin ve destekleyici diskin dönüş yönleri zıt olduğunda merkezci kuvvetler sırayla aynı yönde ve zıt yönde hareket ederler. Bu, öğütücü bilyaların vialin iç cidarlarına çarparak yere düşmesine neden olur, bu sürtünme etkisini yaratır, ardından malzemenin zemini oluşturmasıyla öğütücü bilyalar havalanarak vialin iç kısmında bir yerden diğer

yere serbestçe hareket ederler ve karşılıklı cidarlar arasında çarpışarak darbe etkisi yaratırlar.

Cihazın ilk modellerinde disk ve vial dönüş hızları bağımsız olarak kontrol edilemezken yeni modellerde bu mümkündür. Bir öğütücüde iki ya da dört öğütme istasyonu bulunabilir. Son zamanlarda tek istasyonlu öğütücülerde geliştirilmiştir. Öğütücü vial ve bilyalar sekiz farklı malzemedden olabilir. Bunlar: agat, silisyum nitür, sinterlenmiş korund, krom çeliği, zirkonya, Cr-Ni çeliği, tungsten karbür ve plastik polyamid. Bu tip öğütmede bilyaların lineer hızı Spexten yüksek olmasına rağmen Spex öğütmede darbelerin frekansı çok daha yüksektir. Bu nedenle Spex ile karşılaştırıldığında Fritsch daha düşük enerjili öğütme olarak değerlendirilir (Suryanarayana, 2001).

3.3.2.3. Attritör öğütücü

Küçük çelik bilyalarla yarı dolu, yatay dönen bir tamburdan oluşan geleneksel bir bilyalı öğütücüdür. Tamburun dönmesiyle bilyalar metal tozlarının üzerine düşerler ve tozlar zemini oluştururlar; dönme hızı ile birlikte öğütme hızı artar. Ama yüksek hızlarda oluşan merkezci kuvvet toplar üzerindeki yerçekimi kuvvetinin etkisini azaltır ve toplar tambur duvarlarına tutunurlar. Bu noktada öğütme hareketi durur. Daha yüksek enerjili bir attritör, içerisinde bir seri iticilerin bulunduğu dikey tamburdan oluşmaktadır. Birbirine göre uygun açılarda ilerleyecek şekilde kurulan iticiler bilyaları iterek enerji verirler, bilyaların boyutundaki azalmanın nedeni; bilya-bilya, bilya-kap duvarları ve bilya-şaft-itici arasındaki darbelerdir. Bazı boyut küçülmeleri partiküller arası çarpışma ve bilya kaymaları ile meydana gelmektedir. Güçlü bir motor tambur içindeki çelik bilyaları hareket ettirmeye yarayan iticileri döndürmektedir.

Attritörler bir defada yüksek miktarlardaki (0,5 ila 40 kg) tozları öğütebilir. Öğütme ortamının hızı Fritsch ve Spex'ten çok düşüktür, sonuç olarak attritörün enerjisi düşüktür. Ancak farklı boyut ve kapasitelerdeki attritörler mevcuttur. Öğütme tankları veya kapları paslanmaz çelik ya da içerisi paslanmaz çelik kaplı alümina, silisyum karbür, silisyum nitür, zirkonya, lastik ve polyüretandır. Öğütme araçları da cam, çakmak taşı, müllit, silisyum karbür, silisyum nitür, zirkonya, karbon çeliği, krom çeliği, paslanmaz çelik ve tungsten karbür olabilir.

Bir attritörün işleyişi basittir. Toz, öğütücü araçlarla birlikte sabit olan tank içerisine yerleştirilir. Bu karışım daha sonra bir şaft ve kollar vasıtasıyla karıştırılarak yaklaşık 250 d/dk lık bir hızla döndürülür. Bu, öğütücü araçların malzeme üzerinde darbe ve kayma kuvvetleri oluşturmasına neden olur. Laboratuvar tipi bir attritör geleneksel bilyalı öğütücüden 10 kez daha hızlı çalışır (Suryanarayana, 2001).

3.3.2.4. Ticari öğütücüler

MA işlemi için ticari öğütücüler çok daha geniş boyutlarda ve yüksek kapasitelere sahiptir. Bilyalı öğütme ile uygulanabilir ticari üretim kapasiteleri 1250 kg civarındadır.

Öğütme enerjisindeki artmayla birlikte öğütme zamanı azalmaktadır. Spex ile 20 dk lık öğütme, Invicta BX 920/2 tipi düşük enerjili öğütücüde 20 saatlik öğütmeye eşdeğerdir. Spex öğütücüde birkaç dakika süren bir proses, bir attritörde saatler, ticari bir öğütücüde günlerce sürebilir, ancak farklı öğütme verimliliklerine bağlı olarak detaylar farklı olabilir. (Suryanarayana, 2001)

Son yıllarda özel amaçlara hizmet edecek yeni dizaynlar geliştirilmektedir. Bunlar çubuklu öğütücü, titreşimli şase gibi ekipmanları içermektedir.

3.3.3. Öğütme kabı

Öğütme kabı olarak kullanılan malzeme, kabın iç duvarlarına gelen darbelerden dolayı önemlidir, bazı malzemeler vialden kopup ayrılarak tozun içine karışabilir. Eğer öğütülen toz, vialden farklı ise toz vial malzemesi ile kirlenecektir. Diğer taraftan iki malzeme aynı ise, toz içine karışan miktar ilavelerle elimine edilmedikçe kimyasal bileşim değişecektir. Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co, WC-saf çelik vb. malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Özel amaçlar için bakır, titanyum, agat, safir, sert porselen, sinterlenmiş korund, Cu-Be gibi bazı spesifik malzemeler de kullanılır. Kabın şekli, özellikle iç dizaynı önemli gibi görünmektedir. Alaşımlamada düz-kenarlı vialde yuvarlak-kenarlı vialden daha bariz yüksek hızların meydana geldiği tespit edilmiştir. (Suryanarayana, 2001)

3.3.4. Öğütme hızı

Öğütmedeki dönme hızı ile toza aktarılan enerjinin doğru orantılı olduğu kolayca anlaşılabilir. Ama öğütücü tasarımına bağlı olarak maksimum hızı kullanırken bazı kesin sınırlamalar vardır. Örneğin geleneksel bilyalı öğütücüde dönüş hızının artması ile birlikte bilyanın hareket hızı artacaktır. Kritik hızın üzerinde, bilyalar vialin iç cidarlarına tutunarak aşağıya düşmeyecekleri için herhangi bir darbe kuvveti harcamayacaklardır. Bundan dolayı maksimum hız kritik değerinin altında olmalıdır ve maksimum çarpışma enerjisini üretmek için bilya maksimum ağırlıkla aşağıya düşmelidir.

Yüksek hızdaki diğer bir sınırlama, yüksek hızlarda vial sıcaklığının artıyor olmasıdır. Tozdaki alaşımlandırma ya da homojenliğin artması için yayınmanın gerekli olduğu bazı durumlarda bu bir avantajdır. Ancak bazı durumlarda sıcaklıktaki bu artış dezavantaj olabilir, çünkü, sıcaklık artışı dönüşüm prosesini hızlandırır ve aşırı doymuş katı eriyiğin ya da yarı kararlı fazların bozunmasıyla sonuçlanabilir. Ek olarak yüksek sıcaklıklar tozların kirlenmesine yol açabilir. Nanokristal oluşum esnasında daha yüksek öğütme şiddetlerinde, artan dinamik yeniden kristalleşmeden dolayı ortalama kristal boyutunun arttığı ve iç gerinmenin azaldığı belirtilmiştir. Ulaşılan maksimum sıcaklık değişik öğütme tiplerinde büyük farklılıklar sergilemektedir. (Suryanarayana, 2001)

3.3.5. Öğütme zamanı

Öğütme zamanı en önemli parametredir. Normal olarak zaman, toz partiküllerinin kırılması ve soğuk kaynaması arasındaki kararlı hale ulaşılacak şekilde seçilir. Gerekli olan zaman kullanılan öğütme tipine, öğütme şiddetine, bilya/toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Bu zamanlara, toz sistemleri ve sayılan parametrelerin her bir kombinasyonu göz önüne alınarak karar verilmelidir. Gerekenden daha uzun süreli öğütmelerin kirlenme seviyesini arttıracacağı ve bazı istenmeyen fazların oluşmasına yol açacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Bu yüzden öğütme süresi, gerekli olduğu kadar istenir, fazlası istenmez. (Suryanarayana, 2001)

3.3.6. Öğütücü bilyalar

Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co, vb. malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilyaların yoğunluğu, toz üzerinde yeterli darbe kuvvetinin oluşturulabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Vial malzemesinde

olduğu gibi özel uygulamalar için değişik malzemelerden bilyalar kullanılabildiği gibi mümkün olduğunca farklı kirlenmelerden kaçınmak için vial ve bilyalar aynı malzemeden olmalıdır.

Bilyaların boyutu da öğütme verimi üzerine etkilidir. Genellikle, “büyük boyut (ve yüksek yoğunluk) beraberinde yüksek ağırlık getireceğinden ve toz partiküllerine daha yüksek darbe enerjisi ileticeğinden kullanışlıdır” denilmektedir. Tozun son yapısının kesinlikle bilya boyutuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Ti-Al sisteminde amorf faz üretimi; 3/16” çaplı bilya ile, 3/4” çaplı bilyadan daha hızlı olduğu bildirilmiştir. Benzer bir durum Pd-Si sisteminde bildirilmiştir, amorf faz oluşumunda küçük boyutlu bilyalar daha üstün tutulmaktadır. Küçük boyutlu bilyaların amorf faz oluşumunu arttıran şiddetli sürtünmeli hareket ürettikleri kanıtlanmıştır.

Birçok araştırmacının genelde aynı boyuta sahip bilyalar kullanmasına rağmen, bazı araştırmalarda farklı boyutlardaki bilyaların kullanıldığı örnekler mevcuttur. Farklı çaplarda bilyalar kullanıldığında en yüksek çarpışma enerjisinin elde edileceği hakkında söylemler vardır. Öğütmenin erken aşamalarında öğütülen toz, bilyaların yüzeyine kaplanır ve soğuk kaynaklanır. Bu bilyaların fazla aşınmasını önlediği için aynı zamanda tozun kirlenmesini engellediğinden bir avantajdır. Ama bu tabakanın kalınlığı, heterojen final ürün oluşumuna yol açmayacak şekilde minimum kalmalıdır. (Suryanarayana, 2001)

3.3.7. Bilya/toz ağırlık oranı

Çoğunlukla şarj oranı olarak söz edilen bilyaların ağırlığının toz ağırlığına oranı (b/t), öğütme sürecinin önemli değişkenlerinden biridir. Farklı araştırmacılar tarafından 1:1 den 220:1 değerine kadar uygulamalar yapılmıştır. Düşük kapasiteli öğütmelerde örneğin Spex’te en yaygın kullanılan oran 10:1 dir, ancak attritör gibi büyük kapasiteli öğütmelerde 50:1 hatta 100:1 gibi daha yüksek oranlar kullanılabilmektedir.

Öğütülecek tozda özel bir faz elde edebilmek için gerekli olan öğütme zamanına b/t oranının belirgin bir etkisi vardır. Yüksek b/t oranlarında daha kısa zaman gereklidir. Örneğin Ti-Al tozu karışımında Spex öğütücüsünde amorf faz oluşumu; 10:1 b/t oranında 7 saat, 50:1 b/t oranında 2 saat, 100:1 b/t oranında 1 saatte başarılmıştır. Yüksek b/t oranlarında, bilyaların ağırlık oranındaki artıştan dolayı birim zaman başına çarpışma

sayısı artar ve toz partiküllerine daha fazla enerji iletilir. Sonuç olarak alaşımlandırma daha hızlı gerçekleşir. Daha yüksek enerjiden dolayı, daha fazla ısının üretilmesi ve tozun yapısının değişmesi de mümkündür. Sıcaklık artışı yüksek olursa oluşan amorf faz kristalize olması söz konusu olabilir. (Suryanarayana, 2001)

3.3.8. Öğütme kabı doluluk seviyesi

Toz partikülleri üzerinde darbe kuvvetlerinin harcanmasından dolayı bu partiküller arasında alaşımlama meydana gelir, öğütme kabı içerisinde partiküllerin ve bilyaların serbestçe hareket edebilecekleri kadar boşluk olması gereklidir. Bundan dolayı vialin toz ve bilyalarla doldurulduğu seviye önemlidir. Eğer bilyaların ve tozun miktarı çok küçükse üretim hızı küçük olacaktır. Diğer taraftan miktar büyükse bilyaların hareket sınırında yeterli boşluk olmayacak ve sonuçta darbe enerjisi daha az olacaktır. Bu yüzden vialin aşırı doldurulmamasına dikkat edilmelidir, genelde vial boşluğunun % 50 si boş bırakılmalıdır. (Suryanarayana, 2001)

3.3.9. Öğütme atmosferi

Tozun kirlenmesinde öğütme atmosferinin büyük etkisi vardır. Bu yüzden tozlar öğütme kabına argon ya da helyum gibi koruyucu atmosfer altında doldurulmalı ya da boşaltılmalıdır. Oksidasyonu veya kirlenmeyi önlemek için kullanılan en yaygın atmosfer yüksek saflıktaki argondur. Azot atmosferinin varlığı genelde oksidasyonu önler veya minimize eder. Ancak argon kadar etkili değildir.

Normalde tozların vialde doldurulup boşaltılması atmosfer kontrollü *glove box* larda yapılmaktadır. Bu *glove box* lar genelde argon gazı ile tekrar tekrar doldurulup boşaltılır. Vial içerisinde havanın varlığı, özellikle tozlar doğada reaktif iseler, oksitlenmeye ve nitrülenmeye yol açar. Bu yüzden öğütme esnasında koruyucu bir atmosfer kullanmaya dikkat edilmelidir. (Suryanarayana, 2001)

3.3.10. Süreç kontrol etkenleri

Öğütme esnasında şiddetli plastik deformasyondan dolayı, özellikle sünek toz partikülleri birbirleriyle soğuk kaynaklaşırlar. Ama toz partikülleri arasında doğru alaşımlandırma, partiküller arasındaki soğuk kaynaklanma ve kırılma arasındaki denge korunduğu sürece sağlanabilir. Yağlayıcı ya da yüzey aktifleyici maddeler olarak söz

edilen proses kontrol etkenleri, toz karışımı içerisinde öğütme esnasında soğuk kaynaklanma etkisini azaltmak için ilave edilir. Bu maddeler katı, sıvı ya da gaz olabilir. Çoğunlukla yüzey aktifleyici olarak görev yapan organik bileşenlerdir. Bu maddeler toz yüzeyi tarafından absorblanır ve toz partikülleri arasındaki soğuk kaynaklaşmayı minimize eder, böylece topaklanma engellenir.

Proses kontrol etkenlerinin türü ve miktarı, toz partiküllerinin saflığına, şekline ve son boyutuna etki eder. Yüksek miktarda proses kontrol maddesi kullanımı normalde toz partiküllerinin boyutunu 2-3 kat azaltır. Lu ve Lai tarafından yapılan deneysel çalışmalar bunu kanıtlamıştır. Gevrek malzemelerin öğütülmesinde ise büyük bir etkisi olmadığından kullanımları gerekli değildir. (Suryanarayana, 2001)

3.3.11. Öğütme sıcaklığı

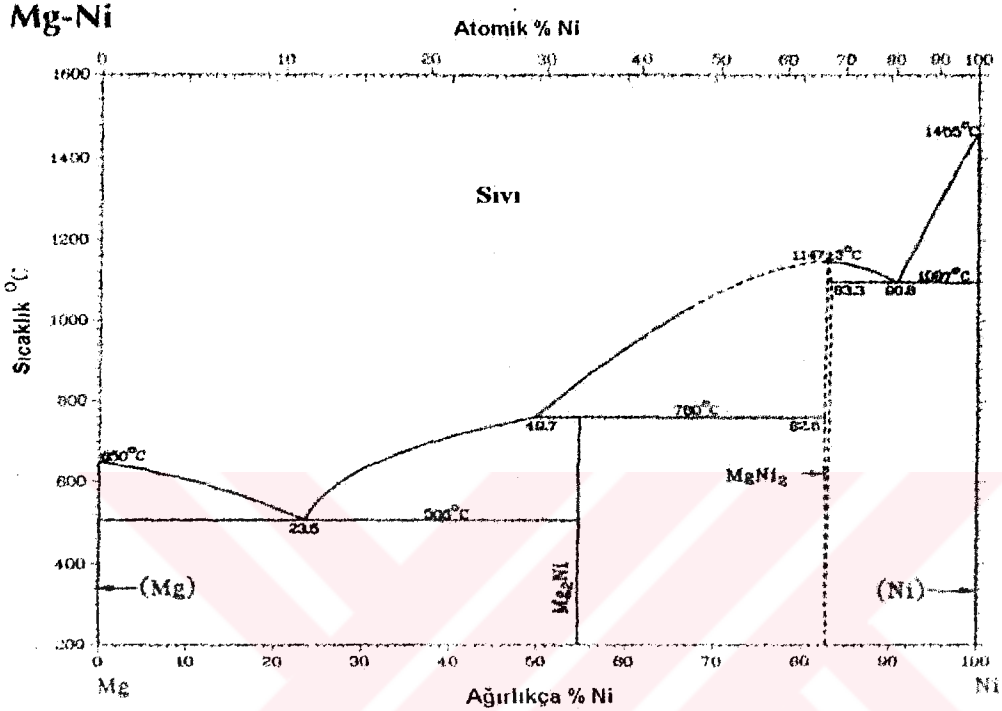
Öğütülmüş tozların yapısı hakkında karar verebilmek için öğütme sıcaklığı bir başka önemli parametredir. Son ürünün katı eriyik, intermetalik, nanoyapı veya amorf faz olmasına bakılmaksızın fazların oluşumunda difüzyon gerçekleştiğinden dolayı, öğütme sıcaklığının belirgin bir etkisi olacaktır.

Sıcaklığın bilerek değiştirildiği çok az çalışma vardır. Öğütme kabı üzerine sıvı azot damlatılarak ya da elektrikli ısıtma yapılarak sıcaklık değiştirilebilir. Farklı sıcaklıklarda amorf faz ya da nanokristalin yapı oluşumlarına belirleyici etken olarak öğütme sıcaklığının etkileri çalışılmaktadır.

Amorf faz oluşumu üzerine sıcaklığın etkisi ile ilgili çelişkili ifadeler vardır. Son yapılan çalışmalarda, yüksek öğütme sıcaklıklarının amorfizasyon kinetiğini yükselttiği belirtilmektedir. Ni-Ti ve Ni-Zr sistemlerinde yapılan çalışmalarda 15 saatlik öğütmeler sonucunda sıvı azot sıcaklığında yapılan öğütmede amorf faz oluşumu gözlenmezken, 200°C de tam amorf, oda sıcaklığında ise kısmi amorf faz üretilmiştir. (Suryanarayana, 2001)

3.4. Mekanik Alaşımlandırılmış Amorf Mg-Ni Alaşımları

Mg-Ni alaşım sistemine ait denge diyagramı şekil 3.1.'de verilmiştir. Mg ve Ni den oluşan ikili alaşım sisteminde iki adet metallerarası bileşik bulunmaktadır. Bunlar; Mg_2Ni ve $MgNi_2$ 'dir.



Şekil 3.1. Mg-Ni ikili denge diyagramı

Magnezyum ve alaşımlarının korozyon direncinin zayıf olması, bu alaşımın havacılık ve diğer mühendislik uygulamalarında kullanımını sınırlamaktadır. Özellikle Mg için empürite elementleri olan Fe, Cu ve Ni gibi elementler, alaşım içerisinde tolerans değerlerinden yüksek miktarlarda bulunursa, korozyon hızı belirgin bir şekilde artar (Yao et al., 2001).

Mg-Ni alaşımları, nispeten yüksek hidrojen yayındırma sıcaklığı olumsuzluğuna rağmen, yüksek miktarda hidrojen depolama kapasitesinden dolayı, hidrojen depolama malzemeleri olarak gelecek vaad etmektedir (Yamaura et al., 2002). Hidrojen depolayan alaşımlar konusunda ilk yayın, 1968 yılında Mg_2Ni alaşımı ile ilgilidir. Hidrojen depolayan alaşımlara büyük ilginin nedeni, hidrojenin depolanmasında ve yakıt hücrelerinde bu alaşımların güvenli ve verimli olmasıdır. Günümüzde hidrojen depolayan malzemeler ticari olarak 1990 yılından beri Ni-hidrojen pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır (Akiba,

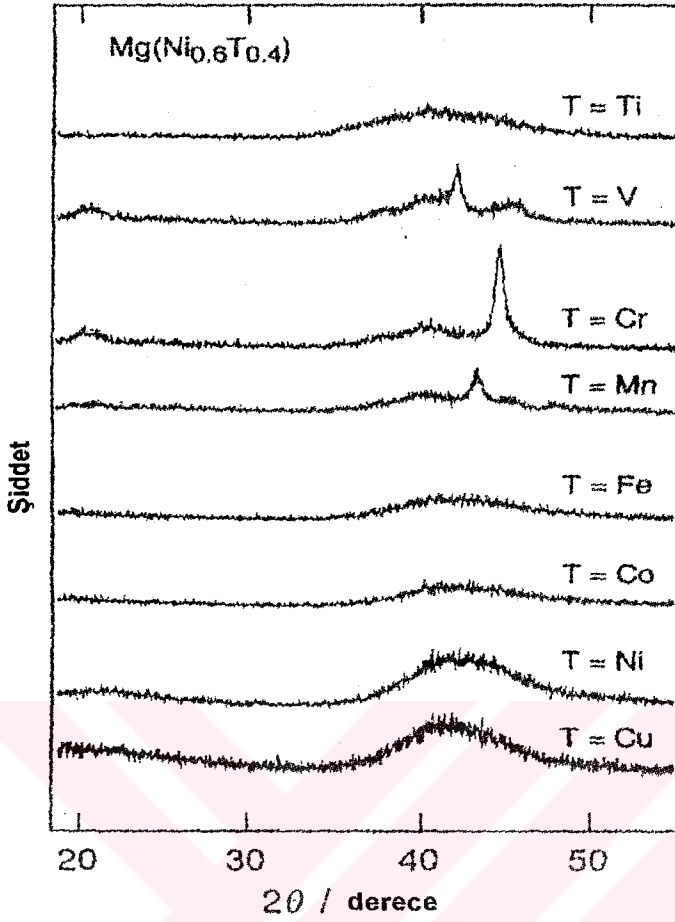
1999). Son yıllarda aynı bileşimdeki kristalin alaşımlarla karşılaştırıldığında, bazı amorf Mg-Ni alaşımların, oda sıcaklığında daha yüksek miktarda hidrojeni depolayabildiği ve depoladığı hidrojeni geri bırakabildiği tespit edilmiştir. Amorf Mg-Ni alaşımının en yüksek deşarj kapasitesi, kristalin alaşımın deşarj kapasitesinden 10 kat daha yüksektir (Ruggeri et al., 2001)

Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda, amorf Mg-Ni alaşımları, hem ergiyik döndürme hem de mekanik alaşımlandırma yöntemleri ile üretilmişlerdir. 1980 yılında Sommer ve arkadaşları, 1990 yılında Masumoto ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda, ergiyik döndürme ile amorf Mg-Ni üretebilmek için gerekli bileşim aralığını % 8-25 (at) Ni olarak belirtmişlerdir (Friedlmeier et al., 1999). Mekanik alaşımlandırma ile, % 30-70 (at) Ni arasındaki bileşim değerlerinde amorf Mg-Ni elde edilebilir (Ji et al., 1999).

Liu ve arkadaşları, geleneksel planeteri bilyalı öğütücü kullanarak, b/t oranı 15:1 olan Mg_xNi_{100-x} ($X=10-90$) sisteminde mekanik alaşımlandırma çalışmışlardır. Öğütmeler 120 saat sürmüştür. $30 \leq Mg \leq 60$ arasındaki alaşımların XRD eğrileri karakteristik amorf faza ait geniş ve yayvan pik sergilemektedir. Bunların dışındaki alaşımlar amorflaşmamıştır (Liu et al., 1997).

Aynı grup, başka bir çalışmada; diğer koşulları değiştirmeden $Mg_{50}Ni_{45}M_5$ (M=geçiş metalleri) alaşımlarını üretmişlerdir. Bu alaşımların x-ışını difraksiyon diyagramlarında, amorf faza ait geniş pik gözlenmiştir. $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında Ni elementi yerine kullanılan üçüncü elementler, amorf yapıda değişikliğe neden olmamıştır (Liu et al., 1997).

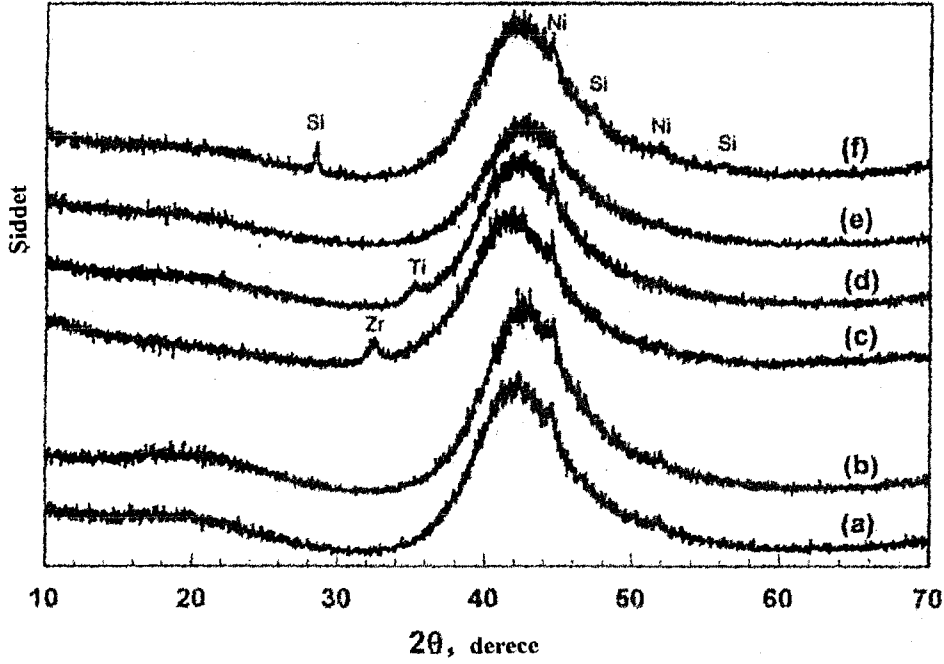
Orimo ve arkadaşları planeteri bilyalı öğütücü (Fritsch P7) kullanarak, $Mg(Ni_{1-x}T_x)$ (T=geçiş metalleri) alaşımlarını üretmişlerdir. Üçüncü element olarak ilave edilen ilk geçiş metalleri (Ti, V, Cr, Mn) ile amorf faz elde edilememiştir, son geçiş metalleri (Fe, Co, Cu) amorf faz oluşturmuşlardır. Bu alaşımlara ait x-ışını difraksiyon diyagramları şekil 3.2.'de verilmiştir (Orimo et al., 1997).



Şekil 3.2. Mekanik alaşımlandırılmış $Mg(Ni_{0.6}T_{0.4})$ alaşımlarına ait x-ışını difraksiyon diyagramları (Orimo et al., 1997).

Ji ve arkadaşları, planetary bilyalı öğütücü kullanarak, 20:1 b/t oranında Mg-Ni alaşımları üzerine çalışmışlardır. Bileşim aralığı $30 < Ni < 70$ %(at) olan alaşımlar 60 saatlik öğütme sonunda amorf halde elde edilmiştir (Ji et al., 1999).

Ye ve arkadaşları, mekanik alaşımlandırılmış $Mg_{0.9}M_{0.1}Ni$ ($M=Ni, Ti, Zr, Co$ veya Si) üçlü alaşımları üzerine çalışmışlardır. MgNi alaşımında Mg ile beraber kısmen kullanılan elementler esas amorf yapıda değişikliğe neden olmamıştır. Tüm alaşımlar 40 ila 45° civarında yayvan geniş bir pik oluşturmuşlardır. Co hariç diğer alaşımlar bir miktar elementel Ni içermektedir. Keskin difraksiyon piklerinin, halen kristalin yapılarını koruyarak kalan Ni ve Mg yerine kullanılan Ti, Zr ve Si elementlerine ait olduğu belirlenmiştir. Co tamamen amorf hale dönüşmüştür. Şekil 3.3.'te bu alaşımlara ait XRD diyagramları verilmiştir.



Şekil 3.3. (a) MgNi (b) $Mg_{0.9}Ni_{1.1}$ (c) $Mg_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ (d) $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$ (e) $Mg_{0.9}Co_{0.1}Ni$ (f) $Mg_{0.9}Si_{0.1}Ni$ alaşımlarına ait XRD diyagramları (Ye et al., 2000).

Ruggeri ve arkadaşları, Mg-Ni sisteminde Spex, Fritsch P7 ve endüstriyel attritör öğütücü kullanarak amorf malzeme üretimindeki parametreleri incelemiştir. Spex öğütücü ile b/t oranı 10:1 iken 10 saatlik öğütme ile; b/t oranı 5:1 iken 40 saatlik öğütme ile tam amorfizasyon elde etmişlerdir. Fritsch öğütücü amorf yapının elde edilmesinde etkili olmamıştır. Ancak b/t oranı 30:1 olan toz numunede, 120 saatlik öğütme sonunda kısmi amorfizasyon gözlenmiştir. Endüstriyel attritör ile, (b/t=12:1) iken; Spex öğütücüsüne (b/t=5:1) benzer sonuçlar alınmıştır (Ruggeri et al., 2001).

Aynı grup, başka bir çalışmada Spex 8000 kullanarak, b/t=10:1 oranında Mg-Ni tozunu 10 saatlik öğütme ile tam amorf hale getirmişlerdir (Ruggeri et al., 2002).

4. METALİK CAMLARIN KRİSTALİZASYONU

Metalik camlar hangi yöntem ile üretilmiş olursa olsun düzenleri bakımından dengede değildirler, ama homojen bir proses vasıtasıyla daha düşük enerjili ideal yarı kararlı bir amorf hale doğru yavaşça gevşemektedirler. Cam oluşum sıcaklığının (T_g) aşağısındaki izotermal tavlama sürelerinde, metalik camlar, tavlama koşullarında sahip olabilecekleri minimum enerji konumuna ulaşmaya çalışır. Bu süreç, *yapısal gevşeme* olarak adlandırılır. Daha uzun süreli tavlama, camın *kristalizasyonuna* yol açar. Kristalizasyon süreci, malzemenin dengeli kristalin yapısını geri kazanmak istemesinin sonucudur. (Tiwari et al., 2001)

Metalik camlarda düşük sıcaklık tavlama ile gerçekleşen yapısal gevşeme reaksiyonu esnasında atomların kısa mesafeli diziliş düzeninde ve bölgesel olarak bileşimde değişimlerin olduğu kabul edilmektedir. Köster ve Herold, kristalizasyona neden olmayan düşük sıcaklık tavlama sonucunda, malzemeye ait elektriksel özdirenç, curie sıcaklığı, özgül ısı, süperiletkenlik ve yayılabilme gibi fiziksel özelliklerde değişimlerin meydana geldiğini belirtmişlerdir. (Köster and Herold, 1981)

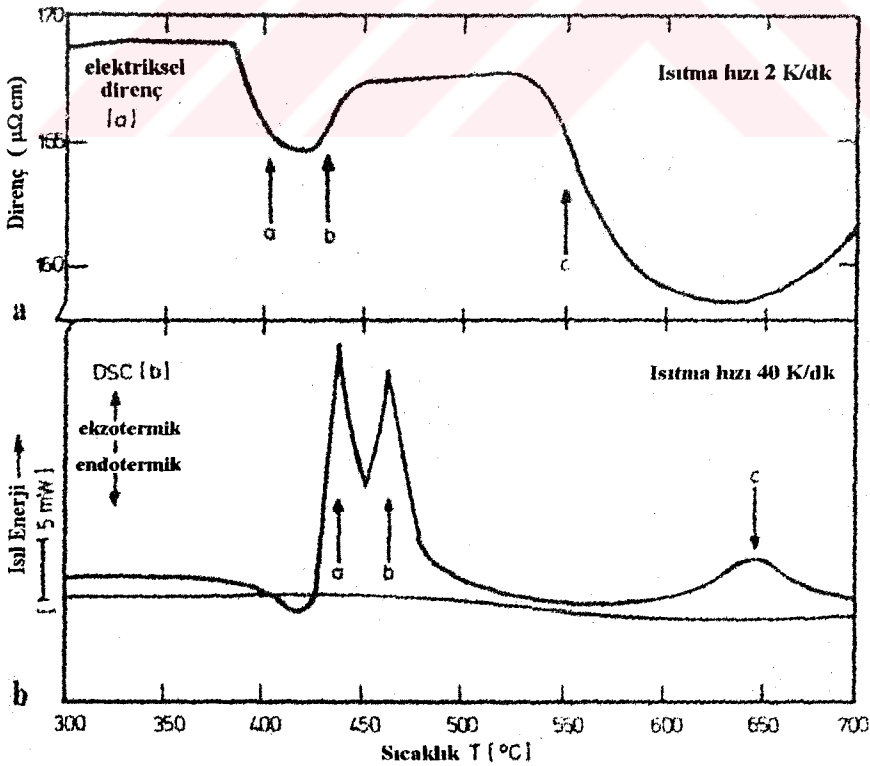
Amorf durum esasen yarı kararlı bir hal olduğundan, doğal olarak daha kararlı bir kristalin hale dönüşme olasılığına sahiptir. Bununla beraber mükemmel manyetik davranış, yüksek sertlik ve mukavemetle birleşen süneklik ve yüksek korozyon direnci gibi metalik camların en mükemmel özelliklerinin kristalizasyonla birlikte etkili bir şekilde bozulduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı kristalizasyonu engellemek ya da kontrol etmek için kristalizasyon mekanizmalarının anlaşılması, kristalizasyona karşı etkili çalışma sınırlarının belirlenmesi, bir çok uygulama için önceden gerekli olmaktadır. Öte yandan, metalik camların kontrollü kristalizasyonu, sıvı halden ya da kristalin halden elde edilemeyen çok özel kısmi ya da tamamen kristalin mikroyapıların elde edilmesinde kullanılabilmektedir. (Köster and Herold, 1981)

Teknolojik durumlar haricinde kristalizasyon davranışı, bilimsel merakı arttıran bir ilgiye sahiptir. Yapı, yoğunluk, özgül ısı, ısıtma gücü, korozyon direnci gibi özellikleri karşılaştırmak için, aynı bileşimdeki tek bir faza kristalize olan amorf alaşımların kullanımı son derece önemlidir. Amorf durumun ısı kararlılığı çoğu kez teorik yaklaşımlar için

kullanılmaktadır. Bununla birlikte ideal camın kararlılığının hangi parametrelerle ölçüldüğü açık değildir. Kristalizasyon sıcaklığı çok kullanışlı değildir, çünkü kristalizasyon kinetikleri; kristalizasyon türü, su verilmiş çekirdek sayısı, yayınma için aktivasyon enerjisi ve son olarak amorf ve olası kristalin fazlar arasındaki serbest enerji farklılığı örneğindeki itici güç gibi çeşitli parametrelere bağlıdır.

4.1. Kristalizasyon Sürecinde Kullanılan Deneysel Yöntemler

Metalik camlardaki amorf halden kristalin hale dönüşüm, kristalizasyon süreci boyunca elektriksel direnç, manyetik doygunluk, Mössbauer spektroskopisi gibi malzemenin fiziksel özelliklerinin bir ya da birkaçındaki değişimlerin gözlenmesiyle araştırılmıştır. Elektriksel özdirenç, bir katının yapısına bağlı en hassas parametrelerinden biridir. Kristalizasyon ya da diğer faz dönüşümleri, direnç/sıcaklık diyagramındaki değişimlerle gözlenebilir. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), sıcaklık ve ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak metalik camlarda meydana gelen faz değişimleri üzerinde *kristalizasyon sıcaklığı* ve *kristalizasyon ısıtı* gibi bilgilerin edinilmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu ölçümlerden elde edilen diyagramlara örnek şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. METGLAS 2826A amorf alaşımına ait eş-zamanlı tavlama esnasında elektriksel direnç ve DSC diyagramları (Köster ve Herold, 1981).

DSC diyagramlarında kristalizasyonu tanımlayan piklere ait olan kristalizasyon sıcaklıkları, malzemeye ait ergime sıcaklığı kadar kesin olarak tanımlanmazlar, aksine sıcaklıkla birlikte şiddetli bir şekilde artan kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığını belirtirler. Bu sıcaklığın ölçümü çok basit olduğundan kullanışlıdır fakat farklı amorf alaşımların kararlılığını karşılaştırmada şüpheli bir yöntemdir.

İlave olarak izokronal ısıtmalar esnasında kristalizasyon reaksiyonları çok hızlı gerçekleşir, kristalizasyon hızı gibi daha dikkate değer veriler, farklı ama sabit sıcaklığa karşı tavlama süresi ile ifade edilen izotermal ısıtım deneylerinden elde edilebilir.

Buraya kadar söz edilen tüm yöntemler bazı faz değişimlerini içeren dolaylı metotlardır. Eğer kristalizasyon süreci karmaşıksa, fiziksel bir özellikteki süreksizlik ile malzemeye özgü bir kristalizasyon reaksiyonu arasındaki ilişkinin çözülmesi, x-ışını difraksiyonu ya da elektron difraksiyon teknikleri ile yapı analiz edilinceye kadar mümkün değildir.

Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) kristalizasyon reaksiyonlarının mikro-mekanizmaları üzerine çalışılmasına izin verir ancak numunenin tamamını temsil edemeyecek kadar küçük bir parça incelenebilir. Bundan dolayı bu yöntem ile diğer yöntemlerin birleştirilmesi metalik camlardaki kristalizasyon analizinde daha iyi bir yaklaşım olacaktır.

4.2. Amorf Alaşımlardaki Kristalizasyon Reaksiyonları

Metalik camlar, kinetik olarak yarı kararlı, termodinamik olarak kararsız malzemeler olarak kabul edilirler. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda amorf durumlarını korurlar. Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise yayınma vasıtasıyla kristalin fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi gerçekleşir. Kristalizasyon sürecinin başladığı sıcaklık (T_x), *kristalizasyon sıcaklığı* olarak adlandırılır ve amorf alaşımın belirli hızlarda sürekli olarak ısıtılması esnasında gerçekleşen yapı değişimleri tarafından belirlenir. Kristalizasyon sıcaklığı ve reaksiyon türü, esas olarak alaşımın bileşimine bağlıdır. Amorf halden tam kristalin hale dönüşüm, allotropik ve ötektik kristalizasyon reaksiyonlarında tek aşamada gerçekleşirken, birincil kristalizasyon reaksiyonunda birkaç aşamada gerçekleşir.

Nanokristalin malzemelerin üretilmesinde tavlama koşulları oldukça önemlidir. Tavlama sıcaklığı yeterince düşük olduğunda, çekirdeklenen ve büyüyen kristallerin boyutları büyük olmaktadır. Tane boyutları 100 nm'den küçük olan çok kristalli katılar *nanokristalin malzemeler* olarak adlandırılırlar. Kristalizasyon süreci ile nanokristalin malzemelerin üretilmesinde; çekirdeklenme hızı çok yüksek, büyüme hızı düşük olmalıdır. Bu koşulu sağlayabilmek için, alaşımın kristallenme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara çıkmak ve çok kısa süreli tavlama yapmak gereklidir (Köster, 1997; Kulik, 2001)

4.2.1. Allotropik kristalizasyon

Amorf alaşımın bileşiminde herhangi bir değişim olmaksızın aşırı doymuş bir alaşıma ya da yarı kararlı veya kararlı kristalin bileşiğe dönüşmesidir. Bu reaksiyon sadece saf metallere ya da bileşiklere yakın bileşim aralıklarında oluşabilir. Aşırı doymuş fazlar bu reaksiyon süresince olabildiğince kristalize olurlar, ardından çökelme reaksiyonları ile ayrışırlar, yarı kararlı bir kristalin bileşik, faz dönüşümü ile kararlı bir faza dönüşür. (Köster ve Herold, 1981)

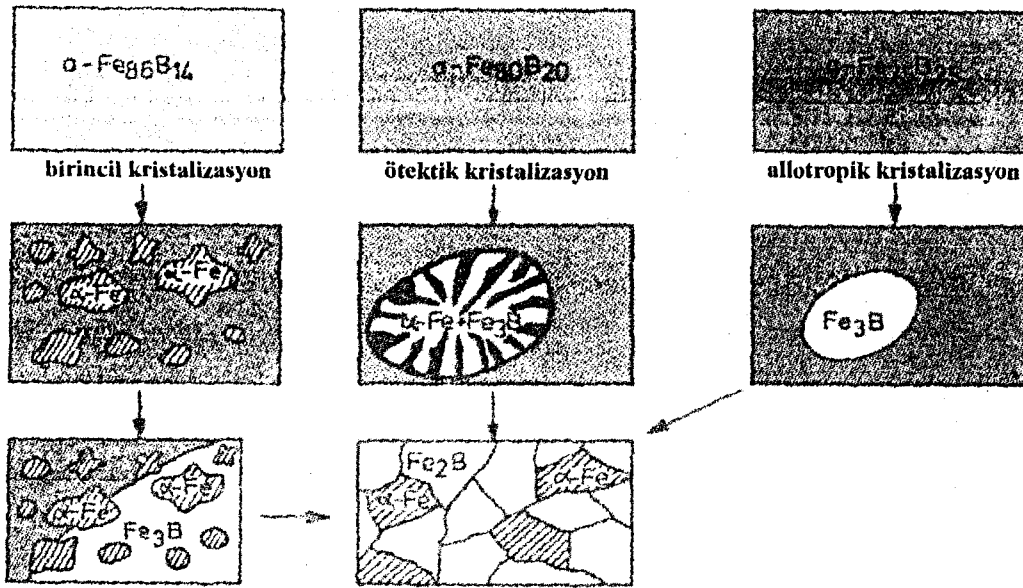
4.2.2. Birincil kristalizasyon:

Fazlardan biri ilk olarak kristalleşir. Amorf matris içerisinde kristalin faz partikülleri oluşur. Amorf matris daha sonra ya da daha yüksek sıcaklıklarda metalik bileşik oluşturacak şekilde kristalize olur.

4.2.3. Ötektik kristalizasyon:

İki kristalin fazın sürekli olmayan bir reaksiyon ile eşzamanlı kristalizasyonudur. Bu reaksiyon iki kararlı faz arasındaki bütün bileşimlerde meydana gelebilir. Reaksiyon boyunca bileşimde herhangi bir değişim olmaz. Ancak ortak kristalize olan iki bileşen, iki faza ayrılır. Bileşenlerde herhangi bir ayrışmanın olmadığı allotropik kristalizasyon ile karşılaştırıldığında daha uzun sürer. (Köster ve Herold, 1981)

Şekil 4.2.'de, Fe-B alaşımlarında gözlenen tipik kristalizasyon reaksiyonlarının oluşumları örneklendirilmiştir. Şekil üzerinde kristalizasyon reaksiyonlarının aşamaları kolayca anlaşılabilir.



Şekil 4.2. Amorf Fe-B alaşımlarında tipik kristalizasyon reaksiyonlarının şematik gösterilişi (Köster ve Herold, 1981)

Belli bir bileşim değerine sahip bir amorf faz serbest enerjisini düşürmek amacıyla farklı bileşimlerde ve farklı camı geçiş sıcaklıklarına sahip iki amorf faza ayrışabilir. Daha sonra ısıtma devam ettikçe bu amorf bileşenler farklı sıcaklıklarda kristalleşirler (Haasen, 1986). Bu tür faz ayrımlarına üç bileşenli camlarda rastlanmıştır (Köster ve Herold, 1981).

4.3. Amorf Mg-Ni Alaşımlarında Kristalizasyon

Friedlmeier ve arkadaşları tarafından ergiyik döndürme metodu ile üretilen, $Mg_{87}Ni_{13}$ alaşımının DSC ve TGA deneylerinde, ısıtma hızı 5 K/dk seçildiğinde 165 °C'de keskin bir ekzotermik pik gözlenmiştir. Benzer sonuç $Mg_{84}Ni_{16}$ alaşımı için de elde edilmiştir. Üst sınır olarak 450 °C'in alındığı, DSC ile yapılan farklı sıcaklıklardaki tavlama sonuçlarında, kristalizasyonun 140 ila 175 °C arasında meydana geldiği, daha sonrasında 250 ila 350 °C arasında giderek faz dönüşümlerinin gerçekleştiği XRD ile belirlenmiştir. (Friedlmeier et al., 1999)

Spasov ve Köster tarafından ergiyik döndürme metodu ile üretilen $Mg_{87}Ni_{12}Y_1$ ve $Mg_{75}Ni_{20}M_5$ (M= Ce, La,..) alaşımlarının DSC deneylerinde, kristalizasyon reaksiyonlarına ait, aralarında 40° fark bulunan iki pik gözlenmiştir. 5 K/dk'lık ısıtma hızında, birinci alaşım için 174 ve 208 °C; ikinci alaşım için 158 ve 199 °C sıcaklıklarda iki kristalizasyon

reaksiyonu gerçekleşmiştir. 400 °C'nin üzerindeki tavlamalarda yapıda herhangi bir değişim oluşmamıştır (Spasov ve Köster, 1999).

Yamaura ve arkadaşları tarafından ergiyik döndürme metodu ile üretilen Mg-Ni-M (M = Ca, La ve Pd) alaşımlarında; üçüncü element miktarı arttıkça amorf alaşımın kristalizasyon sıcaklığı artmakta, sonuç olarak amorf faz daha kararlı hale gelmektedir (Yamaura et al., 2002).

Spasov ve arkadaşları tarafından ergiyik eğirme ile üretilen, Mg₈₃Ni₁₇ ve Mg₈₃Ni_{9,5}Y_{7,5} alaşımlarına yapılan DSC deneylerinde, ilk alaşımda 180 °C de keskin bir ekzotermik pik gözlenirken, ikinci alaşımda 175-225 °C arasında düşük entalpiye sahip oldukça geniş iki ekzotermik pik oluşmuştur. 250 °C'nin üzerinde iki alaşımda faz dönüşümüne uğramıştır, ancak dönüşüm pikleri çok geniş olduğundan ve entalpi değişimleri çok küçük olduğundan DSC etkisiz kalmıştır (Spasov et al., 2002).

Orimo ve arkadaşları tarafından mekanik alaşımlandırma ile üretilen Mg(Ni_{1-x}T_x) (T=geçiş metalleri) alaşımlarının ısı analizinde DTA kullanılmıştır. Analiz sonucunda iki ekzotermik reaksiyon belirlenmiştir. Amorf Mg-Ni alaşımı iki aşamada kristalize olmaktadır. Birinci aşamada Mg₂Ni'nin kristalizasyonu gerçekleşmekte, ikinci aşamada MgNi₂ kristalize olmaktadır. Ni yerine ilave edilen Co ve Cu sistemlerinde de kristalizasyon iki basamakta gerçekleşmektedir. Bu iki reaksiyon arasında 40° fark bulunmaktadır. Mg-Ni-Fe sisteminde, elementel demir Mg₂Ni ve MgNi₂ içerisinde sınırlı miktarda çözüldüğünden, kristalizasyon direkt olarak Mg₂Ni ve Fe oluşturacak şekilde tek aşamada meydana gelmektedir. Amorf Mg-Ni sisteminde ilk kristalizasyona ait pik sıcaklığı 327 °C iken; Cu ilavesi ile kristalizasyon sıcaklığı düşmekte, Co ilavesinde ise artmaktadır. Kristalizasyon sıcaklığındaki bu değişimler, element miktarı ile orantılıdır (Orimo et al., 1997).

Ruggeri ve arkadaşları tarafından mekanik alaşımlandırma ile üretilen amorf Mg-Ni alaşımlarının kristalizasyon çalışmalarında, DSC kullanılmış ve 20 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 500 °C'nin üzerine çıkılmıştır. DSC diyagramında üç adet ekzotermik pik gözlenmiştir. Birinci pik yaklaşık 180 °C'dedir ve amorf alaşımın yapısal gevşemesinin sonucudur. İkinci ve üçüncü pikler 325 ve 429 °C'dedir ve sırasıyla amorf alaşımın Mg₂Ni ve MgNi₂

fazlarına dönüşmesi sonucudur. Bu sonuçlar Yamamoto ve arkadaşları tarafından belirtilen $T_{C(Mg_2Ni)}=330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T_{C(MgNi_2)}=410\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarla uyumludur (Ruggeri et al., 2002).



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacına yönelik yapılan deneyler iki bölümde toplanabilir. Bunlar;

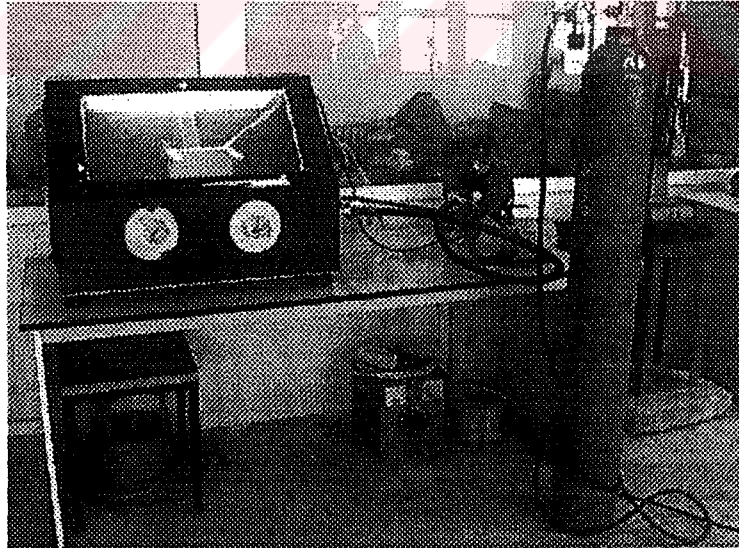
- Belirlenen bileşimdeki Mg-Ni tozlarından değişik bilya/toz oranları kullanılarak, farklı sürelerde mekanik alaşımlandırma işlemi yapılarak amorf yapının bu parametrelere bağlı elde edilme koşullarının belirlenmesi,
- Amorf yapının elde edildiği işlem koşullarındaki malzemelerin, DSC yöntemiyle kristalizasyon koşullarının belirlenmesidir.

5.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde Alfa Aesar firması tarafından üretilen, saflığı ve tane boyutu garanti edilen magnezyum ve nikel tozları kullanılmıştır. Kullanılan magnezyum tozu -325 meş tane boyutu ve % 99,8 saflıkta, nikel tozu ise -300 meş tane boyutu ve % 99,9 saflıktadır.

5.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Mekanik alaşımlandırma işlemine tabi tutulacak metal tozlarının öğütme kabına yerleştirme işlemi, vakum ve koruyucu argon atmosferindeki kabinde (glove-box) yapılmıştır (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Numunelerin hazırlandığı kabin (glove-box).

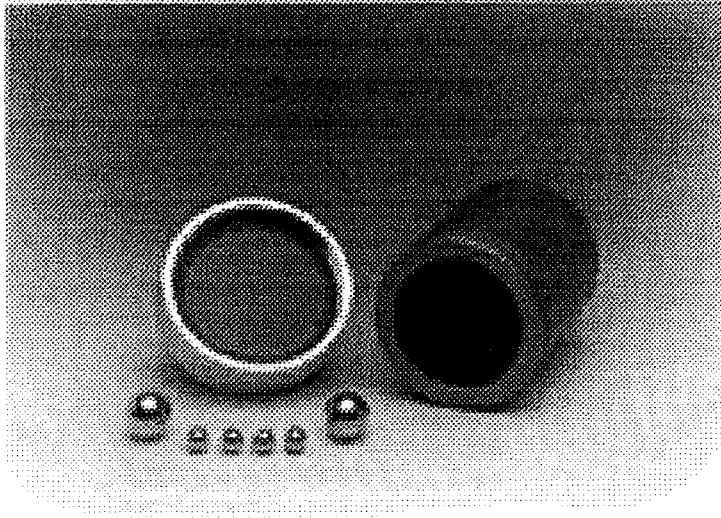
Mekanik alaşımlandırmada kullanılan tozların istenilen bileşimde hazırlanması, kabin içerisine yerleştirilen 0,0001 gr hassasiyetle ölçüm yapabilen Precisa 125A hassas terazisinde yapılmıştır.

Mekanik alaşımlandırmada yüksek enerjili Spex 8000D Mixer/Mill kullanılmıştır (Şekil 5.2.). 999 dakikaya kadar mekanik alaşımlandırma süresine programlanabilen cihaz, hava soğutma sistemli olup 1450 d/dk'da çalışmaktadır.



Şekil 5.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan Spex 8000D Mixer/Mill cihazı.

Öğütme kabı ve bilyaları paslanmaz eliktendir. Öğütme kabı kapağı sızdırmazlığı sağlayacak Şekilde O-ring'lidir. Kullanılan bilyalar, 4 adet 1/4" ve 2 adet 1/2" apında olup, toplam ağırlıkları 20,4968 gr'dır (Şekil 5.3.).



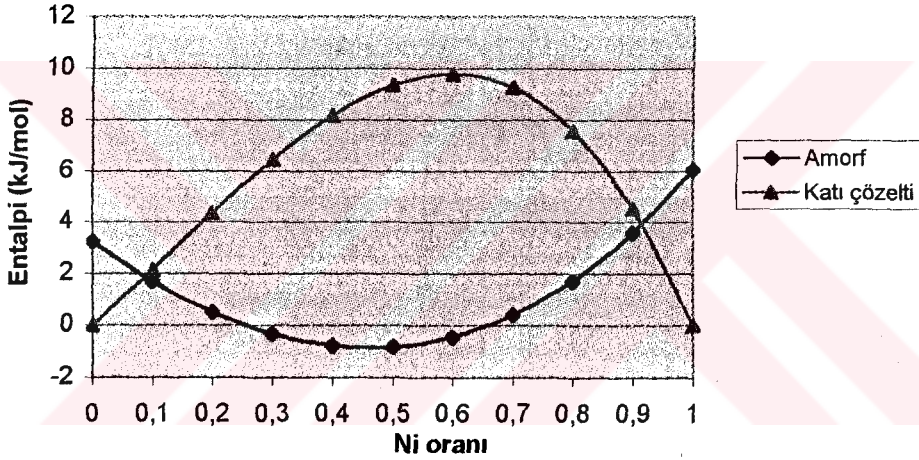
Şekil 5.3. Paslanmaz elik öğütme kabı ve bilyaları.

Mekanik alaşımlandırma işlemi uygulanan tozların karakterizasyonunda;

- Shimatzu XRD-600 marka x-ışını difraksiyon cihazı,
- Setaram DSC 131 cihazı,
- Jeol JSM 6335 f model elektron mikroskobu kullanılmıştır.

5.3. Deneilerin Yapılışı

Deneilerde kullanılan Mg-Ni alaşımının bileşimini belirlemek amacıyla Miedema modeli kullanılarak, ilgili alaşımın katı çözelti ve amorf faz oluşum entalpileriyle belirlenen ve şekil 5.4'te gösterilen entalpi-bileşim diyagramı çizilmiştir. Bu diyagramdan da görüldüğü gibi, amorf fazın oluşum entalpisi en düşük (-0,78 kJ/mol) $Mg_{50}Ni_{50}$ bileşiminde olduğundan, deneilerde bu bileşimdeki malzeme kullanılmıştır.



Şekil 5.4. Miedema modeli kullanılarak çizilen Mg-Ni sistemine ait % Ni (at) miktarına bağlı olarak amorf faz ve katı çözelti oluşturma entalpi değerleri.

Mekanik alaşımlandırma işlemi, argon atmosferinde yapılması gereklidir. Bunun için magnezyum ve nikel tozu içeren kaplar, tartım için gerekli ekipmanlar, öğütme kabı ve bilyalar kabin içerisine yerleştirilmiştir. Sistem önce vakuma alınmış, daha sonra argon gazı sisteme gönderilmiştir. Bu işlem arka arkaya dört kez tekrar edilerek, sistemde tamamen argon gazı içeren bir ortam oluşturulmuştur.

Çalışılan alaşımın bileşimini ($Mg_{50}Ni_{50}$) sağlayacak şekilde;

- Bilya/toz ağırlık oranı 5:1 için, 1,2011 gr magnezyum, 2,8982 gr nikel
- Bilya/toz ağırlık oranı 10:1 için, 0,6005 gr magnezyum, 1,4491 gr nikel
- Bilya/toz ağırlık oranı 20:1 için, 0,3003 gr magnezyum, 0,7245 gr nikel

her işlem süresi için kabin içerisinde tartılarak öğütücü kaplara boşaltılmıştır. Tozlar ile birlikte öğütücü bilyalar da öğütme kabına yerleştirilmiş, ağzı sıkıca kapatılmış ve kabinden alınarak Spex 8000D Mixer/Mill cihazına yerleştirilmiştir.

Mekanik alaşımlandırma işlemi her bir bilya/toz ağırlık oranı için farklı sürelerde yapılmıştır. Bu işlemin amacı mekanik alaşımlandırma ile amorf yapının oluşumuna b/t oranı ve öğütme süresinin etkisinin incelenmesidir. Mekanik alaşımlama sürelerinin sonunda alaşımlandırılan tozların öğütme kabından alınma işlemi, yine argon atmosferindeki kabinde gerçekleştirilmiştir.

X-ışını difraksiyon diyagramı alınacak kristalin yapıdaki karışımın hazırlanması da benzer şekilde yapılmıştır. Sadece, tozlar öğütme kabına yerleştirilirken bilyalar dışarıda bırakılmış ve 5 dakikalık bir süre karıştırma ile homojen karışım elde edilmiştir.

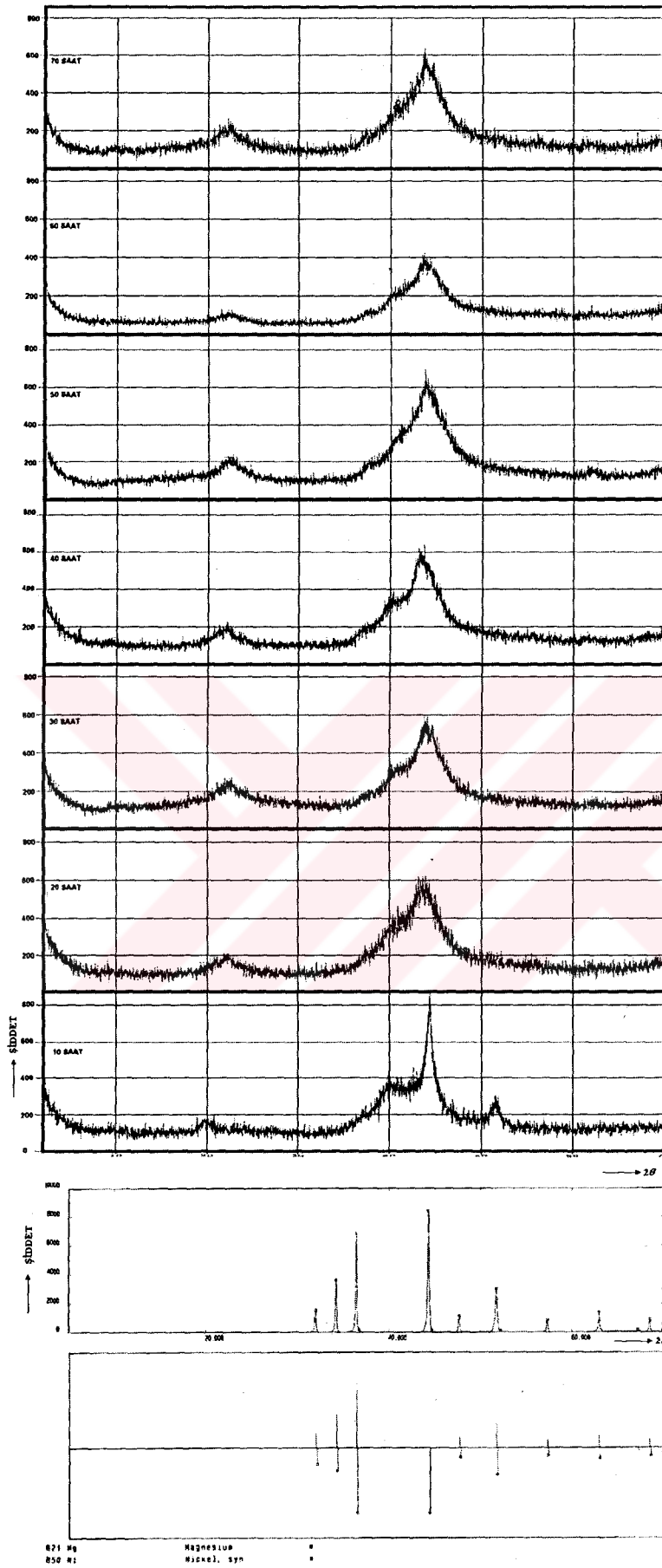
Mekanik alaşımlandırılan tozların, her bir işlem parametresi için x-ışını difraksiyon diyagramları ve SEM görüntüleri alınmıştır. X-ışını difraksiyon diyagramlarıyla tamamen amorf yapıda olduğu belirlenen işlem koşulundaki alaşımların DSC diyagramları, oda sıcaklığından 525°C'a kadar 5-10-15-20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilmiştir.

5.4. Deney Sonuçları

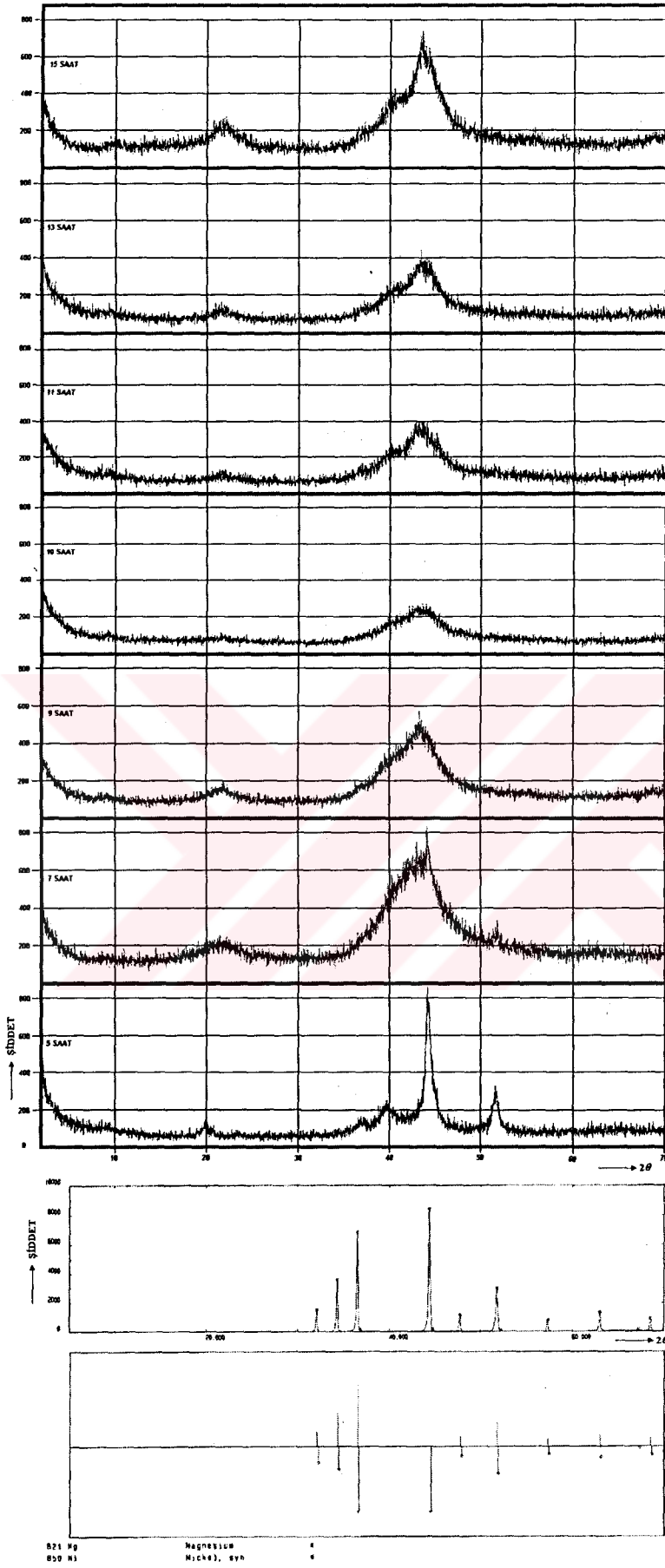
Şekil 5.5.'te b/t oranı 5:1 olarak hazırlanan $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının kristalin yapıdaki ve 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapıları için çekilmiş olan x-ışını difraksiyon diyagramları verilmiştir.

Şekil 5.6.'da b/t oranı 10:1 olarak hazırlanan $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının kristalin yapıdaki ve 5, 7, 9, 10, 11, 13, 15 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapıları için çekilmiş olan x-ışını difraksiyon diyagramları verilmiştir.

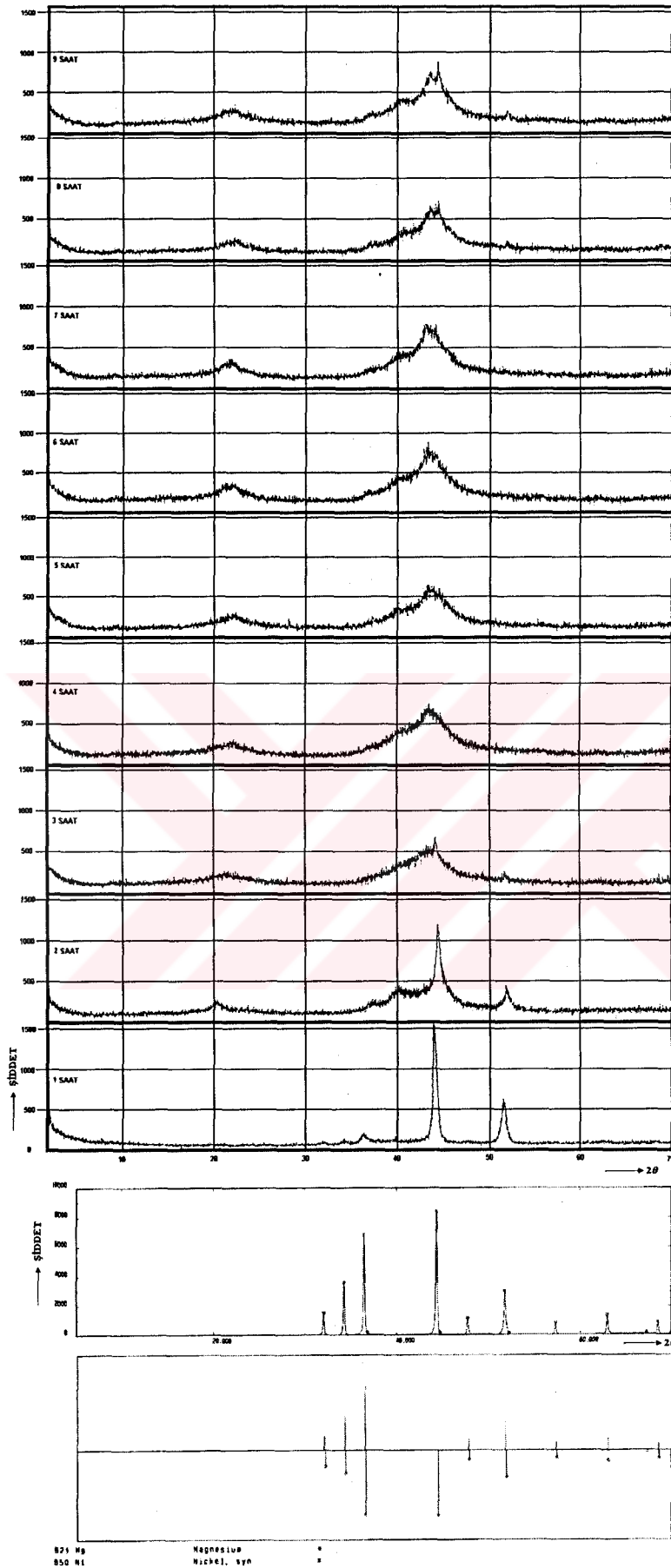
Şekil 5.7.'de b/t oranı 20:1 olarak hazırlanan $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının kristalin yapıdaki ve 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapıları için çekilmiş olan x-ışını difraksiyon diyagramları verilmiştir.



Şekil 5.5. b/t oranı 5:1 olan, (a) kristalin, (b) 10 saat, (c) 20 saat, (d) 30 saat, (e) 40 saat, (f) 50 saat, (g) 60 saat ve (h) 70 saat mekanik alaşımlandırılmış $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarına ait x-ışın difraksiyon diyagramları

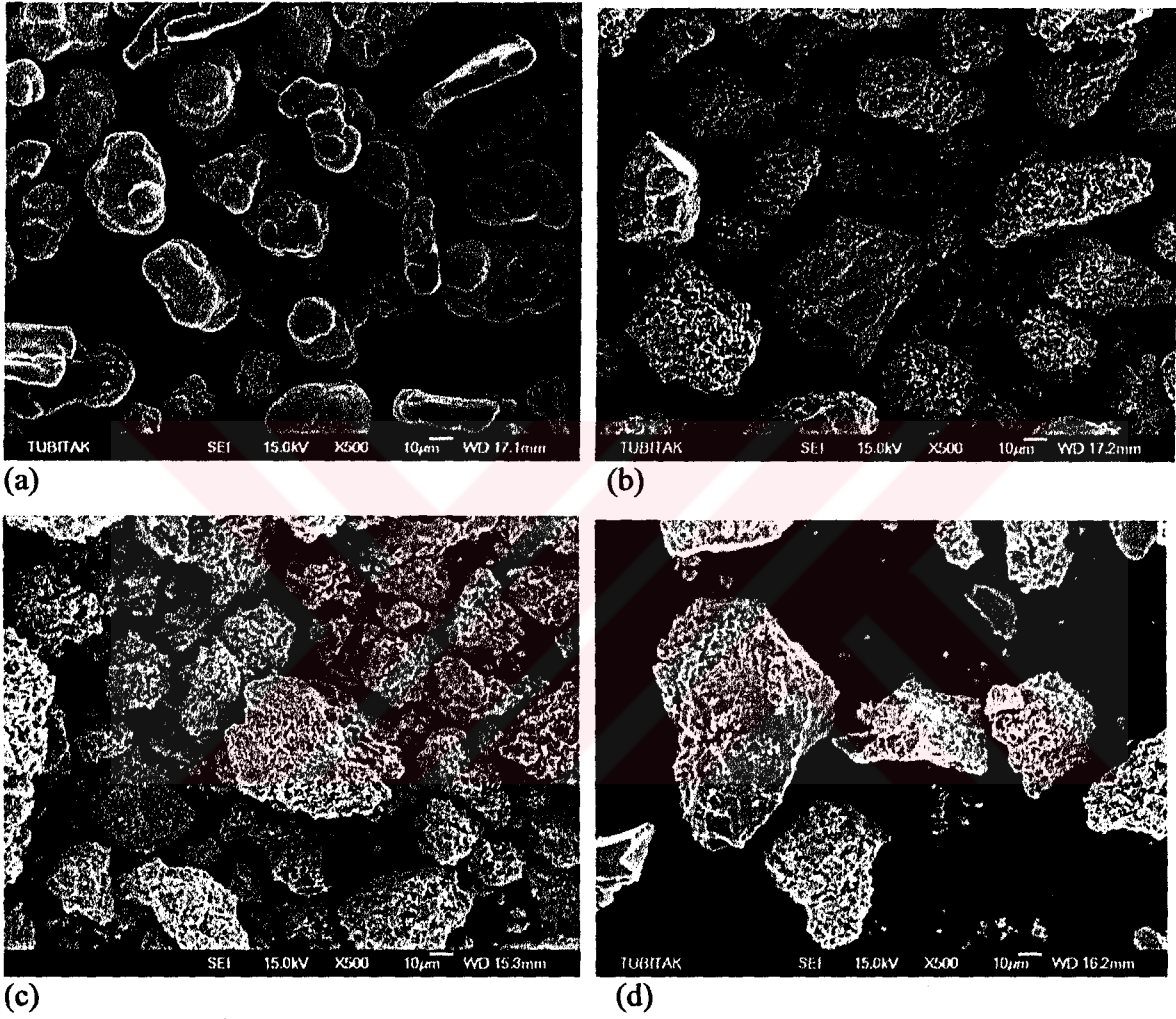


Şekil 5.6. b/t oranı 10:1 olan, (a) kristalin, (b) 5 saat, (c) 7 saat, (d) 9 saat, (e) 10 saat, (f) 11 saat, (g) 13 saat ve (h) 15 saat mekanik alaşımlandırılmış Mg₅₀Ni₅₀ alaşımlarına ait x-ışın difraksiyon diyagramları



Şekil 5.7. b/t oranı 20:1 olan, (a) kristalin, (b) 1 saat, (c) 2 saat, (d) 3 saat, (e) 4 saat, (f) 5 saat, (g) 6 saat, (h) 7 saat, (i) 8 saat ve (j) 9 saat mekanik alaşımlandırılmış Mg₅₀Ni₅₀ alaşımlarına ait x-ışın difraksiyon diyagramları

Şekil 5.8.'de kristalin yapıdaki karışımı ile, x-ışın difraksiyon diyagramlarından amorf olduğu gözlenen, b/t oranı 5:1 olarak hazırlanıp, 60 saat öğütülen alaşımın, b/t oranı 10:1 olarak hazırlanıp, 10 saat öğütülen alaşımın ve b/t oranı 20:1 olarak hazırlanıp, 5 saat öğütülen alaşımın 500× büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir.



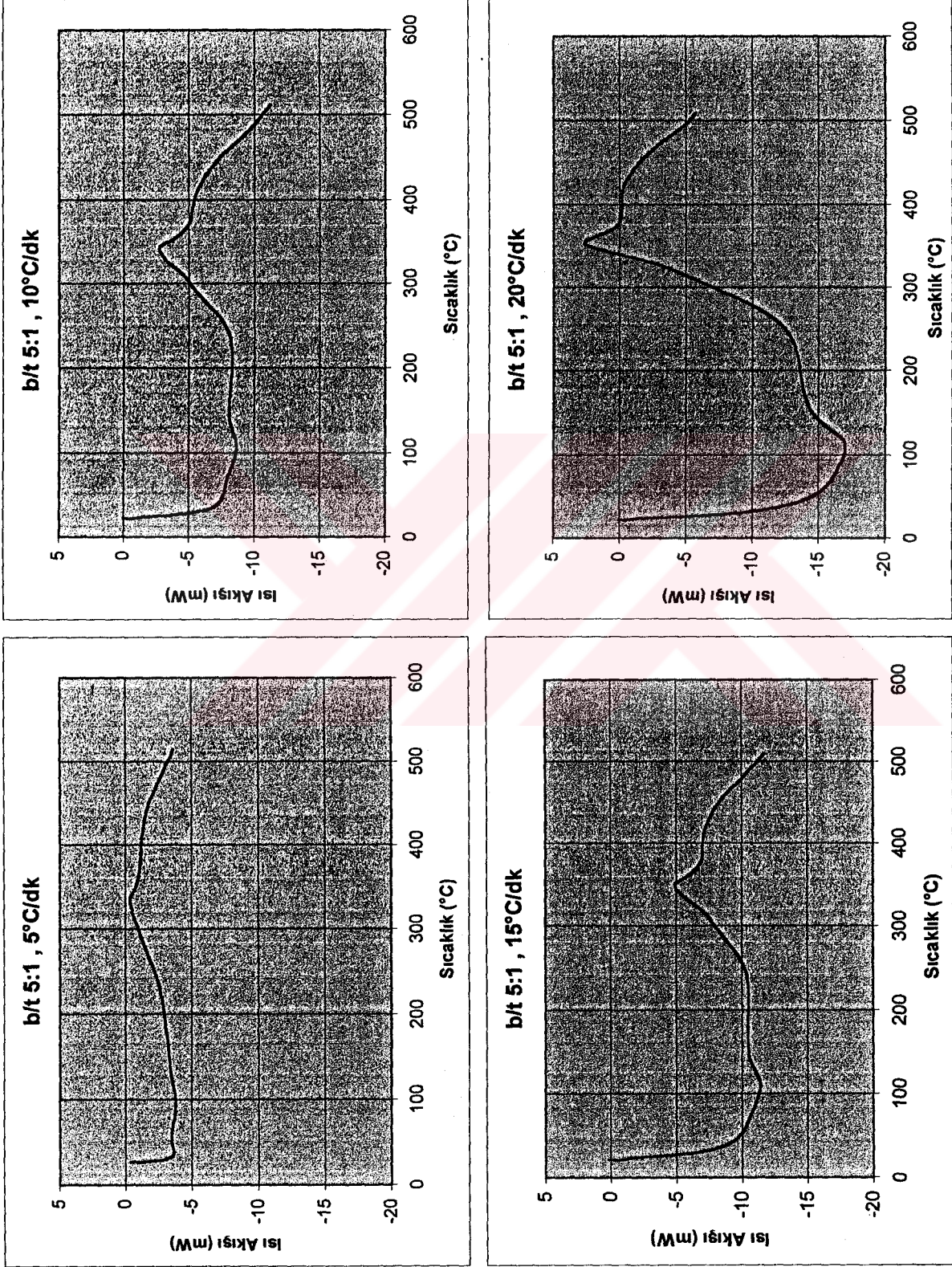
Şekil 5.8. (a) Kristalin, (b) b/t oranı 5:1 olan 60 saat, (c) b/t oranı 10:1 olan 10 saat ve (d) b/t oranı 20:1 olan 5 saat mekanik alaşımlandırılmış $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarının 500× büyütmedeki SEM görüntüleri.

Şekil 5.9.'da b/t oranı 5:1 olan, 60 saat öğütme sonrasında elde edilen amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5-10-15-20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DSC diyagramları verilmiştir.

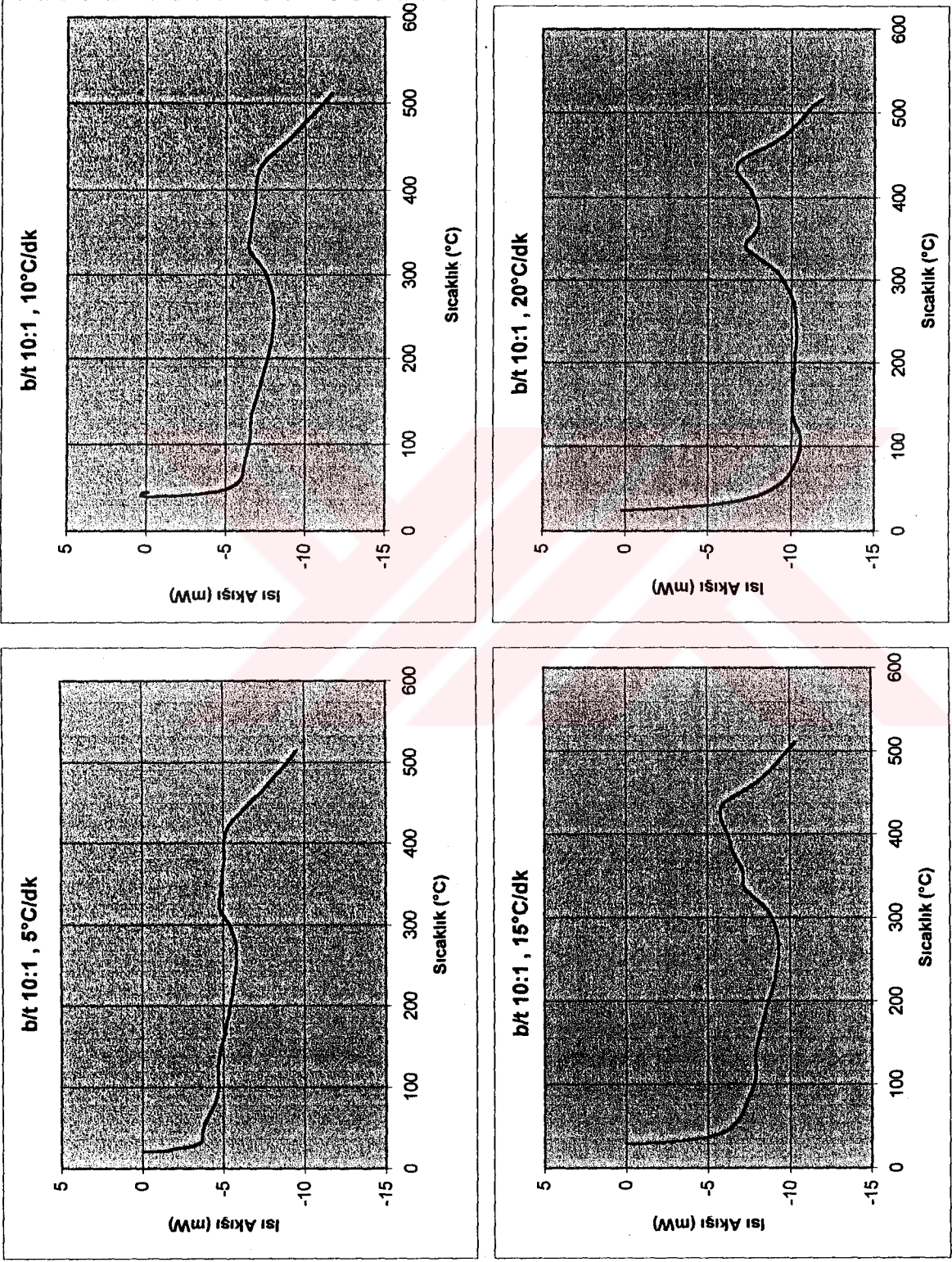
Şekil 5.10.'da b/t oranı 10:1 olan, 10 saat öğütme sonrasında elde edilen amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5-10-15-20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DSC diyagramları verilmiştir.

Şekil 5.11'de b/t oranı 20:1 olan, 5 saat öğütme sonrasında elde edilen amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5-10-15-20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DSC diyagramları verilmiştir.

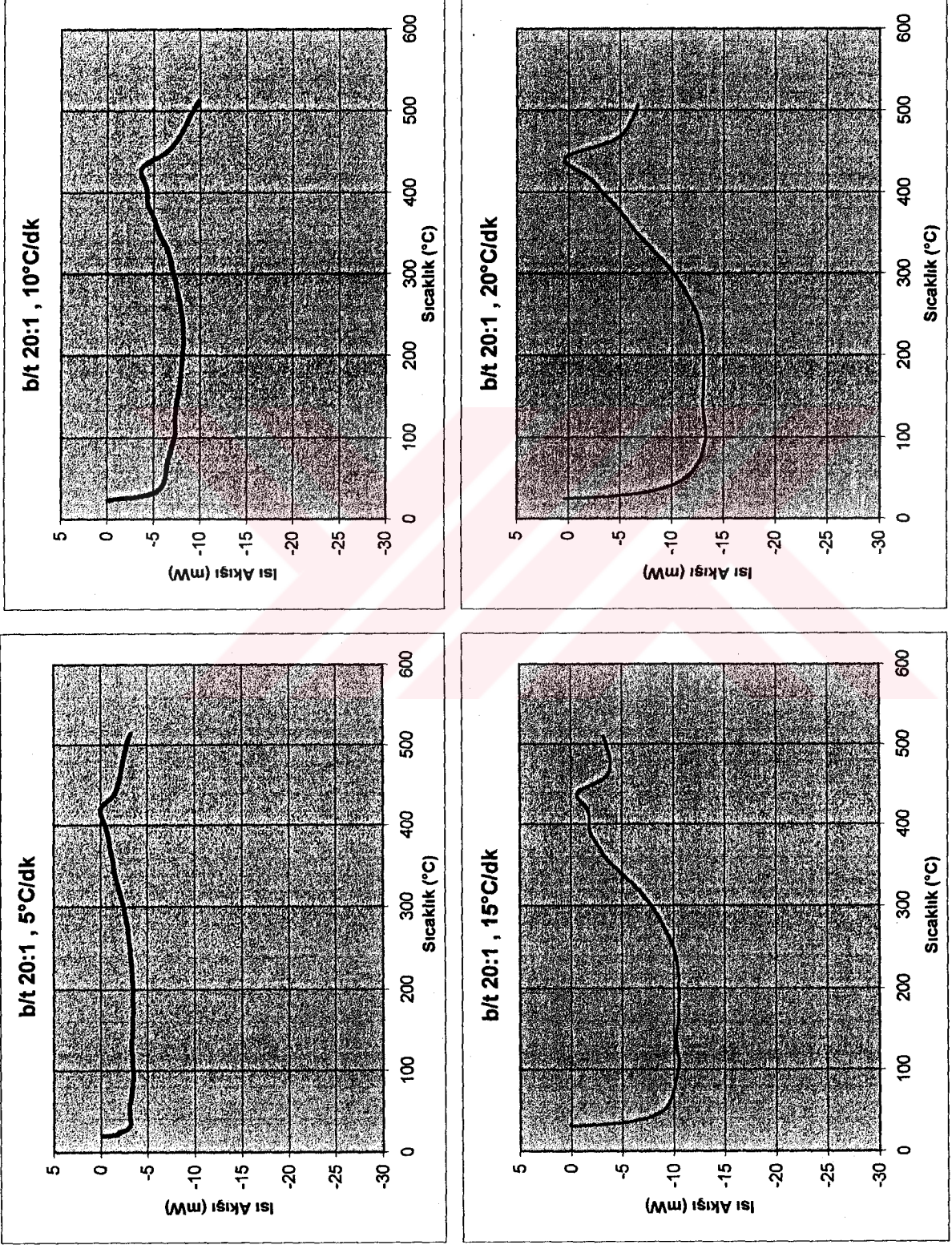




Şekil 5.9. b/t oranı 5:1 olan, 60 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5-10-15-20°C/dk ısıtma hızlarındaki DSC diyagramları



Şekil 5.10. b/t oranı 10:1 olan, 10 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının $5-10-15-20^{\circ}C/dk$ ısıtma hızlarındaki DSC diyagramları



Şekil 5.11. b/t oranı 20:1 olan, 5 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5-10-15-20°C/dk ısıtma hızlarındaki DSC diyagramları

Tablo 5.1.'de üç farklı bilya/toz oranında, tam amorf yapının elde edildiği öğütme sürelerindeki numunelerin DSC diyagramlarından, farklı ısıtma hızlarına bağlı olarak elde edilen kristalizasyon başlangıç ve bitiş noktası sıcaklıkları ile kristalizasyon entalpileri verilmiştir.

Tablo 5.1. Amorf alaşımlara DSC ile yapılan izotermal tavlama işlemlerinde oluşan kristalizasyon piklerine ait sıcaklık ve entalpi değerleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	Birinci Kristalizasyon				İkinci Kristalizasyon			
	Başlangıç Noktası (°C)	Pik Değeri (°C)	Bitiş Noktası (°C)	Entalpi (J/g)	Başlangıç Noktası (°C)	Pik Değeri (°C)	Bitiş Noktası (°C)	Entalpi (J/g)
Bilya/toz oranı 5:1 olan 60 saat öğütülmüş numune								
5	298	333	359	-14,91	397	441	475	-7,78
10	306	343	367	-14,93	389	432	475	-6,96
15	309	349	374	-16,18	394	435	470	-5,57
20	318	353	382	-18,75	-	-	-	-
Bilya/toz oranı 10:1 olan 10 saat öğütülmüş numune								
5	295	326	362	-13,97	393	424	460	-12,19
10	302	333	380	-13,57	397	432	463	-10,08
15	316	338	356	-2,36	395	436	470	-15,78
20	312	341	369	-6,09	403	441	479	-13,08
Bilya/toz oranı 20:1 olan 5 saat öğütülmüş numune								
5	-	-	-	-	391	420	442	-18,31
10	368	385	397	-1,22	402	431	455	-20,08
15	372	391	406	-1,02	417	439	460	-9,68
20	-	-	-	-	418	443	468	-19,90

*: Dönüşüm üst sıcaklık değeri

6. SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda;

- a. XRD diyagramlarının incelenmesiyle b/t = 5:1 oranında öğütülen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 60 saatte, b/t = 10:1 oranında öğütülen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 10 saatte, b/t = 20:1 oranında öğütülen $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımının 5 saatte tam amorfleştiği belirlenmiştir.
- b. Mekanik alaşımlandırma işlemi, tam amorfizasyonun elde edildiği sürelerden daha uzun süre devam ettirildiğinde alaşımda kristalizasyon başlamaktadır. Bu sonuç x-ışın difraksiyon diyagramlarında da görülmektedir.
- c. Bilya/toz ağırlık oranı artırıldığında alaşımın amorfizasyonu için gerekli mekanik alaşımlandırma süresi azalmaktadır.
- d. Bilya/toz ağırlık oranı düşük seçildiğinde, öğütme kabına ve bilyalara daha çok toz sıvanması olduğu gözlenmiştir. Bu da endüstriyel uygulamalarda dikkate alınması gereken bir sonuçtur.
- e. Yapılan DSC deneylerinde farklı ısıtma hızlarına bağlı olarak, alaşımın kristalizasyon sıcaklığı değişmektedir. Düşük ısıtma hızlarında alaşım daha düşük sıcaklıklarda kristalize olurken, ısıtma hızı arttıkça alaşımın kristalizasyon sıcaklığı da artmaktadır.
- f. DSC diyagramlarında üç adet ekzotermmik pik gözlenmiştir. Bilya/toz oranı 5:1 olan $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında birinci pik yaklaşık 150 °C civarında iken, bilya/toz oranı 10:1 ve 20:1 olan $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımlarında ise 130 °C civarında olduğu belirlenmiştir. DSC diyagramlarında görülen bu birinci pikin, amorf alaşımın yapısal gevşemesi sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Bilya/toz oranına ve ısıtma hızına bağlı olarak ikinci pikler; 326-391 °C sıcaklık aralıklarında, üçüncü pikler ise 431-438 °C sıcaklık aralıklarında gözlenmiştir. Bu değerler Ruggeri ve Yamamoto tarafından yapılan $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımındaki kristalizasyon sıcaklık değerleri ile de uyumludur

- g. İkinci ve üçüncü piklerin, amorf alaşımın sırasıyla Mg_2Ni ve $MgNi_2$ fazlarına dönüşmesi sonucu ortaya çıktıkları Ruggeri ve Yamamoto tarafından belirtilmektedir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akiba, E., 1999, Hydrogen-absorbing Alloys, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 267-272 p.
- Anantharaman, T., 1984, *Metallic Glasses Production, Properties and Applications*, Trans Tech Publications, 1-57 p.
- Aslanoğlu, Z., 1994, *Demir-Karbon Sisteminin Mekanik Alaşımlama Tekniği İle Üretim Süreçlerinin İncelenmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, 119 s.
- Aydınbeyli, N., 1988, *Mg₇₀Zn₃₀ Metalik Cam Şeritlerin Üretimi ve Şerit Geometrisine Üretim Şartlarının Etkisi*, Doktora Tezi, 82 s.
- Betekhtin, V.I., Kadomtsev, A.G., Tolochko, O.V., 2001, Inherent Submicroporosity and Crystallization of Amorphous Alloys, *Physics of the Solid State*, Vol 43, No 10, 1892-1897 p.
- Bossuyt, S., 2001, *Microstructure and Crystallization Behaviour in Bulk Glass Forming Alloys*, Doctor of Philosophy Thesis, 54-64 p.
- Friedlmeier, G., Arakawa, A., Hirai, T. and Akiba, E., 1999, Preparation and Structural, Thermal and Hydriding Characteristics of melt-spun Mg-Ni Alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 292, 107-117 p.
- Gültekin, K., 1995, *Metalik Cam Şeritlerin Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, 78 s.
- Haasen, P., Jaffee, R.I., 1986, *Amorphous Metals and Semiconductors*, Pergamon Press, 496-520 p.

- Inoue, A., Hashimoto, K., 2001, Amorphous and Nanocrystalline Materials Preparation, Properties and Applications, Springer, 1-28 p.
- Ji, S.J., Sun, J.C., Yu, Z.W., Hei, Z.K. and Yan, L., 1999, On the Preparation of Mg-Ni Alloys by Mechanical Alloying, International Journal of Hydrogen Energy 24, 59-63 p.
- Jiang, J.Z., 2001, Crystallization of Metallic Glasses Under Pressure, Proceeding of the 22nd Risø International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling, 263-270 p.
- Kara, H., 1996, Elementel W ve C Tozlarından Mekanik Alaşım Sürreçleri Sonucu Geliştirilen WC Toz Alaşımı İle Sinter WC-Co Alaşımının Mikroyapısal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, 106 s.
- Kılınç, Y., 1999, Demir Bazlı Süperalaşımın Mekanik Alaşım Metodu İle Üretilmesi ve Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, 126 s.
- Köster, U. and Herold, U., 1981, Crystallization of Metallic Glasses, Glassy Metals I, Springer-Verlag, 225-259 p.
- Köster, U., 1997, Phase Separation, Crystallization and Grain Growth: Micromechanism in the Design and Stability of Nanocrystalline Alloys, Materials Science Forum Vols. 235-238, 377-388 p.
- Kulik T., 2001, Nanocrystallization of Metallic Glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 287, 145-161 p.
- Liu, W., Wu, H., Lei, Y., Wang, Q. And Wu, J., 1997, Amorphization and Electrochemical Hydrogen Storage Properties of Mechanical Alloyed Mg-Ni, Journal of Alloys and Compounds 252, 234-237 p.

- Liu, W., Wu, H., Lei, Y., Wang, Q. And Wu, J., 1997, Effects of Substitution of Other Elements for Nickel in Mechanical Alloyed $Mg_{50}Ni_{50}$ Amorphous Alloys Used for Nickel –Metal Hydride Batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 261, 289-294 p.
- Orimo, S., Ikeda, K., Fujii, H., and Yamamoto, K., 1997, Thermal Stabilities of Amorphous $Mg(Ni_{1-x}T_x)$ (T=3d transition metals; x=0, 0.2, 0.4 and 0.5), *Journal of Alloys and Compounds* 260, 143-146 p.
- Ruggeri, S., Lenain, C., Roue, L., Alamdari, H., Liang, G., Huot, J. and Schulz, R., 2001, Optimization of the Ball-Milling Parameters for the Synthesis of Amorphous MgNi Alloy Used as Negative Electrode in Ni-MH Batteries, *Materials Science Forum* Vol. 337, 63-70 p.
- Ruggeri, S., Lenain, C., Roue, L., Liang, G., Hout, J. and Schulz R., 2002, *Journal of Alloys and Compounds* 339, 195-201 p.
- Spasov, T. and Köster, U., 1999, Hydrogenation of Amorphous and Nanocrystalline Mg-based Alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 28, 243-250 p.
- Spasov, T., Solsona, P., Surinach, S. And Baro M.D., 2002, Nanocrystallization in $Mg_{83}Ni_{17-x}Y_x$ (x=0 , 7.5) Amorphous Alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 345, 123-129 p.
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184 p.
- Tiwari, G.P., Ramanujan, R.V., Gonal, M.R., Prasad, R., Raj, P., Badguzar, B.P. and Goswam, G.L., 2001, Structural Relaxation in Metallic Glasses, *Materials Science and Engineering A* 304-306, 499-504 p.

- Yamaura, S.I., Kim, H.Y., Kimura, H., Inoue, A. And Arata, Y., 2002, Thermal Stabilities and discharge Capacities of Melt-spun Mg-Ni based Amorphous Alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 339, 230-235 p.
- Yao, H.B., Li, Y., Wee, A.T.S., Chai, J.W. and Pan, J.S., 2001, The Alloying Effect of Ni on the Corrosion Behavior of Melt-spun Mg-Ni Ribbons, *Electrochimica Acta*, 46, 2649-2657 p.
- Ye, H., Lei, Y.Q., Chen, L.S. and Zhang, H., 2000, Electrochemical characteristics of amorphous $Mg_{0.9}M_{0.1}Ni$ (M=Ni, Ti, Zr, Co and Si) ternary alloys prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* 311, 194-199 p.

