

**NİKEL, SİLİSYUM VE NİOBYUM KATKILI
KOBALT-DEMİR ESASLI İRİ HACİMLİ
METALİK CAMLARIN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Fatih ÇOLAK

DANIŞMANLAR

Yrd. Doç. Dr. Ayhan EROL

Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT

METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

MAYIS 2011

“Bu tez çalışması 104M124 no’ lu TÜBİTAK Araştırma Projesi ve 08.TEF.02 no’ lu A.K.Ü. Bilimsel Araştırmalar Tez Projesi tarafından desteklenmiştir.”

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

NİKEL, SİLİSYUM VE NİOBYUM KATKILI
KOBALT-DEMİR ESASLI
İRİ HACİMLİ METALİK CAMLARIN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

Fatih ÇOLAK

DANIŞMANLAR

Yrd. Doç. Dr. Ayhan EROL

Yrd. Doç. Dr. Aytakin HİTİT

METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

Mayıs 2011

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Ayhan EROL ve Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT danışmanlığında,
Fatih ÇOLAK tarafından hazırlanan
“Nikel, Silisyum ve Niobyum Katkılı Kobalt-Demir Esaslı İri Hacimli Metalik
Camların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

...../...../.....

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Metal Eğitimi Anabilim Dalında

doktora tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK
Üye (Danışman)	Yrd. Doç. Dr. Ayhan EROL
Üye (2. Danışman)	Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT
Üye	Doç. Dr. Şükrü TALAŞ
Üye	Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN
Üye	Yrd. Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR
Üye	Doç. Dr. H. Ali YALIM

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

Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
RESİMLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2. 1 Amorf Yapı	5
2. 2 Amorf Yapının Oluşumu	7
2. 3 Metalik Camın Oluşumu	9
2. 4 Camlaşmanın Termodinamiği ve Kinetiği	13
2. 5 Alaşımların Camlaşma Kabiliyetleri	18
2. 5. 1 Alaşım Elementlerinin Etkisi	20
2. 5. 2 Derin Ötektikler	21
2. 5. 3 Negatif Karışma Entalpisi	27
2. 6 İri Hacimli Metalik Camlar ve Camlaşma	27
2. 6. 1 Cam Oluşturma Kabiliyeti	30
2. 6. 2. 1 İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı	32
2. 6. 2. 2 γ Parametresi	35
2. 7 Üretim Yöntemleri	40
2. 7. 1 Suverme Tekniği	44
2. 7. 2 Yüksek Basıncılı Döküm	45
2. 7. 3 Ark Ergitme Yöntemi	46
2. 7. 3. 1 Emmeli Döküm Yöntemi	48
2. 8 Katkı Elementlerinin Camlaşma Kabiliyetine Etkisi	49

2. 8. 1 Küçük Boyutlu Atomların İlavesi	51
2. 8. 2 Orta Boyutlu Atomların İlavesi	51
2. 8. 3 Büyük Boyutlu Atomların İlavesi	53
2. 9 Metalik Camların Özellikleri	55
2. 10 Potansiyel Uygulama Alanları	61
2. 10. 1 Kobalt Bazlı İri Hacimli Metalik Camlar ile İlgili Yapılan Çalışmalar	65
3. MATERYAL ve METOD	67
3. 1 Kompozisyonların Belirlenmesi ve Hazırlanması	67
3. 2 Döküm İşlemleri	71
3. 2. 1 İndüksiyon Fırınında Ergitme ve Döküm	71
3. 2. 2 Vakum Ark Ergitme ve Döküm İşlemleri	75
3. 3 Karakterizasyon İşlemleri	81
3. 3. 1 Kimyasal Analiz (ICP)	81
3. 3. 2 Metalografik Hazırlama ve Mikroyapı Analizleri	81
3. 3. 3 XRD Analizi	83
3. 3. 4 Termal Analiz	83
3. 3. 5 Mekanik Özellikler	84
3. 3. 5. 1 Mikrosertlik Analizi	84
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLAR	85
4. 1 Kimyasal Analiz Sonuçları	85
4. 2 Ön Hazırlık Aşaması ve İndüksiyon Fırınında Ergitme Döküm Çalışmaları	86
4. 2. 1 Camlaşma Kabiliyetlerinin Belirlenmesi	94
4. 2. 1. 1 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ ($x = 2 - 4 - 6$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	95
4. 2. 1. 2 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ ($y = 10 - 20$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	99
4. 2. 1. 3 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ ($x = 2 - 4 - 6$) ($y = 10 - 20$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	102
4. 2. 1. 4 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ ($x = 0 - 2 - 4 - 6$) Kompozisyonlarının Silindirik Kalıba Dökümü ve Camlaşma Kabiliyetleri	108
4. 2. 2 Kompozisyonların Camlaşma Kabiliyetlerinin Değerlendirilmesi	115

4. 3 Vakum Ark Ergitme ve Döküm Çalışmaları	117
4. 3. 1 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	118
4. 3. 2 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ ($y = 5$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	121
4. 3. 3 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ ($x = 2 - 4 - 6$) ($y = 5 - 10$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	124
4. 3. 4 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ ($x = 2 - 4 - 6$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	130
4. 4 Termal Analiz Sonuçları	132
4. 4. 1 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ Kompozisyonunun Termal Özellikleri	132
4. 4. 2 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ ($x = 2 - 4 - 6$) ($y = 5$) Kompozisyonunun Termal Özellikleri	134
4. 4. 3 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ Kompozisyonunun Termal Özellikleri	138
4. 5 Mekanik Özellikler	141
4. 5. 1 Mikrosertlik Analizleri	141
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	145
6. KAYNAKLAR	148
ÖZGEÇMİŞ	175

ÖZET

Doktora Tezi

NİKEL, SİLİSYUM VE NİOBYUM KATKILI KOBALT-DEMİR ESASLI İRİ HACİMLİ METALİK CAMLARIN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte mevcut geleneksel malzemelerin dayanımlarının iyileştirilmesi ve teknolojik yeni malzemelerin ortaya çıkarılması ihtiyacı doğmuştur. Geçmiş 1960'lara dayanan ve sürekli geliştirilen metalik cam, teknolojiyle birlikte geniş uygulama alanı bulan yeni malzemelerden biridir. Geleneksel metalik cam alaşımlarının düşük camlaşma kabiliyetleri nedeniyle, mühendislik malzemesi olarak kullanılabilirlikleri sınırlı kalmıştır. Bu nedenle metalik malzemelerin camlaşma kabiliyetlerini geliştirmek, cam oluşumu, kristallenme ve termal kararlılıkları üzerindeki çeşitli faktörlerin etki mekanizmalarının anlaşılması üzerindeki uğraşlar devam etmektedir. Bu çalışmalar esnasında şerit şekilli numuneler üreterek, 1mm ve üzerindeki kalınlıklarda elde edilen amorf numunelere "kalın metalik cam" adını vermişlerdir.

Bugüne kadar üretilen alaşımlardan $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ iri hacimli metalik cam alaşımı 5185 MPa kırılma mukavemeti ile en yüksek mukavemete sahip olan alaşım olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımının camlaşma kalınlığının 2 mm rapor etmesinden dolayı, bu alaşımın camlaşma kabiliyetini ve potansiyel kullanma alanlarının artırılması çerçevesinde $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5-z}Nb_zB_{31,5-y}Si_y$ alaşım sistemi Ni, Si ve Nb elementleri ile modifiye edilerek camlaşma kabiliyetlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Döküm işlemleri argon atmosferi altında indüksiyon ve vakum ark döküm yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. İndüksiyon fırınında üretilen numuneler kama şeklinde hazırlanmış ve numunelerin camlaşma kabiliyetleri optik mikroskop, SEM, XRD ve DSC yöntemleri ile belirlenmiştir. Camlaşma kabiliyetinde artış olan kompozisyonlar daha sonra vakum ark ergitmede 2-4 mm' lik silindirik kalıplara döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Bütün kompozisyonların kritik döküm kalınlıkları belirlenmiştir.

Üretilen alaşım kompozisyonlarının Vickers mikro sertlikleri 2,94 N'luk yük altında ölçülmüştür. $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımının mikro sertlik değeri literatürde 1455 HV olarak rapor edilmesine rağmen bu çalışmada en yüksek camlaşma kabiliyeti gösteren kompozisyonların mikro sertlik değerleri 1200 HV' den daha düşüktür.

Anahtar Kelimeler: Metalik cam, indüksiyon ergitme, vakum ark ergitme, camlaşma kabiliyeti, kritik döküm kalınlığı

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of NICKEL, SILICON AND NIOBIUM CONTAINING COBALT-IRON BASED BULK METALLIC GLASSES

Afyon Kocatepe University

Institute for the Natural and Applied Sciences

With the progress of the technology to improve the existing strengths of traditional materials and new materials technology has been needed to reveal. Since 1960s, bulk metallic glasses are promising materials which finds wide applications areas with advancing technology. Traditional metallic glass alloys due to low glass transition capabilities, engineering, material availability has been limited. Therefore, the ability to develop vitrification of metallic materials, glass formation, crystallization and thermal stability of various factors on the impact on the struggle continues to understand the mechanisms. During this work by producing ribbon-shaped samples, the thickness of 1mm and amorphous samples obtained from the "bulk metallic glass" gave the name.

Until now of produced bulk metallic glass alloys, $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alloy, 5185 MPa, fracture strength of the alloy were reported as having the highest strength. In this study, since they report the $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ 2 mm in thickness, alloy glass transition, glass transition of this alloy increase its ability and potential areas of use within the framework of $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ alloy system, was modified with Ni, Si and Nb elements, ability to develop glass transition.

Casting processes of induction and vacuum arc under argon atmosphere was carried out with casting methods. Wedge-shaped samples were prepared and samples produced by the induction furnace glass transition capabilities optical microscope, SEM, XRD and DSC techniques. Glass transition is an increase in capacity is then vacuum arc melting compositions 2-4 mm cylindrical molds were casting process. All compositions were determined critical casting thickness.

Vickers micro-hardness of the produced alloy composition of 2.94 N was measured under load. $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alloy micro-hardness value of HV reported in 1455 in spite of the literature, this study shows the composition of the high glass transition ability of micro-hardness values of HV 1200 from the lower.

Key words: Metallic glass, induction melting, vacuum arc melting, glass transition ability, the critical casting thickness

TEŞEKKÜR

Danışmanım olduğu için kendimi her zaman şanslı hissettiğim, öğrenimim süresince ve tez çalışmamın her aşamasında, desteğini, emeğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ayhan EROL' a,

Tez çalışmam boyunca sağladığı destek ve en önemlisi yaptığımız beyin fırtınaları ile her zaman değişik bakış açılarıyla çalışmalara yön veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT' e,

Çalışmamın her aşamasında eleştirel bakış açısıyla sunduğu bilgilerden ve tezime katkısından dolayı değerli hocam Doç. Dr. Şükrü TALAŞ' a,

Çalışmamın her aşamasında olduğu gibi dostluğu ile de yanımda olan Arş. Grv. Rıza KARA' ya,

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Z. Özgür YAZICI, Arş. Grv. Özlem OSKAN, Hakan Şahin, Serkan ERTAN ile tüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma,

Proje kapsamında sağladığı maddi imkanlar nedeniyle TÜBİTAK'a ve Üniversiteme,

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi; doktora çalışmalarım esnasında da manevi desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen, zorluklarla savaştıkça daha güçlü olacağımı öğreten sevgili annem ve babam ile kardeşim Hacır' a,

Doktora çalışmam sırasında manevi desteği, sevgisi ve sonsuz sabrı ile daima yanımda olan ve beni her konuda destekleyen sevgili eşim Yeliz ÇOLAK ve canım oğlum Ege ÇOLAK' a ayrı ayrı teşekkür ederim.

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

T_g	Cam geçiş sıcaklığı
T_m	Ergime sıcaklığı
T_{rg}	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
T_l	Liküdü sıcaklığı
T_x	Kristalleşme başlangıç sıcaklığı
ΔT_x	Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi
r	Atomik mesafe
r_a	Atomik yarıçap
r_o	Atomlar arası mesafe
r^*	Kritik çekirdek çapı
ΔG_v	Katılaşmadaki hacimsel serbest enerji değişimi
ΔG_i	Arayüzeyle ilgili serbest enerji değişimi
ΔG^*	Kararlı çekirdek oluşumu için aşılması gereken aktivasyon enerjisi
ΔG_{l-s}	Sıvı-kristal katı arasındaki Gibbs serbest enerji farkı
C_p	Isı kapasitesi
ΔH	Birim başına düşen gizli ısı
ΔH_f	Ergime entalpisi
ΔS_f	Ergime entropisi
Z	Atom numarası
ağ.%	Ağırlıkça yüzde
at.%	Atomikçe yüzde
γ_{SL}	Katı sıvı arayüzey serbest enerjisi
A	Sabit sayısı
I	Çekirdeklenme hızı
η	Viskozite
η_o	Sonsuz sıcaklıktaki viskozite
R_c	Kritik soğuma hızı
HV	Mikro sertlik (Vickers)

2. Kısaltmalar

İHMC	İri hacimli metalik cam
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
BSE	Geri saçınımlı elektron
EDX	Enerji saçınımlı x-ışınları spektrometresi
POM	Polarize optik mikroskop
XRD	X-ışınları kırınımı
ICP	Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
GFA	Camlaşma kabiliyeti
TTT	Zaman sıcaklık dönüşüm
CCT	Sürekli soğuma dönüşüm
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1 Kristal ve cam yapısı	5
Şekil 2. 2 $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ alaşımının XRD paterni	6
Şekil 2. 3 Sıvı, cam ve kristalin durumlarda özgül hacim-sıcaklık ilişkisi	8
Şekil 2. 4 (a) Soğutulmuş eriyiğin viskozitesinin sıcaklığa bağlılığı (b) Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi (Johnson 1990)	9
Şekil 2. 5 Çekirdek yarıçapı ve serbest enerji değişimi	15
Şekil 2. 6 Çeşitli cam-oluşturan sıvıların viskozitelerinin karşılaştırılması	18
Şekil 2. 7 T-T-T diyagramının şematik gösterimi	19
Şekil 2. 8 Alaşım elementlerinin C eğrisi üzerine etkisi	20
Şekil 2. 9 Derin ve sığ ötektiklerin şematik görünümü	22
Şekil 2. 10 Au-20%Si Amorf alaşımının faz diyagramı	23
Şekil 2. 11 Fe-B ve B-Ni faz diyagramları	24
Şekil 2. 12 Co-Ta ve Fe-Nb faz diyagramları	25
Şekil 2. 13 B-Co-Ta üçlü faz diyagramı ve ötektik kompozisyon	26
Şekil 2. 14 Üç çeşit iri hacimli metalik camın farklı atomik konfigürasyonları	29
Şekil 2. 15 Kritik soğutma hızı ile aşırı soğutulmuş sıvı bölge arasındaki ilişki	31
Şekil 2. 16 Çekirdeklenme oranı ile farklı indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı değerleri	33
Şekil 2. 17 Camlaşan farklı alaşımların kritik soğutma hızı (R_c), indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı T_{rg} ve camın kalınlığı	34
Şekil 2. 18 Zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramı (LU vd., 2007)	36
Şekil 2. 19 Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik soğutma hızı R_c arasındaki ilişki (Lu et al. 2002)	37
Şekil 2. 20 Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik döküm kalınlığı D_{max} arasındaki ilişki (Lu et al. 2002)	38
Şekil 2. 21 Alaşımların camlaşma kabiliyetini belirleyen γ parametresinin farklı faktörlerle türetilmesi	39
Şekil 2. 22 Tabanca soğutma cihazı	41
Şekil 2. 23 Metalik cam üretiminde kullanılan belli başlı hızlı soğutma yöntemleri	42
(a) Piston ve örs yöntemi (b) Eriyik döndürme (c) Çift-merdaneli soğutma cihazı	42
Şekil 2. 24 Suverme tekniği ile üretilmiş $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alaşımı (72 mm)	44

Şekil 2. 25 Yüksek basınçlı döküm yönteminin şematik gösterimi	45
Şekil 2. 26 Yüksek basınçlı döküm yöntemiyle üretilmiş farklı ölçülerdeki örnekler	46
Şekil 2. 27 Ark ergitme ve döküm yöntemleri	47
Şekil 2. 28 Emmeli döküm yöntemi	48
Şekil 2. 29 Emmeli döküm yöntemi ile üretilen Ti bazlı alaşım	49
Şekil 2. 30 $(Nd_{60}Fe_{30}Al_{10})_{92}Ni_8$ alaşımına Ni ilavesinin T_x / T_m oranına etkisi	52
Şekil 2. 31 İri hacimli metalik camların mikro alaşımlanmasında kullanılan elementlerin atomik yarıçapları	53
Şekil 2. 32 Tipik geçiş metalik esaslı iri hacimli camsı ve kristal alaşımların çekme mukavemeti ve Young's Modülü arasındaki ilişki	58
Şekil 2. 33 Hassas dişli üretimi	62
Şekil 2. 34 Damar tıkanıklığı stent tedavisi ve uzay aracı kollektörleri	63
Şekil 2. 35 Metalik camların ilişkileri	65
Şekil 2. 36 İHMC' ların mevcut başarıları	66
Şekil 3. 1 a) Kama kalıp, b) Silindirik kalıp, c) Kama kalıp boyutları	73
Şekil 3. 2 İndüksiyon fırını deney akım şeması	74
Şekil 3. 3 Vakum ark ergitme ve döküm fırınının kesit görünümü ve ergitme sonrası vakum ile kalıp içerisine eriyiğin emilmesi işlemi	77
Şekil 3. 4 Döküm örneği (2 mm)	79
Şekil 3. 5 Vakum ark ergitme deney akım şeması	80
Şekil 4.1 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonlu alaşımın (300 μ m) elde edilen XRD analizi (1320 $^{\circ}$ C)	86
Şekil 4.2 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonlu alaşımın SEM analizi (~1350 $^{\circ}$ C)	87
Şekil 4. 3 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonlu alaşımın EDX analizi (~1350 $^{\circ}$ C)	88
Şekil 4. 4 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımına ait 1320 $^{\circ}$ C, 1450 $^{\circ}$ C ve 1600 $^{\circ}$ C'de dökülen numunelerin 300 μ m kalınlığındaki plakalarının XRD analizleri	89
Şekil 4. 5 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonlu kama şekilli numunenin polarize mikroskop altındaki kesit incelemesi (100X)	90
Şekil 4. 6 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonunun SEM analizi	91
Şekil 4. 7 Kama numunenin boyutları	93
Şekil 4. 8 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımına Ni ilavesinin camlaşma kabiliyetine etkisi	96
Şekil 4.9 $Co_{39}Ni_4Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımının SEM analizi	97

Şekil 4.10 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının SEM analizi	98
Şekil 4. 11 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının camlaşma kabiliyeti	100
Şekil 4. 12 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$ alaşımının camlaşma kabiliyeti	101
Şekil 4. 13 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$ alaşımının EDX analizi	101
Şekil 4. 14 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının optik mikroskop görüntüsü	102
Şekil 4. 15 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının SEM analizi	103
Şekil 4. 16 $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının optik mikroskop görüntüsü	104
Şekil 4. 17 $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının SEM analizi	105
Şekil 4. 18 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının optik mikroskop görüntüsü	106
Şekil 4. 19 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$ alaşımının camlaşma kabiliyeti	107
Şekil 4. 20 2 mm silindirik $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi	109
Şekil 4. 21 2 mm silindirik $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi	110
Şekil 4. 22 2 mm silindirik $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi	111
Şekil 4. 23 2 mm silindirik $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi	112
Şekil 4. 24 Nikel' in farklı kalınlıklarda elde edilen numunelere etkisi	113
Şekil 4. 25 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun içyapısında bulunan üç farklı fazın EDX analizi	114
Şekil 4.26 2 mm kalınlığındaki $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun mikroyapı ve SEM görüntüsü	119
Şekil 4.27 3 mm kalınlığındaki $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun mikroyapı ve SEM görüntüsü	120
Şekil 4. 28 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun XRD analizi (2 mm)	121
Şekil 4. 29 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun optik mikroskop görüntüleri	122
Şekil 4. 30 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun XRD analizi	123
Şekil 4. 31 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun optik mikroskop görüntüleri	124
Şekil 4. 32 $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun 2, 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerinin optik mikroskop görüntüleri	125
Şekil 4. 33 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun 2, 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerinin optik mikroskop görüntüleri	126
Şekil 4. 34 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ (x = 2-4-6) kompozisyonlarının 4 mm' lik numunelerinin XRD analizi	127

Şekil 4. 35 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ kompozisyonunun 2, 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerinin optik mikroskop görüntüleri	128
Şekil 4. 36 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ kompozisyonunun 4 mm kalınlığındaki numunenin XRD analizi	129
Şekil 4.37 Baz alaşım, % 5 Si, (% 2 Ni + % Si) ve (% 2 Ni + % 10) ilavelerinin camlaşma kalınlıkları (XRD Analizi)	130
Şekil 4.38 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun 3 ve 4 mm' lik numunelerinin XRD analizi	131
Şekil 4. 39 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının DSC analizi	132
Şekil 4. 40 İndüksiyon fırınında elde edilen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının DSC analizi	133
Şekil 4. 41 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ alaşımının DSC analizi	135
Şekil 4. 42 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ alaşımında Ni elementinin termal özelliklere etkisi	137
Şekil 4. 43 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ alaşımının DSC analizi	139
Şekil 4. 44 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ alaşımının 2mm kalınlığındaki numunesinin sertlik değerleri	142
Şekil 4. 45 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ alaşımına ait ortalama sertlik değeri	143

RESİMLER DİZİNİ

Resim 2. 1 Farklı şekillerdeki İHMC ürünleri	56
Resim 2. 2 Ti bazlı bir metalik camın yüzey kalitesi	59
Resim 2. 3 Zr bazlı İHMC uygulaması	61
Resim 3.1 Tek eksenli hidrolik pres ve ön ergitme işlemi tamamlanmış master alaşım numunesi (40-60gr)	70
Resim 3. 2 Vakum indüksiyon fırını ve şematik gösterimi	72
Resim 3. 3 Vakum ark ergitme ve döküm fırını	75
Resim 3. 4 Tungsten uçların hareketini sağlayan kısım	76
Resim 3. 5 a) Ergitme haznesi ve pirinç bloklar b) Tungsten uçlar c) Döküm kalıbı	78
Resim 3. 6 Metalografik zımparalama ve parlatma cihazı	81
Resim 3. 7 Polarize optik mikroskop	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 Metalik cam alaşımlarının artan alaşım karmaşıklığı ve azalan kritik soğutma hızının gelişimi	10
Çizelge 2. 2 Bazı İHMC' ların T_{rg} değerleri	34
Çizelge 2. 3 Camlaşma kabiliyeti için türetilen bazı parametreler	40
Çizelge 2. 4 Metalik camlarda minör katkı uygulamaları	50
Çizelge 2. 5 İri hacimli metalik camların özellikleri	64
Çizelge 3. 1 Kompozisyonlarda kullanılan elementlerin özellikleri	67
Çizelge 3. 2 Ön hazırlık aşamasında hazırlanan kompozisyonlar	68
Çizelge 3. 3 İkinci ve üçüncü aşamada hazırlanan kompozisyonlar	69
Çizelge 4. 1 Düşük ve Orta vakumda hazırlanan bazı kompozisyonların ICP sonuçları	85
Çizelge 4. 2 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ ($x = 2 - 4 - 6$) hazırlanan kompozisyonlar	95
Çizelge 4. 3 İndüksiyon fırınında yapılan dökümlerde elde edilen kritik döküm kalınlıkları	115
Çizelge 4. 4 Vakum Ark Ergitme hazırlanan kompozisyonlar	117
Çizelge 4. 5 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ alaşımının DSC termal özellikleri	136
Çizelge 4. 6 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5-z}Nb_zB_{31,5-y}Si_y$ alaşımının DSC termal özellikleri	140
Çizelge 4. 7 Mikrosertlik ölçüm sonuçları	141
Çizelge 4. 8 Bazı metalik cam kompozisyonlarının sertlik ve mukavemet değerleri	144

Ege' ye

1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte mevcut geleneksel malzemelerin dayanımlarının iyileştirilmesi ve teknolojik yeni malzemelerin ortaya çıkarılması ihtiyacı doğmuştur. Bu nedenle, araştırmacılar geleneksel olan bu malzemelerin dayanımlarını artırmak için, çeşitli yöntemlere başvurumaktadırlar. Malzemelerin özellikleri mikroyapılarıyla önemli derecede ilişkili olduğu için bu özelliklerinin geliştirilmesinde hata yoğunluğu ve tane boyutu azaltılması ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmektedir.

Diğer yandan, bir kısım araştırmacı ise kristal latis düzensizliği ile yüksek mukavemete sahip yeni alaşımlar üzerinde çalışmaktadırlar. Bu yaklaşım ile amorf veya metalik cam alaşımlar (Duwez 1967, Anantharaman 1984 ve Liebermann 1993), kristalimsiler (Shechtman et al. 1984, Suryanarayana et al. 1988), nanokristal malzemeler (Gleiter 1989, Suryanarayana 1995, Gleiter 2000, Suryanarayana 2005, Gleiter 2008) ve süperiletkenlerin (Krabbes et al. 2006) ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Geleneksel metalik malzemelerin mikroyapıları çeşitli boyutlardaki tanelerden oluşmaktadır. Böylesi bir mikroyapı eriyiğin katılaşması esnasında kristal fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi ile elde edilmektedir. Kristalin metal alaşımlarından farklı olarak, metalik camlar uzun mesafede düzen eksikliği gösterirler. Keskin Bragg pikleri ile tanımlanan kristal metallerin aksine amorf bir metal, x-ışınları difraksiyon deneylerinde geniş difüz hale sergiler. Metalik camlar, tane ve faz sınırları, dislokasyon gibi mikroyapısal hatalardan yoksun olmaları, homojenlikleri, mükemmel soft manyetik özellikler sergilemesi (Fe-esaslı kompozisyonlar), kimyasal korozyon dirençleri ve özellikle yüksek kırılma mukavemetleri nedeniyle dikkatleri üzerine çekmektedir.

Metalik cam, kristalin fazların çekirdeklenme ve büyümesinin engellenmesi amacıyla sıvı metalin yeterince hızlı soğutulması sonucunda elde edilir. Hızlı soğutma sonucunda uzun ölçekte atomik düzenden yoksun amorf yapı oluşur. Metalik camdaki amorf yapının sorumlu olduğu üstün mekanik, manyetik ve korozyon davranışları, araştırmacıların bu malzemeyi yoğun olarak çalışmalarına sebep olmuştur.

Keşfedilmeleri, Pol Duwez ve arkadaşlarının hızlı soğutma yöntemlerini geliştirmeleri sonucunda gerçekleşmiştir. Bu sentezden önce amorf metaller 1930' lara kadar uzanan buhar çökelek ve elektro çökelek metotları ile hazırlanırlardı, fakat bu çalışmalar sürekli bir araştırma çizgisi boyunca takip edilmemişlerdir.

İlk olarak bir amorf “metal gun” tekniği denilen methodla elde edilmiştir. Bu işlemde erimiş metal şok dalgaları vasıtasıyla küçük damlacık olarak delikten dışarı çıkartılmadan önce yüzey gerilimi nedeniyle bir potanın içinde tutulmaktadır. Daha sonra bu damlacık metal parça üzerine çarpar ve yayılır, bu damlayı diğer damlalar izler, sonunda bunların üst üste binmesiyle düzensiz ve değişik kalınlıklarında(5 ile 25 mikron) tabakalar oluşur. Bu teknik diğer soğutma teknikleri arasında çok yüksek soğutma hızına sahiptir, fakat kalınlıkların farklı olması yapısal olarak farklı parçaların meydana gelmesini sağlar.

Diğer bir metod ise, “Hammer and Anvil” metodudur. Burada erimiş bir damla, birbirini yüksek hızla çeken iki metal plaka arasında soğutularak bir tabakaya dönüştürülür. Burada Gun tekniğinin pota probleminin yok edilmesiyle birlikte 20–50 mikron kalınlıkları arasında düzenli bir tabaka elde edilebilir. Bu metotlar laboratuvar metotları olup sürekli üretim bazında geçerli değildir.

Metalik camlarda uygulanan ilk seri üretim Twin Roll tekniğidir. Burada, erimiş metal hızlı bir şekilde dönen iki silindirin ucuna yüklenir. Elde edilen ürünler plakalar veya kurdelelerdir. İyi yüzey ve iki taraflı soğutma avantajının sağlanmasına karşın olayın kontrolü çok zordur. Sıvıyı hem erken hem de geç soğumadan korumak oldukça güçtür.

Geniş olarak kullanılan diğer bir metot da Melt Spinning olarak bilinir. Bu teknikte erimiş metalin buharı hızlı bir şekilde hareket eden parçaya doğru yönlendirilmiştir. Son ürün 20–100 mikron kalınlığındaki kurdelelerdir. Son zamanlarda geliştirilen bir teknik ise “Laser Glazing” dir. Bir lazer ışın demeti numune yüzeyi üzerinde bulunan ince bir tabakayı eritmek için kullanılır. Numunenin göreceli hareketi ve ışın demeti, ışın demetinin içinde erimiş kısma hareket eder, bu olayda sıvı numune aşağıda bulunan katı malzeme tarafından soğutulur.

Yüksek soğutma hızları ve boyutsal kısıtlamalar nedeniyle 1990'lara kadar metalik camlar sadece şerit ve levha şeklinde üretilmişlerdir. Çok bileşenli alaşımların keşfedilmesi, bu alanda bir dönüm noktası olmuş ve metalik camların iri hacimde, geleneksel ergitme ve döküm yöntemleri ile elde edilmelerini mümkün kılmıştır. Yapılan bu çalışmalar genellikle kompozisyona yapılan katkılarla camlaşma kabiliyetinin artırılması ve daha iyi camsı yapılar oluşturabilecek kompozisyonların belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır.

Geleneksel metalik cam alaşımlarının düşük camlaşma kabiliyetleri nedeniyle, mühendislik malzemesi olarak kullanılabilirlikleri sınırlı kalmıştır. Bu nedenle metalik malzemelerin camlaşma kabiliyetlerini geliştirmek, cam oluşumu, kristallenme ve termal kararlılıkları üzerindeki çeşitli faktörlerin etki mekanizmalarının anlaşılması üzerindeki uğraşlar devam etmektedir. Birçok araştırmacı çalışmalarında inceledikleri çeşitli kompozisyonların daha iyi camlaşma kabiliyetleri olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmalar esnasında şerit şekilli numuneler üreterek, 1mm ve üzerindeki kalınlıklarda elde edilen amorf numunelere “ iri hacimli metalik cam” adını vermişlerdir.

İri hacimli camsı alaşımların kristalin alaşımlar ile karşılaştırılması sonucunda camsı alaşımların mukavemet değerlerinin geleneksel kristalin alaşımlardan birkaç kat fazla olduğu tespit edilmiştir. 2004 yılında Inoue ve arkadaşlarının sentezlediği $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ bugüne kadar üretilen alaşımlar içinde 5185 MPa kırılma mukavemeti ile en yüksek mukavemete sahip alaşımdır. $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ iri hacimli metalik camı, bakır kalıba döküm yöntemi ile 2 mm döküm çapında tamamen camsı olarak elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasının amaçlarından ilki, Inoue et al. 2004, $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının camlaşma kalınlığını 2 mm rapor etmesinden dolayı, bu alaşımın camlaşma kabiliyetini ve potansiyel kullanma alanlarının artırılması çerçevesinde Ni, Si ve Nb elementleri ile modifiye edilerek camlaşma kabiliyetlerinin karşılaştırılmasıdır. Böylesi üstün özelliğe sahip bir alaşımın kritik döküm kalınlığı geliştirilebilirse, bu alaşım için potansiyel bir uygulama alanı da oluşacaktır.

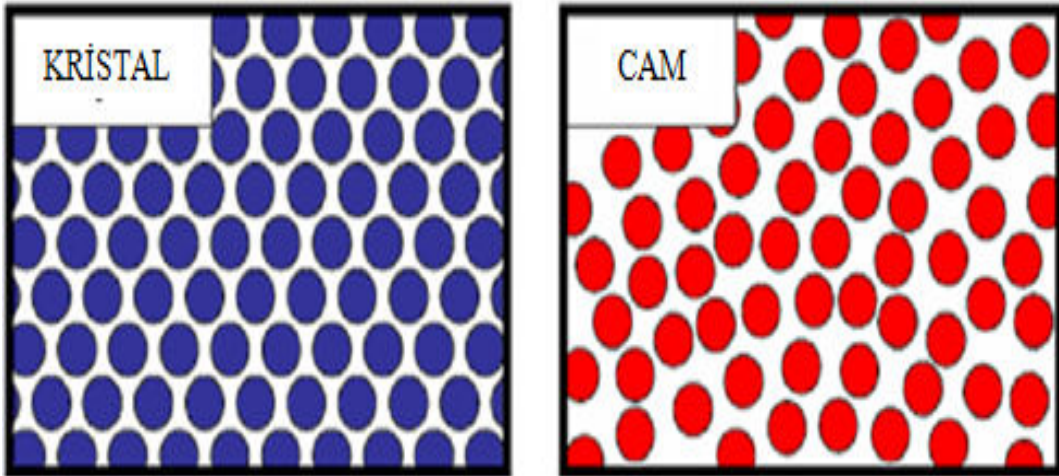
Yüksek saflıkta kullanılacak olan elementler üretim alanları göz önünde bulundurulduğunda pahalılıkları ile ön plana çıkmaktadır. Bu yüzden bir diğer amaç ise, kompozisyonda bulunan elementlerin ki özellikle Bor elementinin fiyatlarının yüksek olmasından dolayı camlaşma kabiliyetinin arttırması yönünde daha ucuz olan Silisyum elementinin ilave edilmesidir.

Ayrıca yüksek mukavemet sergileyen bu alaşım sisteminin Ni, Si ve Nb elementleriyle modifiye edilmesinden sonra elde edilecek mekanik özelliklerdeki değişimin karşılaştırılması yapılacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

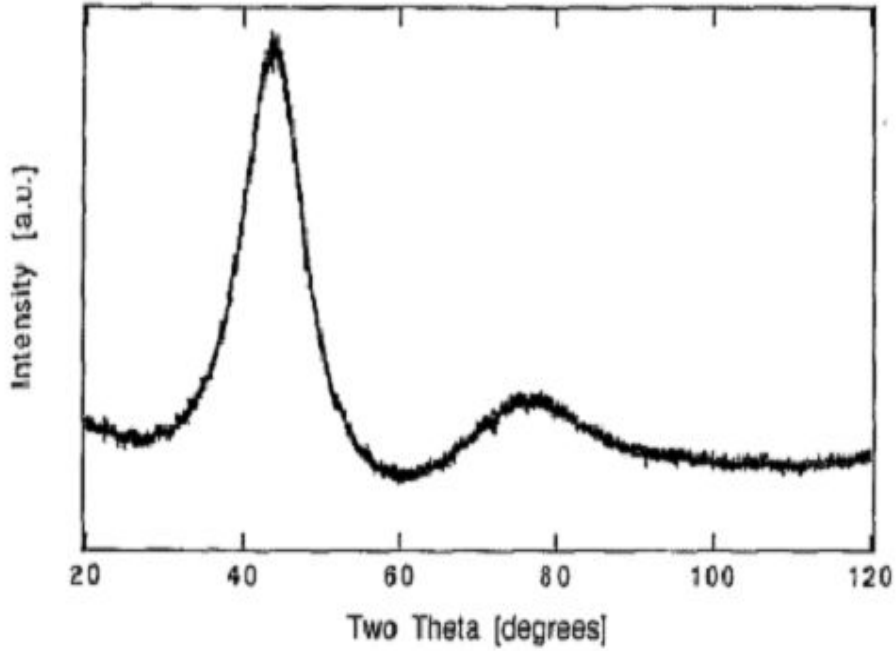
2.1 Amorf Yapı

Amorf gibi katı olan bir cam uzun mesafeli dizilme karakteristiğine ve cam geçiş sergilemeye sahip değildir (Şekil 2. 1). Bir katı madde (gerçekte) atomlarını belli bir düzende bir arada tutan bir yapıdadır. Fakat amorf katıların yapısında atomların yerleri uzun mesafede periyodik bir düzende değildir. Amorf yapılara cam ve bazı plastik türleri örnek olarak verilebilir. Amorf yapılar bazen mükemmel yapılar olaraktan tanımlanabilir. Bunun sebebi moleküllerinin (tıpkı bazı sıvı yapılardaki gibi) gelişmiş güzel biçimde düzenlenmiş olmasıdır. Amorf yapıların fiziksel özelliklerini herhangi bir eksen boyunca bütün yönlerde aynıdır. Bu nedenle izotropik bir yapıya sahip oldukları söylenebilir (Babanov et al. 1995). Amorf katılar, katı halden sıvı hale geçerken belirli bir ergime noktasında keskin bir faz geçişi gösterirler. Bundan ziyade ısıtıldıklarında yavaş yavaş, yumuşak bir faz geçişi gösterirler (Gusev et al. 1998).



Şekil 2. 1 Kristal ve cam yapısı

Amorf katının uzun mesafeli dizilme karakteristiği olmaması açık bir şekilde X-ışını (XRD) ya da bir transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile bir kırınım deneyinde kanıtlanmıştır. X-ışınları kullanırken, kristallerin bir keskin Bragg kırınımı yerine geniş bir kambur gözlemlenir (Şekil 2. 2).



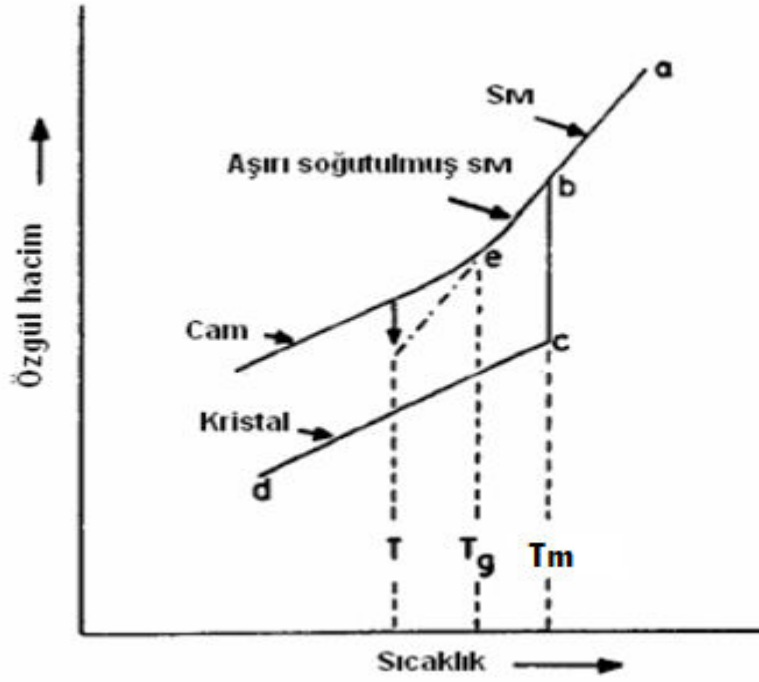
Şekil 2. 2 Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5} alaşımının XRD paterni

Sıvı halde düzensiz bir yapı sergileyen ve bunu katılaşma esnasında hızlı soğuma ile atomlar düzenli bir yapı oluşturamadığından koruyamayan malzemelere *cam* denir. Tane boyutu 25 nm' dan daha az olan polikristalin malzemelere nanokristal malzemeler denir (Ruan et al. 2009, Apte et al. 2006). Geleneksel polikristal ve amorf malzemelerden oldukça farklı fiziksel özellikler gösterir. Bazen amorf bir yapı ve bir nanokristal yapı arasında ayırım zor olur (Liu vd. 1998).

2. 2 Amorf Yapının Oluşumu

Metalik cam terimi yaygın bir şekilde sıvı durumdan sürekli soğutmayla oluşturulan amorf katı' yı tanımlamak için kullanılır. Soğutma, bir sıvı düzeni kristalize başlamak için denge kristalleşme sıcaklığının altında aşırı soğutulmuş olmalıdır. Bir sıvı kristalleşmenin başladığı sıcaklık olan denge kristalleşme sıcaklığının altında aşırı soğutulmuş olmalıdır (Şekil 2. 3). Bu ise çekirdeklerin oluşumunu engelleyen bir enerji bariyerinin varlığı ile açıklanabilir.

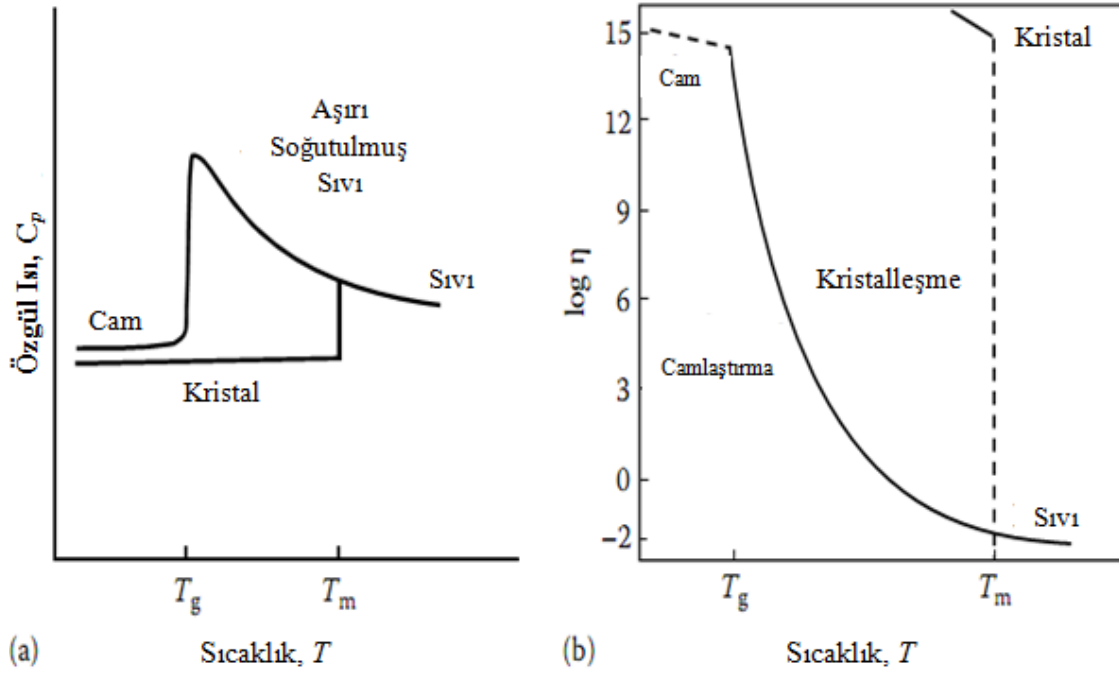
Turnbull ve arkadaşları geleneksel cam oluşturan eriyiklerde gözlenen cam geçiş sıcaklığının hızlı soğutulan metalik camlarda da gözlendiğini rapor etmişlerdir (Wang vd. 2004). Şekil 2. 3'te gösterilen tipik hacim-sıcaklık eğrisi, aşırı soğutulmuş sıvıdan cama dönüşümün açıklanması açısından yararlıdır. Eğer soğutma sırasında eriyik kristallenirse, bu durum ergime sıcaklığında T_m , yoğunlukta belirgin bir artış ile kendini gösterir. Eriyik hızlı soğutulursa bu tür bir değişiklik gözlenmez. "be" çizgisi boyunca gözlenen hacimdeki azalma kısmen atomik titreşimlerin azalmasından, kısmen sıcaklık düştükçe yapının daha sıkı hale gelmesinden kaynaklanır. Hacim-sıcaklık eğrisinde eğimin değiştiği nokta cam geçiş sıcaklığı, T_g olarak adlandırılır. Malzeme T_g sıcaklığının altında cam olarak tanımlanır (Rawson 1980). Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesi ve viskozitesi T_g sıcaklığında en yüksek değere ulaşır. Johnson (1990) tarafından ortaya konulan bu durum Şekil 2. 4' te görülmektedir.



Şekil 2. 3 Sıvı, cam ve kristalin durumlarda özgül hacim-sıcaklık ilişkisi (Rawson 1980)

Aşırı soğutma derecesi amorf bir durum elde edilmesinde çok önemli bir faktördür ve birçok etkene bağlıdır. Bu faktörler sıvının viskozitesi, azalan sıcaklık ile viskozite artış hızı, erime ve kristal arasındaki arayüzey enerji, heterojen çekirdeklenme partikül yoğunluğunun hacmi ve soğutma hızıdır. Eğer sıvı metal hızlı bir şekilde soğutulduysa, heterojen çekirdeklenme etkisi yararlı kristal fazlar için gecikir.

Soğutma hızı yeterince yüksek olduğunda, kristalleşme büyüme için yeterli sürenin az olmasından dolayı bastırılır. Daha aşırı bir durumda çekirdeklenmede bastırılır. Böyle bir durumda eriyiğin kayma viskozitesi sürekli artmaktadır. Aşırı soğutma arttıkça çekirdeklenme için itici güç de artar. Ancak hakim olan yüksek aşırısoğutma atomik hareketlilikte ki hızlı düşüşde engel olmaktadır. Sonuç olarak dengeden sapmış olan sıvı atomik yapılandırılması ve cam geçiş sıcaklığında homojen katılaşmayla olur.



Şekil 2. 4 (a) Soğutulmuş eriyiğin viskozitesinin sıcaklığa bağlılığı (b) Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi (Johnson 1990)

2. 3 Metalik Camın Oluşumu

1960 yılında ilk defa bir hızlı katılaştırma tekniği ile Au-Si sistemi metalik camların Duwez et al. öncü çalışmalarıyla sentezlenmiştir (Klement et al. 1960, Chen et al. 1969). Metalik camlar, amorf yapı ve atomlararası metalik bağlar ile karakterize edilen malzemelerin farklı bir kategorisidir (Prakash 2004). 1970 ve 1980'lerde metalik cam şerit ve levhalarının ticari üretiminin gerçekleştirilmesi için sürekli döküm süreçleri geliştirilmiştir. Böyle hızlı katılaştırma teknikleri nedeniyle elde edilen camsı durum şerit halinde ve sadece birkaç mikron kalınlığında üretmek mümkün olmuştur. (Wang et al. 2004).

Çok bileşenli amorf alaşım serileri başka bir sistemle üretilmişlerdir. Geleneksel olarak amorf metalik alaşımları üretmek için kullanılan çeşitli tekniklerde yüksek soğuma hızı gereklidir. Ortaya çıkan amorf ürünün en az bir boyutu $50\mu\text{m}$ ' dan daha az kalınlığa

sahiptir (Chen 1980). Böyle küçük fiziksel boyutları olan ürünlerin endüstriyel/ticari uygulamaları sınırlıdır. Son yirmi yılda, daha düşük soğutma hızları ile doğrudan döküm yöntemi ile toplu amorf alaşımların sentezinde büyük bir gelişme olmuştur.

Bu yöntemde, alaşımların kompozisyonu düşük soğutma hızında her ölçüsü aynı olan *iri hacimli* amorf alaşımların büyük camlaşma kabiliyeti (GFA) kazanmak için tasarlanmıştır. Son zamanlarda, Pd-, Zr-, Mg-, Ln-, Ti-, Fe- ve Ni- bazlı iri hacimli camlar gibi diğer amorf alaşım serileri de başarılı bir şekilde direkt döküm yöntemiyle hazırlanmaktadır.

İlk İri Hacimli Metalik Cam (İHMC) olarak adlandırılan alaşım Chen tarafından 1974'te elde edilen Pd-Cu-Si alaşımıdır. Pd-Cu-Si çubukları, 10^3 K/s gibi düşük soğutma hızında basit emme-döküm yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. 1982'de, Turnbull ve arkadaşları, eriyiği saflaştırmak ve heterojen çekirdeklenmeyi ortadan kaldırmak için bor oksit eritkenleme yöntemini kullanarak, iyi bilinen Pd-Ni-P, iri hacimli metalik camını başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Pd-Ni-P 1 cm kritik döküm kalınlığına sahip olması nedeniyle bazı makedelerde ilk iri hacimli metalik cam olarak kabul edilmektedir. Pd-bazlı iri hacimli metalik camların elde edilmesi büyük bir başarı olmasına rağmen, Pd metalinin yüksek maliyetinden dolayı çalışmalar akademik alanla sınırlı kalmıştır (Kui et al. 1984, Wang et al. 2004). Bu tarihsel gelişmelerin bir özeti açıkça artan alaşım karmaşıklığı ile beraber azalan kritik soğuma hızı ve artan kritik döküm kalınlıkları Çizelge 2. 1' de verilmiştir.

Çizelge 2. 1 Metalik cam alaşımlarının artan alaşım karmaşıklığı ve azalan kritik soğutma hızının gelişimi

Yıl	Alaşım	Kritik Soğutma Hızı (K/s)
1960	Au-Si	10^5-10^6
1960	Pd-Si, Pd-Cu-Si	10^5
1970	Pd-Cu-Si	10^3
1980	La-Al-Ni, La-Al-Cu	10^2
	La-Al-Cu-Ni	
	Mg-Y-Cu, Mg-Y-Ni	
	Zr-Cu-Ni-Al	
1982	Pd-Ni-P	10
1990	Zr-Ti-Cu-Ni-Be	1

İHMC Pd, Pt, Au gibi pahalı elementlere dayalı ama onlardan daha ucuz olan Zr, Ni, Ti ve La gibi elementlerle pekçok yeni sistemlerle geliştirildi. Son zamanlarda ucuz olan Fe-, Cu-, ve Mg- bazlı İHMC kapsamlı bir araştırmayla potansiyel uygulamaları için hazırlanmaktadır. Metalik camların mükemmel kimyasal, mekanik elektrik ve manyetik özellikleri nedeniyle daha fazla ve daha çekici hale gelmektedir. Yüksek mekanik dayanım ve sertlik, aşınmaya karşı iyi direnç, mükemmel yumuşak ve sert manyetik özellikleri ile benzersiz optik veya elektriksel özellikleri vardır.

Alaşımın cam oluşturma kabiliyetini belirlemek için dönüşüm sıcaklıkları (T_g , T_x , T_m , T_l) kullanılarak çeşitli kriterler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunlardan ikisi çoğunluk tarafından kabul görmüştür. Turnbull, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının ($T_{rg} = T_g / T_l$) cam oluşturma kabiliyetini tahmin etmedeki önemine dikkat çekmiştir (Basu ve Ranganathan 2003). İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı yükselince cam oluşumu için gerekli soğutma hızı düşmekte ve böylece daha düşük soğutma hızlarında, daha kalın camlar sentezlenebilmektedir.

Diğer bir parametre olan ΔT_x , T_g ve T_x arasındaki sıcaklık farkı, Inoue (2000) tarafından sunulmuştur (Basu ve Ranganathan 2003). Bu parametre aşırı soğutulmuş sıvı bölgesini gösterir ve ne kadar geniş olursa cam oluşturma kabiliyeti o kadar yüksek olur. Hem ΔT_x hem de T_g soğutma hızı ve kalınlık ile ilişkilidir.

Turnbull, çalışmalarıyla metalik cam ile ilgili bilgi birikimine önemli katkı sağlamıştır. Metalik camlar ile metalik olmayan camlar (silikatlar, seramik camlar ve polimerler) arasındaki benzerlikleri ortaya koymuştur. Geleneksel cam oluşturan eriyiklerde görülen cam geçişin, hızlı soğutulmuş metalik camlarda da gözlemlendiğini tespit etmiştir. Turnbull, alaşımın cam geçiş sıcaklığının ergime sıcaklığına oranının ($T_{rg} = T_g / T_m$), alaşımların cam oluşturma kabiliyetini belirlemek için bir kriter olarak kullanılabileceğini öne sürmüştür. Bu oran indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı olarak bilinir. Turnbull'un kriterine göre, $T_g / T_m = 2/3$ olan bir sıvı zor kristallenir ve sadece çok dar bir sıcaklık aralığında kristalize olabilir. Bu tür bir sıvı, camsı duruma düşük soğutma hızı ile kolayca soğutulabilir. Bu kriter, iri hacimli metalik camların geliştirilmesinde anahtar rol oynamıştır (Wang vd. 2004).

Geleneksel camı alaşımları aksine, İHMC' lar uzun bir aşırı soğutulmuş sıvı bölge sergilerler. Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde uygulanan küçük basınçlar altında cam şekillendirilmesi sağlanır ki bu da pratikte büyük bir önem taşımaktadır (Shen et al., 1999; Kawamura et al., 2001). Ancak direkt döküm yöntemiyle hazırlanan İHMC' ların hala maksimum büyüklüğü yani camlaşma kabiliyeti sınırlıdır. Camlaşma kabiliyeti sınırlı ve kritik döküm kalınlığı değerleri 5mm' den azdır. Örneğin, manyetik Fe-Ni-ve Co-bazlı İHMC amorf alaşımlar için, maksimum döküm kalınlığı 10 mm'den az bir kalınlıkla sınırlıdır.

1980'lerde, hızlı soğutmadan farklı mekanizmalara dayanan mekanik alaşımlandırma, çoklu tabakalarda difüzyondan kaynaklanan amorflaştırma, iyon demeti karıştırma, hidrojen soğurma ve ters ergitme gibi çeşitli katı-hal amorflaştırma yöntemleri geliştirilmiştir (Wang vd. 2004).

Metalik camların gelecek vaadeden özellikleri, metalurjistlerin düşük soğutma hızlarında cam oluşturacak ve böylece iri hacimde üretilmelerini mümkün kılacak yeni alaşımları araştırmasına yol açmıştır. 1980'lerin sonlarına doğru, Tohoku Üniversitesi'nden (Sendai Japonya) Inoue ve arkadaşları nadir toprak elementleri ile Al ve demirli metalleri araştırmışlardır. Daha düşük hızlarda soğutma yapılması çalışılırken, Ln-Al-Ni ve Ln-Al-Cu alaşımlarında olağanüstü cam oluşturma kabiliyeti saptanmıştır. Alaşım eriyiğini, su soğutmalı Cu kalıplara dökerek birkaç milimetre kalınlığında tamamen camı çubuklar elde etmişlerdir. 1991'de aynı grup, camı MgCu-Y ve Mg-Ni-Y alaşımlarını geliştirmişlerdir. Aynı zamanlarda, yüksek cam oluşturma kabiliyetine ve ısı kararlılığına sahip Zr-bazlı Zr-Al-Ni-Cu alaşımlarını geliştirmişlerdir (Wang vd. 2004).

1993'te, Caltech'ten Peker ve Johnson birkaç santimetre kritik döküm kalınlığına sahip Vitreloy 1 alaşımını ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) geliştirmişlerdir. 1997'de Inoue'nin grubu, $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ alaşımını tekrar ele almış ve kritik döküm kalınlığı 72 mm olan Pd-Cu-Ni-P alaşımını geliştirmişlerdir. Pd-Cu-Ni-P ailesi şimdiye kadar bilinen en yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip metalik sistemdir (Wang vd. 2004).

İlk ferromanyetik amorf alaşım 1995'te Fe-(Ga-Al)-(P-C-B) çok bileşenli sisteminden elde edilmiştir. O zamandan beri çok çeşitli Fe- ve Co-bazlı iri hacimli alaşım elde edilmiştir (Inoue vd. 2006). Son zamanlarda araştırmalar, metalik camların zayıf olan plastiklik özelliğini geliştirmek için metalik cam kompozit geliştirmek üzerinde yoğunlaşmıştır (Wang vd. 2004).

2. 4 Camlaşmanın Termodinamiği ve Kinetiği

Metalik camlar, sıvı halden hızlı soğutulmayla elde edildiğinden, termodinamik dengesizlik gösterir (Beukel 1986, Tiwari et al., 2001, Poloczek et al., 2006). Herhangi bir camın (ve hatta metalik camlar için de geçerlidir), termodinamik olarak kararlı (denge) durumda olmadığını anlamak önemlidir (Graydon et al. 1995) . Fizik açısından bakıldığında, herhangi bir sıcaklıkta yeterli zamanın sağlandığında camlar uyarılmış durumdadırlar. Onlar kristalize temel durumu dönüşümünden sonra gevşeyeceklerdir (Jakubczyk 2006).

Johnson ve Leuzzi ve Nieuwenhuizen Turnbull tarafından geliştirilen aşırısoğutma kavramlarına dayanan, ayrıntılı bir biçimde bu yönü ile ele alınmıştır. Bu termodinamik prensipler, kesinlikle, sadece denge içinde sistem için geçerlidir. Bilindiği gibi metalik sıvı kristalleşme olmaksızın uzun bir süre aşırı soğutmayla meydana gelebilir (Johnson 1986, Leuzzi et al. 2008, Turnbull 1956).

Bunun nedeni çekirdeğin kritik yarıçapı katı kristal faz oluşturmak için katılma sıcaklığında oldukça büyüktür. Aşırı derecede katılma sıcaklığının uzunluğu ve aşırı soğutmanın artması ile azalır.

Çekirdekleşme için zamanın yeterince uzun olduğunda sıvı faz içerisinde varolan olası fazları keşfetmek için entropi ve sıvının termodinamik fonksiyonlarını tanımlayabiliriz. Sıvının yarıkararlı durumunda entropi, serbest enerji ve diğer termodinamik parametreler tanımlanabilir. Bu anlamda denge içinde geçerli olan termodinamik ilkeler kullanılabilir.

Sabit sıcaklık ve basınçta ki bir sistem termodinamik denge olarak tanımlanır ve onun Gibbs serbest enerjisi, G tarafından belirlenir.

$$G = H-TS \quad (2.1)$$

Burada;

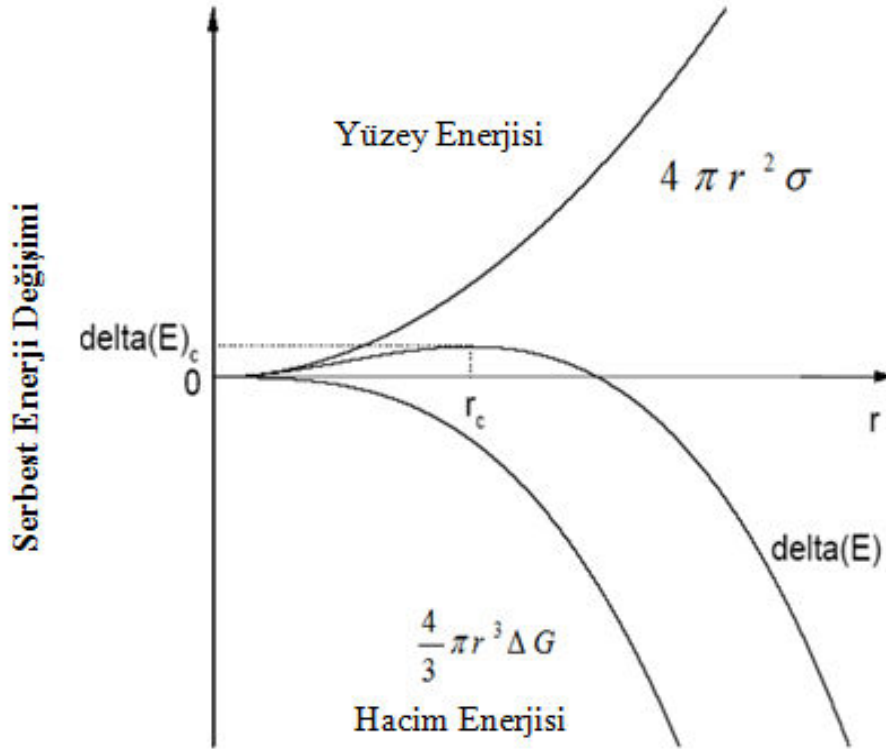
H; entalpi, T; mutlak sıcaklık ve S; entropi' dir.

Termodinamik bir sistemde Gibbs serbest enerjisi mümkün olan en düşük değere ulaşırsa bu sıcaklık ve basınç altında başka faz(lara) dönüşme olmayacak ve kararlı denge olacaktır. Yukarıdaki denklemde herhangi bir sistemin belli sıcaklıkta entropi ya da entalpisinin azalması veya artmasıyla kararlı olabileceği öngörülüyor. Metalik kristallerin güçlü atomik bağları olması nedeniyle düşük entalpileri(H) vardır. Dolayısıyla, katılar en düşük sıcaklıkta kararlıdır. Öte yandan, artan sıcaklık ve dolayısıyla entropi ile atomik titreşim frekansı artmasıyla, entropi (S) yüksek sıcaklıklarda yüksektir.

Kristalin çekirdeklenmesi için, sıvı ve kristal halin arasındaki Gibbs serbest enerji farkı itici güç olarak davranır (Brazhkin et al. 2004) . Sistem enerji eğiliminin artması iki faz arasında bir arayüzey oluşmasını sağlar. Çekirdeğin küresel bir şekil ve çekirdeklenme sürecinin ise homojen olduğunu varsayarsak çekirdek oluşumunun yol açtığı toplam enerji değişimi;

$$\Delta E = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G \quad (2.2)$$

r çekirdek yarıçapı, σ alan başına düşen arayüzey enerjisi, ΔG ise iki faz arasındaki Gibbs serbest enerji farkını vermektedir. Şekil 2. 5' te gösterildiği gibi, kritik yarıçapla birlikte ΔE maksimum noktayı görmektedir. Bir çekirdek yarıçapı düşükse o çapı arttırmak sistem serbest enerjisinin yükselmesine neden olur, çünkü çekirdek kendiliğinden büyüyemez.



Şekil 2. 5 Çekirdek yarıçapı ve serbest enerji değişimi

Sonuç olarak ürünün sıcaklığı ve entropisi artar ve bu yüzden $-TS$ değeri yüksek sıcaklıklarda daha baskındır. Bu nedenle atomhareket özgürlüğü daha fazla olan sıvı ve gaz fazlar yüksek sıcaklıklarda kararlı hale gelirler. Yukarıdaki kavramlar kullanılarak cam, camsı fazın serbest enerjisinin rakip kristal fazlarda daha düşük olduğunda daha kararlı olabilir. Başka bir deyişle, serbest enerji değişimi, $\Delta G = (G_{\text{cam}} - G_{\text{kristal}})$ negatif olur. Matematiksel olarak ifade edilirse:

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (2.3)$$

Δ sembolü, başlangıç ve son durum arasındaki miktar değişimini, H_f ve S_f sırasıyla, füzyonun entalpisi ve entropisini temsil eder.

Sistem G değeri düşük ya da ΔG negatif olduğunda sabittir. ΔH_f ve ΔS_f değerinin azalması veya her ikisinin değerinin artmasıyla ΔG negatif bir değer alınabilir. Böylece, ΔH_f sabit kalsa bile, alaşım sistem bileşenlerinin çok sayıda olmasıyla artan entropi nedeniyle serbest enerji düşük olacaktır. İşte bu nedenle küçük bir miktar kirlilik bile metalin serbest enerjisini düşürür ve dolayısıyla % 100 saf metal bulmak imkansızdır. Aynı nedenle, çok bileşenli alaşımların termodinamik kararlılığı bileşenlerinin daha az olduğu bir alaşımdan çok daha yüksek olduğu doğrudur. Ama ΔH_f değeri farklı bileşen elementleri arasındaki kimyasal etkileşimden dolayı sabit kalmayacaktır.

Sistemin serbest enerjisi, sabit sıcaklıkta düşük kimyasal potansiyel durumlarında düşük entalpi ile sıvı ve katı fazlar arasındaki büyük arayüzey enerji durumları nedeniyle azaltılabilir.

Sıvı durumun entropi ya da serbest hacim modeline göre her sıvı camsı duruma kristalizasyon atlayarak geçmeyi bekler. Böylece, camlaşma sorunu tamamen doğada kinetik olarak çıkmaktadır. Bu nedenle, eğer bir sıvı, kristal fazın saptanabilir miktarının oluşumunu önlemek için yeterince hızlı soğutulursa camlaşma elde edilebilir.

Kristalizasyon kinetiği ilk Turnbull tarafından uygulanmıştır (Turnbull, 1969). Bazı yaklaşımlarda bulunmuştur;

- 1- Oluşturulan kristaller ile sıvının bileşimi aynıdır.
- 2- Çekirdeklenme geçişleri önemsizdir.
- 3- İri hacim serbest enerji değişimi aşırı soğutulmuş sıvının kristal faza kadar dönüşümü

Lineer yaklaşım; $\Delta G_v = \Delta H_f \cdot \Delta T_r$ ile ilişkilendirilmiştir. H_f füzyonun molar entalpisi, ΔT_r indirgenmiş aşırı soğutmadır. $\Delta T_r = (T_1 - T) / T_1$

Cam oluşumunu etkileyen kinetik parametre viskozite veya difüzyondur. Viskozite ve difüzyon arasındaki ilişki Stokes-Einstein eşitliği

$$D = k_B T / (3\pi\eta l) \quad (2.4)$$

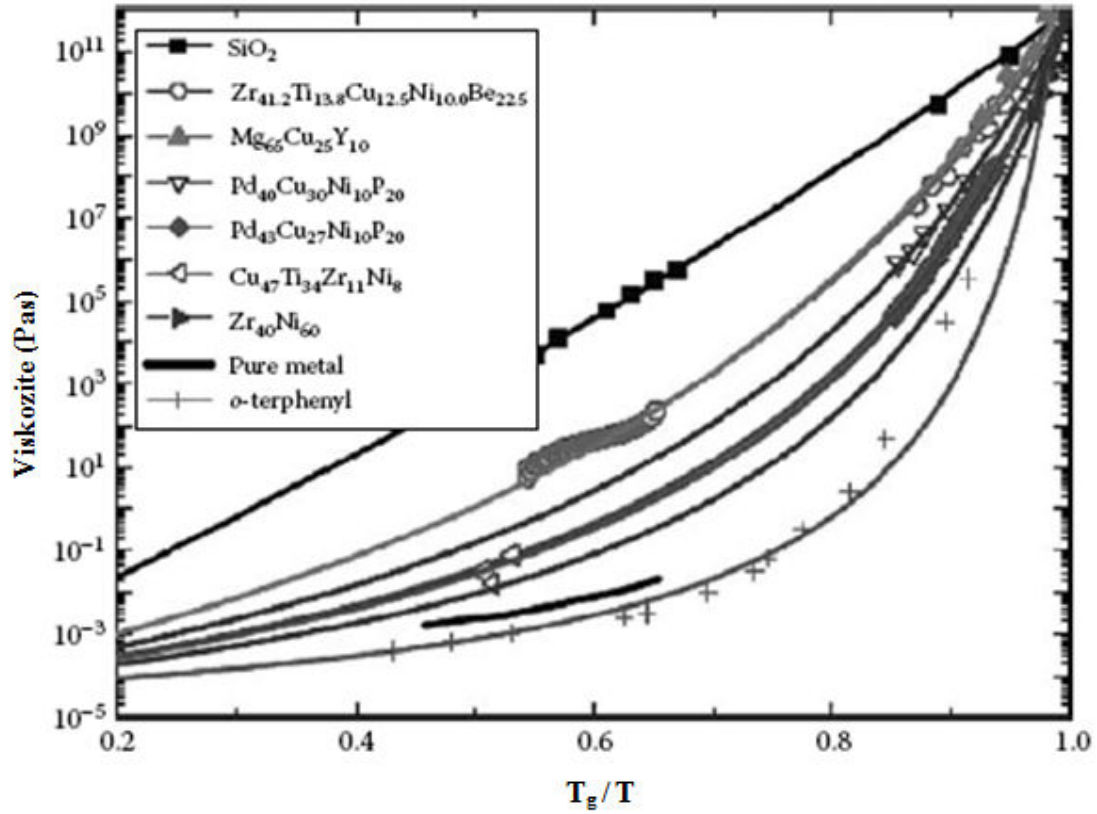
ile gösterilir. Sıvıların viskozitesi Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) eşitliği ile açıklanır (Angel 1995).

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{D T_0}{T - T_0}\right] \quad (2.5)$$

T_0 akışa karşı engellerin sonsuza uzandığı Vogel-Fulcher sıcaklığı ve η_0 sıvının molar hacmi ile ters orantılı olan bir sabittir. D kırılma parametresi olarak bilinir ($1 \leq D \leq 100$). Kırılma, sıvının Arrhenius davranışından sapma derecesini belirtir. Sıvılar $D \leq 10$ ise kırılma, $D \geq 20$ ise kuvvetli olarak isimlendirilir. Kuvvetli sıvılar, yüksek denge eriyik viskozitesine sahiptir ve kırılma sıvılara göre Arrhenius davranışına daha benzer şekilde sıcaklığa bağımlılık gösterir (Löffler, 2003).

Şekil 2. 6' te bazı tipik İHMC ve metalik olmayan sıvıların viskozitelerini karşılaştırmaktadır. İHMC oluşturan sıvıların viskozitesi kuvvetli camlara daha yakındır ve kırılma yaklaşık 20'dir. Kuvvetli sıvı özelliği, eriyikteki kararlı çekirdek oluşumunu geciktirir.

Termodinamiksel olarak teşvik edilen fazların büyümesi, bileşenlerin düşük hareketliliğinden dolayı engellenir. Aşırı soğutulmuş sıvı halde, kristalin fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi çok güçtür ve bu da yüksek cam oluşturma kabiliyeti ve yüksek ısı kararlılığına sebep olur (Wang et al. 2004).



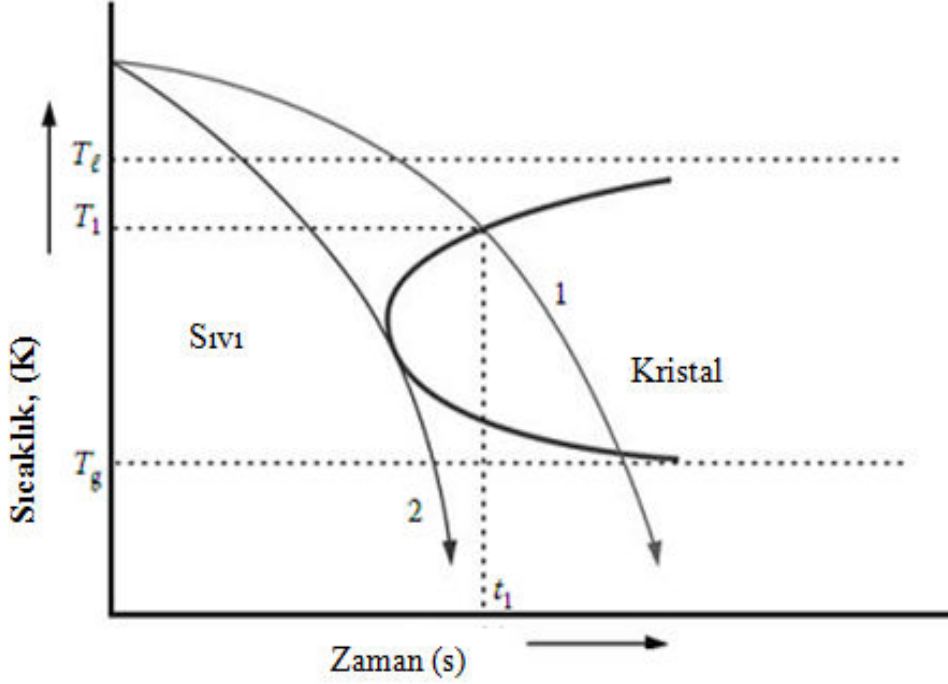
Şekil 2. 6 Çeşitli cam-oluşturan sıvıların viskozitelerinin karşılaştırılması

2. 5 Alaşımların Camlaşma Kabiliyetleri

Metalik camlar çok sayıda, üçlü, dördlü, ikili alaşım sistemlerinde sentezlenmiştir. İkili sayılı derlemeler ince ribon şeklindeki metalik cam şekillerinde rapor edilmişlerdir (Jones et al. 1973, Suryanarayana 1980). Ergiyik durumundan hızla katılaşmış saf metallerde de camsı faz oluşumuna dair birkaç raporda vardır (Davies et al. 1976). Ama daha sonra analiz edilen saf metallerde camsı faz çoğunlukla kirlilik atomlarının varlığı ile kararlı olduğunu ve camlaşma için çözünen atomların en az konsantrasyonun gerekli olduğunu ortaya koymuştur.

Camlaşma, sadece saptanan kristal çekirdeğinin oluşumunun tamamen bastırılmasıyla elde edilir ve genellikle kristallerin hacim oranı 10^{-6} olarak kabul edilmiştir. Böyle bir durum, sıvı alaşımın cam geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklıkta önemli ölçüde aşırı oğutma olduğunda gerçekleştirilebilir. Basit bir şekilde sıvı alaşımın büyük oranda aşırı soğutmayla, hızlı bir şekilde katılaştırılmasıyla elde edilir. Cam oluşumu, sıvının kritik

soğuma hızı üzerinde hızlı katılaştırılması alaşım sistemi ve kompozisyona bağlı olarak mümkündür (Liang et al. 2008). Kritik soğuma hızı kavramı Şekil 2. 7 ile daha iyi anlaşılabilir.



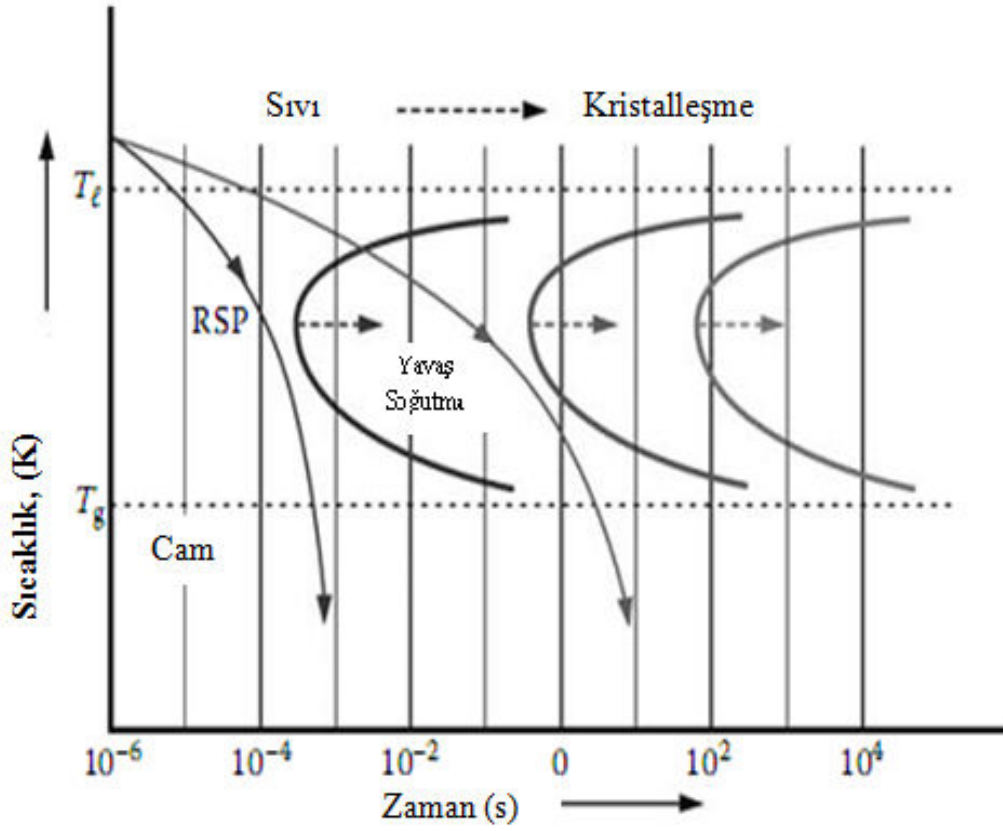
Şekil 2. 7 T-T-T diyagramının şematik gösterimi

Alaşım denge koşulları altında sıvı halden sonderece yavaş olarak soğutulursa katılaşma için çok uzun bir süre gerekecektir ve katılaştıran ürün her zaman kristal katı olacaktır. Hatta sıvı alaşım biraz daha soğutulursa (1 nolu eğri) T_1 sıcaklığında ve t_1 zamanında katılaştıran ürün kristal katıdır. Benzer durum yüksek katılaşma hızında katılaşmasıyla da olur. Ancak 2 nolu eğriyle temsil edilen durum gibi soğutma hızından daha hızlı soğutulurken T_g sıcaklığına teğet durumunda kristal oluşumu gerçekleşmeyecektir.

Böylece camlaşma için en mantıklı kriter sıvı alaşımın kritik soğuma hızında (R_c) ve cam geçiş sıcaklığı (T_g) altında soğutulmuş olmasıdır. Kritik soğuma hızı (R_c) farklı alaşımlar için farklı ve aynı alaşım sisteminin farklı kompozisyonları için farklıdır. Genellikle saf metaller cam oluşumu için son derece yüksek R_c gerektirir ve böyle yüksek katılaşma oranları elde etmek kolay değildir.

2. 5. 1 Alaşım Elementlerinin Etkisi

C ęeklindeki donuşım eğrisi, herhangi bir sıcaklıkta kararlı katı faz oluşumunu başlatmak için gerekli olan zamanı temsil eder. Alaşım elementlerinin C eğrisi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Çelikte alaşım elementlerinin çoğu C eğrisini sağa doğru kaydurmaktadır. Cam oluşumu için gerekli kritik soğutma hızı üzerinde alaşım elementlerinin etkisi Şekil 2. 8' de Şematik olarak gosterilmiştir.



Şekil 2. 8 Alaşım elementlerinin C eğrisi üzerine etkisi

Alaşım elementlerinin sayısı arttıkça C eğrisinde sağa doğru kayar ve dolayısıyla, yavaş katılaşma hızında camsı faz sentezlenebilir. En soldaki C eğrisi ise sıvı durumdan hızlı katılaşma prosesi (RSP) ile elde edilen camsı faz alaşım sisteminin tipik bir durumunu temsil etmektedir. Ortadaki C eğrisi, yavaş soğuma ile elde edilebilen camsı faza ait alaşım kompozisyonunu göstermektedir. Sağdaki C eğrisi ise bir alaşımdan en kolay camsı fazın üretilebileceği durumu temsil etmektedir.

Önemli bir noktada ister birkaç mikronluk şerit döküm olsun ister birkaç milimetre yada santimetre çapında döküm olsun R_c kriteri geçerlidir. Bu kritik soğutma oranının her zaman cam oluşumuna ulaşmak için aşılmaması gerekir. Bir kez cam geçiş sıcaklığı altında kritik soğuma hızı aşıldığında camlaşma meydana gelecektir. Ancak, soğutma hızı kesit kalınlığı boyunca da örneğin çubuk merkezinde kritik soğuma hızından yüksek ise tüm örnek camsı olacaktır. Açıkça söylenebilir ki, sağlanan katılma hızı, malzemenin kesit kalınlığını etkilemektedir.

Bazen katılmış çubukların camsı olmasına rağmen yüzeylerde kristal fazlar bulunabilir. Yüzeylerde oluşan bu kristallenme heterojen çekirdeklenme sonucu meydana gelmektedir ve kritik soğuma hızı ile ilgili durum söz konusu değildir.

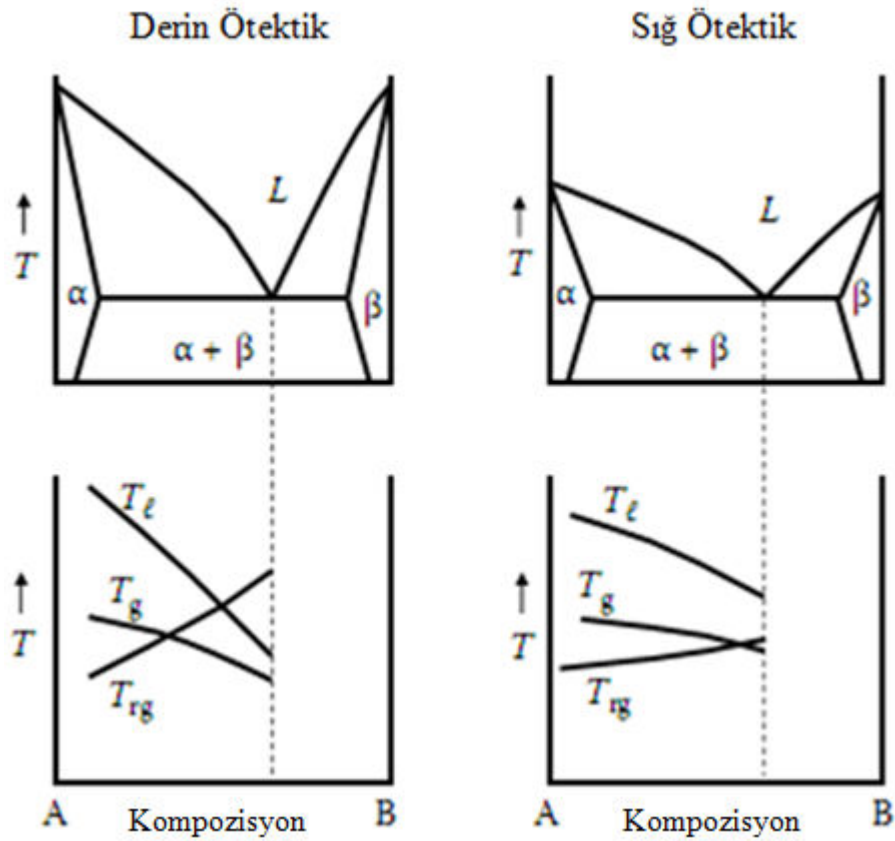
İHMC' lar diğer metalik sistemlerden çok yüksek viskozite ve daha küçük serbest hacimleri ile yoğun sıvılardır. İHMC' ların kompozisyonları derin ötektik noktaya yakın olan yerlerden seçilir (Busch 2000). Bileşenler arasındaki uyumsuzluk boyutu camlaşma kabiliyetini etkileyen başka bir faktördür. Çok bileşenli bir cam sisteminde, farklı atomik boyutlu ve farklı türlü alaşım birlikte bulunur. İlgili kristalimsi alaşımda atom uyumsuzluğundan kaynaklanan yerel atomik gerilmelerle valans elektron konfigürasyonunda fark gibi kompozisyondaki kimyasal değişikliklerde artış olmaktadır. Ayrıca çok bileşenli sistemlerde yeni bir kristal yapı oluşma olasılığı ve uzun mesafeli sıralı yapı elde etme şansı azalır.

2. 5. 2 Derin Ötektikler

Kompozisyonların kolay camlaşmasına karşılık gelen yüksek T_{rg} , kompozisyonların kendi faz diyagramlarındaki derin ötektik reaksiyon özelliği olan sistemlerde gerçekleştirilebilir. Deneysel olarak görülmüştür ki T_g ' nin değeri çözünenin içeriği ile yavaşça değişir. Öte yandan, bir alaşımın liküdü sıcaklığı (T_l) genellikle en çok alaşım sistemlerinde çözünen içeriğinin artmasıyla azalmaktadır. Ancak bazı faz diyagramlarında liküdü eğrileri çözünen içerikle daha dik olur. Bir alaşım sisteminde

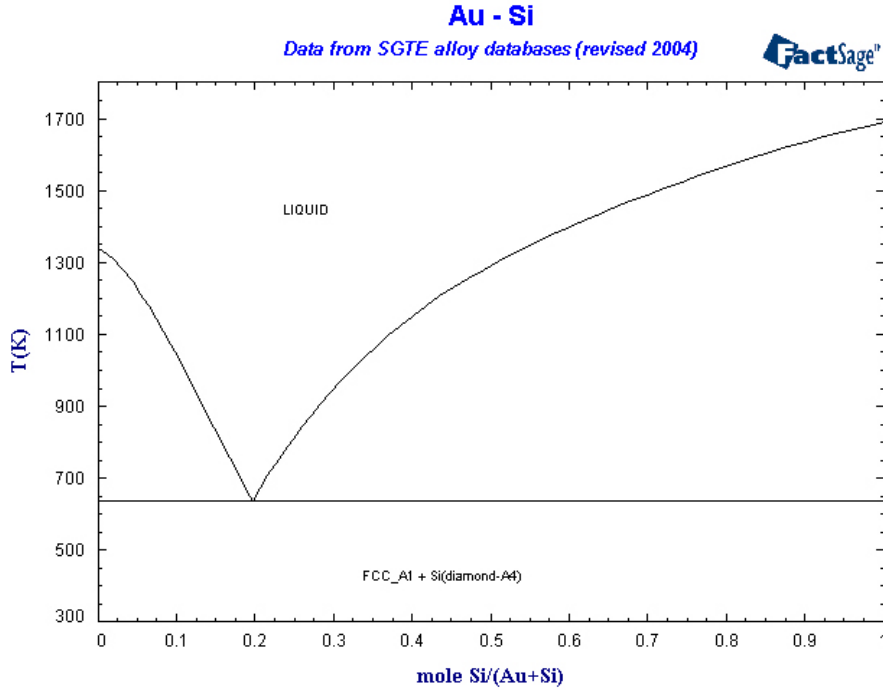
sergilenen ötektik sıcaklık tek bileşenlerde önemli ölçüde ergime noktasından düşüktür ve buna *derin ötektik* denir.

Hızlı soğutma ile amorf faz oluşturmak için, T_m ve T_g arasında kristalin fazın çekirdeklenme ve büyüme reaksiyonlarını baskılamak gerekir. Öte yandan bir alaşımın liküdis sıcaklığı çözünen içerikle yavaşça azalırsa ötektik kompozisyonun T_{rg} değeri yüksek olmayabilir. Böyle bir durumda camsı bir alaşım üretmek çok zor olacaktır. Böylece T_{rg} ve derin ötektik kompozisyonunda derin ötektikte birleşen nokta yüksektir (Şekil 2. 9).

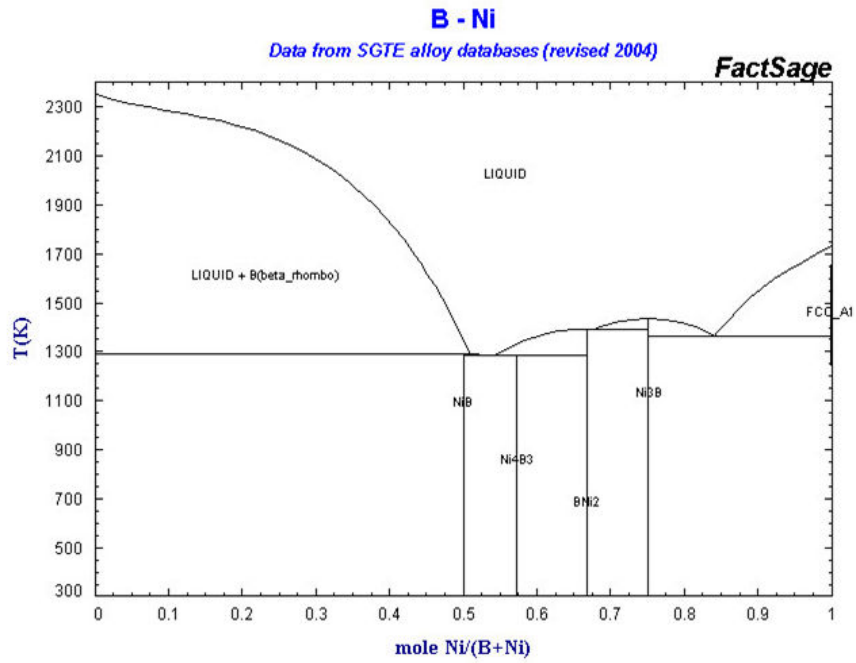
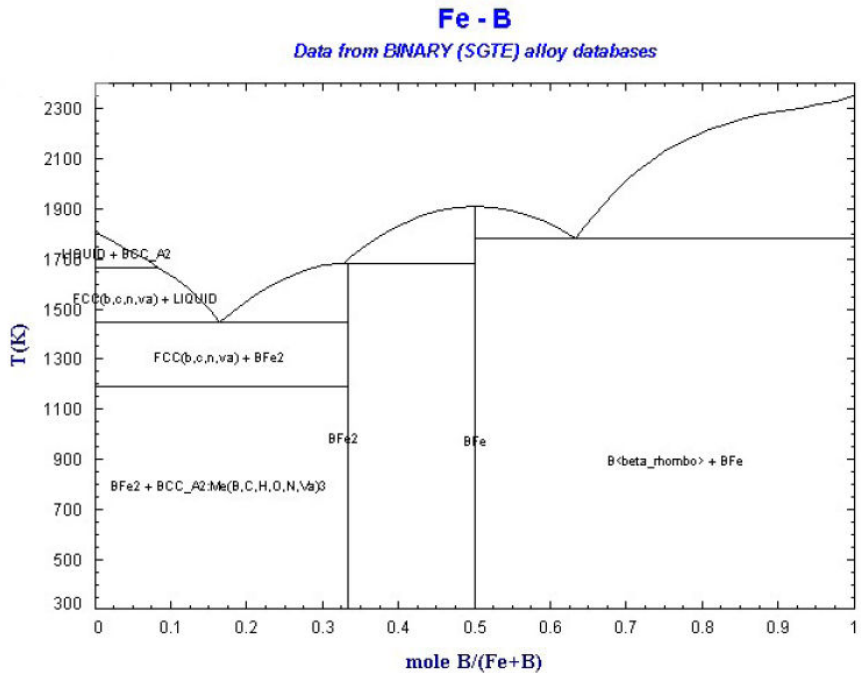


Şekil 2. 9 Derin ve sığ ötektiklerin şematik görünümü

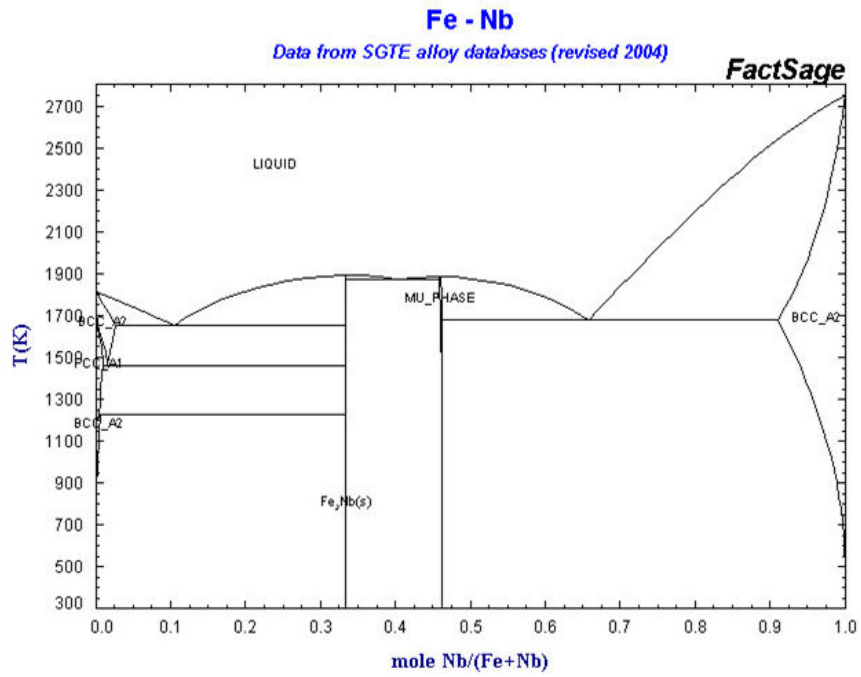
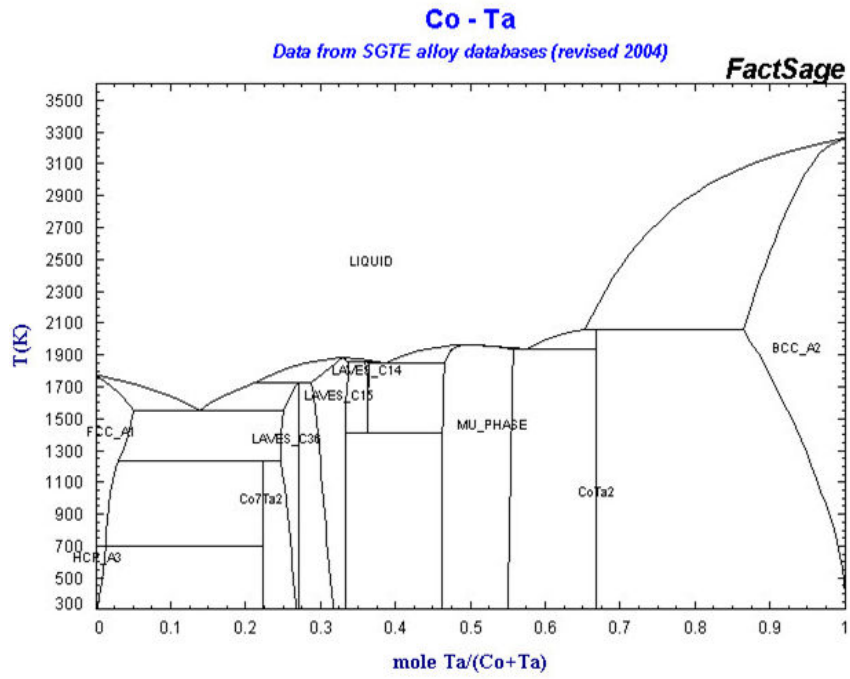
İkili sistemlerde ötektik bileşime yakın alaşımların Melt- spin tekniğiyle üretilmiş olan ve kalınlığı yaklaşık 20-50 µm olan şeritlerin cam olduğu teyit edilmiştir. İlk olarak Duwez tarafından Au-20%Si alaşımı amorf yapıda elde edilmiştir. Bu alaşımların Şekil 2. 10' daki faz diyagramından açıkça görüldüğü gibi, derin ötektik bölgeye sahiptir (Duwez, 1981). Bu faz diyagramına dikkat edilirse, ötektik bölgedeki Au-20% at Si alaşımının erime sıcaklığı, saf Au, saf Si ile kıyaslandığında çok düşük olduğu görülür. Bunun anlamı, derin ötektik bölgedeki alaşımlarda amorf yapının oluşumu için gerekli alt soğumaya kolayca ulaşılabilir ve soğutma oranı yüksek olduğu için katılaşma sırasında kristalleşme önlenir. Yapılan birçok deneysel çalışma bunu doğrulamıştır. En çok çalışılan ötektik bileşimli alaşım sistemlerinden bazıları Fe-B, Pd-Si, Cu-Zr, Ni-Nb, Ni-Ta, vb. (Jones et al. 1973, Suryanarayana 1980). Burada en önemli nokta, iri hacimli camı faz ötektik bileşimde değil ötektik dışı bileşimde üretilmiştir. Bu çalışmadaki kompozisyonla ilgili bazı ikili faz diyagramları Şekil 2. 11 ve Şekil 2. 12' de verilmiştir (İnt. Kay. 1)



Şekil 2. 10 Au-20%Si Amorf alaşımlarının faz diyagramı

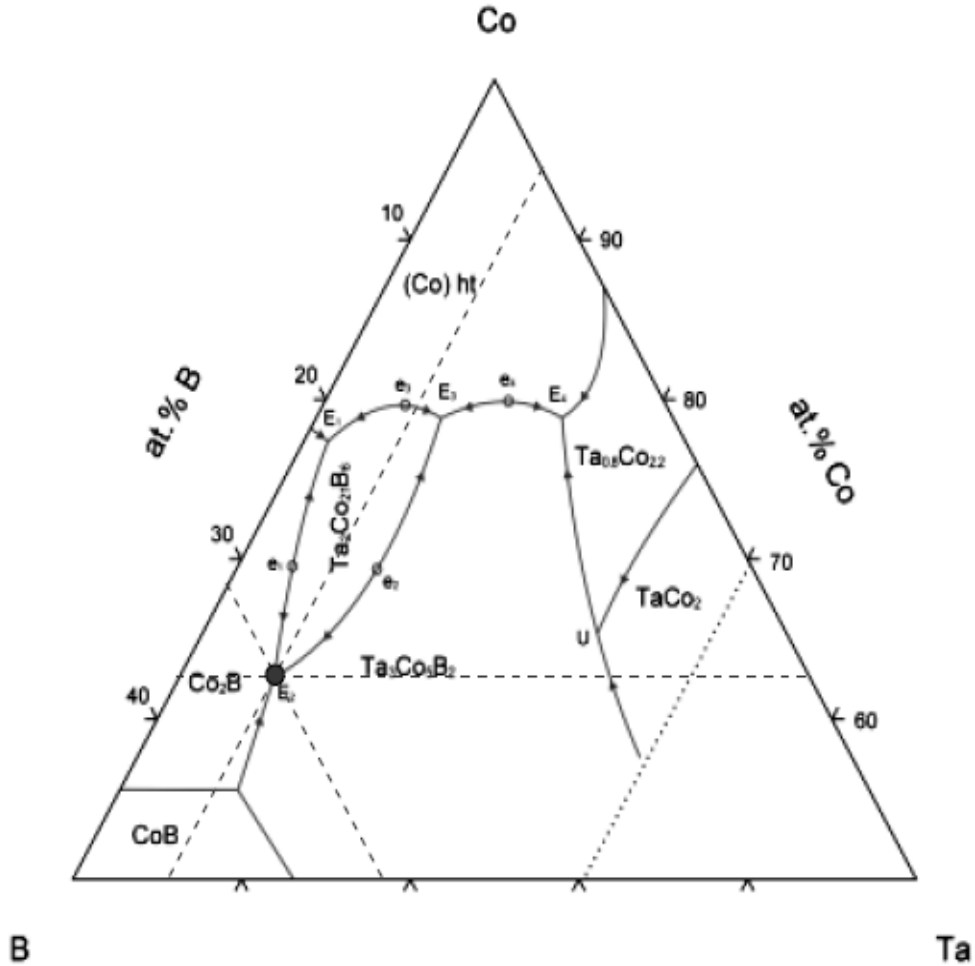


Şekil 2. 11 Fe-B ve B-Ni faz diyagramları



Şekil 2. 12 Co-Ta ve Fe-Nb faz diyagramları

Bu çalışmada temelini oluşturan alaşımın literatürdeki ilk sentezlenmesi önce Co-Ta-B üçlü faz diyagramında ki ötektik noktaların bulunmasıyla başlanmıştır. $\text{Co}_{63,5}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31}$ kompozisyonunun, bu üçlü alaşımın ötektik noktalarından birisi olduğundan yapılan çalışmalar bu ötektik noktanın etrafında ve elbette bu ötektik noktaya yakın yerlerde yapılmıştır. Referans alınan $\text{Co}_{63,5}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31}$ ötektik noktasına en yakın olan $\text{Co}_{53,5}\text{Fe}_{10}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31}$ kompozisyonu seçilerek çalışmalar yapılmıştır (Shen et al. 2005). Böylelikle yapılan bu çalışmalar neticesinde $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonu sentezlenerek İHMC olarak camlaşma kabiliyetinin 2 mm çapında olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2. 13).



Şekil 2. 13 B-Co-Ta üçlü faz diyagramı ve ötektik kompozisyon

2. 5. 3 Negatif Karışma Entalpisi

Bileşen unsurları arasında yer alan negatif karıştırma ısı her zaman İHMC' ların oluşumu için gerekli olmayabilir. Camsı durumda faz ayrışımı olduğu zaman camlaşma kabiliyeti düşük olur. Üç veya daha fazla element içeren alaşım sistemlerinde iki element arasında karıştırma ısı negatif olsa bile bu faz ayrımını teorik olarak gözlemlemek mümkündür.

Bileşenleri A,B ve C olan üçlü alaşım fazında farklı kompozisyonlardaki herhangi iki bileşen arasında karıştırma entalpisi negatif olduğunda iki fazı ayırmak mümkün olabilir (Meijering 1950, Meijering 1951). Bu karışma entalpisi, ikili alaşım sistemlerinin üç tanesinden biri diğerlerinden daha negatiftir. Örneğin A-B-C üçlü alaşım sisteminde ΔH_{A-B} , $\Delta H_{B-C} \approx \Delta H_{A-C}$ daha negatif olması mümkündür. Üçlü İHMC alaşım sisteminde tüm bileşen elementlerinin karışma entalpileri negatifken karışabilirlik aralığı mevcut olabilir. Başka bir deyişle, faz ayrımı oldukça iyi camlaşma kabiliyeti olan bir alaşım ile bile mümkündür.

2. 6 İri Hacimli Metalik Camlar ve Camlaşma

1989 yılından bu yana yoğun araştırma ve sentezlerle kesit kalınlığı veya çapı birkaç milimetre, birkaç santimetre ile İHMC karakterizasyonu yapılmıştır. İlk olarak, kullanılan faz diyagramları çok bileşenli sistemler için geçerli değildir. Alaşım sistemlerinin bileşen sayının artmasıyla faz diyagramlarında oluşan karmaşıklık yüzünden, deneysel olarak çok bileşenli sistemlerin faz diyagramlarını tespit etmek çok zordur. Sonuç olarak, deneysel faz diyagramları sadece üç ya da dört bileşenlere sahip sistemler için kullanılabilir. Daha fazla bileşene sahip sistemlerin çoğu için faz diyagramları tespit edilmemiştir. Bu yüzden ötektik bileşimin nerede olduğunu ve derin ötektik hakkında hiçbirşey bilemeyiz.

İri hacimli cam oluşturan alaşım ailelerini ve bileşim aralıklarını belirleyen tahmini bir modelin olmaması bilimsel bir çıkmazdır. Hala alaşımların geliştirilmesi çoğunlukla deneyim ve gözleme dayalıdır. Ancak Inoue tarafından sunulan basit empirik kurallar çoğunluk tarafından kabul görmüştür (Basu et al., 2003).

Bunlar:

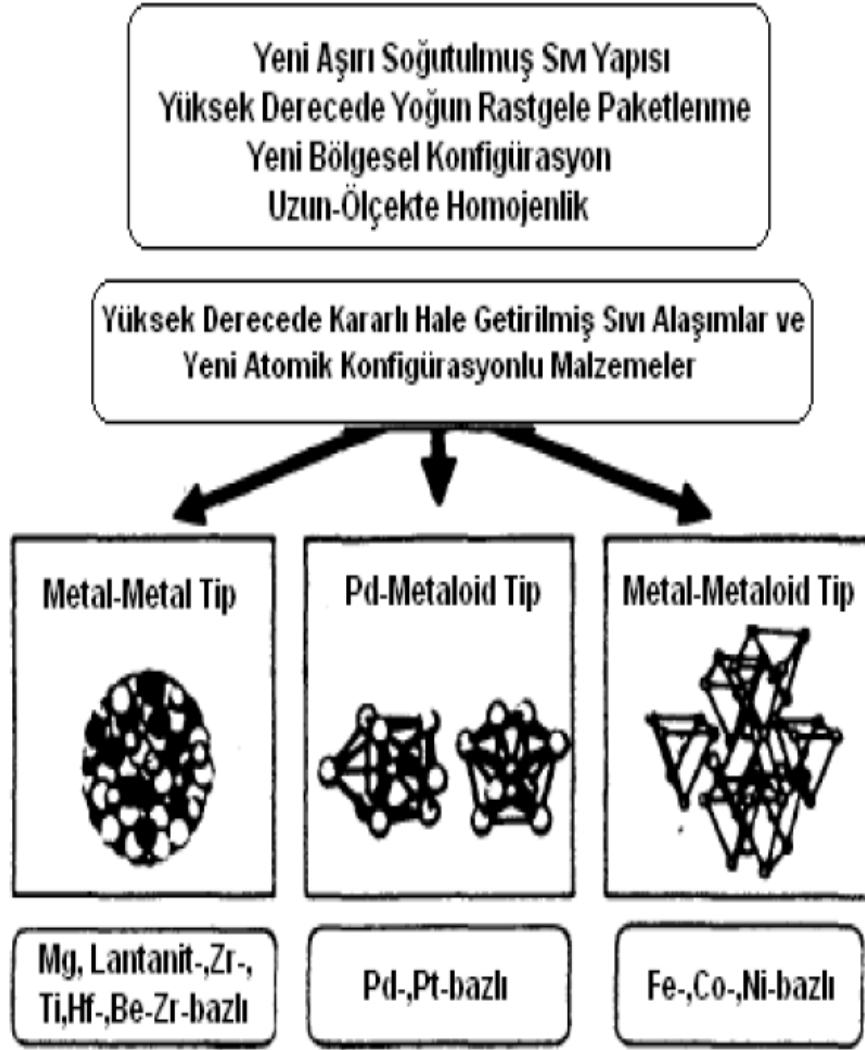
- alaşım sistemi üçten fazla element içermelidir (karışım prensibi)
- ana bileşen elementler arasında yüksek atomik boyut farkı (%12'nin üstünde) olmalıdır
- elementler birbiri ile negatif karışma entalpisi göstermelidir (Inoue, 1999).

Yukarıdaki kriterlerden ilki, cam oluşum termodinamiği ve kinetiğine dayalı, ikincisi ise topolojik yöne (yapı ve atomların paketlenmesi) dayanmaktadır. Üçüncü kriter ise atomların karışması (alaşımın meydana gelmesi) ve homojen bir camsı faz oluşumu için gereklidir.

Inoue'nin empirik kurallarına sahip alaşımların neden yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip oldukları araştırılmıştır. Çok bileşenli amorf alaşımlar için elde edilen deneysel verilere dayanarak, amorf alaşımların

- yüksek derecede rastgele paketlenmiş atomik konfigürasyona,
- ilgili kristalin fazlardan farklı olan yeni bölgesel atomik konfigürasyona ve
- uzun ölçekte bileşenlerinin homojen atomik konfigürasyona sahip olduğu açıklanmıştır (Inoue, 2000).

Inoue iri hacimli metalik camları üç grupta sınıflandırmıştır: metal-metal tip alaşımlar, metalmetaloid tip alaşımlar ve Pd-metaloid tip alaşımlardır. Şekil 2. 14'de bu üç çeşit İHMC konfigürasyonları görülmektedir (Wang, 2004).



Şekil 2. 14 Üç çeşit iri hacimli metalik camın farklı atomik konfigürasyonları
(Wang, 2004)

Bir camsı fazın oluşması için camsı fazın serbest enerjisinin rakip kristal faz(lar)dan bir miktar azaltılması gerekir. Bu serbest enerjinin azaltılması füzyon entropisinin (ΔS_f) artırılmasıyla ya da füzyon entalpisinin (ΔH_f) azaltılmasıyla elde edilir. Füzyon entropisinin (ΔS_f) artırılması alaşım bileşen sayısının artırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu da çok bileşenli İHMC üretmeyi kolaylaştırır. ΔS_f nin artması yoğun rastgele paketlenmiş atomların önemli bir derecede artmasına yol açar. ΔH_f azaltılması ise katı-sıvı arayüzey enerjisinin σ artmasına yol açar. Bu iki faktör sistemin serbest enerjisinin azalmasına katkıda bulunur.

İkili İHMC alaşımlarında iki önemli nokta vardır. Bunlardan ilki, ikili alaşımlardan elde edilen camsı çubuk çapı diğerlerine nispeten küçüktür ve maksimum 2 mm' den küçüktür. Ancak çapı 1 mm' den fazla herhangi bir alaşım "iri hacimli" olarak kabul edilmektedir. Önemli olan ikinci bir nokta ise ikili İHMC alaşımlarının elde edilen camsı çubuklarında genellikle bazı nanokristallerin var olduğunun görülmesidir.

Soğutma sırasında elde edilen soğutma hızının alaşımın cam olup olmayacağını belirlemesine rağmen, incelenen bazı alaşımlarda kristal fazların gözlemlenmesi maksimum çapa ulaşılabilir olduğunu fakat mevcut olan küçük boyutlardaki kristaller nedeniyle tamamen cam olmadığını göstermektedir. Bu nedenle ikili alaşım kompozisyonlarıyla elde edilen 1-2 mm kalınlık, ilave edilen üçüncü element ile artırılabilir.

Zirkonyum atomundan çok küçük olan berilyumun, Zr-bazlı alaşıma eklenmesi alaşımın cam oluşturma kabiliyetini belirgin bir şekilde artırır (Basu et al., 2003). Bunların dışında düşük sıcaklıklarda kararlı sıvı oluşturan derin ötektige sahip alaşımların yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip olduğu bilinmektedir (Wang et al. 2004).

2. 6. 1 Cam Oluşturma Kabiliyeti

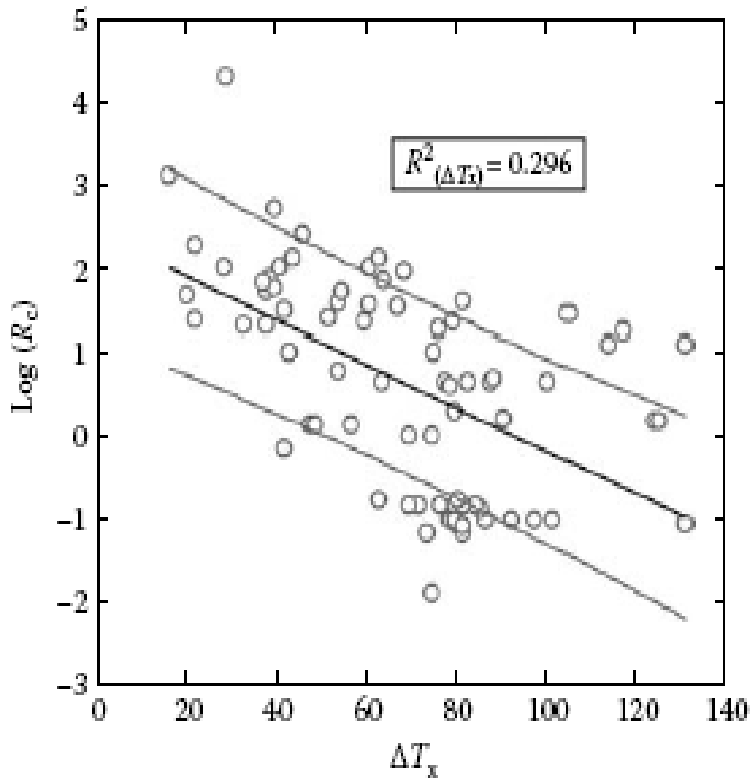
Hızlı soğutma ile amorf faz oluşturmak için, T_m ve T_g arasında kristalin fazın çekirdeklenme ve büyüme reaksiyonlarını baskılamak gerekir. Geleneksel metalik camların kritik soğutma hızı (R_c) oksit camlara göre çok yüksektir. Fe-, Co-, Ni-bazlı amorf alaşımlar için kritik soğutma hızının 10^4 K/s, Pd- ve Pt-bazlı amorf alaşımlar için 10^2 K/s'nin üzerinde olduğu rapor edilmiştir.

1990'dan bu yana yapılan çalışmalar ile 0.1 K/s-birkaç yüz K/s arasında değişen çok daha düşük soğutma hızlarında, çok bileşenli amorf alaşımlar elde edilmiştir. Bu alaşımların sahip olduğu düşük R_c ve yüksek t_{max} oksit ve florür camlarının değerlerine yakındır (Inoue,1999). Alaşımların cam oluşturma kabiliyetini belirlemek için dönüşüm

sıcaklıkları (T_m, T_g, T_x) kullanılarak çeşitli kriterler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunlardan ikisi çoğunluk tarafından kabul görmüştür.

Turnbull, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının cam oluşturma kabiliyetini tahmin etmedeki önemine dikkat çekmiştir (Basu ve Ranganathan 2003). İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı (T_{rg}) 0,55'ten 0,66'ya yükselince cam oluşumu için gerekli soğutma hızı düşmekte ve böylece daha düşük soğutma hızlarında, daha kalın camlar sentezlenebilmektedir.

Diğer parametre ΔT_x , T_g ve T_x arasındaki sıcaklık farkı, Inoue, 2000 tarafından sunulmuştur (Basu et al. 2003). Bu parametre aşırı soğutulmuş sıvı bölgesini gösterir ve ne kadar geniş olursa cam oluşturma kabiliyeti o kadar yüksek olur (Şekil 2. 15).



Şekil 2. 15 Kritik soğutma hızı ile aşırı soğutulmuş sıvı bölge arasındaki ilişki
(Lu, 2007)

Hem T_{rg} , hem ΔT_x soğutma hızı ve kalınlık ile ilişkilidir (Şekil 2. 17). Şekil 2. 17' de yeni amorf alaşımların 0,60'ın üstünde indirgenmiş cam geçiş sıcaklığına ve daha geniş aşırı soğutulmuş sıvı bölgesine sahip oldukları görülmektedir (Basu ve Ranganathan 2003). Birkaç parametre, metalik camların karakteristik sıcaklıklarına ve diğer fiziksel özelliklerine bağlı olarak geliştirilmiştir. Bunların arasında en çok bilineni, bu çalışma içinde çeşitli bölümlerde bahsi geçen Turnbull tarafından önerilmiş indirgenmiş cam geçiş sıcaklığıdır. T_{rg} parametresinin tek atomlu sisteme bağlı olarak geliştirilmiş olması, parametrenin karmaşık çok bileşenli iri hacimli metalik camlara uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

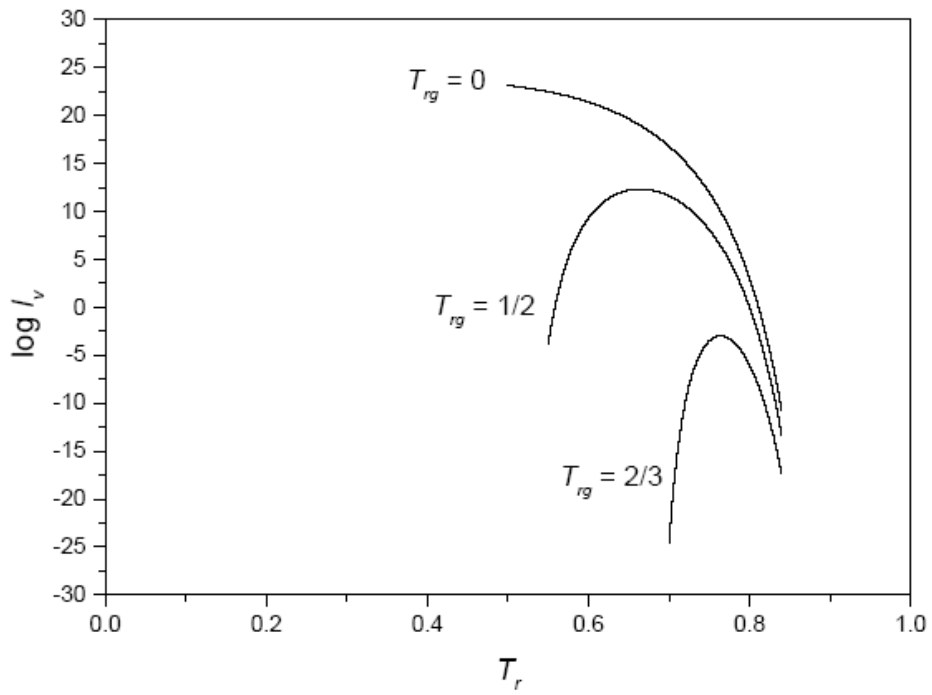
Lu vd. 2007, T_g/T_l ile hesaplanan T_{rg} 'nin, T_g/T_m ile hesaplanana göre cam oluşturma kabiliyeti ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Diğer parametre ΔT_x , kristallenmeye karşı aşırı soğutulmuş sıvının kararlılığı göz önüne alınarak geliştirilmiştir (Luzgin et al. 2005).

Hem ΔT_x hem de T_g/T_m oranı 1990'larda cam oluşturma kabiliyeti parametreleri olarak çoğunlukla kullanılsalar da, bunlar pek çok alaşım sisteminde cam oluşturma kabiliyeti ile ters bir ilişki göstermektedir (Waniuk 2001). Bu yüzden, yeni elde edilen iri hacimli metalik camların cam oluşturma kabiliyetini etkili bir şekilde yansıtan daha iyi bir kriter gerekmiştir (Lu et al. 2007).

2. 6. 2. 1 İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı

Sıvı alaşım cam geçiş sıcaklığı altında erime durumunun altında soğutulduğunda, yüksek oranda erime artar ve cam oluşur. Birkaç parametre, metalik camların karakteristik sıcaklıklarına ve diğer fiziksel özelliklerine bağlı olarak geliştirilmiştir. Bunların arasında en çok bilineni, bu çalışma içinde çeşitli bölümlerde bahsi geçen Turnbull tarafından önerilmiş indirgenmiş cam geçiş sıcaklığıdır. T_{rg} parametresinin tek atomlu sisteme bağlı olarak geliştirilmiş olması, parametrenin karmaşık çok bileşenli iri hacimli metalik camlara uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

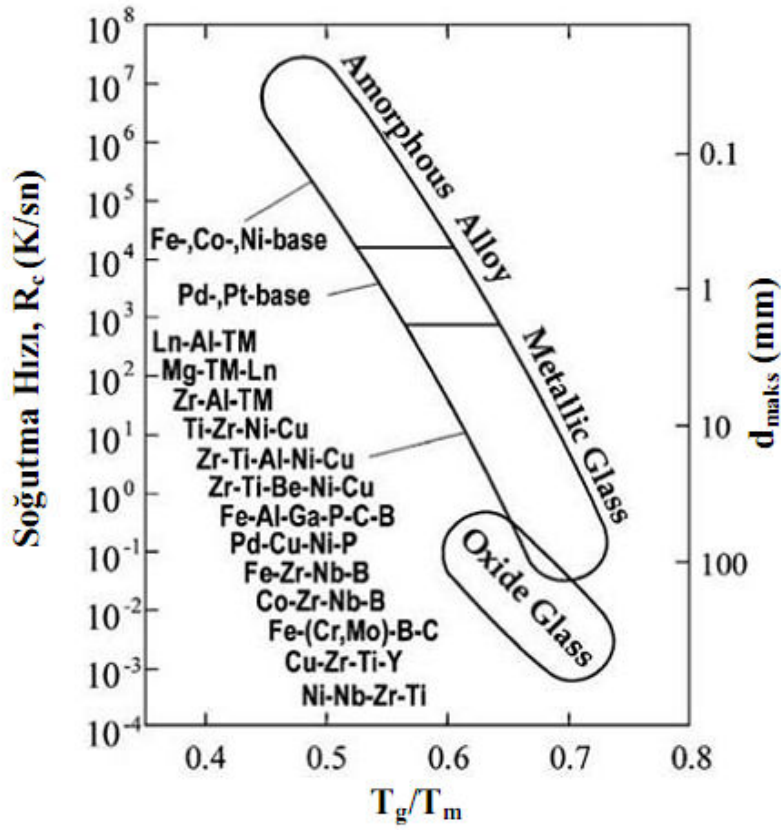
Lu et al. 2007, T_g/T_l ile hesaplanan T_{rg} 'nın, T_g/T_m ile hesaplanana göre camlaşma kabiliyeti ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir (Pang et al. 2002, Oak et al. 2009). Turnbull'un kriterine göre, $T_g/T_m = 2/3$ olan bir sıvı zor kristallenir ve sadece çok dar bir sıcaklık aralığında kristalize olabilir (Şekil 2. 16). Bu tür bir sıvı, camsı duruma düşük soğutma hızı ile kolayca soğutulabilir. Bu kriter, iri hacimli metalik camların geliştirilmesinde anahtar rol oynamıştır (Wang vd. 2004). Çizelge 2. 2' de bazı İHMC' ların T_{rg} oranları verilmiştir.



Şekil 2. 16 Çekirdeklenme oranı ile farklı indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı değerleri

Çizelge 2. 2 Bazı İHMC' ların T_{rg} değerleri

Alaşım Kompozisyonu	T_{rg}
$La_{50,2}Al_{20,5}(Cu,Ni)_{29,3}$	0,47
$Ni_{61}Nb_{33}Zr_6$	0,49
$Zr_{45,38}Ti_{9,62}Cu_{8,75}Ni_{10}Be_{26,25}$	0,50
$La_{62}Al_{15,5}(Cu,Ni)_{22,3}$	0,58
$Ni_{62}Nb_{38}$	0,60
$Cu_{49}Hf_{42}Al_9$	0,62
$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$	0,71



Şekil 2. 17 Camlaşan farklı alaşımların kritik soğutma hızı (R_c), indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı T_{rg} ve camın kalınlığı

2. 6. 2. 2 γ Parametresi

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

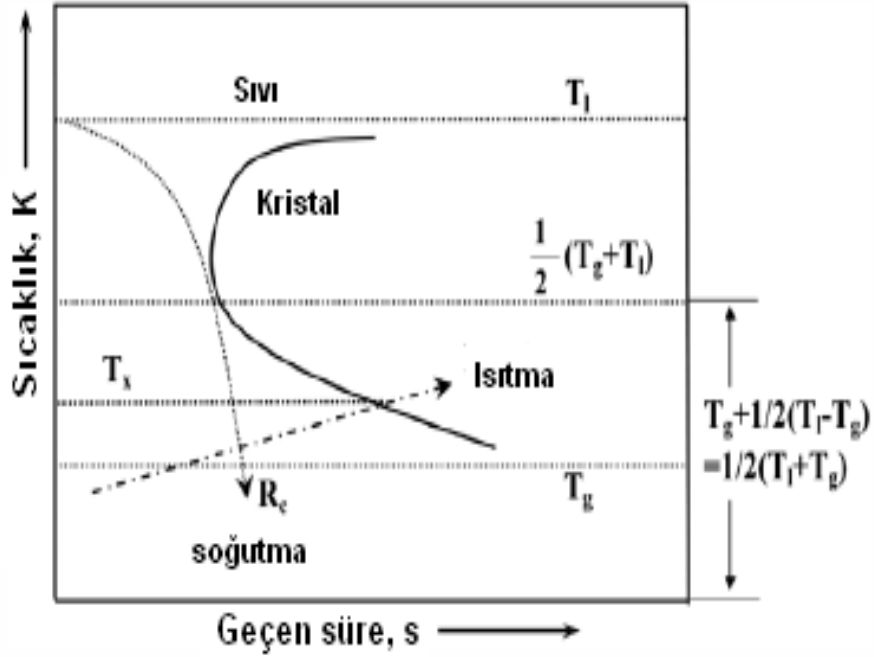
- Sıvı fazın kararlılığı
- Rakip kristalin fazları elde etme zorluğu (kristallenmeye karşı direnç)

Yukarıdaki iki yaklaşım birbiriyle ilgilidir fakat farklı özelliklerdir. Sıvı faz kararlılığı, ergimiş durumda atomların kısa-ölçekte kimyasal ve yapısal düzenlenmesiyle ve belirli kimyasal bileşimlerde serbest enerjinin en düşük değeri ile gösterilen sıvının termodinamik kararlılığıyla ilgilidir.

Kristallenmeye karşı direnç başlıca iki faktör ile belirlenir: (1) katı amorf fazın kristalin fazlara göre göreceli kararlılığı (2) rakip kristalin fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi ile belirlenen kinetik kararlılık.

Eğer sıvı fazın alt soğutması sırasında kararlı ve/veya rakip kristalin fazların çökmesi güç ise eriyikten cam oluşumu kolaylaşır. Cam oluşturma kabiliyeti ile ilgilendiğinde bunların hepsi göz önüne alınmalıdır (Lu et al. 2007).

Şekil 2. 11' den amorf katı malzeme elde etmek için sıvının, ergime sıcaklığından cam geçiş sıcaklığına TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) eğrisini kesmeden yeterince hızlı soğutulması gerektiği kolayca anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, sıvının cam oluşturma kabiliyeti TTT eğrisinin zaman-sıcaklık koordinatlarındaki konumu ile ilişkilidir. Sıcaklık ölçeğine göre TTT eğrisinin ortalama konumu Şekil 2. 18' de gösterildiği gibi $(1/2)(T_g+T_l)$ çizgisi ile belirtilmiştir (Lu et al. 2007).



Şekil 2. 18 Zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramı (LU vd., 2007)

Cam oluşturan sıvıların sıvı faz kararlılığı iki durum içerir: (1) denge durumunda sıvının kararlılığı (kararlı durum) (2) soğutma sırasında sıvının kararlılığı (yarı kararlı durum).

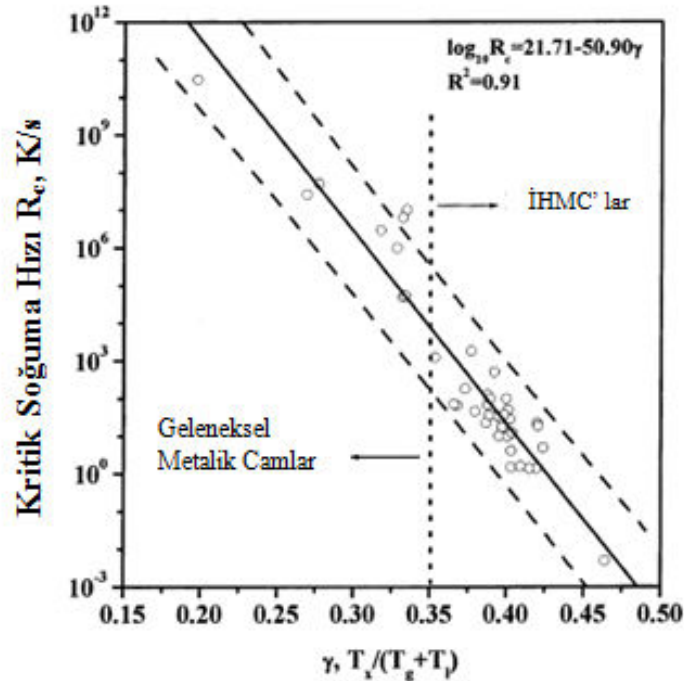
Eğer iki cam oluşturan sıvı aynı T_g fakat farklı T_1 sıcaklığına sahipse, bunların göreceli sıvı faz kararlılığı kararlı hallerinin kararlılığının etkisi altındadır (T_1 değerleri). T_1 ne kadar düşükse, sıvı faz kararlılığı o kadar yüksektir. Aynı T_1 fakat farklı T_g durumunda, sıvı faz kararlılığı yarı kararlı hallerinin kararlılığının etkisi altındadır (T_g değerleri). T_g ne kadar düşükse, sıvı faz kararlılığı o kadar yüksektir. Eğer iki sıvı farklı T_g ve T_1 sıcaklıklarına sahiplerse, bunların sıvı faz kararlılığı sıvıların dengedeki ve yarı kararlı durumlardaki kararlılıklarının ortalaması olan $(1/2)(T_g+T_1)$ ile ölçülür.

Bir amorf katı, T_g sıcaklığının altından düşük ısıtma hızında ısıtıldığında, numune bir başlangıç sıcaklığında, T_x , kristallenmeye başlar. Eğer tüm sıvılar aynı sıvı faz kararlılığına sahipse, sıvının cam oluşturma kabiliyeti sadece T_x sıcaklığının miktarına yansır. Daha yüksek T_x sıcaklığına sahip malzemelerin kristallenmeye karşı daha yüksek direnci vardır. Fakat, gerçek durumlarda cam oluşturan sistemlerin her zaman farklı sıvı faz kararlılıkları vardır. Bu sıvılar arasında göreceli cam oluşturma

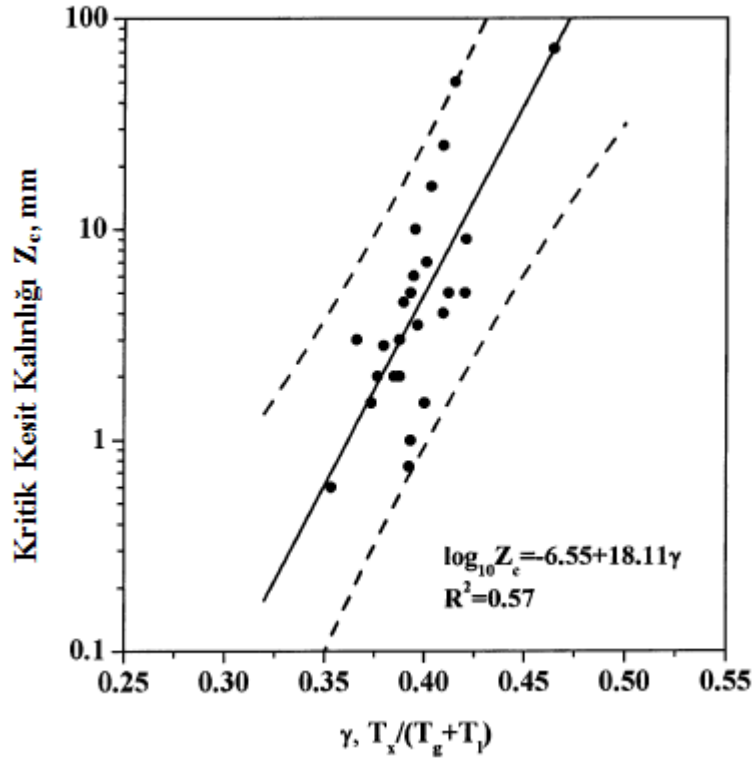
kabiliyetini ortaya koymak için, T_x , sıcaklık ölçeği boyunca TTT eğrisinin ortalama konumuna $((1/2)(T_g+T_l))$ göre normalize edilmelidir. Böylece, γ olarak belirtilen normalize edilmiş T_x cam oluşturma kabiliyeti için bir parametre olarak kullanılabilir (Lu et al. 2007).

$$\gamma \propto T_x \left[\frac{1}{2(T_g + T_l)} \right] \propto \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.6)$$

Temsili metalik camlar için γ değeri ile kritik soğutma hızı ve kritik döküm kalınlığı arasındaki ilişki Şekil 2. 19 ve Şekil 2. 20’ de gösterilmiştir. Şekil 1.19’ da kritik soğutma hızı ve γ parametresi arasındaki ilişkiyi gösteren grafikte, R^2 0.90 gibi yüksek bir değere sahiptir. Şekil 2. 19’ a kıyasla Şekil 2. 20’ deki veri daha saçılmıştır. Geniş bir şekilde dağılmış veri, daha düşük R^2 değeri gösterir ki bu da çeşitli alaşımlarda maksimum ulaşılabilecek boyutun belirlenmesi sırasında deneysel süreçte değişkenlik olduğu anlamına gelir (Lu et al. 2007).



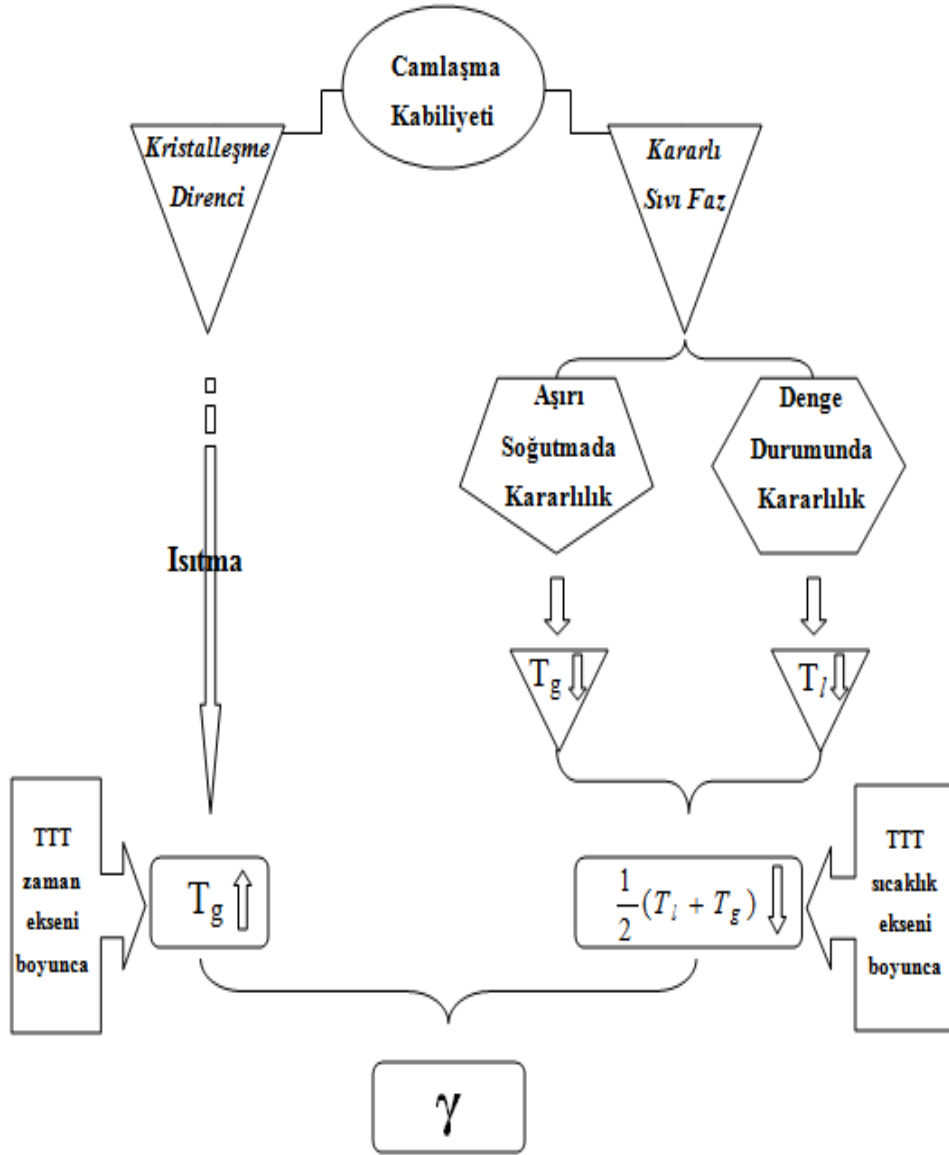
Şekil 2. 19 Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik soğutma hızı R_c arasındaki ilişki (Lu et al. 2002)



Şekil 2. 20 Temsili metalik camlar için γ parametresi ve kritik döküm kalınlığı D_{max} arasındaki ilişki (Lu et al. 2002)

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

Oksit camlar için geliştirilen ve daha sonra camlaşma kabiliyetini belirlemek içinde kullanılan γ parametresi her türlü camın camlaşma kabiliyetini açıklamak için kullanılmıştır (Lu et al. 2003, Lu et al. 2004). Alaşımların camlaşma kabiliyetini açıklayan γ parametresinin diğer kavramların yardımıyla türetilmesi üzerine şematik bir çizim Şekil 2. 21' de verilmiştir.



Şekil 2. 21 Alaşımların camlaşma kabiliyetini belirleyen γ parametresinin farklı faktörlerle türetilmesi

Yukarıda bahsedilen birçok parametre alaşım sistemlerinin İHMC olarak üretilmesinin termal kararlılığını ve oluşumunun açıklamasını yapmaktadır. Bu parametreler Çizelge 2. 3’ te verilmektedir. Hemen hemen yaklaşımda bulunan bilim insanları buldukları parametrelerin en iyi olduğunu iddia etmektedir.

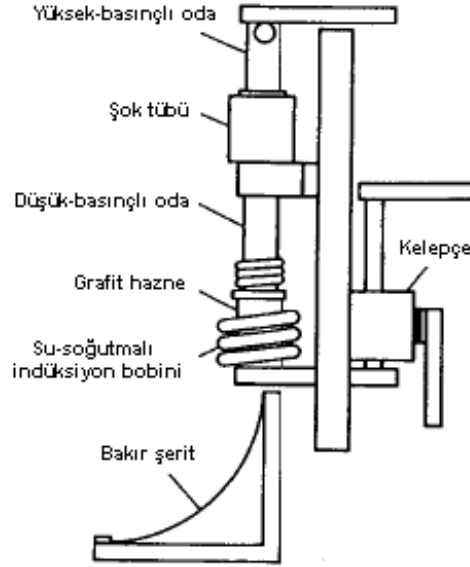
Çizelge 2. 3 Camlaşma kabiliyeti için türetilen bazı parametreler

Parametre	Denklem	Yıl
İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı	$T_{rg} = T_g / T_l$ $T_{rg} = T_g / T_m$	1969, 2000
Aşırı Soğutulmuş Sıvı Bölgesi	$\Delta T_x = T_x - T_g$	1993
γ	$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l}$	2002
α	$\alpha = \frac{T_x}{T_l}$	2005
β	$\beta = 1 + \frac{T_x}{T_l} = 1 + \alpha$	2005
Yeni β	$\beta = \frac{T_x \times T_g}{(T_l - T_x)^2}$	2008

2. 7 Üretim Yöntemleri

Metal üretim süreçlerinin ilk zamanlarından itibaren istenilen özelliklere ulaşmak için metallere hızlı soğutma uygulanmaktaydı. Ancak ulaşılan soğutma hızlarının sınırlı olması ince ergimiş bir tabakanın üretilmesini ve bunun aniden soğuk, yüksek derecede iletken bir yüzeye temas ettirilmesini zorunlu kılmıştır (Johnson,1990). Duwez ve arkadaşları, ilk metalik camı bu prensibi içeren bir yöntem ile elde etmişlerdir. Sıvı damla inert atmosfer altında reaktif olmayan krozede ergitilir. Eriyik, aniden hem damlayı parçalara bölen hem de bu damlaları soğuk bakır yüzeye doğru hızlandıran ultrases şoku dalgasına maruz bırakılır. Mikron boyutundaki damlalar altlığa çarpar,

yayırlar ve bakır şeride ısının iletilmesi ile katılaşırlar. Bu yöntem tabanca soğutma olarak isimlendirilir (Şekil 2. 22). Bu yöntem düzensiz şekle sahip numuneler üretir fakat, 10^6 - 10^8 K/s soğutma hızlarına ulaşmak açısından başarılıdır.

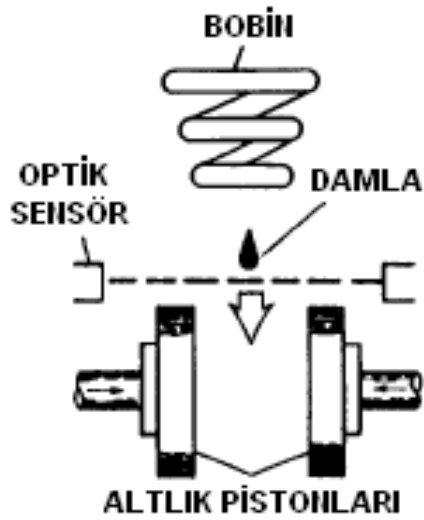


Şekil 2. 22 Tabanca soğutma cihazı

Duvez'in grubu, daha sonra bu yöntemin geliştirilmiş çeşidi olan piston ve örs tekniğini kullanmıştır (Şekil 2. 23 a). Bu yöntemde damla ergitilir ve piston ve örs yüzeyleri arasında düşmesi sağlanır. Damla piston yüzeyine çarpar, örsün yüzeyine taşınır ve hareket eden piston ile ince bir tabaka şeklinde yayılır. Ardından ısının piston ve örs yüzeylerine iletimi ile tabaka katılaşırlar. Bu yöntem ile 10^5 - 10^6 K/s soğutma hızlarına ulaşılmıştır. Üretilen numune 30-50 μ m kalınlığında ince bir folyodur (Johnson,1990).

1970'lerde metalik camların çok miktarda ve kesintisiz üretimine gerek duyulmuştur. Bu ihtiyaca bağlı olarak eriyik döndürme yöntemi geliştirilmiştir. Bu süreçte sürekli olarak akan sıvı metal, hızlıca dönen tekerleğin dış yüzeyine sıvanır ve katılaşırlar. Sürekli şerit, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle kesintisiz bir şekilde tekerlek yüzeyinden alınır. Eni daha geniş ürün elde etmek için birçok tekerlek içeren çeşitleri geliştirilmiştir (Şekil 2. 23 b,c). Eriyik döndürme yöntemdeki en önemli buluş düzlemsel akış döküm tekniğidir. Allied şirketinden Narasimhan tarafından geliştirilen yöntemde oluklu bir kanalda üretilen eriyik, dönen bir tambur üzerinde devamlı olarak akar. Bu yöntemle

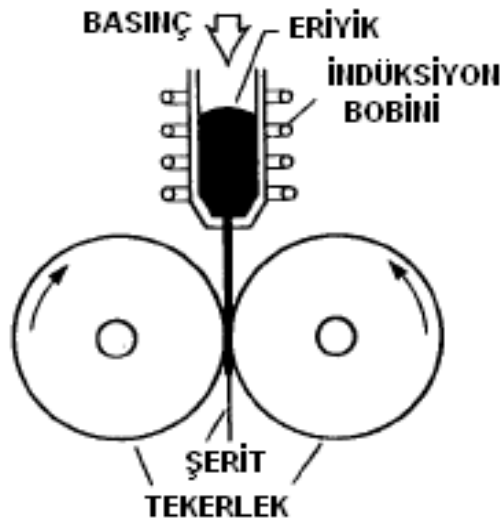
15-150 μm kalınlığında, yaklaşık 1 m genişliğinde ve sınırsız uzunlukta metalik cam şeritler üretilmiştir (Johnson, 1990). Tek parça metalik camlar, bu yöntemler ile elde edilen şerit veya folyoların toz haline getirilip, sıcak preslenmesi veya ekstrüzyonu ile üretilebildiği gibi, atomize edilmiş tozların sıkıştırılması ile de üretilebilir (Jones ,2001).



a)



b)



c)

Şekil 2. 23 Metalik cam üretiminde kullanılan belli başlı hızlı soğutma yöntemleri
(a) Piston ve örs yöntemi (b) Eriyik döndürme (c) Çift-merdaneli soğutma cihazı
(Jones,2001)

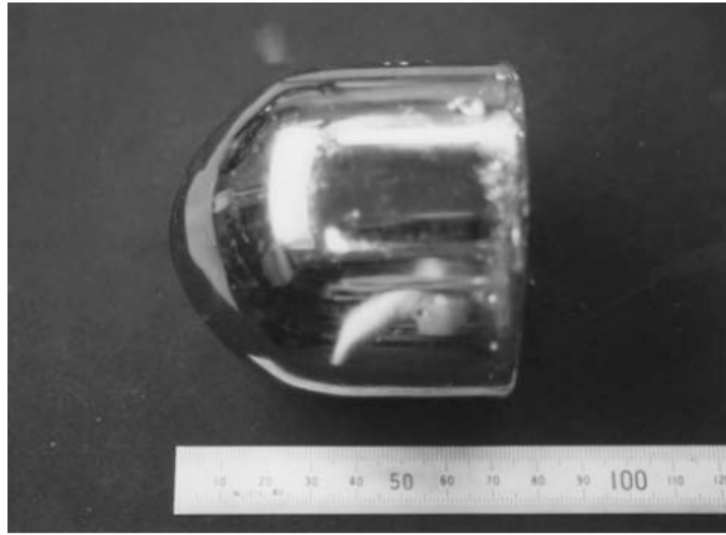
1980'lerde yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip alaşımların keşfedilmesi ile dūřuk soğutma hızlarında, daha kalın camların üretilmesi mümkün olmuştur. İri hacimli metalik camlar, hızlı soğutma yöntemlerinden farklılık gösteren hem katılaştırma hem de katı halsüreçleri ile sentezlenebilir. Katılaştırma yöntemlerinin en eskisi su ile soğutmadır. Bu yöntemde alaşım, kuvarz tūpün içinde vakum ortamında ergitilir ve daha sonra su ile soğutulur. Sođutma hızı 10-100 K/s arasında değişir. İHMC (iri hacimli metalik cam) üretiminde kullanılan modern yöntemler tek yönlü bölgesel ergitme, ark ergitme ve ergitmenin ardından enjeksiyon kalıplama veya bakır kalıpta emme-döküm yöntemlerini içermektedir (Basu et al. 2003).

Çođu ticari İHMC ürünlerinde bileşenlerin istenilen şekillerde üretilmesi için vakum ortamında döküm yöntemi kullanılmaktadır. Kalıbın ısıtılmasıyla ergimiş metalin akışının sağlandığı geleneksel kristalin malzemelerin dökümünden farklı olarak, İHMC dökümü amorf yapıyı korumak için daha hızlı soğutma gerektirmektedir. Bu yüzden çok ince ve karmaşık şekillerin yanı sıra çok büyük parçaların dökümü de zordur (Wang et al. 2004). Eritkenleme yöntemi ise heterojen safsızlıkların uzaklaştırılmasını sağlar ve kritik soğutma hızını dūřürerek cam oluşumuna yardımcı olur (Basu et al. 2003).

İri hacimli metalik camlar mekanik alaşımlandırma, yanma sentezi, radyasyon veya iyon bombardımanı ile yerleştirme gibi katı haldeki süreçleri içeren çeşitli yöntemler kullanılarak da üretilebilir. Mekanik alaşımlandırma yöntemi ile mekanik öğütme yoluyla amorf faz elde edilir. Bu yöntemde öğütme elemanlarından kaynaklanan kirlilik, özellikle öğütme süresinin uzatıldığı ve yığın miktarının yüksek olduğu durumlarda problem oluşturabilir. Amorflaştırma veya ışınlama ile yerleştirme, uygulanan ışımanın nüfuz ettiği derinlik ile sınırlıdır ve bu yüzden yüzeylerin veya ince filmlerin işlemi için daha uygundur (Jones,2001).

2. 7. 1 Suverme Tekniği

Bu teknik oldukça basit bir yöntemdir. Alaşımlar geleneksel yöntemlerle ark fırınında ya da indüksiyon fırınında ergitilir. Hazırlanan bu alaşımlar B_2O_3 gibi bir oksitin bulunduğu kuvartz tüp içine konulur (oksit eklenmesinin amacı alaşım içerisinde bulunan kirleri curuf haline getirerek sıvı içerisinde uzaklaştırmaktır). Gerekirse alaşımı tamamen eritmek için liküdü sıcaklığı üstündeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Erimiş alaşım içeren kuvartz tüp akan ya da çalkalanan suyun içerisine daldırılarak alaşımın katılaşması sağlanır. Farklı kalınlıklarda çubuklar elde etmek için kuvartz yüp çapı da farklı olabilir. Böylelikle değiştirilen çaplarla birlikte maksimum döküm çapı ve camsı durumlarda sentezlenebilir. Bu yöntemde elde edilen soğutma hızı yaklaşık 10^2 $K s^{-1}$ ' dir (Amiya et al. 2001). Bu nedenle bu teknik yüksek camlaşma kabiliyetine sahip alaşımlar için kullanılabilir (Drehman et al. 1982, Kui et al. 1984, Shechtman et al. 1984). Yani camsı faz oluşumu için düşük kritik soğutma hızlarına sahip alaşımlarda kullanılır (şekil 2. 24).

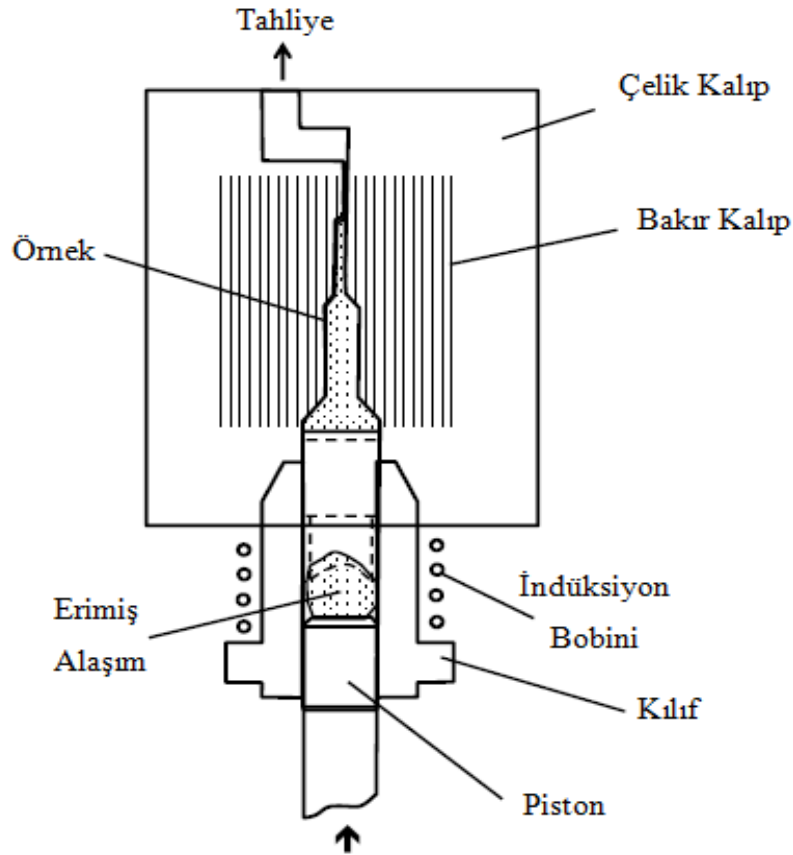


şekil 2. 24 Suverme tekniği ile üretilmiş $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alaşımı (72 mm)

2. 7. 2 Yüksek Basıncılı Döküm

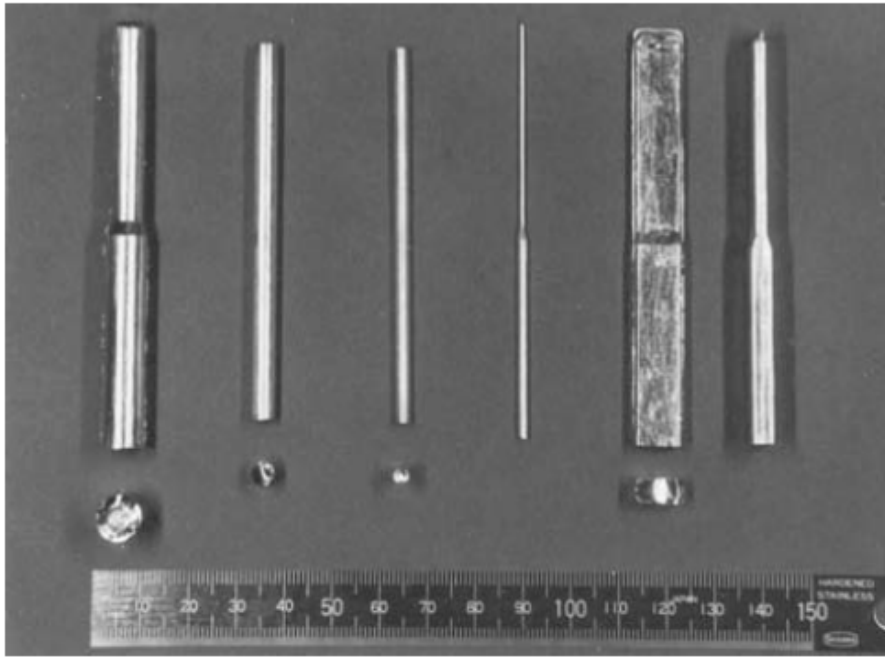
Bu yöntem sektörde farklı döküm tipleri için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Geleneksel kum döküm yöntemleri ile karşılaştırıldığında, basınçlı döküm yöntemleri daha yüksek katılma oranları sağladığı için (ısı metal kalıp tarafından hızlı bir şekilde uzaklaştırılır) daha karmaşık şekiller üretilebilir. Bu nedenle, bu yöntem farklı alaşım sistemlerinde İHMC' ları sentezlemek için çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Şekil 2. 25' te gösterildiği gibi yüksek basınçlı döküm yöntemi Mg bazlı İHMC' karı sentezlemek için Inoue ve arkadaşları tarafından tasarlanmıştır (Peker et al. 1993).

Yüksek basınçlı döküm yönteminde metalik alaşım yüksek frekanslı bir indüksiyon bobini ile bir argon atmosferi altında ertilir ve ergimiş olan metal bir piston yardımıyla bakır kalıp içerisine itilir. Sonra piston ile itilen erimiş olan metal son derece iletken olan bakır kalıp içine girerek temas eder ve katılır.



Şekil 2. 25 Yüksek basınçlı döküm yönteminin şematik gösterimi

Bu yöntemde döküm sadece birkaç milisaniyeler içinde olmaktadır. Böylece yüksek katılaştırma oranları ve aynı zamanda yüksek verim sağlanmaktadır (Inoue et al. 1992). Yüksek basınç uygulanarak ergiyik ile bakır kalıp arasında iyi bir temas sağlanır. Bu iyi temas sonucu kalıp/ergiyik arayüzeyinde büyük ısı transfer katsayısı ve dolayısıyla yüksek soğutma hızlarına ulaşılır. Bunlara ek olarak katılma sırasında sıvı metalin büzülmesiyle gerçekleşen çekme delikleri gibi döküm hataları da azalır. Son olarak bu yöntemle yüksek akışkanlığa sahip alaşımlarla bile karmaşık şekilli numuneler üretilebilir (Şekil 2. 26).

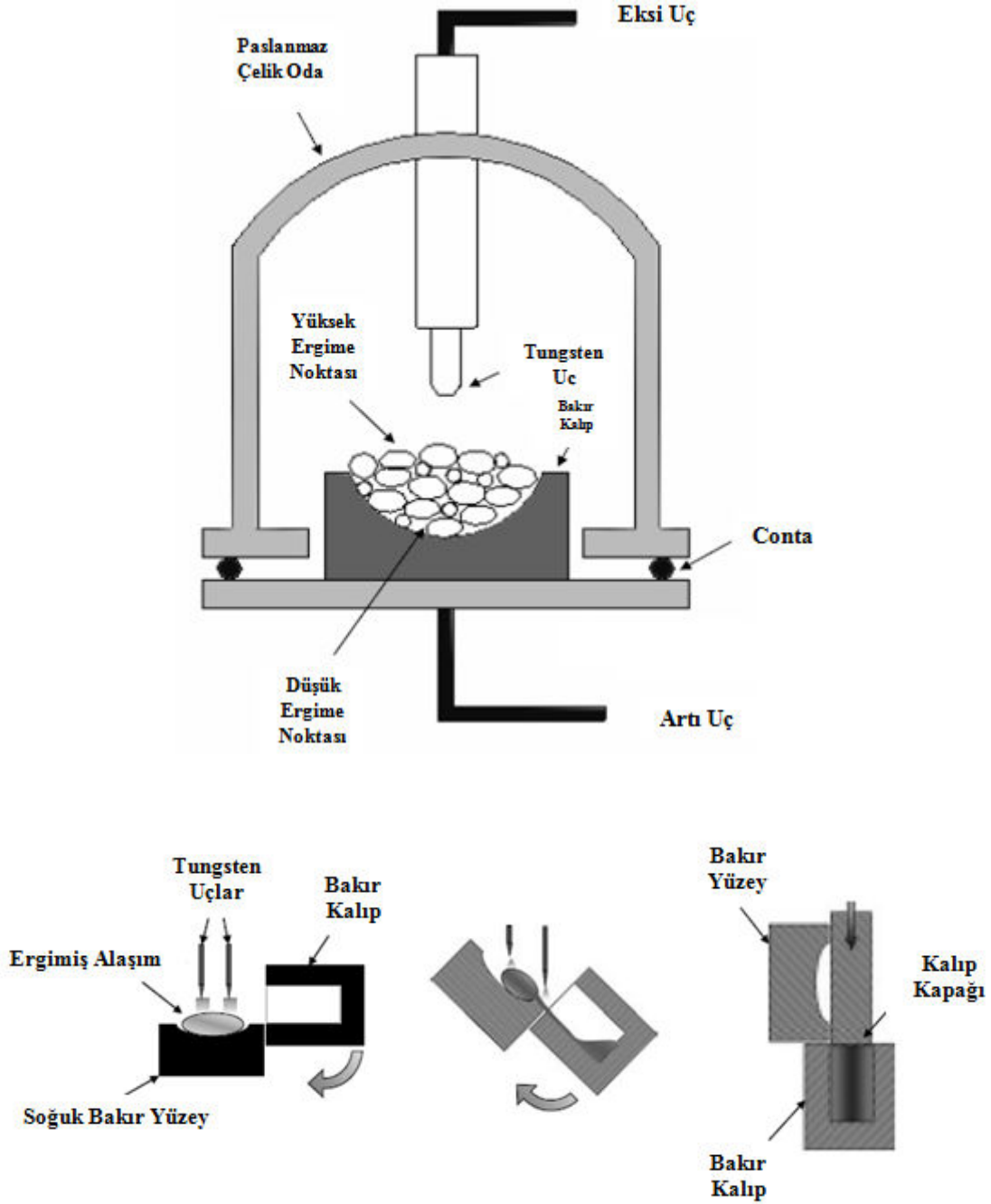


Şekil 2. 26 Yüksek basınçlı döküm yöntemiyle üretilmiş farklı ölçülerdeki örnekler

2. 7. 3 Ark Ergitme Yöntemi

Bu yöntem, cam oluşumu için düşük kritik soğutma hızı gerektiren alaşım sistemlerinde camsı faz elde etmek için kullanılabilecek bir yöntemdir. Buradaki prosedür, alaşımın bakır hazne üzerinde ark ergitme ile eritilmesidir. Alaşım eridikten sonra bakır hazne ısı emici olarak davranır ve eriyikten ısıyı çeker. Şematik olarak Şekil 2. 27' de gösterilmiştir. Bu süreç aynı zamanda alaşımların metal kalıba geleneksel olarak dökülmesine benzemektedir. Geleneksel döküm alaşımında katılma mikroyapısı üç

tipte sınıflandırılabilir. Birinci tip olan kalıp duvarıyla direkt temasta çok yüksek aşırı soğutma gerçekleşir. Dolayısıyla, son derece ince taneden oluşan ve bu yüzden çekirdeklenme oranının çok yüksek olduğu soğuk bölge oluşur. Bunu takiben sıvı önündeki katı/sıvı arayüzeyinde ters sıcaklık gradyanı nedeniyle sütunlu bir yapı olacaktır. Alaşımlarda oluşan yapısal aşırı soğutma nedeniyle eş eksenli yapı olacaktır.



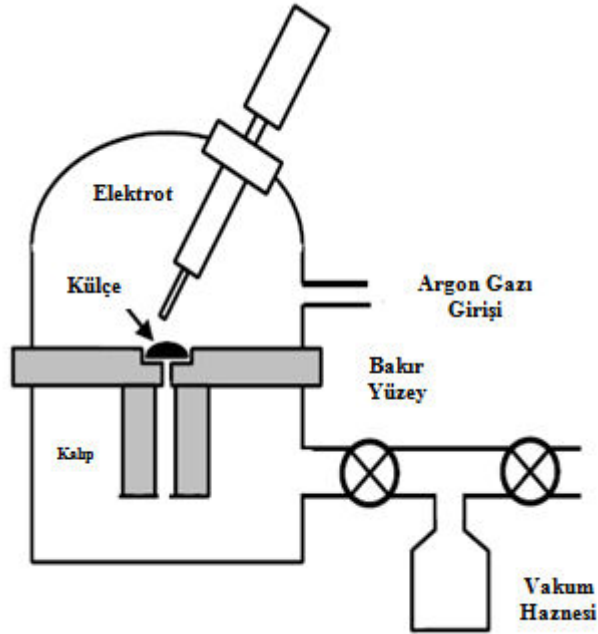
Şekil 2. 27 Ark ergitme ve döküm yöntemleri

2. 7. 3. 1 Emmeli Döküm Yöntemi

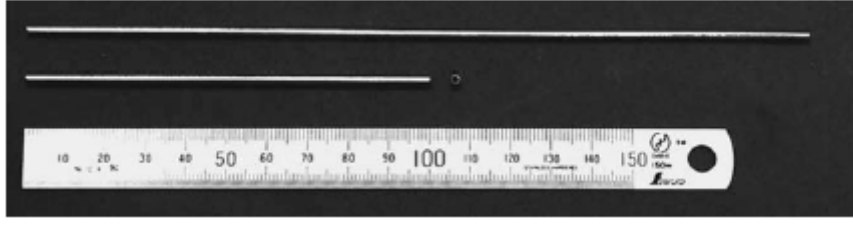
Bu yöntem İHMC'lerin sentezlenmesi için kullanılan popüler bir yöntemdir. Bu yöntemdeki prensip, döküm haznesi ve eritme haznesi arasındaki basınç farkını kullanarak bakır kalıp içerisindeki boşluğu emme ile erimiş metalle doldurma üzerinedir (Inoue et al. 1995, Figueora et al. 2007, Gu et al. 2002, Wall et al. 2006).

Eğer erimiş olan alaşım basınç farkıyla emme yerine kalıbın içerisine düşerse bu tekniğe damla döküm denilir. Damla döküm genellikle 6 mm' den daha büyük çaplarda numune elde etmek için kullanılır. Emme döküm ise 6 mm' den az olan kalınlıkları dökmek için kullanılır. Kullanılan basınç, küçük çaplardaki dökümlerde erimiş olan alaşımın küçük kalıp boşluğundan geçerken karşılaacağı zorlukları aşmak için kullanılır (Şekil 2. 28, Şekil 2. 29).

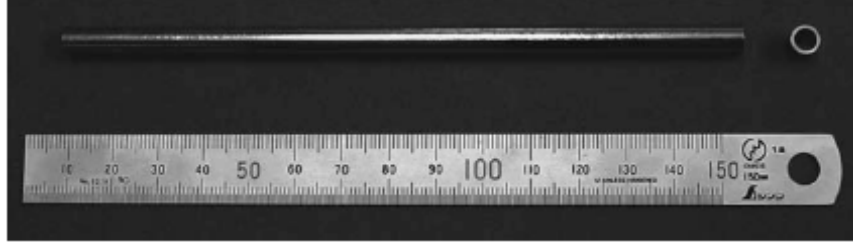
Emme döküm sisteminde iki hazne bulunur. Bunlardan bir üsttedir ve alaşımlar ergitilir. Diğeri ise alt haznedir ve döküm buradaki bakır kalıba yapılır. Bu yöntemde ergitme işlemi su ile soğutulan bakır hazne üzerinde yapılır.



Şekil 2. 28 Emmeli döküm yöntemi



a)



b)

Şekil 2. 29 Emmeli döküm yöntemi ile üretilen Ti bazlı alaşım
a) 2 mm b) 6 mm

2. 8 Katkı Elementlerinin Camlaşma Kabiliyetine Etkisi

Minör ilavesi; malzemenin içerisine kasıtlı olarak impüritelerin eklenmesi, çeşitli malzemelerin elde edilmesi, üretimi ve özelliklerinin kontrolünde temel bir işlem olarak geçmektedir. Çünkü kristal fazların çekirdeklenmesi katılaşma ile ilgilidir ve minör katkıların kullanılması çekirdeklenmenin kontrolünde etkili bir yoldur (Wang 2007).

Minör ilavesi veya mikro alaşımlama tekniği metalurjik uygulamaların anahtarı olmakla birlikte, 20. yüzyılda yeni metalik kristal malzemelerin geliştirilmesinde baskın konular arasında bulunmaktadır (Zheng et al. 2007, Xi et al. 2004, Ma et al. 2005). Ancak bu teknolojilerin altında yatan prensipler teorik bakış açılarından incelenmiş, fakat mikro alaşımlama davranışının esas mekanizmaları üzerine hala cevaplanamayan sorular bulunmaktadır (Wang 2007).

İHMC alaşımlarının oluşumda bileşenler ve bileşen sayıları gibi iç faktörler ile saflıkta çok önemlidir. Camlaşma kabiliyeti ve İHMC' ların özellikleri kompozisyona oldukça duyarlıdır. Bu nedenle İHMC' ların varlığından bu yana küçük eklemeler, termal

kararlılık, camlaşma kabiliyeti gibi faktörlerin iyileştirilmesinde büyük rol oynamıştır. Ayrıca yöntem yaygın olarak yeni İHMC alaşımları keşfetmek için uygulanır.

Çizelge 2. 4' te küçük katkı uygulamalarıyla istenilen özellikler verilmiştir (Wang 2007).

Çizelge 2. 4 Metalik camlarda minör katkı uygulamaları

<input type="checkbox"/>	Camlaşma kabiliyetinin artırılması
<input type="checkbox"/>	Yeni iri hacimli metalik camların aranması
<input type="checkbox"/>	Bileşenler ve ortamdaki oksijenin yakalanması
<input type="checkbox"/>	Ergitme elementlerin saflaştırılması dökülebilirliğin geliştirilmesi
<input type="checkbox"/>	Termal kararlılığın geliştirilmesi
<input type="checkbox"/>	İri hacimli metalik camın kuvvetlendirilmesi
<input type="checkbox"/>	Sünekliğin geliştirilmesi
<input type="checkbox"/>	Manyetik özelliklerin geliştirilmesi

Ortamda bulunacak oksijen (Altounian et al. 1986, Eckert et al. 1998, Murty et al. 2000) ve diğer zararlı empüriteler alaşımların camlaşma kabiliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir (Inoue 2000, Wang et al. 2004). Ancak İHMC' lara yapılan küçük katkılar ise işlenmelerini geliştirmektedirler. Son zamanlarda, küçük alaşımların eklenmesi veya mikroalaşımlama teknolojisi ile camlaşma kabiliyeti ve birçok İHMC' ların termal kararlılığı üzerinde etkileyici etkileri olduğu gösterilmiştir (Sordelet 2003, Choi-Yim et al.1998, Liu et al. 2004).

Temelde, bu teknoloji camlaşma kabiliyetini daha da iyileştirmesi amacıyla mevcut İHMC' lar için az miktarda (genellikle < 2 %) eklemeyi gerektirmektedir. Deneysel kanıtlar göstermektedir ki, küçük atomlu (B ve Si gibi, atom yarıçapı < 0,12 nm) ya da

büyük atomlu (Y ve Sc gibi yarıçapı $> 0,16$ nm) alaşım eklemeleri camlaşma kabiliyetini artırmada çok etkili olmuşlardır (Liu et al. 2002).

Bu katkılar genellikle üç grupta sınıflandırılmaktadır (Wang 2006). İri hacimli metalik camların mikro alaşımlanmasında kullanılan elementlerin atomik yarıçapları Şekil 2.31' te verilmiştir (Lu and Liu 2004.a).

(a) Küçük metaloid elementler (B, Si gibi)

(b) Geçiş metalleri (Fe, Ni, Co, Cu, Nb, Ta, Ti gibi)

(c) Büyük elementler (Zr, Sn, Sc, Y, La gibi)

2. 8. 1 Küçük Boyutlu Atomların İlavesi

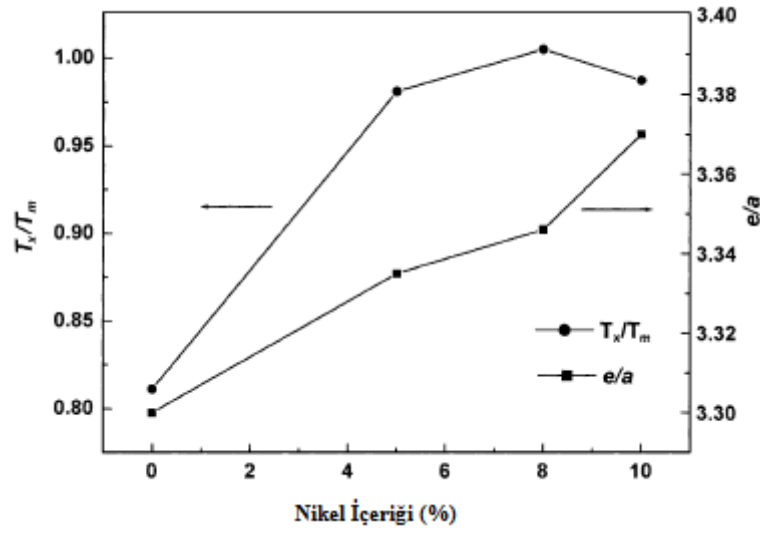
Sordelet vd. (2004) yaptıkları çalışmada cam fazların kararlılığında küçük atom eklemelerinin oldukça büyük etkisinin olduğunu göstermişlerdir. Buna ek olarak Inoue vd. 2004, Fe bazlı metalik cam alaşımına B ilave ederek camlaşma kabiliyetini arttırmışlardır. Ancak Liu et al. 2004, Zr bazlı alaşımlarda B miktarının % 1' i aşması durumunda camlaşma kabiliyetini düşürdüğünü rapor etmiştir. Silisyum ilavesi de alaşımların camlaşma kabiliyetini arttırmaktadır. Choi-Yim et al. 1998 Cu-Ti-Zr-Ni metlik camına yaptıkları % 0,5-1 Si ilavesinin camlaşma kalınlığını 4 mm' den 7mm ye çıkarttıklarını rapor etmişlerdir.

2. 8. 2 Orta Boyutlu Atomların İlavesi

Orta boyuttaki geçiş metalleri (Fe, Ni, Co, Cu, Nb, Ta, Ti gibi) birçok alaşım sistemine ilave edilmesiyle camlaşma kabiliyetlerinde düşüşlerin olduğu görülmüştür. Ancak Liu vd 2004, yaptıkları çalışmada orta boyutlu atom ilavesinin %3'ü aşması ve yüksek miktarlarda olduğunda camlaşma kabiliyetini arttırdığını belirtmişlerdir. Örneğin, nikel ilavesiyle bazı İHMC' ların süneklik, yorulma direnci, soft manyetik özellikleri ve

camlaşma kabiliyetlerini geliştirdiği bilinmektedir (Park et al., 2004, Yokoyama et al. 2002, Wang et al. 2004).

Hu vd. 2006, $(\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10})_{100-x}\text{Ni}_x$ kompozisyonunda Ni ilavesinin % 5' ten % 8 ' e çıkarılmasıyla T_x / T_m oranının 0,98' den 1,01' e çıktığını ve bu anormal yükselişin farklı termal kararlılıkları olan iki amorf fazın neden olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 2. 30). Kararsız amorf fazın, daha kararlı amorf fazın kristallenmesinden daha önce eridiğinden bunu gerçekleştirdiği söylenebilir.



Şekil 2. 30 $(\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10})_{92}\text{Ni}_8$ alaşımına Ni ilavesinin T_x / T_m oranına etkisi

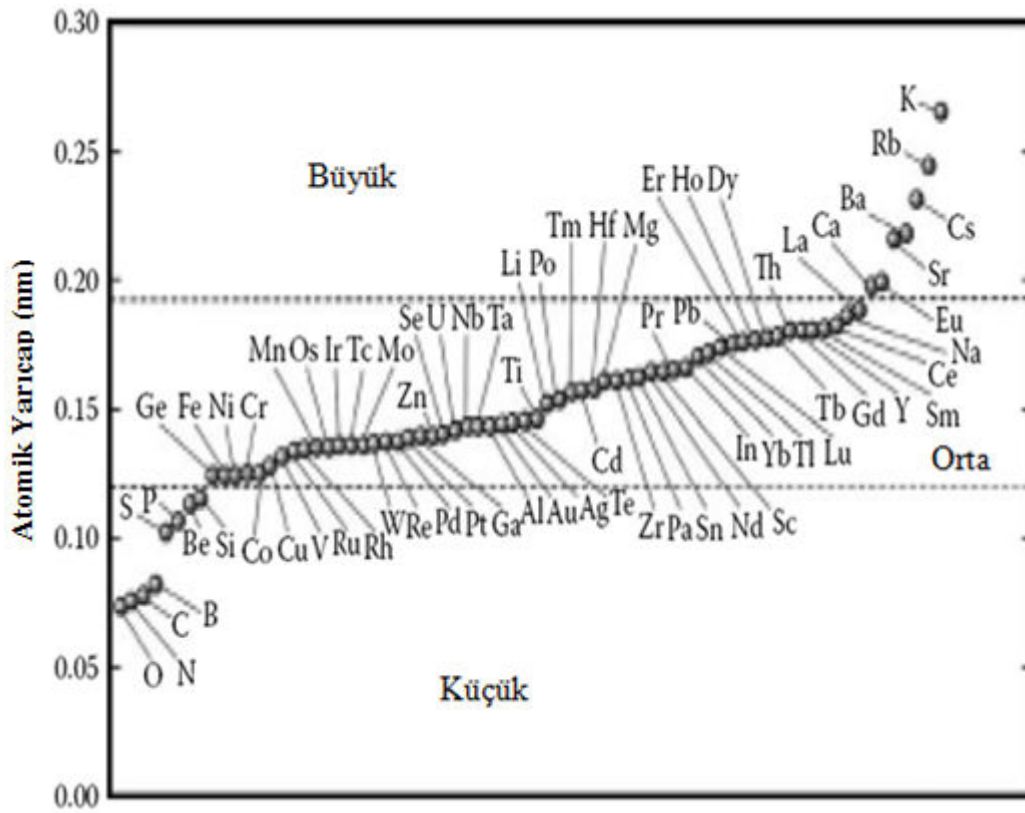
Zr bazlı alaşımlarda yapılan çalışmalarda Ni ilavesinin oksit kalınlığını azalttığını ve Ni ilavesi ile taneler ve çökeltilerin karmaşıklığı daha da azalttığını rapor etmişlerdir (Wu et al. 2011).

$\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ alaşımında Co yerine Ni ilavesiyle yapılan modifiye çalışmalarında camlaşma kabiliyetinin arttığı, ancak Ni ilavesinin % 10 ve % 15 olarak yapıldığında ise dökülen 3mm çapındaki numunede kristal fazların varlığından bahsedilmiştir.

2. 8. 3 Büyük Boyutlu Atomların İlavesi

Zr, Sn ve Y gibi büyük atomların camlaşmaya pozitif etkisi olduğu görülmüştür. Fe–Cr–Mo–C–B alaşım sistemine eklenen Y ve diğer nadir toprak elementlerinin yararlı etkilerinin olduğu rapor edilmiştir (Ponnambalam 2004).

Ayrıca % 2 Y ilavesinde Fe ve Zr bazlı alaşımların camlaşma kalınlıklarını arttırdığı bildirilmiştir (Liu et al. 2004).



Şekil 2. 31 İri hacimli metalik camların mikro alaşımlanmasında kullanılan elementlerin atomik yarıçapları

Lu ve Liu 2004, cam oluşumunu her zaman erimiş sıvı ve rakip kristal fazlar arasında ki rekabet süreci olarak adlandırmışlardır. Sonuç olarak camlaşma kabiliyeti ve İHMC' lar birbirleriyle iki yönden ilgilidirler. Bunlar, kararlı sıvı faz ve kristalimsi fazların oluşma kinetiğidir. Ya sıvı fazın kararlılığı artırılır ya da kristallenme oluşumu bastırılarak camlaşacak olan sıvının camlaşma kabiliyeti artırılır. Katkı elementleri eklenerek camlaşma kabiliyetinin artırılması mekanizmaları şu şekilde işlemektedir;

- Serbest hacmi doldurma(örneğin, rastgele paketlenmiş sıvının yoğunluk artışı) veya sıvı içindeki bileşen atomuyla atom çiftinin güçlü bağ oluşumunu oluşturarak,
- Ötektik reaksiyon yoluyla cam oluşturacak sıvının erime noktasını düşürerek sıvı fazın kararlılığını arttırmak,
- Aşırı soğutulmuş sıvıda oksijen gibi zararlı maddeleri süpürerek kristal faz oluşumunu engellemek,

Wang 2007' e göre küçük oranlarda yapılan katkıların genel bir prosedürü vardır. Öncelikle yüksek saflıktaki argon atmosferinde ark eritme ile homojen bir alaşım hazırlanmalıdır. Daha sonra yapılacak element katkıları ile birlikte direkt olarak ark altında ergitilirler. Bu ergitmelerin homojen olabilmesi için birkaç kez tekrarlanması gerekmektedir. Elde edilen homojen eriyik, su soğutmalı bakır kalıp içerisine emilerek döküm gerçekleştirilir. Ancak buradaki önemli bir nokta ise ilave edilen elementlerin camlaşma kabiliyetini düşürmemesi için hazırlanan karışımın ergime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta ergitilmesi gerçekleştirilir. Çünkü aralarında yoğunluğu yüksek ve ergime sıcaklığı farkı olduğunda katkılarla homojen karışım elde etmektir.

Matrisle düşük etkileşimli, yüksek yoğunluk ve ergime sıcaklığı farkına sahip ilave malzemeler için matris ve katkı elementlerinin homojen olarak karışması ve kompozisyon çökmesi ve agregasyonundan kaçınılmasıdır. Master alaşımlar ve ilave malzemeler manyetik alan yardımı ile pota olmaksızın, havada asılı durmaya, ergitme ve karıştırmaya tabi tutulduktan sonra bakır kalıba dökülebilir. Yüksek yoğunluk,

yüksek ergime noktası farklılığı ile matrisle yüksek etkileşim gösteren katkı elementleri ise 100-400 µm civarı boyutlara sahip ince tozlar halinde üretilebilir.

Matrisle yüksek etkileşimli, yüksek yoğunluk ve ergime sıcaklığı farkına sahip ilave malzemelerde ise iki toz homojen olarak karıştırılıp beraberce preslenir. Elde edilen karışım hızlı bir şekilde tekrar ergitilir ve bakır kalıba dökülebilir. Ancak burada önemli nokta tekrar ilave edilen element ile değişebilecek olan kompozisyonun camlaşma kabiliyetini etkilemesidir. Bu yüzden kompozisyon yüzdelerinin aynı tutulması öngörülür.

2. 9 Metalik Camların Özellikleri

İHMC' ların en büyük avantajlarından biri, büyük kalınlıklarda dökülebilir olmasıdır. Daha önce de belirtildiği gibi alaşım sistemlerindeki çok sayıda bileşen sayıları ve derin ötektik noktaya yakın olan kompozisyonu ile camsı bir faz oluşturmak için gerekli olan kritik soğuma hızının genellikle düşük olması avantajlarından sayılabilir.

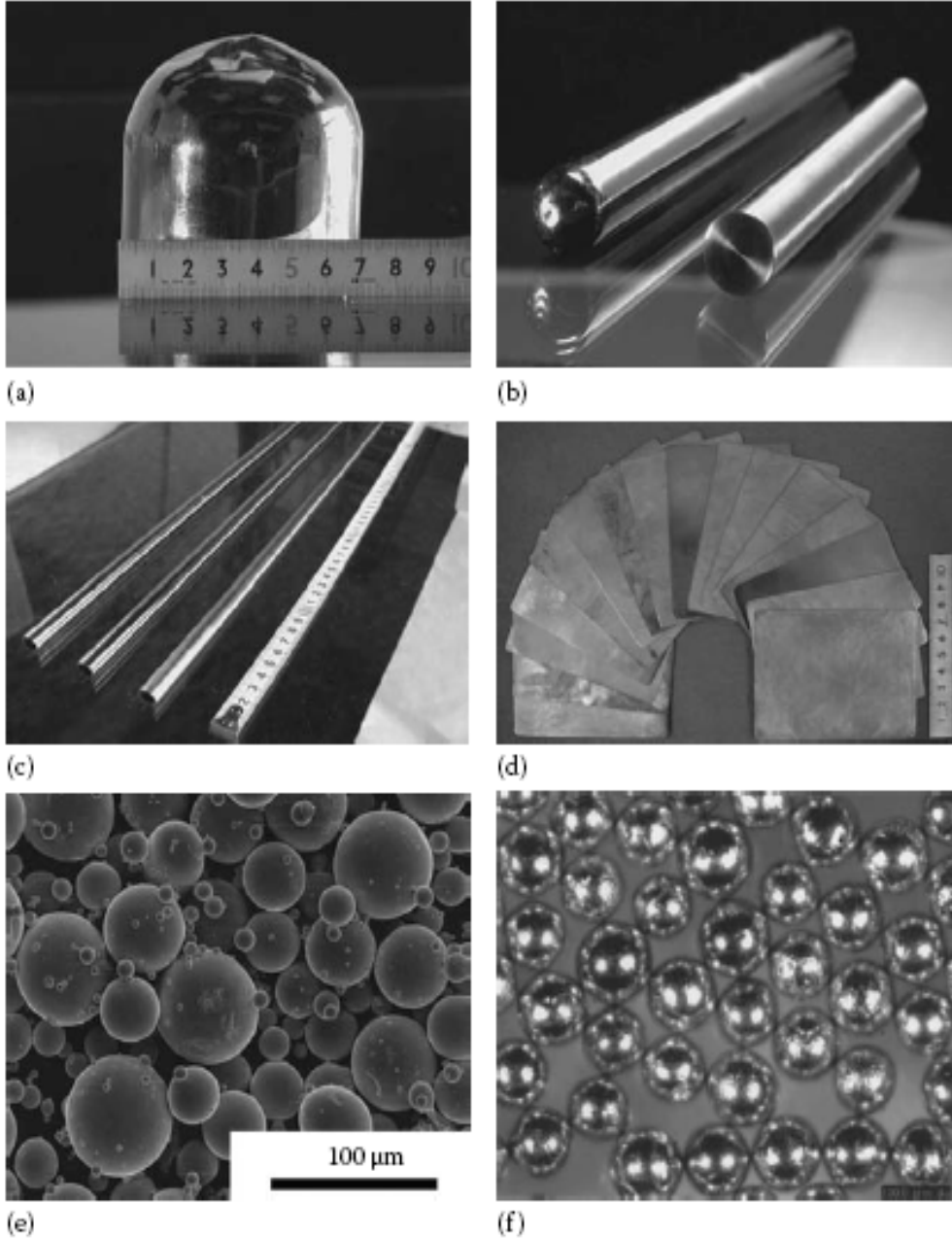
10 mm' den büyük Ca, Co, Cu, Fe, La, Mg, Ni, Pd, Pt, Ti, Y ve Zr bazlı camsı çubuklar üretilmiştir. Şu anda literatürde Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alaşımının 72 mm tam camsı olarak üretildiği bildirilmiştir (Inoue et al. 1997).

Endüstriyel uygulamalar için büyük bir bölümü kalınlığı avantajları sınırsızdır. Üretim elektronik uygulamalar veya mikro-elektro-mekanik sistem cihazları için değil, aynı zamanda büyük parçalar için de yapılmış olabilir.

Diğer taraftan iri hacimli metalik camların geleneksel amorf alaşımlara göre dezavantajlar şunlardır: (1) daha yüksek cam oluşturma kabiliyeti elde etmek için özel çözünen elementlerin kullanımı ihtiyacından dolayı yüksek malzeme maliyeti (2) çok miktarda çözünen elementin ilave edilmesinden dolayı daha düşük doyma akısı yoğunluğu malzemenin güç dönüştürücülerde gelecekteki kullanımına engeldir.

Dolayısıyla, mükemmel yumuşak manyetik iri hacimli metalik camlara ulaşmak için daha fazla çaba gerekmektedir (Wang, 2004).

Farklı uygulamalar için farklı biçimlerde ürün istenebilir. İHMC' larında çubuk, levha, plaka, küre ve boru şeklinde üretimleri mümkündür (Resim 2. 1).



Resim 2. 1 Farklı şekillerdeki İHMC ürünleri

(a) dökme silindir, (b) çubuklar, (c) boru, (d) yaprak, (e) toz, ve (f) küreler

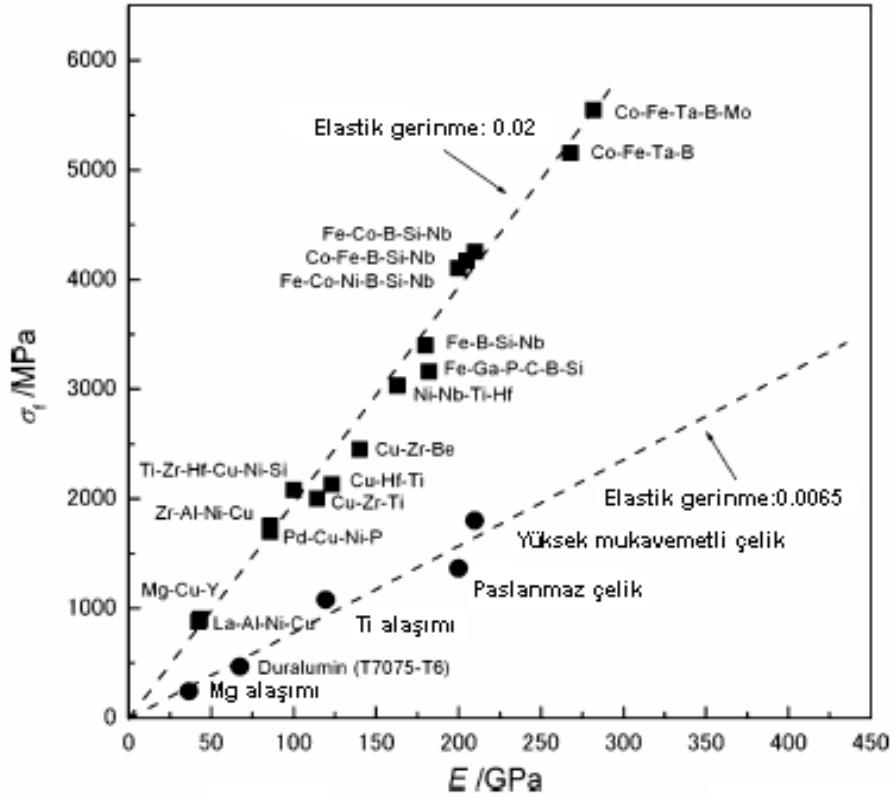
Ashby ve Greer metalik camların cazip ve itici özelliklerini özetlemişler ve uygulama alanlarını aramanın başlangıç noktası için yararlı olduğunu ileri sürmüşlerdir (Ashby et al. 2006, Salimon et al. 2004).

- Yeni malzemenin mevcut malzemelere göre daha iyi olan özelliklerini tanımlama
- Kötü olan nitelikleri belirleme
- İstifade edilecek ve etkilenmeyecek uygulamaları keşfet

Geleneksel mühendislik malzemeleri ile geniş çaplı bir karşılaştırmaya dayanarak, şu anda metalik camların hücre uygulamalar ile sınırlı olduğunu göstermiştir. Ancak ilerleyen yıllarda metalik camların üstün özelliklerine doğru orantılı bir şekilde bu çalışmalar ilerleyecektir.

İHMC düşük young modülü ve büyük elastik şekil değiştirme sınırlarının olması ticari ve büyük hacimli uygulamalar çeşitliliği bulunmaktadır. Bir başka özellikleri ise yüksek akma ve sertlikleridir (Tao et al. 2008). Şekil 2. 32 ' de camsı alaşımların çekme mukavemeti ve Young's Modülleri arasındaki ilişkiyi kristal haldeki alaşımlarla karşılaştırarak vermektedir. İri hacimli metalik camların doğrusal bölgedeki eğimleri kristalin alaşımların eğiminden daha diktir. Eğimdeki bu farklılık, camsı alaşımların elastik uzamasının kristalli alaşımlardan oldukça fazla olduğunu ifade etmektedir.

Aynı Young modülüne sahip camsı alaşımlar kristalin alaşımlardan birkaç kat fazla mukavemete sahiptir. Mekanik özelliklerdeki bu farklılık, İHMC ile kristalin alaşımlar arasındaki deformasyon ve kırılma mekanizmalarının farklılığından ileri gelir. Metalik camlardaki plastik deformasyon genellikle yüksek derecede bir bölgede toplanmış kayma bantlarında homojen olmayan hareket ile ilgilidir. Hareketi saptıracak mikroyapısal varlıkların olmayışı ve hareketin yüksek derecede bir bölgede toplanmış doğası nedeniyle kayma bandı oluşumu gevrek kırılma ile sonuçlanır.



Şekil 2. 32 Tipik geçiş metalik esaslı iri hacimli camsı ve kristal alaşımların çekme mukavemeti ve Young's Mod¼l¼ arasındaki ilişki

Ancak İHMC' ların belirtilen iyi ¼zelliklerine rağmen y¼k altında gevrek deformasyon davranıŐı sergilemesi uygulamaları sınırlandırmaktadır. Çalışma Şartlarında belirli bir s¼neklilė ve pekleŐemeye sahip olan malzemelerin çalışma sırasında kırılma sergilemeyeceği için İHMC' da bu bir eksiklik olarak belirtilmektedir.

İHMC' ların diğer karakteristik ¼zelliklerinden biriside y¼ksek y¼zey kalitesinin olmasıdır. İHMC tane, tane sınırları gibi mikroyapısal ¼zellikleri olmayan camsı yapılar olduklarından y¼zeyleri çok d¼zg¼n, parlak kaliteli bir y¼zeye sahiptirler. Ancak b¼yle y¼zeyler daha ¼nce oksit camlar ve polimerik malzemelerde elde edilmiştir (Resim 2. 2).



Resim 2. 2 Ti bazlı bir metalik camın yüzey kalitesi

Metalik camların aksine kristalli metaller akmayı takip eden önemli miktarda plastik gerilme gösterirler ve bu da yüksek kırılma tokluğu ve darbe direncine sebep olur. İHMC ise kırılmandır ve hiç plastiklik göstermez. Camsı metal, yüksek kırılma tokluğuna sahiptir fakat malzemenin çok az miktarda kristallenmesi bile toklukta belirgin bir düşüşe sebep olur. Bu yüzden cam-geçiş sıcaklığının üzerindeki uzun dönemli uygulamalarda kullanımları kısıtlıdır. Yüksek sertlik, yüksek dayanım ve korozyon direnci ile birleştiğinde tribolojik uygulamalarda potansiyel gösterir (Masumoto 1981, Froes et al. 1988).

Ayrıca çatlağın başlamaşına düşük direçleri olduğu için, çatlak oluşur oluşmaz hızlıca ilerler. Eğer bu alaşım akmaya veya kopmaya baslarşa hızlıca iş göremez hale gelir. İri hacimli metalik camların plastikliğini artırmak için son yıllarda yapılan çalışmalar metalik cam kompozitler üzerinde yoğunlaşmıştır. Camsı matrisle güçlendirici sünek kristalin fazın ilave edilmesi ile çeşitli iri hacimli metalik camlar elde edilmiştir.

Farklı amorf metallerin basma testinde yaklaşık %2 civarında bir mikroskobik gerinim bulunmuştur (Sergueeva et al. 2005). Bununla birlikte, metalik camlarda kristal kayma mekanizmalarının olmayışı teorik sınıra yakın yüksek mukavemet değerlerine neden olmaktadır (Greer 1995, Schroers and Johnson 2004.b).

Metalik camların aksine kristalin metaller akmayı takip eden önemli miktarda plastik gerilme gösterirler ve bu da yüksek kırılma tokluğu ve darbe direncine sebep olur. İHMC ise kırılıgandır ve hiç plastiklik göstermez. Camsı metal, yüksek kırılma tokluğuna sahiptir fakat malzemenin çok az miktarda kristallenmesi bile toklukta belirgin bir düşüşe sebep olur. Bu yüzden cam-geçiş sıcaklığının üzerindeki uzun dönemli uygulamalarda kullanımları kısıtlıdır. Ayrıca çatlağın başlamasına düşük direçleri olduğu için, çatlak oluşur oluşmaz hızlıca ilerler. Eğer bu alaşım akmaya veya kopmaya başlarsa hızlıca iş göremez hale gelir. İri hacimli metalik camların plastikliğini artırmak için son yıllarda yapılan çalışmalar metalik cam kompozitler üzerinde yoğunlaşmıştır. Camsı matrise güçlendirici sünek kristalin fazın ilave edilmesi ile çeşitli iri hacimli metalik camlar elde edilmiştir (Wang 2004).

Pek çok metalik cam manyetik moment taşıyan atomlar içermektedir. Demir, kobalt ve nikel içeren metal-metaloid camlar örnek olarak verilebilir. Duwez tarafından metalik camların keşfedilmesinden kısa bir süre sonra bu malzemelerin sıcaklık düştüğünde ferromanyetik hale dönüşüp dönüşmediği sorusu gündeme geldi. Sorunun cevabı Duwez ve grubu tarafından $Fe_{78}P_{12}C_{10}$ camı üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda verildi. Bu cam üzerindeki manyetik ölçümler, camın yaklaşık $400^{\circ}C$ 'de ferromanyetik dönüşüm geçirdiğini ve kendiliğinden manyetizasyon geliştirdiğini ortaya çıkarmıştır. Bu tespitten sonra pek çok metalik camda ferromanyetizma özelliği bulunmuştur (Johnson, 1990).

Şerit ve levha şeklindeki amorf Fe- ve Co-bazlı malzemeler sahip oldukları yumusak manyetik özelliklerden dolayı manyetik malzemeler pazarında yerini bulmuştur. Sensörler, dönüştürücüler (mıknatıssal büzülüm özelliğinden faydalanılır), kayıt kafası, doyurulabilir çekirdekler, manyetik anahtarlar, manyetometreler, manyetik kalkan vb. gibi çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Buna malzemenin sahip olduğu iki özellik yol açmıştır: yönlendirilmiş tanelere sahip olan Fe-Si levhalara göre daha dar bir histerisis çevrimine ve kristalin Fe-Si alasımına göre eddy akımlarını azaltan yüksek elektriksel dirence sahip olması (Cahn et al., 1992).

2. 10 Potansiyel Uygulama Alanları

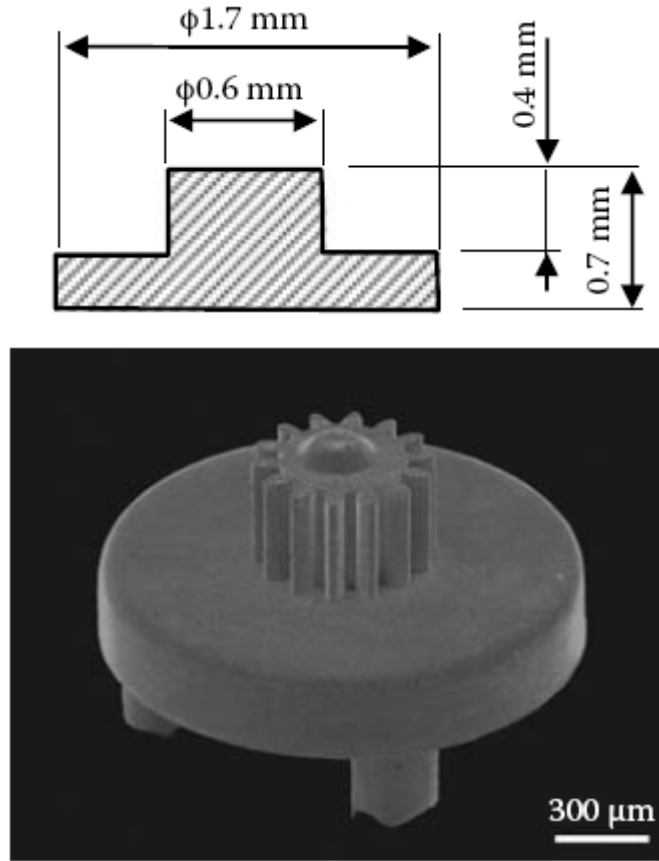
Yüksek akma, düşük Young modülü, büyük elastik deformasyon limit ve aşırı soğutulmuş sıvı bölgede kolay şekil alabilme gibi İHMC' ların ana nitelikleri yapısal uygulamalar için onlara cazip hale getirmektedir (Anand et al. 2005).

İri hacimli metalik camların ilk kullanım alanı arzu edilen mukavemet özelliklerinde sahip oldukları için spor malzemeleri olmuştur. Zr bazlı İHMC' ların bu özellikleri tenis raketleri, beyzbol sopaları, kayaklar ve snowboard, bisiklet parçaları, balıkçılık ekipmanları, ve deniz uygulamalarını takiben golf kulüpleride (Resim 2. 3) ticari olarak yararlanmışlardır.



Resim 2. 3 Zr bazlı İHMC uygulaması

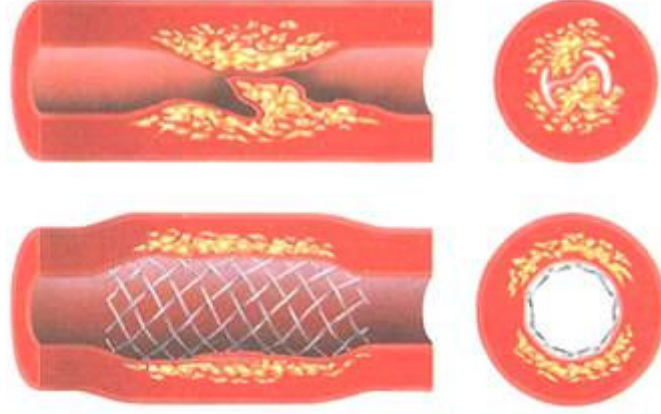
İHMC' ların aşırı soğutulmuş sıvı bölgede karmaşık yapılar elde edilmesi birçok avantaj sunmaktadır. Bu yüzden nano boyutta küçük geometilerde dahi homojenlik sağlamaktadırlar. İkincisi ise aşırı soğutulmuş sıvı bölgede yapılan dökümler sonrası katılaşma büzülmesi meydana gelmemesidir. Son olarak yüzeyine net şekil verilen mikro makina parçalarının yapılması daha cazip kılmıştır (Şekil 2. 33)



Şekil 2. 33 Hassas dişli üretimi

Mikro dişlikerin yanı sıra endoskop, hassas optik, pıhtı çıkarmak için sonda, mikro pompalar vs. tıbbi ekipman olarakta uygulama alanları mevcuttur. İri hacimli metalik camlar çoğunlukla elektronik cihazların kasalarında kullanılmaktadır. Ezilmeye karşı direnç, sağlamlık, çizilmeye karşı direnç ve hafiflik gibi özellikleri nedeniyle MP3 oynatıcılarda, barkot tarayıcılarda, biyomedikal parçalar, antialerjik takılar, spor gereçleri, traş bıçakları, bıçaklar, cep telefonu, flash bellek, yazıcı parçalarının yanı sıra savunma ve uzay uygulamalarında da kullanılmaktadır (Şekil 2. 34). Metalik camların

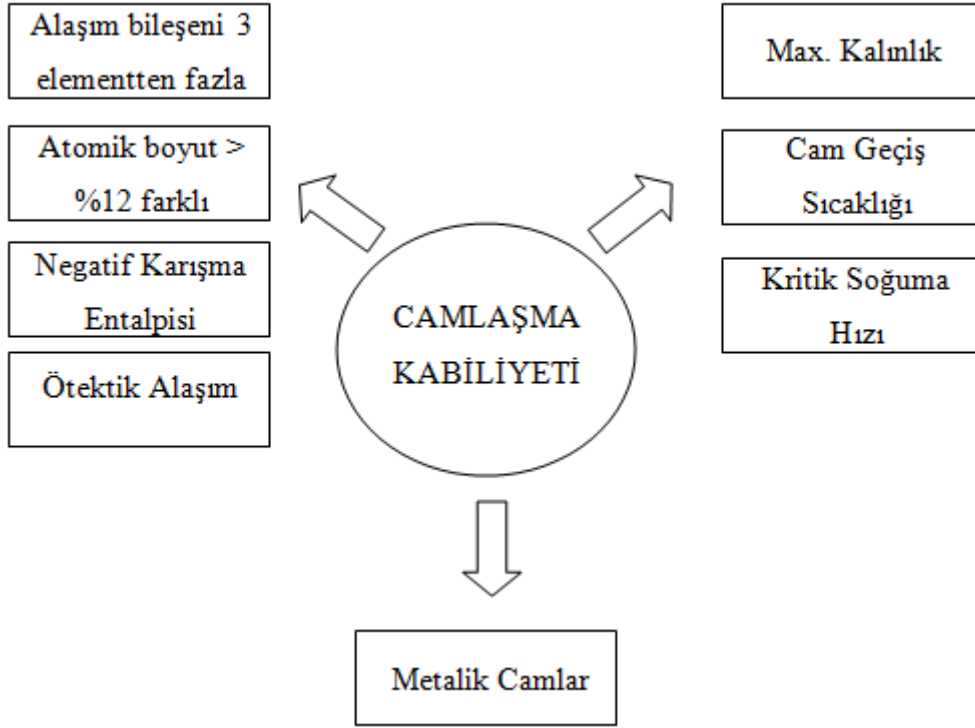
genel olarak camlaşma kabiliyetlerinin bazı parametrelerle olan ilişkisi Çizelge 2. 5 ve Şekil 2. 35' te özetlenmiştir.



Şekil 2. 34 Damar tıkanıklığı stent tedavisi ve uzay aracı kollektörleri

Çizelge 2. 5 İri hacimli metalik camların özellikleri

Fe- bazlı	Co- bazlı	Ni- bazlı
Yüksek korozyon direnci	Yüksek korozyon direnci	Yüksek korozyon direnci
Tekrarlı darbe yüklerinde yüksek dayanım	Tekrarlı darbe yüklerinde yüksek dayanım	Yüksek hidrojen geçirgenliği
Sert manyetiklik	Sert manyetiklik	Yüksek mukavemet,
Soft manyetiklik	Soft manyetiklik	Yüksek süneklik
Cu- bazlı	Pt- bazlı	Pd- bazlı
Yüksek korozyon direnci	Yüksek korozyon direnci	Yüksek korozyon direnci
Yüksek kırılma tokluğu	Düşük T_g	Yüksek kırılma tokluğu
Yüksek yorulma mukavemeti	Düşük T_l	Yüksek yorulma mukavemeti
Yüksek mukavemet	Yüksek camlaşma kabiliyeti	Yüksek mukavemet
Yüksek süneklik		



Şekil 2. 35 Metalik camların ilişkileri

2. 10. 1 Kobalt Bazlı İri Hacimli Metalik Camlar ile İlgili Yapılan Çalışmalar

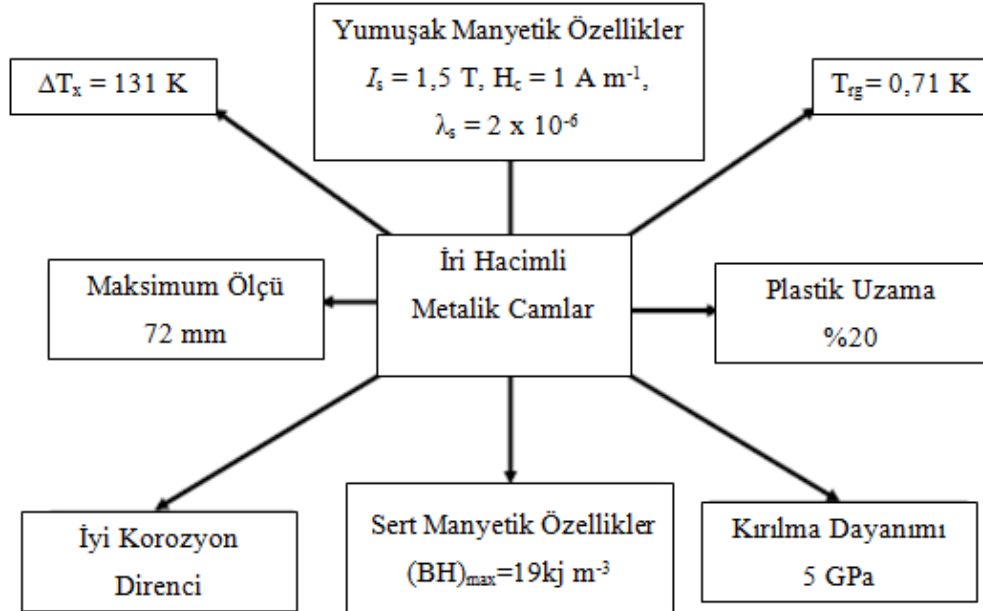
Inoue ve arkadaşları 2004 yılında yayınladıkları makale ile o güne kadar rapor edilen iri hacimli metalik camlar içinde en yüksek mukavemete sahip olan iri hacimli metalik camı sentezlediklerini bildirmişlerdir. $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ iri hacimli metalik camının, malzemeye yumuşak manyetik özellik veren 0.25 A/m düşük baskı kuvvetine ve 500.000'in üzerinde yüksek geçirgenliğe ve %1000'in üzerinde uzamaya sebep olan viskoz deforme edilebilirliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Inoue ve arkadaşları Co-Fe-Ta-B alaşımına Mo ilave ederek $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımından sonra en yüksek mukavemete sahip $(Co_{0,535}Fe_{0,1}Ta_{0,055}B_{0,31})_{98}Mo_2$ alaşımını sentezlemişlerdir (Inoue,2004b).

Inoue aynı yıllarda yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip Co-Fe-B-Si alaşımının patentini almıştır (Inoue,2005). Bu gelişmelerin ardından araştırmacılar, bileşimde değişiklikler yaparak çeşitli Co-bazlı iri hacimli metalik camlar sentezlemişler ve bu metalik camların özelliklerini araştırmışlardır.

Sun ve arkadaşları birbirini izleyen iki çalışma ile yumuşak manyetik özelliğe sahip Co-Fe-Zr-Ti-Mo-Si-B ve Co-Fe-Hf-Ti-Mo-B iri hacimli metalik camlarını üretmişlerdir (Sun et al. 2006 a,b).

Diğer bir çalışmada ise Co-Cr-Mo-C-B alaşımına Er ilavesinin, amorf alaşımın cam oluşturma kabiliyetine olumlu etkisi rapor edilmiştir (Men et al. 2007). Co-bazlı alaşımlar bakır kalıpta döküm yöntemiyle elde edilmiştir ve bileşime göre değişmekle birlikte rapor edilen en yüksek döküm kalınlığı 3 mm ile $(\text{Co}_{0,535}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,055}\text{B}_{0,31})_{0,98}\text{Mo}_{0,02})_{98}\text{Si}_2$ alaşımına aittir (Inoue, 2006). İHMC' ların elde edilen özellikleri Şekil 2. 36' da gösterilmiştir.



Şekil 2. 36 İHMC' ların mevcut başarıları

3. MATERYAL ve METOD

Bu bölümde çalışmanın temelini oluşturan $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılan elementlerin belirlenmesi, üretim için gerekli olan gereçlerin hazırlanması ve üretilen kompozisyonları karakterize etmek için yapılacak olan analiz ve deneyler hakkında bilgiler verilmiştir.

Bu tez çalışmasında tasarlanan vakum ark ergitme ve döküm fırını 104M124 no'lu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

3. 1 Kompozisyonların Belirlenmesi ve Hazırlanması

Bu çalışmada $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ metalik cam alaşımının özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda baz alaşım Ni, Si ve Nb elementleri ile modifiye edilmiştir. Hazırlanacak olan kompozisyonlardaki elementler yüksek saflıkta ve oldukça küçük boyutta tercih edilmiştir (Çizelge 3. 1). Bu kompozisyonların üretimi sırasında ise koruyucu atmosfer olarak yüksek saflıktaki Argon gazı (% 99,999 saflıkta) kullanılarak oksitlenme en aza indirilmeye çalışılmıştır. Ergitme ve döküm işlemlerinde elektrolitik bakır (%99,8 Cu) kalıp ve parçaları kullanılmış ve iç yüzeyleri işlenerek hazır hale getirilmiştir. Kompozisyonların modifiyesinde kullanılan elementler, iyi bir camlaşma kabiliyeti için öne sürülen kurallara uygun olarak seçilmiştir (Stoica et al. 2008). Böylelikle atomik yarıçaplar, yapılan değişikliklerle birbirlerine yakın olacaktır.

Çizelge 3. 1 Kompozisyonlarda kullanılan elementlerin özellikleri

Element	Atom Numarası	Atomik Yarıçap(nm)	Tane Boyutu(μm)	Saflık Derecesi(ağ. %)
Co	27	0.12510	< 2	99,8
Fe	26	0.12412	< 10	99,9
Ta	73	0.14300	< 44	99,9
B	5	0.08200	< 44	98,0
Ni	28	0.12459	3	99,9
Si	14	0.11530	< 149	99,9
Nb	41	0.14290	1-5	99,8

Çalışmanın ön hazırlık aşamasında, baz alaşım kompozisyonunda Co elementi yerine Ni, B yerine ise Si elementi sistematik olarak ilave edilmiştir (Çizelge 3. 2). İkinci aşamada ise bir önceki aşamadan farklı olarak en iyi camlaşma kabiliyeti sergileyen kompozisyonlar belirlenerek kompozisyona eklenen Ni ya da Si elementleri değiştirilerek modifiye edilmiştir. Camlaşma kabiliyetinde önemli artışlar olan grupta ise Ta elementi yerine Nb elementi eklenmiştir. Böylelikle camlaşma kabiliyetinde azalma ya da artış gözlemlendiğinde katkı elementleri ilavesinde değişikliğe gidilerek en iyi camlaşma kabiliyetine sahip kompozisyonlar elde edilmiştir (Çizelge 3. 3). Ön hazırlık aşamasından sonra incelenen kompozisyonlar içerisinde camlaşma kabiliyeti iyi olanlar seçilerek ikinci aşamaya geçilmiştir. Daha sonra modifiye ile birlikte camlaşma kabiliyeti en iyi olan kompozisyon belirlenerek üçüncü aşamaya geçilmiştir. Görülmektedir ki camlaşma kabiliyetinde büyük bir artış gözlenen kompozisyonlar üçüncü aşamada elde edilmiştir.

Çizelge 3. 2 Ön hazırlık aşamasında hazırlanan kompozisyonlar

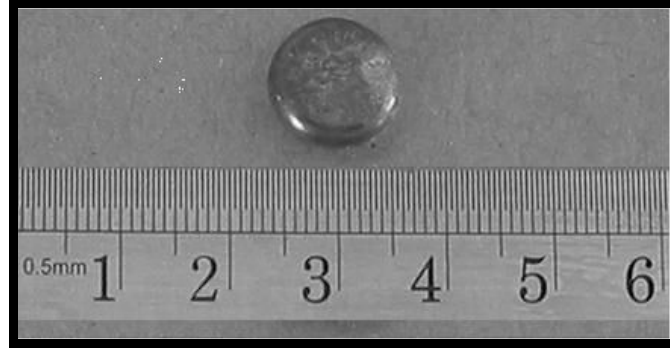
Ön Hazırlık	Açıklama
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Baz Alaşım
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Co yerine % 2 Ni
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Co yerine % 4 Ni
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Co yerine % 6 Ni
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	B yerine % 10 Si
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	Co yerine % 2 Ni ile B yerine % 10 Si
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	Co yerine % 4 Ni ile B yerine % 10 Si
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	Co yerine % 6 Ni ile B yerine % 10 Si
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	B yerine % 20 Si
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	Co yerine % 2 Ni ile B yerine % 20 Si
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	Co yerine % 4 Ni ile B yerine % 20 Si
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	Co yerine % 6 Ni ile B yerine % 20 Si

Çizelge 3. 3 İkinci ve üçüncü aşamada hazırlanan kompozisyonlar

II. Aşama	Açıklama
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	Co yerine % 2 Ni ile B yerine % 5 Si
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	Co yerine % 4 Ni ile B yerine % 5 Si
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	Co yerine % 6 Ni ile B yerine % 5 Si
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	Co yerine % 2 Ni ile B yerine % 10 Si
III. Aşama	Açıklama
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	Co yerine % 2 Ni, Ta yerine % 2,75 Nb ve B yerine % 5 Si
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	Co yerine % 4 Ni, Ta yerine % 2,75 Nb ve B yerine % 5 Si
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	Co yerine % 6 Ni, Ta yerine % 2,75 Nb ve B yerine % 5 Si

Hazırlanacak olan kompozisyonlar hassas terazi yardımıyla tartılıp homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Her bir alaşım yaklaşık 40-60 gr. olacak şekilde hazırlanmıştır. Homojen bir şekilde karışması sağlanan tozlar kalıp içerisinde tek eksenli hidrolik preste 80- 100 bar basınçla preslenerek tablet haline getirilmiştir. Hazırlanan tabletler ön ergitme işlemiyle beraber master alaşım numunesi olarak bilye şeklinde elde edilmiştir (Resim 3. 1).

Ancak master alaşımların elde edilmesinde farklı iki vakum atmosferli ark ergitme işlemleri uygulanmıştır. İndüksiyon fırını kullanılarak yapılan ön hazırlık aşamasında, düşük vakum atmosferine sahip ark ergitme işlemiyle (~100 mbar) elde edilen master alaşımlar kullanılmıştır.



Resim 3.1 Tek eksenli hidrolik pres ve ön ergitme işlemi tamamlanmış master alaşım numunesi (40-60gr)

Ergitme öncesi, ortam vakuma alınır (~ 100 mbar) ve daha sonra Ar gazı ile doldurulur (≥ 1 atm). Ancak yine de atmosferden tam olarak koruma gerçekleştirilememiştir. Elde edilen master alaşımdan istenilen miktar kullanılarak kama veya silindirik bakır kalıba döküm işlemi yapılmıştır. Burada kama numuneler camlaşma kalınlığını belirlediğimiz ön hazırlık aşamasında kullanılmıştır. Aynı zamanda Ni ve Si elementlerinin camlaşma kabiliyetlerine olumlu veya olumsuz etkilerini görmemize yardımcı olmuştur.

Bir diğer ark ergitme işlemi ise 0,1 mbar vakuma sahiptir. Hitit vd. (2010) tarafından tasarlanan orta seviyeli vakum atmosferli ark ergitme ($\sim 0,1$ mbar) fırınında bakırdan yapılan ergitme haznesinde master alaşımlar hazırlanmıştır. Ergitme öncesi 0,1 mbar seviyesinde vakuma alınan ortam yüksek saflıkta Ar gazı ile tekrar doldurulur. Bir önceki işlemde farklı olarak ergitme işlemi öncesi titanyum parçalar 3-4 kez ısıtılarak

ergitme odası içerisinde az miktarda da olsa oksijenin tutulması öngörülmüştür. Master alaşımlar, eritme sonrası homojen olması için en 3-4 kez her defasında ters çevrilerek eritilmiştir (Vishwanadh et al. 2008, Cheng et al. 2008). Bakırdan yapılan eritme haznesinin alaşımların kompozisyonları üzerinde herhangi bir etkisi görülmemiştir.

3. 2 Döküm İşlemleri

3. 2. 1 İndüksiyon Fırınında Eritme ve Döküm

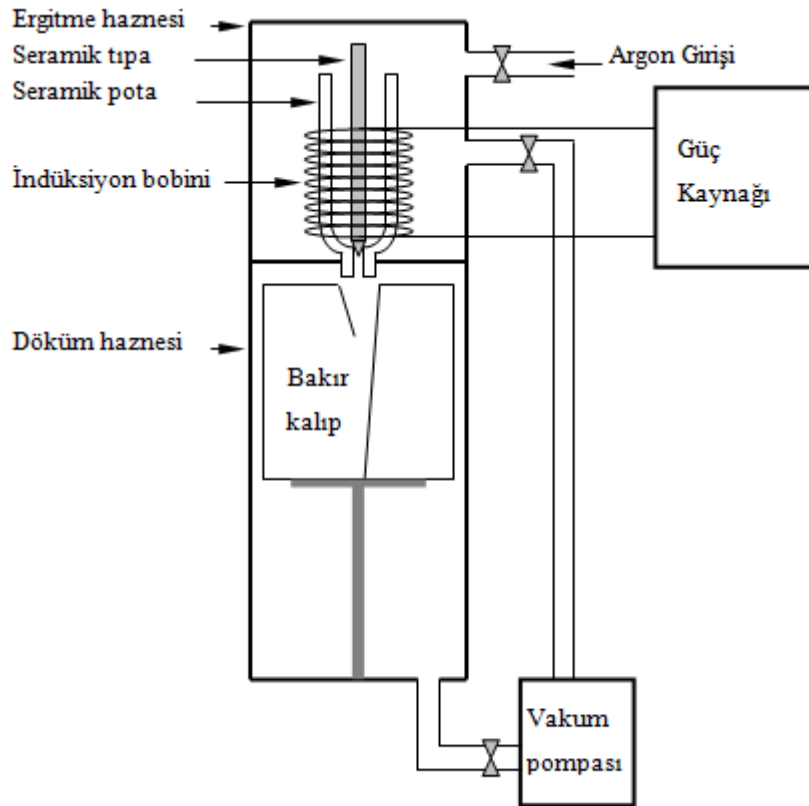
Ön hazırlık aşamasında Indutherm-VC-500 D marka vakumlu indüksiyon fırını ve kama şeklinde hazırlanan kalıp kullanılarak kompozisyonların camlaşma kabiliyetleri incelenmiştir (Resim 3. 2).

Kama kalıp, elde edilen numunenin camlaşma kabiliyetinin hangi kesite kadar olduğuna dair bize açık bir fikir vermektedir (Şekil 3. 1). Ar gazı ortamında yapılan eritme işlemi alümina pota içerisinde ve indüksiyonun karıştırma etkisi kullanılarak homojen bir karıştırma ile yapılmıştır. Bobinlerden geçen alternatif akım, eritilecek olan metal yığını içinde de bir alternatif akım oluşturur. Bu akım metalin içinde bir ısı oluşturur. Metal eridiğinde, erimiş haldeki metalin içindeki elektromanyetik alan, bobinlerdeki elektromanyetik alan ile etkileşir ve bu etkileşimin oluşturduğu kuvvetler sıvı metalin karışmasını sağlar. Böylece sıvı metalin içinde kompozisyon ve sıcaklık dağılımı oldukça homojen olur.

Inoue et al. (2006) literatürde $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımının eritme sıcaklığını 1243 °C olarak verdiği için indüksiyon fırınında döküm işlemi 1320 °C’ de başlanmış ve elde edilen sonuçlara göre sıcaklık artırılmıştır.

Üretilen numuneler, kesit yüzeylerinin en ince kısmından (300 µm) en kalın kısma kadar optik ve taramalı elektron mikroskopunda incelenmesi için metalografik olarak hazırlanarak numunelerin camlaşma kalınlıkları tespit edilmiştir. Daha sonra camlaşma

kalınlıkları tespit edilen kompozisyonların camlaşma kabiliyetlerini belirlemek için 2, 3 ve 4 mm' lik silindirik kalıplara dökümleri gerçekleştirilmiştir.



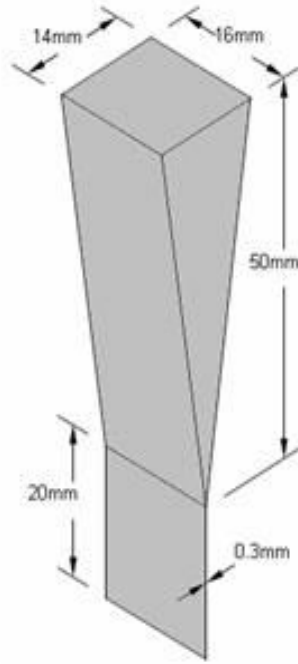
Resim 3. 2 Vakum indüksiyon fırını ve şematik gösterimi



a)



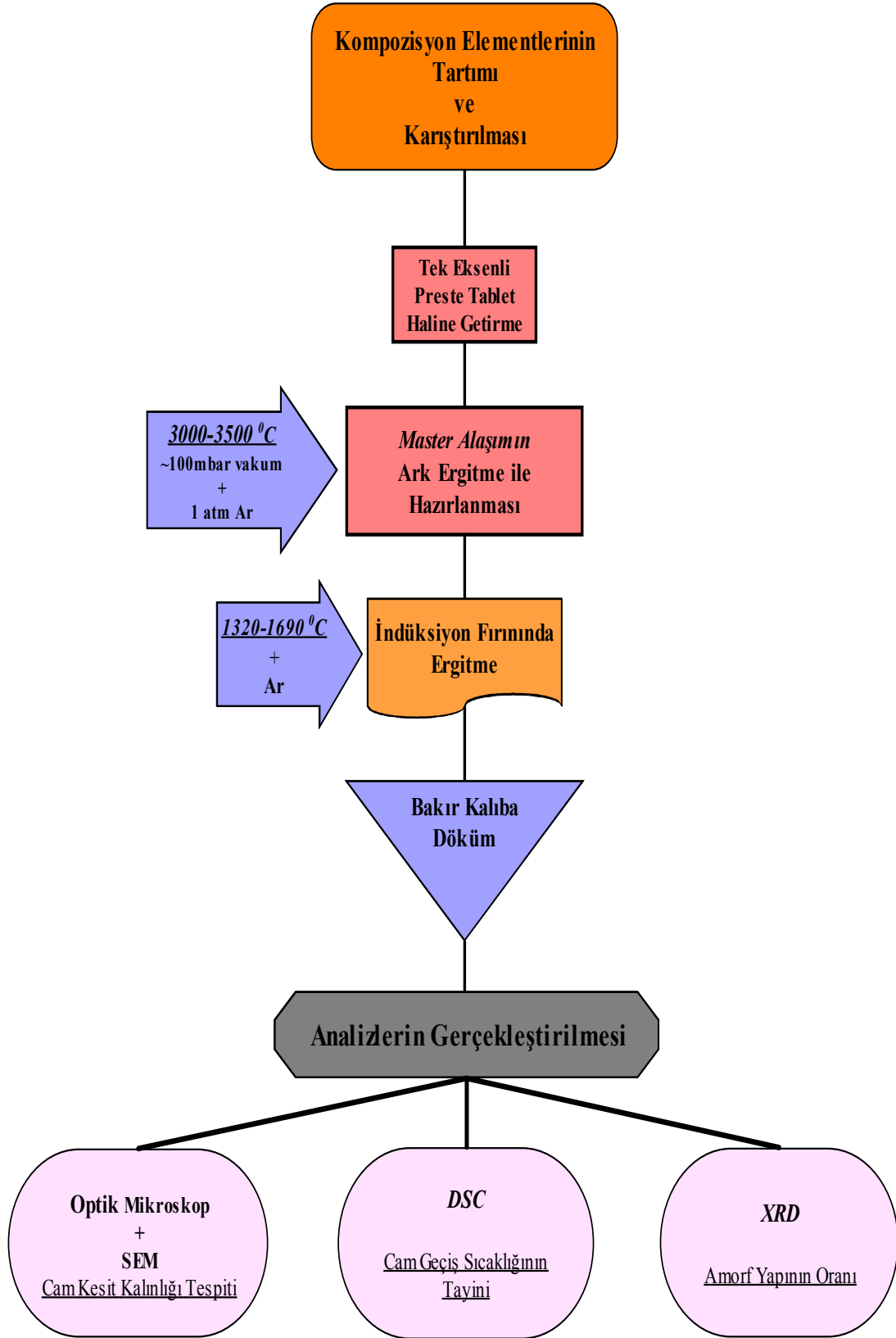
b)



c)

Şekil 3. 1 a) Kama kalıp, b) Silindirik kalıp, c) Kama kalıp boyutları

Şekil 3. 2' de verilen deney akım şemasına göre yapılan döküm işlemlerinde, istenilen miktarda hazırlanan master alaşım fırın içerisindeki ergitme ve döküm haznelerindeki vakum farkıyla kalıp içerisine çekilmiştir. Basınç farkının olmasından dolayı ergiyik hızlı bir şekilde kalıbı doldurarak katılaşması sağlanmıştır.



Şekil 3. 2 İndüksiyon fırını deney akım şeması

3. 2. 2 Vakum Ark Ergitme ve Döküm İşlemleri

Kompozisyonların bir diğer döküm işleminde ise vakum emmeli döküm kullanılmıştır. Bu ergitme ve döküme uygun olarak dizayn edilen ergitme fırını sistemi yatay ve düşey ekseninde tungsten uçların hareketini sağlayan 2 adet motorun bulunduğu üst kapak ile ergitme ve döküm işleminin yapıldığı alt kapaktan oluşmaktadır. Fırın içerisinde yüksek sıcaklığa maruz kalan parçaların soğutulması için soğutma sistemi, güç kaynağı ve yüksek saflıktaki argon tüpü de bu sisteme dahildir (Resim 3. 3). Fırın içerisini rahatça gözlemlemek için gövde üzerinde 2 adet pencere, içerideki vakumu veya gazı boşaltmak için kullanılan vana ile eriyen numunenin kalıp içerisine hızlı ve kontrollü emilmesini sağlayan başka bir vana daha kullanılmıştır.



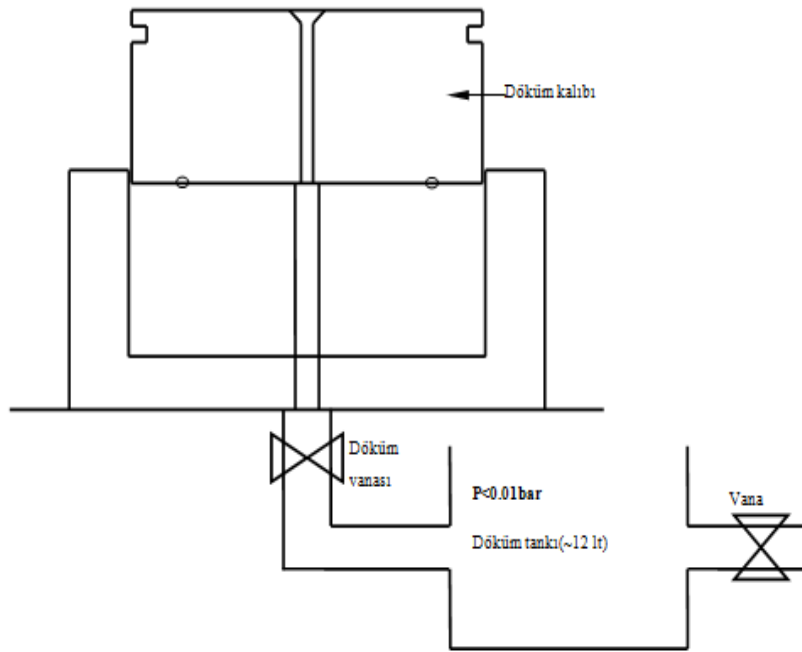
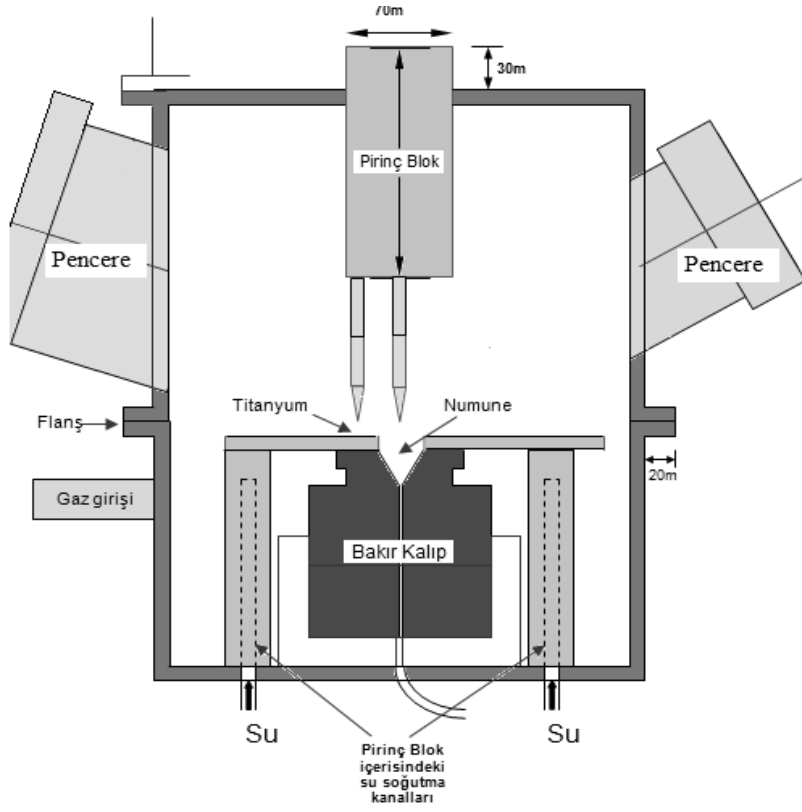
Resim 3. 3 Vakum ark ergitme ve döküm fırını

Tungsten uçların yatay ve düşey ekseninde hareketini sağlayan motorlar sayesinde verilen hareket ile arkin numuneye teması ortadan kaldırılmış ve arkin kararlı hale gelmesi sağlanmıştır (Resim 3. 4).



Resim 3. 4 Tungsten uçların hareketini sağlayan kısım

Sistem, üç tungsten ucun aynı anda kullanılmasına göre tasarlanmıştır. Kullanılan güç kaynakları yüksek frekansa sahip olduklarından bu avantaj sayesinde numune yüzeyine temas etmeden ergitme yapılabilir. Bu da kompozisyonda oluşabilecek kayıpları engellemektedir. Master alaşımların hazırlanmasında, kompozisyondaki değişimin engellenmesi için bir tane uç titanyumu ergitirken diğer iki uç tabletlerin ergitilmesinde kullanılır. Ancak döküm işleminde numunenin miktarına göre sadece bir tane tungsten uçla da ergitme ve döküm yapılabilir (Şekil 3. 3). Kullanılan bakır kalıplar ve plakaların soğutulması için soğutma sistemine bağlı pirinç blokların içerisinde 10-15 °C soğuk su geçmektedir (Resim 3. 5). Döküm işlemleri bakır kalıp üzerinde yapılmaktadır. Ergitilen numune kalıp döküm ağzından vakum ile çekilerek kalıbın içi doldurulmaktadır.

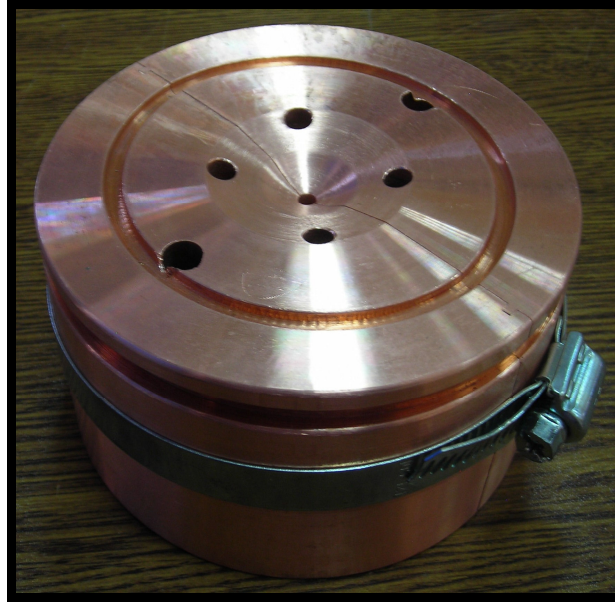


Şekil 3. 3 Vakum ark ergitme ve döküm fırınının kesit görünümü ve ergitme sonrası vakum ile kalıp içerisine eriyiğin emilmesi işlemi



a)

b)



c)

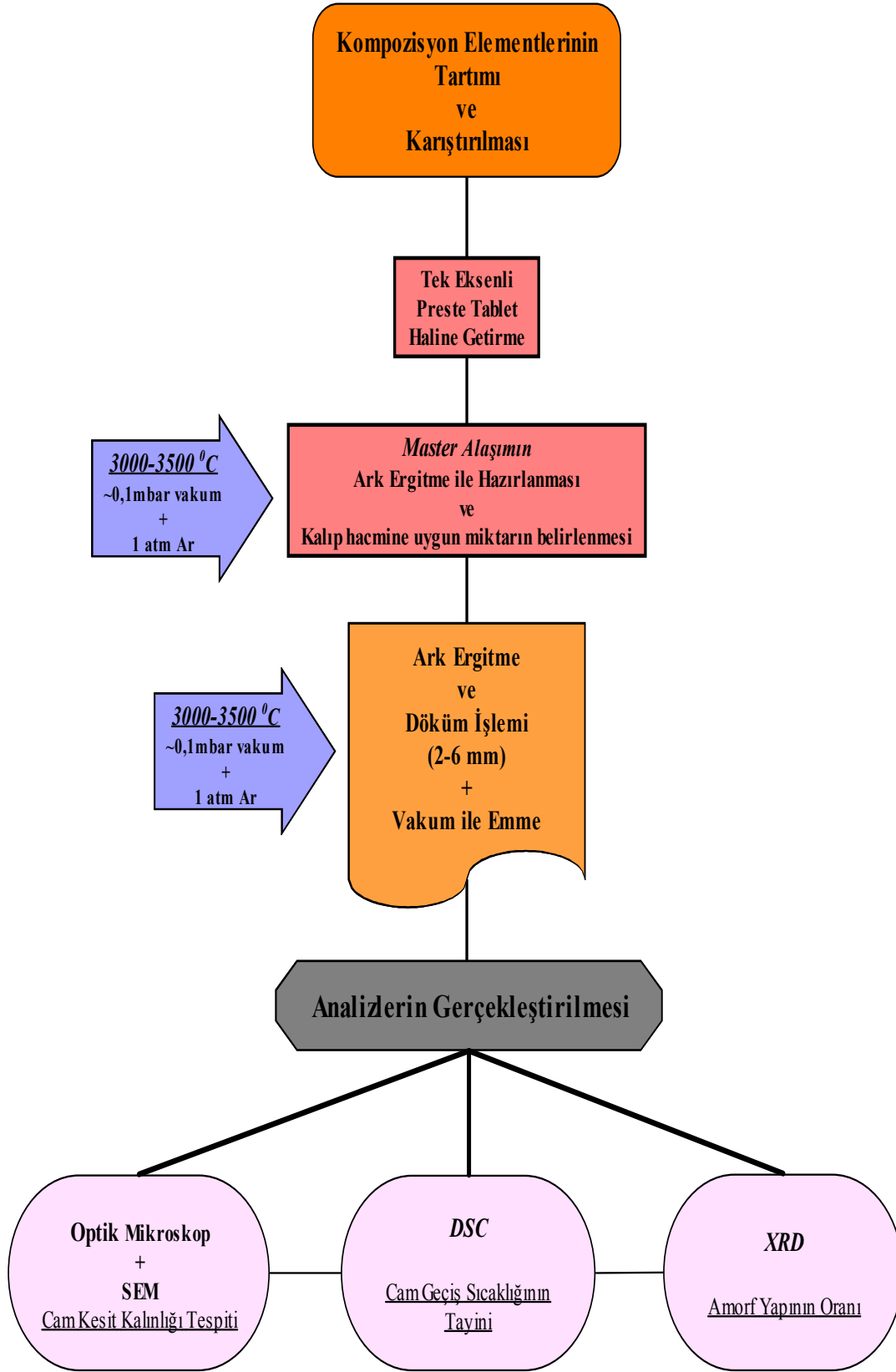
Resim 3. 5 a) Ergitme haznesi ve pirinç bloklar b) Tungsten uçlar c) Döküm kalıbı

İndüksiyon ergitme ile camlaşma kalınlıkları tespit edilen kompozisyonların vakum ark ergitme ile 2-6 mm çaplı silindirik kalıplara dökümü gerçekleştirilmiştir (Şekil 3. 4). İndüksiyon fırınından farklı olarak burada kullanılan yüksek saflıkta Ar ile oksijen seviyesi daha da aşağılara çekilmiştir.

Silindirik kalıbı dolduracak miktarda hazırlanan kompozisyonlar döküm öncesi bakır kalıp üzerine konulduktan sonra hazne yaklaşık 0,1 mbar vakuma alındıktan sonra yüksek saflıkta Ar ile doldurulmuştur. Daha sonra 2 adet tungsten uç yardımıyla 150 ve 300 A kullanılarak ergitme yapılmış ve akışkan hale gelen ergiyik vakum sayesinde hızlı bir şekilde kalıp içerisine emilmiştir. Emme işlemi, haznede bekletilen vakumun vana vasıtasıyla açılarak bakır kalıp üzerinde bulunan eriyiğin emdirilmesiyle yapılmıştır (Şekil 3. 5).



Şekil 3. 4 Döküm örneği (2 mm)



Şekil 3. 5 Vakum ark ergitme deney akım şeması

3. 3 Karakterizasyon İşlemleri

3. 3. 1 Kimyasal Analiz (ICP)

Kompozisyonların master alaşımları hazırlandıktan sonra ergitme sırasında oluşan veya oluşabilecek bileşimden sapmaları belirlemek için Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) (ICP – Perkin Elmer DRC II) yapılmıştır.

3. 3. 2 Metalografik Hazırlama ve Mikroyapı Analizleri

Metalografik hazırlıkta optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop incelemeleri için numunelerin yüzeylerine zımparalama ve parlatma işlemleri yapılmıştır. Hazırlanacak olan numune reçine ile kalıba alınmış ve 120-1200' lük zımparalar ile zımparalama yapılmıştır. Zımparalama sonrası numune yüzeyine bağlı olarak farklı boyutlarda kullanılan alümina solüsyon yardımıyla parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir (Resim 3. 6).



Resim 3. 6 Metalografik zımparalama ve parlatma cihazı

Dökülen numunelerin kesitlerinin ön incelemeleri polarize mikroskop (Olympus BX51M) kullanılarak yapılmıştır. Polarize ışık kullanılmasının sebebi; alaşımların ana yapısını oluşturan camsı yapı polarize ışık altında izotropik bir davranış göstermektedir. Bu yüzden de polarize ışığın gelme açısı değiştirilse bile cam kısımlar arasında herhangi bir kontrast farkı görülmemektedir. Buna karşın kristal halde bulunan faz veya fazlar polarize ışık altında anizotropik bir davranış göstermektedir. Bunun anlamı polarize ışığın gelme açısına ve kristallerin birbirlerine göre farklı oryantasyon göstermelerine bağlı olarak aynı fazın farklı oryantasyona sahip taneleri farklı şekilde kontrast verecektir. Bu kristallerin hepsinin camsı yapı içinde aynı oryantasyona sahip olmaları mümkün olmadığı için (bu durumda taneler arasında kontrast farkı olmazdı) bu yaklaşım ile kristal tanelerini görüntülemek oldukça kolay olmaktadır. Polarize mikroskopta yapılan ön inceleme sonucunda cam olduğu düşünülen numunelerin XRD analizleri yapılmıştır (Resim 3. 7).



Resim 3. 7 Polarize optik mikroskop

Ancak polarize mikroskop kullanılması bazı durumlarda yanıltıcı sonuçlar vermektedir. Örneğin bazı alaşımlarda çökelen kristaller polarize mikroskop ile çekilen fotoğraflar da gözlemlenememiştir. Muhtemelen bu kristaller, kübik yapıya sahiptir ve bu yüzden polarize ışık altında izotropik ve izotropiğe yakın bir etkileşim göstermektedirler. Bu

yüzden, polarize mikroskop incelemesi sonucunda temel alaşımdan daha yüksek kritik döküm kalınlığına sahip olduğu görülen numuneler taramalı elektron mikroskopu ile de incelenmiştir.

Taramalı elektron mikroskopunda (LEO 1430 VP) analizler geri saçınimli elektron modunda gerçekleştirilmiştir. Eğer incelenen numunede herhangi bir kristal bulunmuyorsa yapı tamamen camsı olduğu için bölgeler arasında bir kontrast farkı da görülmeyecektir. Yapıda bulunan kristal veya kristallerin kompozisyonları çoğu durumda alaşımın ana kompozisyonundan farklı olacağı için bu kompozisyon farklılığından yola çıkarak gerisaçılım modunda camsı yapı ve kristalleri birbirlerinden ayırt etmek oldukça kolay olacaktır.

3. 3. 3 XRD Analizi

Yapılan XRD analizi, hazırlanan alaşımlardaki amorf yapıyı ve derecesini belirlemektedir. Amorf yapılarda, kristallerde görülen belirgin ve keskin birçok pik yerine geniş bir pik görülmektedir.

Shimadzu 6000 model cihazla Cu-K α radyasyonu ile yapılan analizlerde numuneler toz boyutunda öğütülerek yapıda homojen bir incelemenin yapılması sağlanmıştır. X-ışınları kırınımı için numuneler önce toz haline getirilmiştir. 100 mikron altına öğütülen numuneler analiz edilmişlerdir. Tarama işlemi 10-90⁰ (2 θ) arasında 0.02⁰'lik adımlarla 0.6 sn/adım hızıyla yapılmıştır.

3. 3. 4 Termal Analiz

Analizler Netzsch STA 409 PC/PG model DSC cihazı ile ve 20K/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır. DSC, analiz sırasında kullanılan sıcaklığın ısı verme veya ısı alma fonksiyonu olarak örnek tarafından kullanım oranını ölçer. Endotermik (ısı alma) olayına erimeyi örnek gösterebiliriz. Bu da DSC eğrisinde bir endotermik pik olarak

yansır. Öte yandan, ekzotermik pik kristalleşme gibi ısı salınımı ile gerçekleşen reaksiyonların sonucudur. Bu reaksiyonların entalpisi ve ilgili başlangıç ve pik sıcaklıkların entalpisi DSC eğrileri tarafından bulunur. Bir pik altındaki alan bu pik ile ilgili reaksiyonun entalpisini verir.

Metalik camların termal analizinde; cam geçiş sıcaklığı (T_g), liküdü sıcaklığı (T_l), kristallenme sıcaklığı (T_x) ve ergime sıcaklığı (T_m) gibi termal özelliklerin yanı sıra bunları kullanarak indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı, normalize edilmiş kristalleşme sıcaklığı ve aşırı soğutulmuş sıvı bölge belirlenir. Bu parametreler kullanılarak camlaşma kabiliyeti için kullanılan çeşitli kriterler hesaplanacaktır. Bu camlaşma kabiliyeti kriterlerinin bazıları şunlardır:

$$\begin{aligned} T_{rg} &= T_g / T_l && \text{(İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı)} \\ \gamma &= T_x / (T_g + T_l) && \text{(Normalize edilmiş kristalleşme sıcaklığı)} \\ \Delta T_{xg} &= T_x - T_g && \text{(Aşırı soğutulmuş sıvı bölge)} \end{aligned}$$

3.3.5 Mekanik Özellikler

3.3.5.1 Mikrosertlik Analizi

Alaşımın sertlikleri (Vickers) Shimadzu HMV -2L Model Mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm sırasında 300 gr (2.94N) değerindeki yük 15sn. süreyle uygulanmıştır. Ölçüm yapılan numunelerin her birinden en az 10 adet ölçüm alınmış ve ölçüm sonuçlarının ortalaması hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLAR

4. 1 Kimyasal Analiz Sonuçları

Düşük vakum ve orta dereceli vakum ortamlarında ön ergitme işlemi yapılmış master alaşımların kompozisyonları kimyasal analiz Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP) ile kontrol edilmiştir. Düşük vakum (~100 mbar) ortamında hazırlanan master alaşımlarında bor kaybının olduğu görülmüştür. Fakat orta dereceli vakum kullanılarak hazırlanan master alaşımlarda ise istenilen kompozisyon oranlarına yakın değerler görülmüştür.

Orta dereceli vakum ortamında ~0,1 mbar' da vakum altına alınmış ve ardından yüksek saflıkta argonla tekrar doldurularak ergitilen numunelerin kompozisyonları, yapılan kimyasal analiz sonrası, nominal olarak belirlenmiş olan kompozisyonlara çok yakın çıkmıştır (Çizelge 4.1).

Böylelikle ergitme sırasında ortamda bulunan oksijen miktarı daha düşük seviyelere indirilerek ergitilerek hazırlanan numunelerdeki kayıp miktarı da bir o kadar istenilen seviyeye ulaşmıştır.

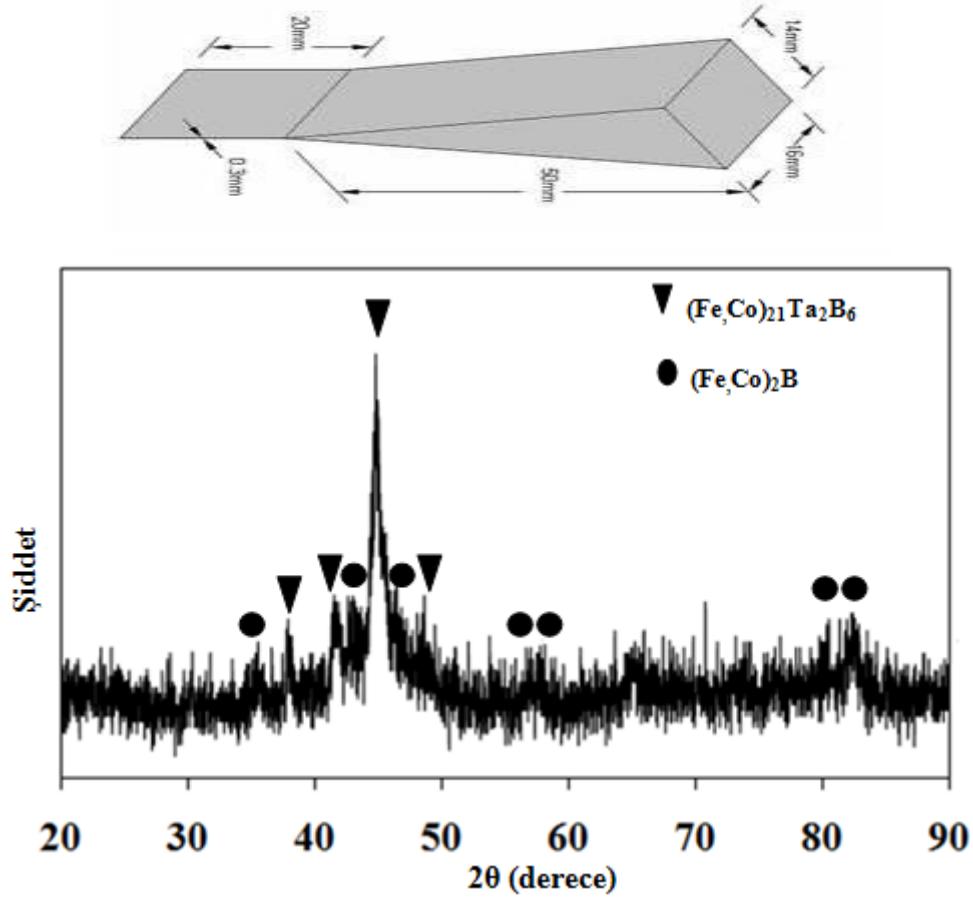
Çizelge 4. 1 Düşük ve Orta vakumda hazırlanan bazı kompozisyonların ICP sonuçları

	Co	Fe	Ta	B	Ni	Nb
<u>Nominal Kompozisyon</u>	43	20	5,5	<u>31.5</u>		
<u>ICP Analiz Sonucu (~100 mbar)</u>	47,180	20,30	5.090	<u>27.420</u>		
<u>Nominal Kompozisyon</u>	41	20	5.5	<u>31.5</u>	2	
<u>ICP Analiz Sonucu (~100 mbar)</u>	45,625	21,110	4.965	<u>25.795</u>	2.248	
<u>Nominal Kompozisyon</u>	43	20	2.75	<u>31.5</u>		2.75
<u>ICP Analiz Sonucu (~0,1 mbar)</u>	41,800	19,500	2.700	<u>32.500</u>		3.500

4. 2 Ön Hazırlık Aşaması ve İndüksiyon Fırınında Ergitme Döküm Çalışmaları

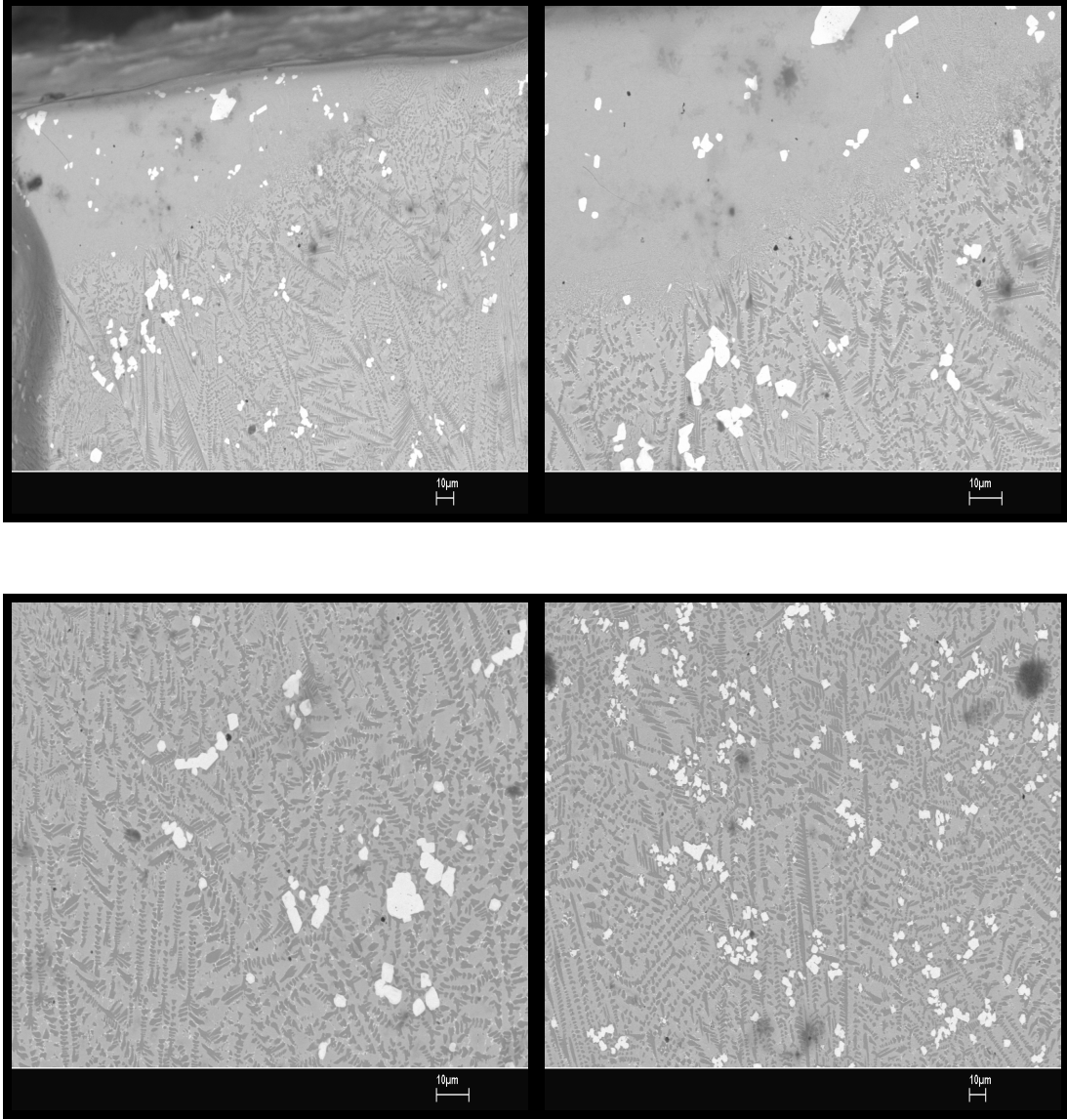
Ön hazırlık aşamasında ilk olarak döküm sıcaklığı belirlenmiştir. İndüksiyon fırınında yapılan dökümlerde, $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun literatürdeki ergime sıcaklığı 1243°C olarak verildiği için bu sıcaklık ilk olarak yaklaşık 1320°C seçilmiştir (Inoue et al. 2006).

1320°C 'de yapılan dökümde indüksiyonun karıştırma etkisi kullanılarak homojen eriyik kama kalıba dökülmüştür. Dökümden sonra yapılan XRD analizinde kama şeklinde dökülen numunenin tamamıyla kristal olduğu ve bu kama numunenin en hızlı soğuyan $300\mu\text{m}$ ' luk ince kısmının da amorf matriks içinde kristal fazların bulunduğu görülmüştür (Şekil 4.1).



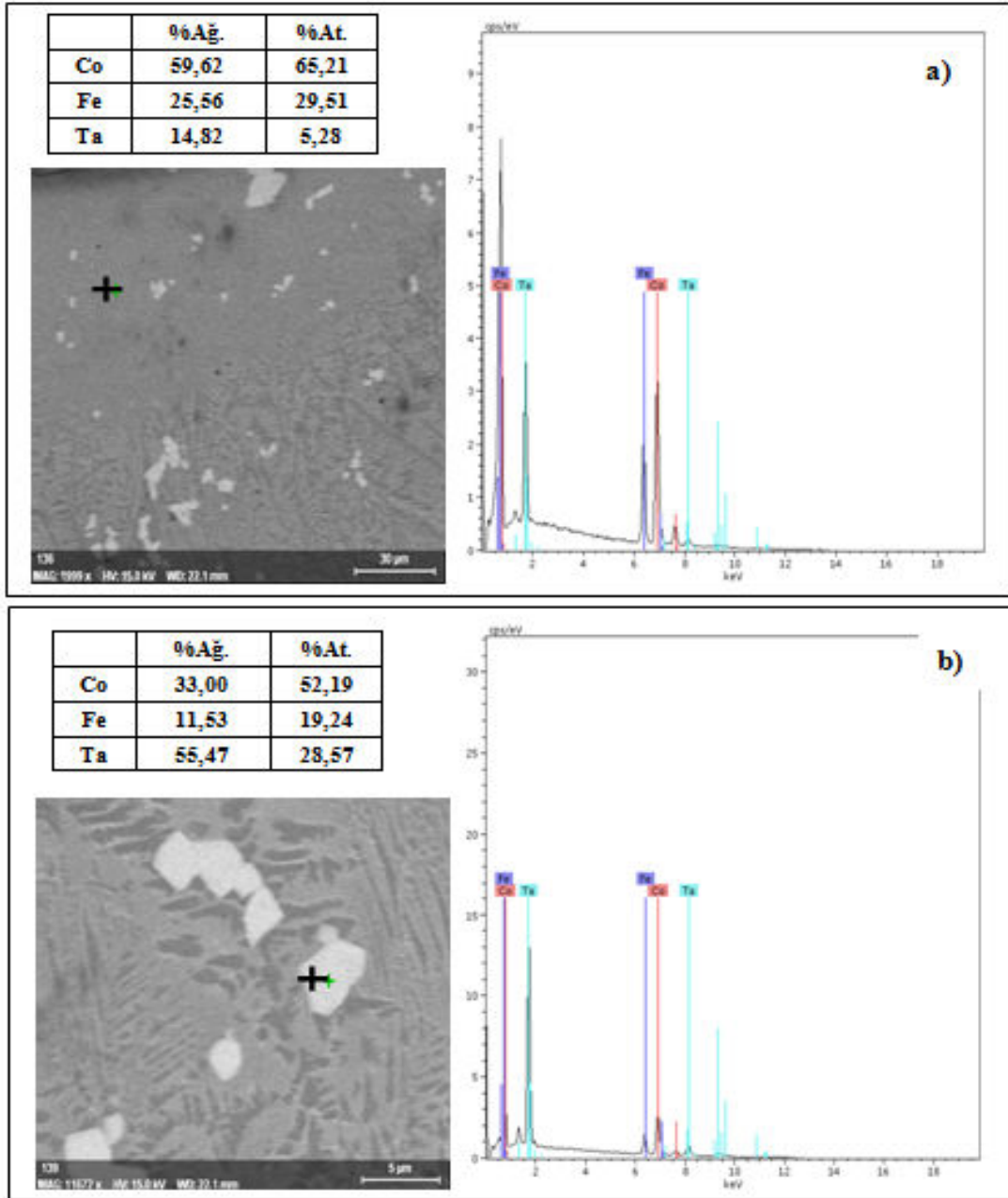
Şekil 4.1 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonlu alaşımın ($300\mu\text{m}$) elde edilen XRD analizi (1320°C)

Öte yandan yaklaşık 1350 °C’ de yapılan döküm sonrası elde edilen numunenin SEM analizindeki görüntülerde beyaz kristallerin de olduğu görülmektedir (Şekil 4. 2). Bu kristaller yapı içerisinde homojen olarak dağılmıştır.



Şekil 4.2 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonlu alaşımın SEM analizi (~1350 °C)

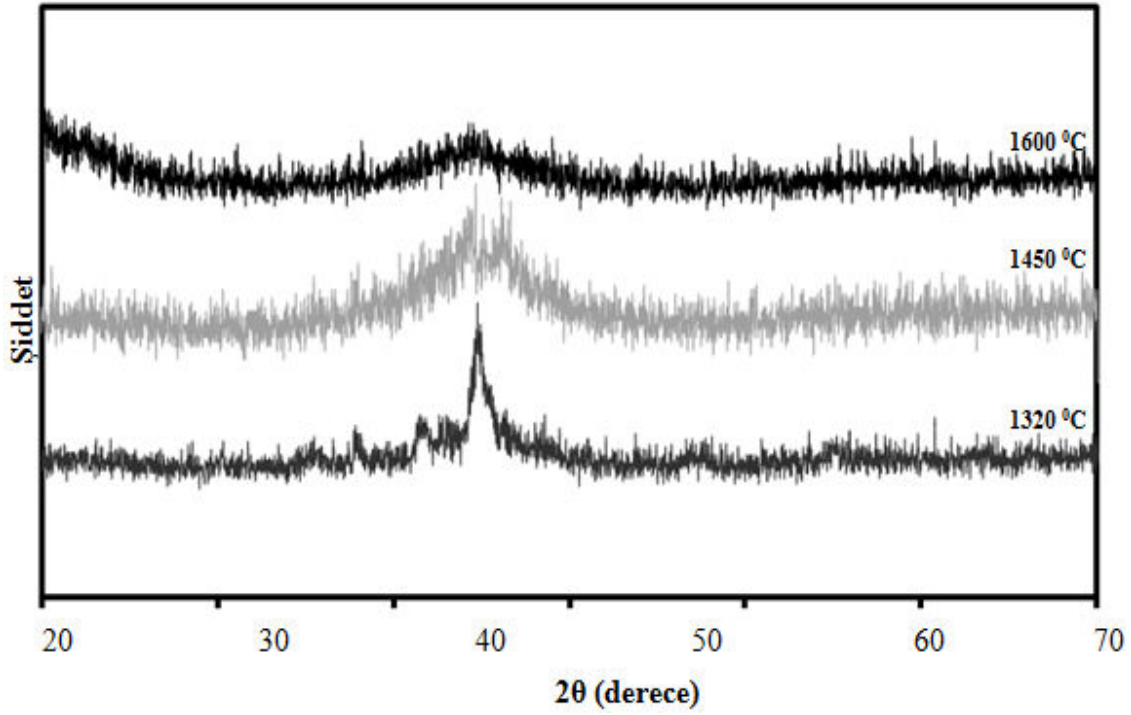
Yapılan EDX analizi sonucu matris içerisinde dendritik yapıyla beraber bulunan bu beyaz kristaller’ in Ta bakımından zengin olduğu tespit edilmiştir. Matris içerisinde dendritik kristalleşen yapılardan farklı olan bu kristallerin, Ta içeriği bakımından daha zengin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4. 3 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonlu alaşımın EDX analizi ($\sim 1350^\circ\text{C}$)

a) matris b) beyaz bölge

1320 $^\circ\text{C}$ döküm sıcaklığında yapılan dökümde, yapılan analiz sonrası kristal piklerinin görülmesiyle döküm sıcaklığı önce 1450 $^\circ\text{C}$ daha sonra ise 1600 $^\circ\text{C}$ olarak seçilmiştir. Döküm sıcaklığı değişikliğinden sonra 1450 $^\circ\text{C}$ ' de yapılan döküm cam fazın arttığını göstermiştir. Bu yüzden döküm sıcaklığı 1600 $^\circ\text{C}$ ' ye çıkartılmış ve döküm sonrası yapılan analizde kristal fazın olmadığı görülmüştür (Şekil 4. 4).

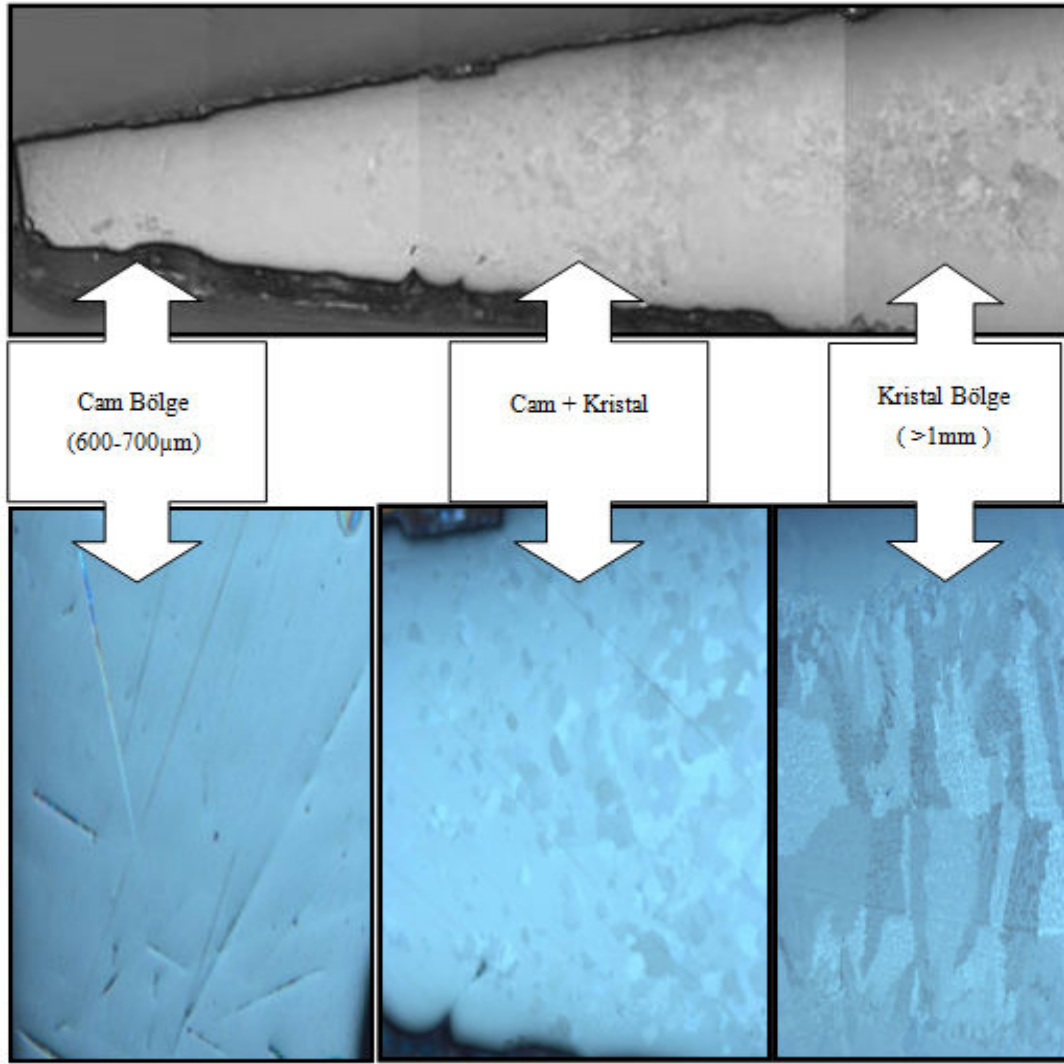


Şekil 4. 4 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} alaşımına ait 1320 °C, 1450 °C ve 1600 °C’de dökülen numunelerin 300µm kalınlığındaki plakalarının XRD analizleri

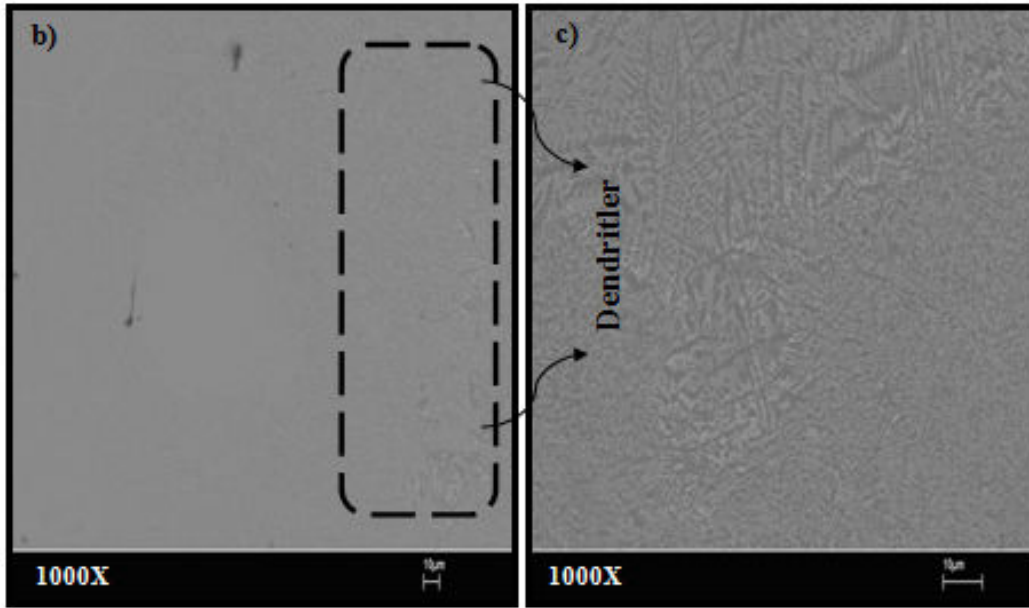
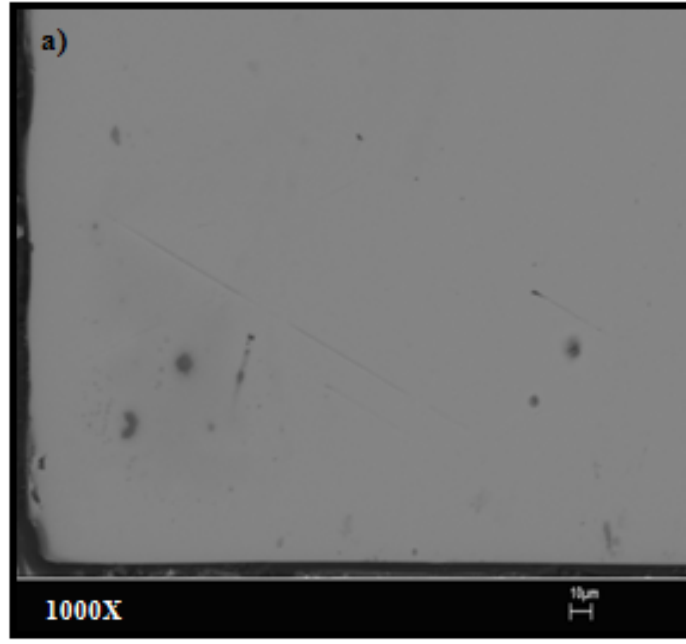
Ön hazırlık aşamasında uygulanan döküm sıcaklığı değişiklikleri diğer dökümler hakkında bir fikir vermiştir. Bu aşamada Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} kompozisyonu Ni ve Si elementleriyle aşamalı olarak modifiye edilmiştir. Buradaki amaç katkı elementlerinin oranlarının değişiklikleri ile camlaşma kabiliyetlerinin karşılaştırılması ve bor elementinin pahalı olmasından dolayı yerine ondan daha ucuz olan Si elementinin eklenmesidir.

Şekil 4. 5’te verilen Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} alaşımının kama şekilli numunesinin optik mikroskop görüntülerinde polarize filtre yardımıyla üç farklı bölgeyi görmek mümkündür. En ince kısımda görülen amorf yapı, numunenin kalınlığının artmasıyla azalma göstermiştir. Polarize filtre kullanılarak yapılan analizde kontrast vermeyen amorf yapının kalınlığı yaklaşık 600 µm olarak belirlenmiştir. Kalınlığın 1 mm ye yaklaşan kısımlarında ise camsı matris içinde kristal bölgeleri görmek mümkündür. Kristal bölgelerin dendritik şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Bu kristal bölgelerin boyutları ve miktarı kalınlığın artmasıyla artış göstermektedir.

Yapılan SEM analizinde bu kesitteki eşksenli kristal boyutları yaklaşık 50 μm olarak tespit edilmiştir. Kalınlığın 1 mm' den fazla olduğu kesitlerde ise yapı tamamen kristal bloklarından oluşmaktadır. Ayrıca optik mikroskop analizinde belirlenen amorf yapı kalınlığı SEM incelemesi yapılarakta doğrulanmıştır (Şekil 4. 6). Baz alaşımın indüksiyon fırınında 1600 $^{\circ}\text{C}$ ' de kama şeklinde elde edilen döküm kalınlığı yaklaşık olarak 600 μm ' dur.



Şekil 4. 5 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} kompozisyonlu kama şekilli numunenin polarize mikroskop altındaki kesit incelemesi (100X)



Şekil 4. 6 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun SEM analizi

a)kamanın en ince kısmı,b) kesit kalınlığı ~1, 5 mm, c) 1, 5 mm lik kesit kalınlığı

Literatürde rapor edilen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun döküm kalınlığına indüksiyon fırınının döküm şartlarında ulaşlamamıştır (~600 μm). Literatürde bazı döküm şartlarının camlaşma kabiliyetini nasıl etkilediği rapor edilmiştir. Alaşımın hazırlanmasında kimyasal kompozisyondan sapmalar camlaşma kabiliyetini önemli derecede değiştirdiğinden dolayı camlaşma kalınlığındaki bu düşüşe sebep olabilir (Zhang, 2006, Zheng et al. 2007). Zaten bu durum kimyasal analiz yapılarak ortaya çıkartılmıştır.

Ayrıca indüksiyon fırınında yapılan ergitme döküm işlemleri sırasında vakuma alınan ortamın (100 mbar) tekrar Ar gazı ile doldurulması ortamda bulunan oksijenin sıfır olduğunu göstermemektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda yüksek vakum şartlarının kullanıldığı (10^{-5} mbar) ve oksijen miktarının camlaşma kabiliyeti üzerine olan olumsuz etkilerinin olduğu belirtilmiştir (Altounian et al. 1987, Guo et al. 2009).

İndüksiyon fırınında kullanılan orta dereceli vakumun (100 mbar) yetersizliğinden dolayı camlaşma kabiliyetinin düştüğünü bu literatür bilgileri çerçevesinde söyleyebiliriz. Kama şekli ve döküm hacminin, yapılan dökümde camlaşma kabiliyeti üzerine etkisi olduğu düşünülmektedir. Döküm için kullanılan kama kalıbın 8 mm döküm kalınlığına kadar olan kısmının çizimi Şekil 4. 7' de verilmiştir. Dökümlerde kamanın tamamı doldurulmamış ama yaklaşık 8mm kalınlığa kadar olan kısmı doldurulmuştur.

2 mm çap gereken döküm hacmi;

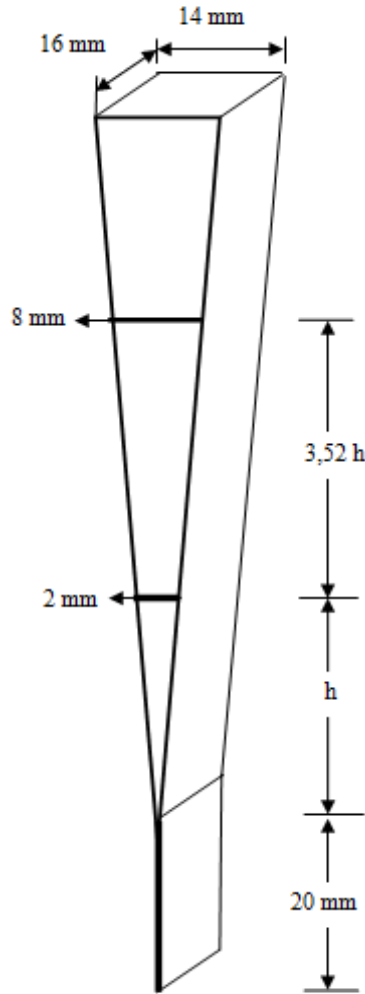
$$V_{2\text{mm}} = (2 + 0.3) \frac{h}{2} 16 = 18.4 h \quad \text{mm}^3$$

8 mm için gerekli döküm hacmi;

$$V_{8\text{mm}} = (8 + 0.3) \frac{4.52 h}{2} 16 = 300.1 h \quad \text{mm}^3$$

2 mm kesitinde numune elde etmek için kalıbın tümünü doldurduğumuzdan dolayı kalıba fazladan dökülen sıvı metalin hacmi:

$$V_{eks} = 300.1h - 18.4h = 281.7h \text{ mm}^3$$



Şekil 4. 7 Kama numunenin boyutları

Görüldüğü gibi gerekenin yaklaşık $\frac{281.7h}{18.4h} \approx 15$ katı fazla bir hacim döküm işleminde kullanılmıştır. Söz konusu bu hacmin bir kısmı sahip olduğu ısıyı dışarıya bakır kalıbın üzerinde transfer ederken, kayda değer bir kısmını da kalıbın alt kısmından iletmektedir.

Üst kısımdaki ekstra hacmin sıcaklığının daha yavaş düşmesi, amorf yapı olması beklenen bölgelerin *kristal* ya da *cam + kristal* yapı oluşmasına neden olabilecektir. Bundan dolayı da 0.6-2 mm döküm kalınlıkları arasında bulunan sıvı metalin soğuması, olması gerekenden daha yavaş olacaktır. Bundan dolayı da söz konusu bölgede tamamen camsı değil camsı- kristal yapılaşma görülecektir. Diğer bir deyişle; kamanın geometrisi yüzünden elde edilen kritik cam kalınlıkları kamaya dökülen numune miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bu aşamada amaç; sentezlenen alaşımları döküm kalınlıklarını kantitatif olarak belirlemek değil, sadece baz alaşıma kıyasla meydana gelen değişimi belirlemek olduğu için yapılan çalışmada istatistiki bir hata söz konusu değildir. Yukarıda açıklanan fazladan kullanılan hacmin etkisinin her bir alaşım için aynı olması içinde bütün alaşımlar aynı hacimde dökülmüştür.

4. 2. 1 Camlaşma Kabiliyetlerinin Belirlenmesi

İndüksiyon fırınında yapılan döküm çalışmalarında $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımının Ni ve Si elementleriyle modifiye edilerek bu elementlerin camlaşma kabiliyetine etkisi incelenmiştir. Elde edilen numunelerin bazıları kırılmaktadır. Bunun nedeni numunenin en ince kısımlarında hızlı katılaşma olurken daha kalın kesitlerin daha geç soğumasıdır. Bu yüzden kırılan numnelardan alınan kalınlıklar yaklaşık rakamlardır.

Chena et al. 2005, çalışmada kullandığı kompozisyon sistemine % 4 Ni eklenmesinin kritik döküm kalınlığını 1mm den 3mm ye çıkarttığını bildirmiştir. Bunun sebebi olarak da nikel katkısının alaşımın kompozisyonunu ötektik kompozisyona yaklaştırmasından dolayı olduğu şeklinde açıklamıştır. Öte yandan Choi-Yim et al. 1998, çalıştıkları kompozisyona ilave edilen %0.5-1 silisyum' un kritik döküm kalınlığını 4 mm' den 7mm' ye çıkarttığını rapor etmişlerdir. Silisyumun oksijen ve karbon gibi heterojen çekirdeklenmeye sebep olabilecek empüriteleri pasif hale getirdiği (bağladığı) böylece camlaşma kabiliyetini artırdığı öne sürülmüştür. Buradan yola çıkarak bu çalışmada $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ baz alaşımı Ni ve Si ilavesi ile modifiye edilmiştir. Farklı oranlarda eklenen bu elementlerin camlaşma kabiliyetine olan etkisi incelenmiştir.

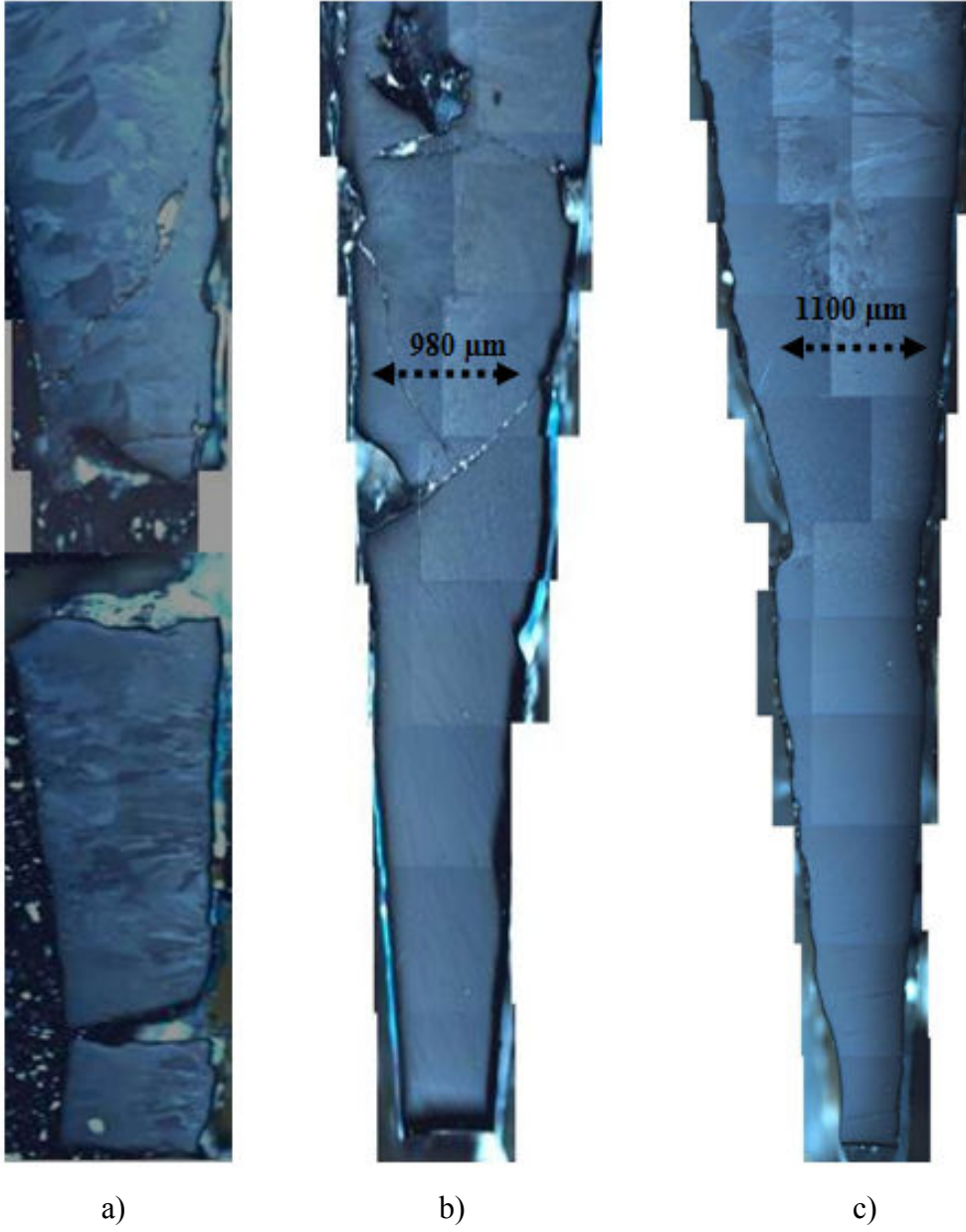
4. 2. 1. 1 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ ($x = 2 - 4 - 6$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımında öncelikle Co elementi yerine % 2 Ni elementi ilavesi yapılarak $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı hazırlanmıştır. 1620 °C’ de yapılan ergitme sonrası kama kalıba dökülen numunenin optik mikroskop analizinde polarize filtre kullanılarak alınan görüntülerde numunenin tüm kesitlerinin kristal olduğu görülmektedir (Şekil 4. 8 a). Bu yüzden bu alaşıma SEM analizi yapılmamıştır. Daha sonra Ni elementi ilavesi % 4 olarak değiştirilmiştir. Hazırlanan $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonun aynı şartlarda dökümü yapılmıştır. Optik mikroskopta incelenen kama numunenin amorf yapıya sahip olan kalınlığı yaklaşık olarak 930 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 4. 8 b). Daha sonra yapılan SEM analizinde ise bu kalınlığın 980 µm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4. 9).

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımına ilave edilen Ni elementi camlaşma kabiliyetini arttırdığı için bu kez de % 6 Ni elementi ilavesi ile $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı hazırlanmıştır. Optik mikroskop görüntülerinde yaklaşık 1100 µm kalınlığa kadar amorf yapı, kalınlık arttıkça eşeksenli kristal bölgelerin varlığı görülmektedir (Şekil 4. 8 c). SEM analizinde de bu kalınlık yaklaşık 1000 µm olarak belirlenmiştir (Şekil 4. 10).

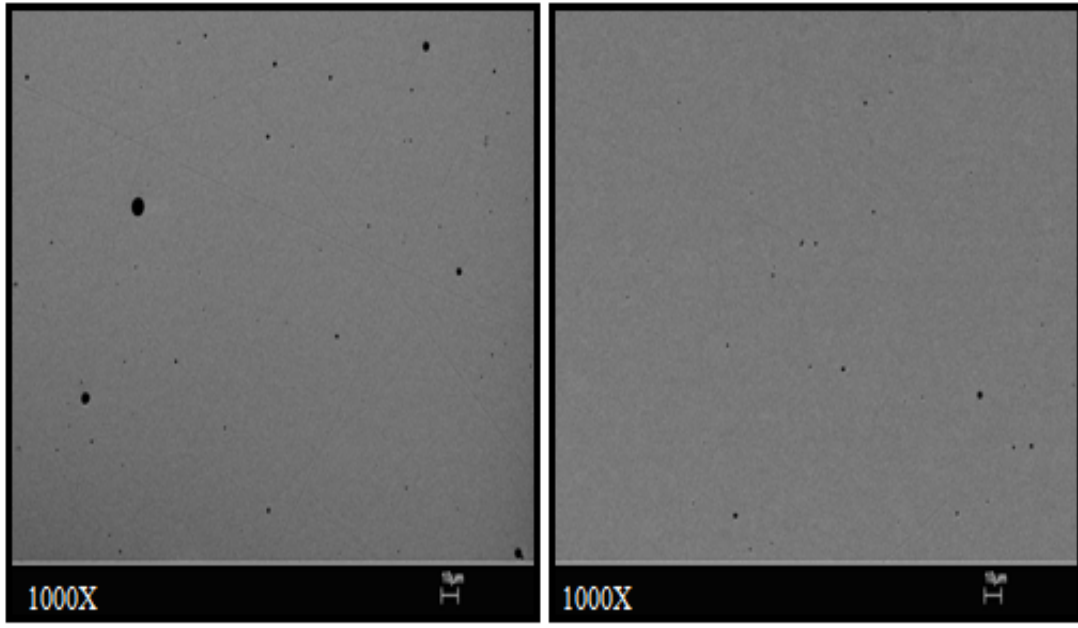
Çizelge 4. 2 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ ($x = 2 - 4 - 6$) hazırlanan kompozisyonlar

Ön Hazırlık	Açıklama
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Baz Alaşım
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Co yerine % 2 Ni
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Co yerine % 4 Ni
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	Co yerine % 6 Ni



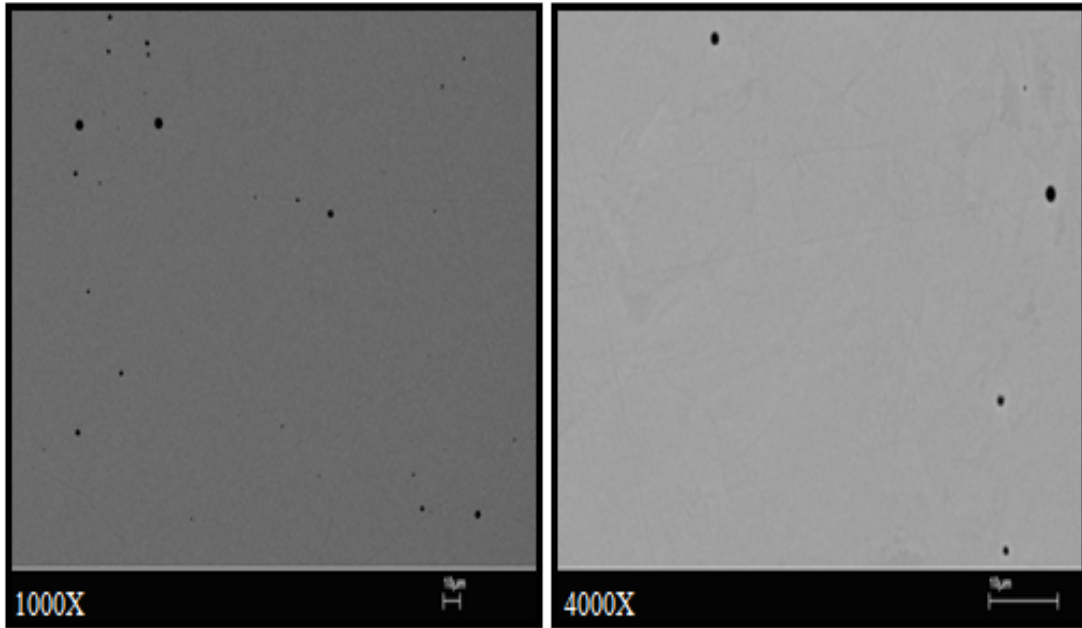
Şekil 4. 8 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımına Ni ilavesinin camlaşma kabiliyetine etkisi

a) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$, b) $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$, c) $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$



a)

b)

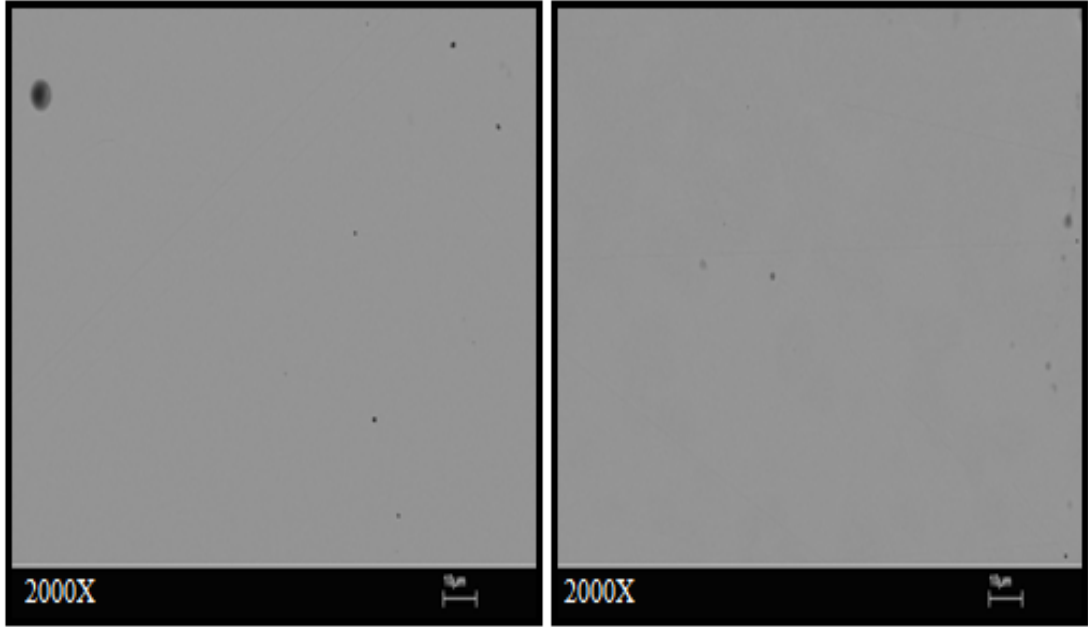


c)

d)

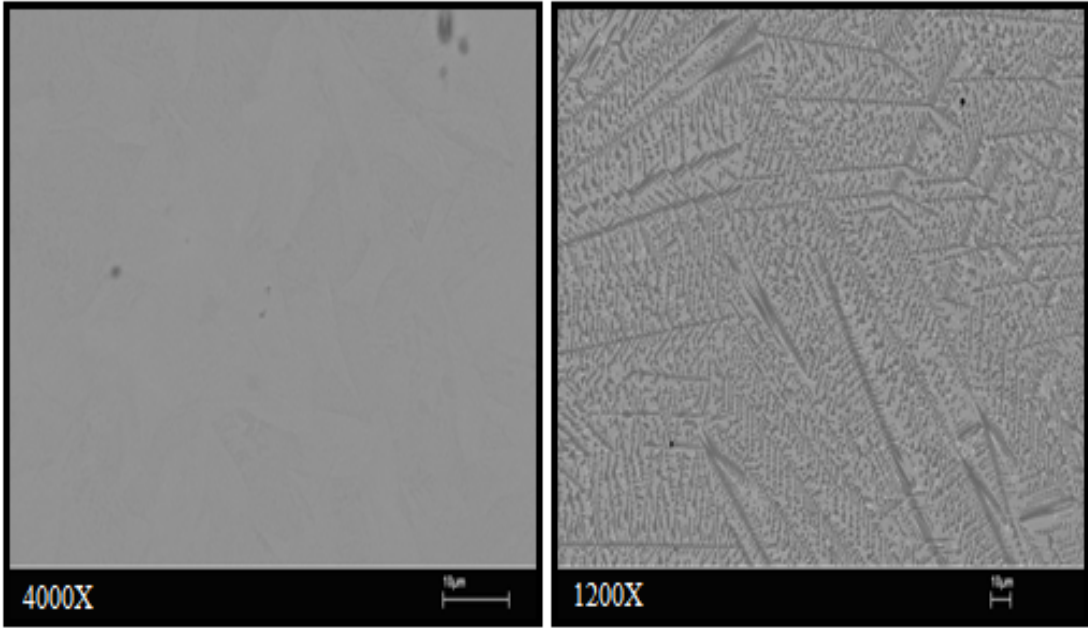
Şekil 4.9 $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının SEM analizi

a) 560 μm , b) 700-800 μm , c) 950 μm , d) 1130 μm



a)

b)



c)

d)

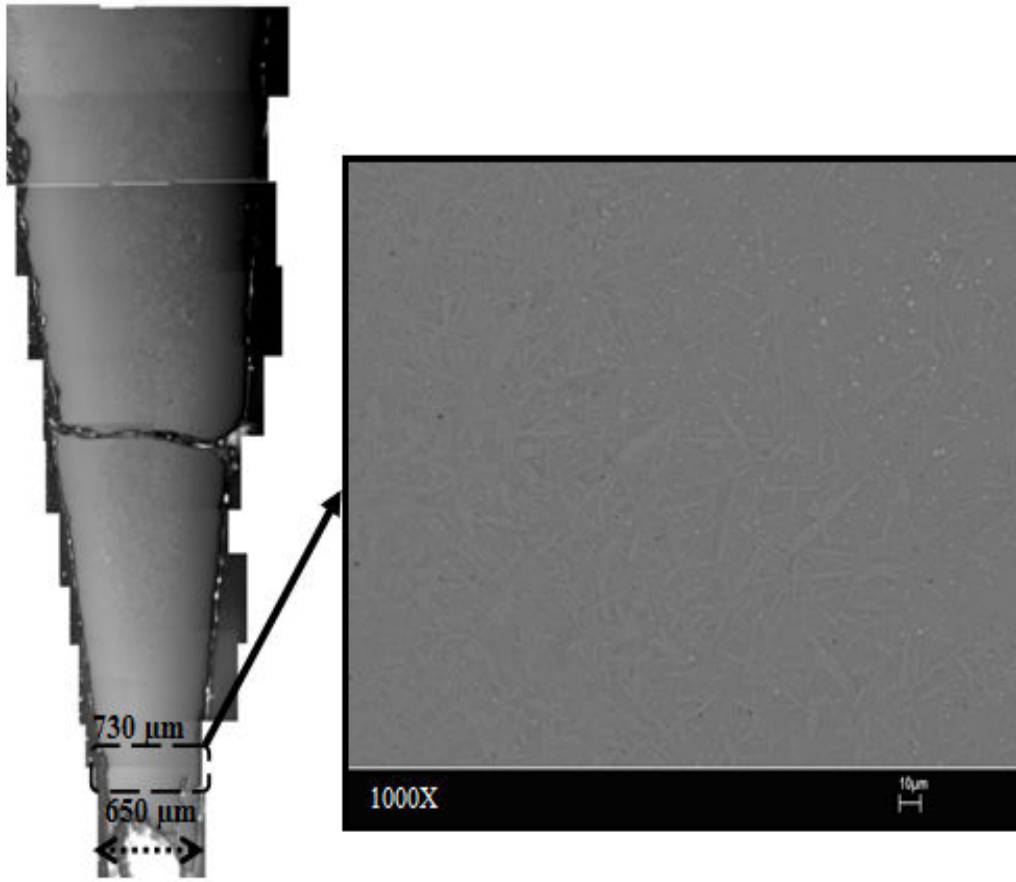
Şekil 4.10 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının SEM analizi
a) $650\ \mu\text{m}$, b) $1000\ \mu\text{m}$, c) $1200\ \mu\text{m}$, d) $1850\ \mu\text{m}$

Elde edilen sonuçlara göre, B miktarı değiştirilmeden sadece Co yerine Ni ilavesi ile elde edilen alaşımların kritik döküm kalınlıkları baz alaşımın kritik döküm kalınlığı ile kıyaslandığında da, bu alaşımların çoğunun kritik döküm kalınlıklarının çok daha iyi olduğu görülmektedir. Ancak % 2 Ni ilaveli $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımında istisnai bir durum görülmektedir. Bu alaşımlarda herhangi bir hata yapılması olasılığı da göz önünde tutulmaktadır.

4. 2. 1. 2 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ (y = 10 - 20) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

İndüksiyon fırınında yapılan dökümlerde sentezlenen bir diğer alaşım ise $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımında B elementi yerine ilave edilen % 10 ve % 20 Si ile hazırlanandır. Diğer dökümlerde ki gibi burada aynı döküm şartları sağlanarak döküm işlemleri gerçekleştirilmiştir.

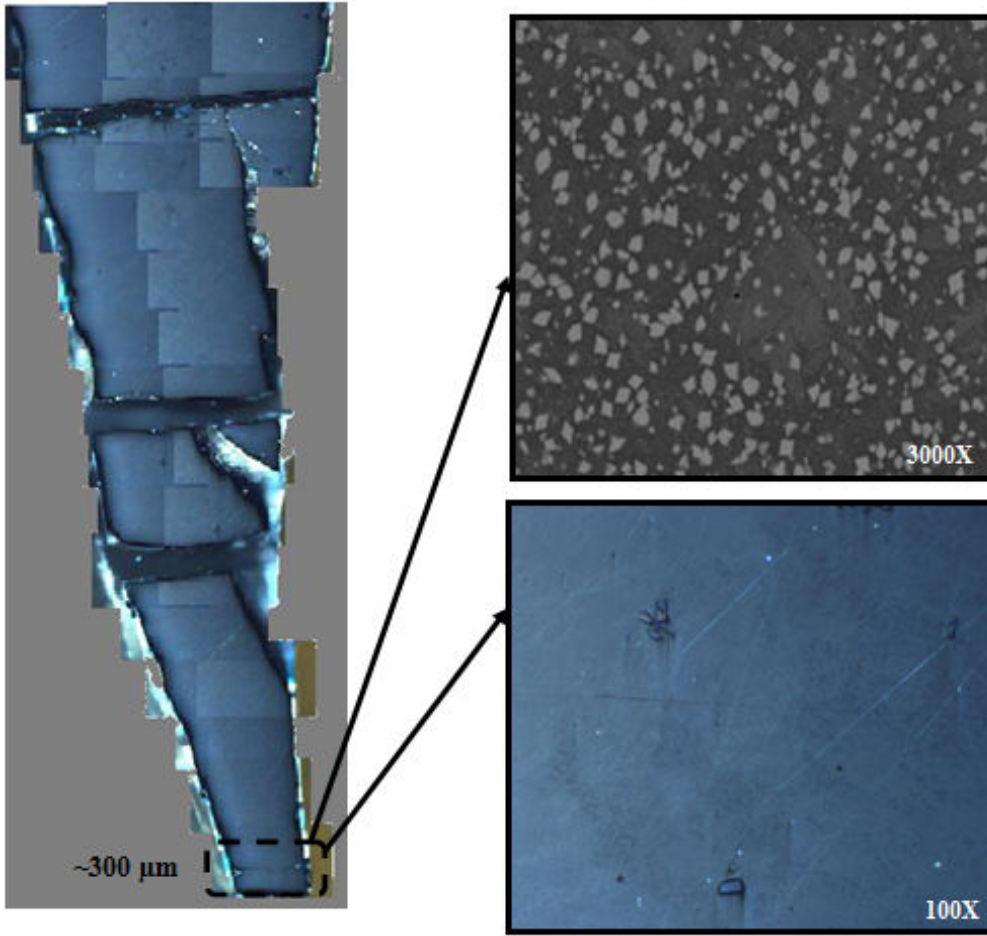
% 10 Si elementi ile modifiye edilerek hazırlanan $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının elde edilen döküm sonrası numunenin optik mikroskop analizinde camlaşma kalınlığı 650 μm olarak tespit edilmiştir. Yapılan SEM analizinde bu camlaşma kalınlığını doğrulamaktadır. 650 μm üzerine çıktıkça kristal bölgeleri optik mikroskop ve SEM analizinde görmek mümkündür (Şekil 4. 11).



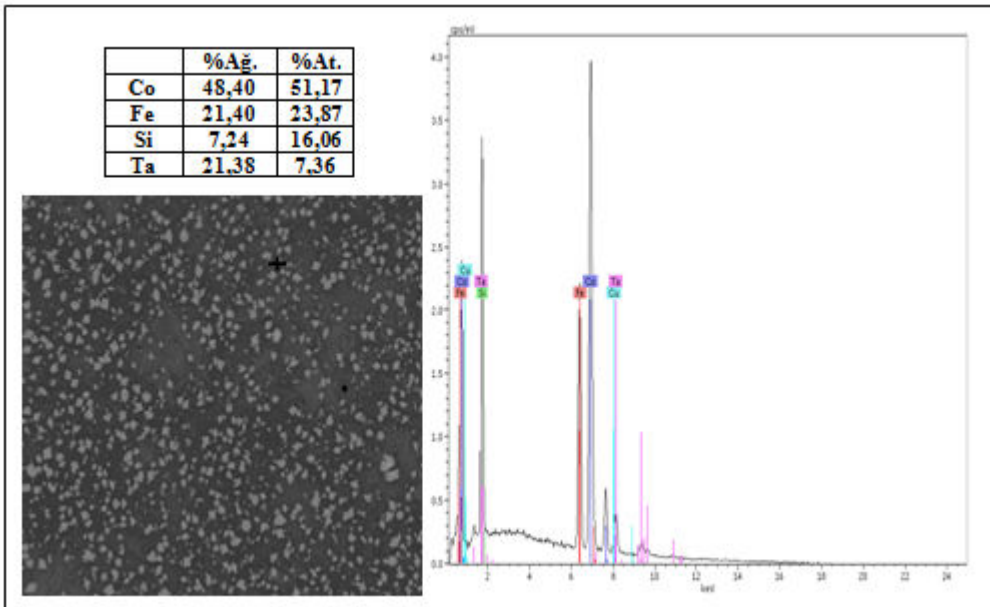
Şekil 4. 11 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının camlaşma kabiliyeti

% 10 Si ilavesi ile elde edilen sonuçlar $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının dökümden elde edilen sonuçlara göre daha iyi olduğunu göstermiştir. $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımı camlaşma kalınlığını en az $650 \mu\text{m}$ ' a çıkarmıştır.

Daha sonra % 20 Si ile modifiye edilen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$ alaşımının döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunenin optik mikroskop ve SEM analizine göre camlaşma kalınlığı yaklaşık $300 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 4. 12). Bu durum $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımı sonuçlarına göre oldukça düşüktür. Bu dökümde de SEM analizinde matris içerisinde bulunan beyaz bölgeler mevcuttur. Bu beyaz kristal bölgelerine ön hazırlık çalışmalarında nispeten düşük sıcaklıklarda üretilen numunelerde görmek mümkündür (Şekil 4. 13). Yapılan EDX analizi sonucu bu beyaz bölgelerinde diğerleri gibi Co ve Ta elementlerince zengin olduğu bölgeler olduğu görülmüştür.



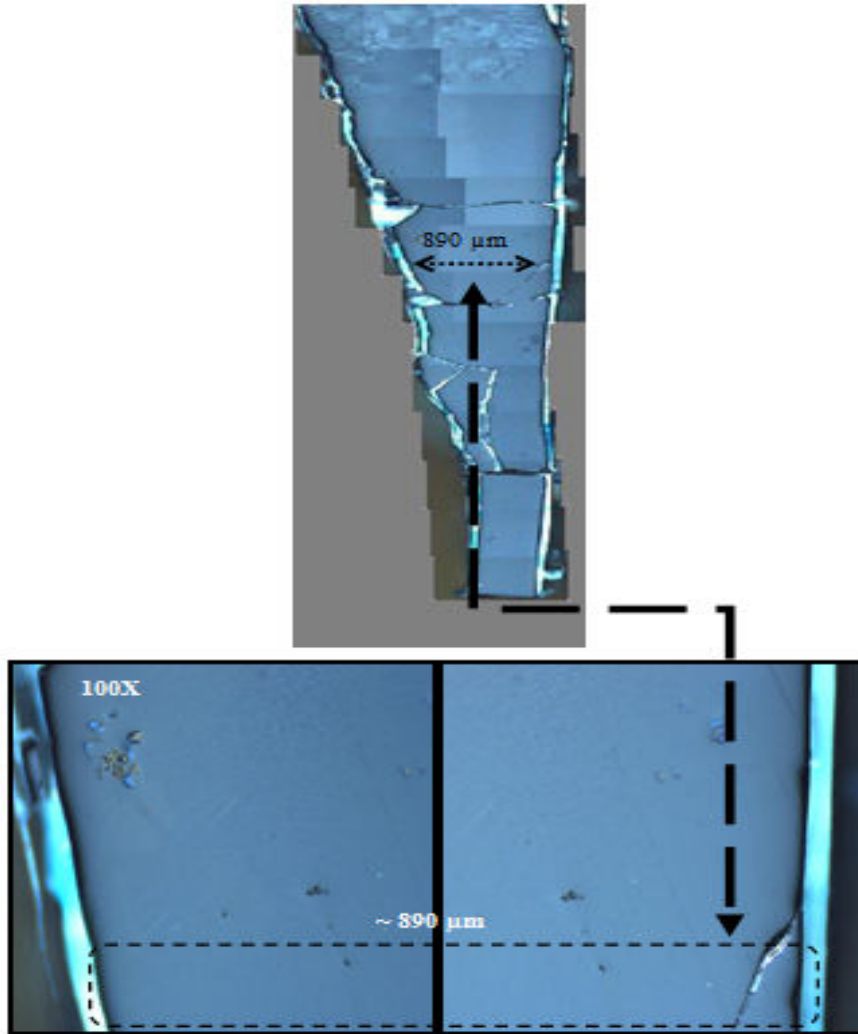
Şekil 4. 12 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{20}$ alaşımının camlaşma kabiliyeti



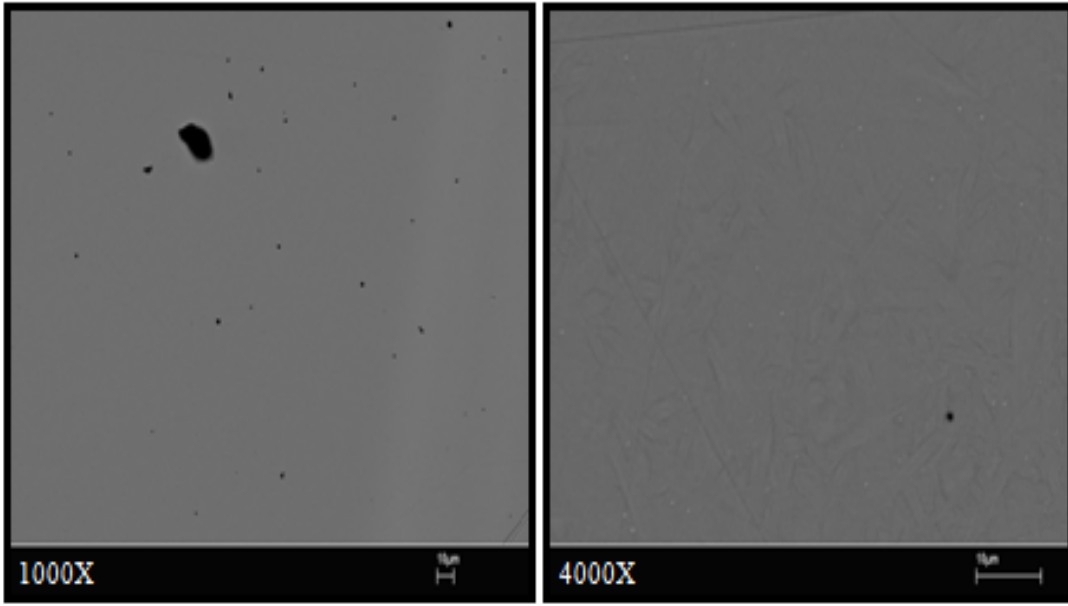
Şekil 4. 13 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{20}$ alaşımının EDX analizi

4. 2. 1. 3 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ ($x = 2 - 4 - 6$) ($y = 10 - 20$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının % 10 Si ile modifiye edilmesiyle camlaşma kabiliyetindeki kıyaslanabilir durumdan dolayı, % 10 Si ilave ile birlikte % 2, % 4 ve % 6 Ni ile modifiye edilmiştir. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ olarak modifiye edilen ilk alaşımın döküm sonrası optik mikroskop görüntüleri Şekil 4. 14' te verilmiştir. Polarize filtre kullanılarak yapılan analizde camlaşma kalınlığı $890 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Belirtilen kalınlık etrafında yapılan SEM analizi ile camlaşma kalınlığının yaklaşık $750 \mu\text{m}$ olduğu görülmüştür (Şekil 4.15). SEM analizinde amorf yapıdan uzaklaştıkça kristal bölgeleri görmek mümkündür.

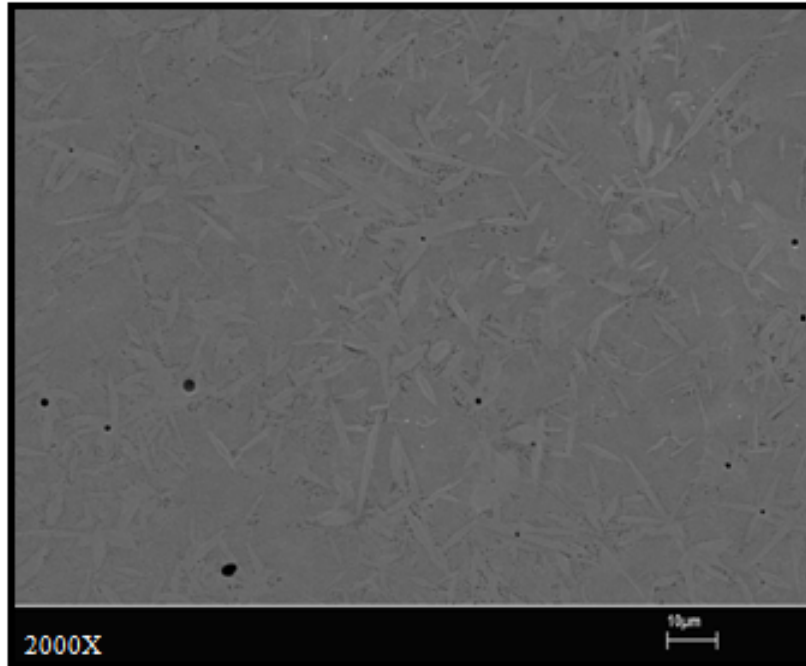


Şekil 4. 14 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının optik mikroskop görüntüsü



a)

b)

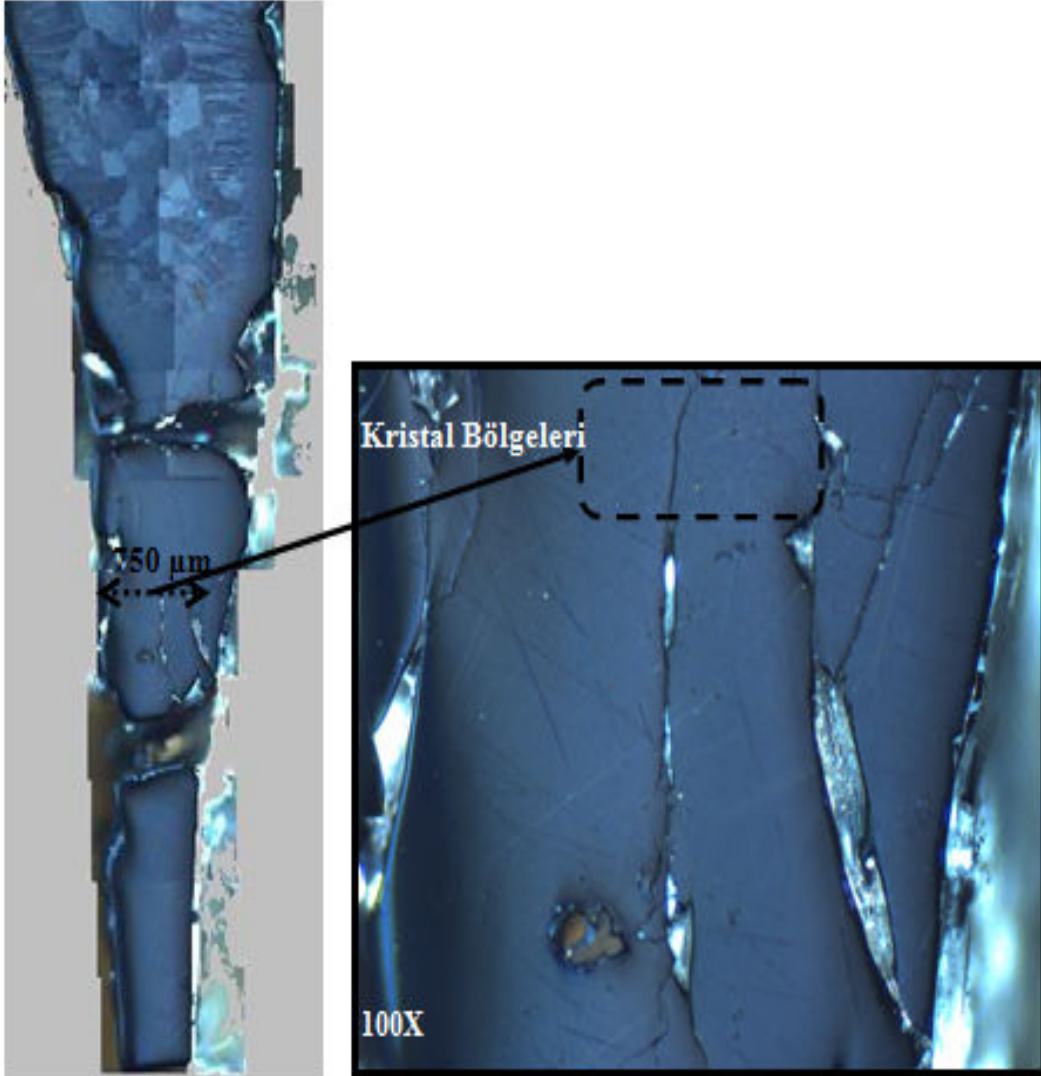


c)

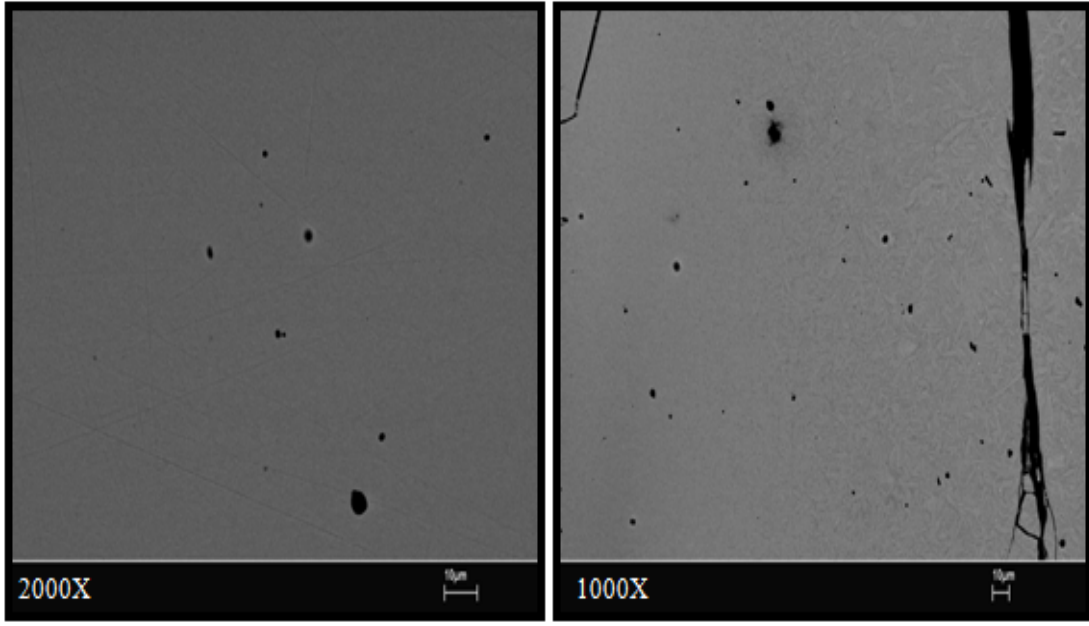
Şekil 4. 15 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{21.5}\text{Si}_{10}$ alaşımının SEM analizi

a) 750 μm b) 890 μm c) 1000 μm

% 4 Ni ile modifiye edilerek hazırlanan $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının optik mikroskop analizinde ise camlaşma kalınlığı $750\ \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 4. 16). Ancak SEM analizinde belirtilen kalınlıkta camsı faz ile birlikte kristal bölgelerinin de bulunduğu görülmüştür. SEM analizine göre camlaşma kalınlığı $600\ \mu\text{m}$ elde edilmiştir (Şekil 4. 17). Elde edilen kama numunelerin ince kısımları hızlı katılaşıırken, daha kalın olan üst kısımda bulunan bölgeler ise daha geç soğumaktadır. Bu yüzden belli bir kalınlığa kadar olan bölgelerin tamamen katılaşmasından sonra, daha kalın bölgelerdeki varolan yüksek sıcaklık nedeniyle numunelerin bazıları kırıklı şekilde çıkmaktadır. Bu yüzden kırıklı elde edilen numunelerin kalınlıkları yaklaşık olarak ölçülmüştür.

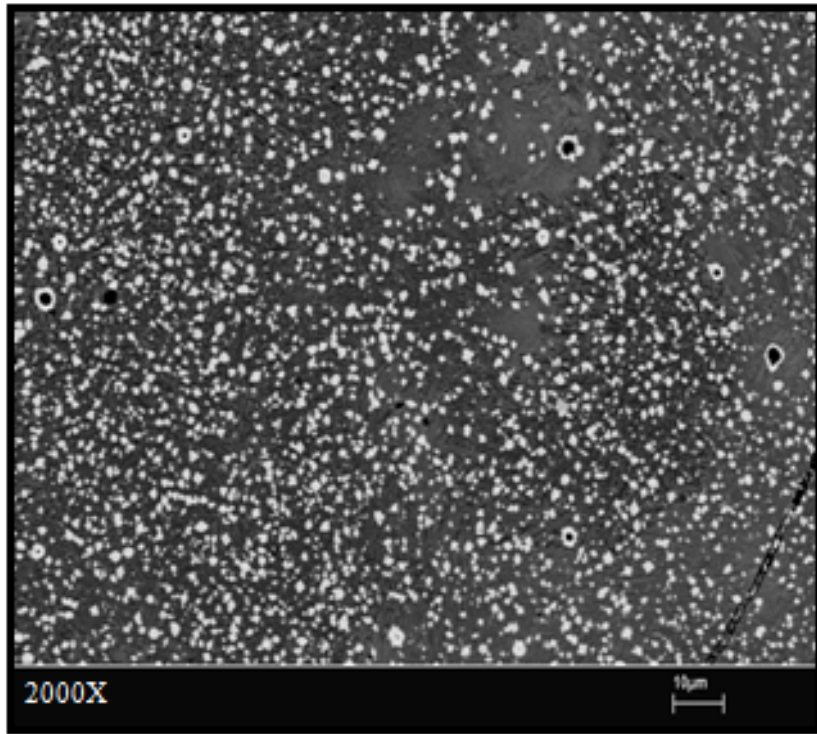


Şekil 4. 16 $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının optik mikroskop görüntüsü



a)

b)

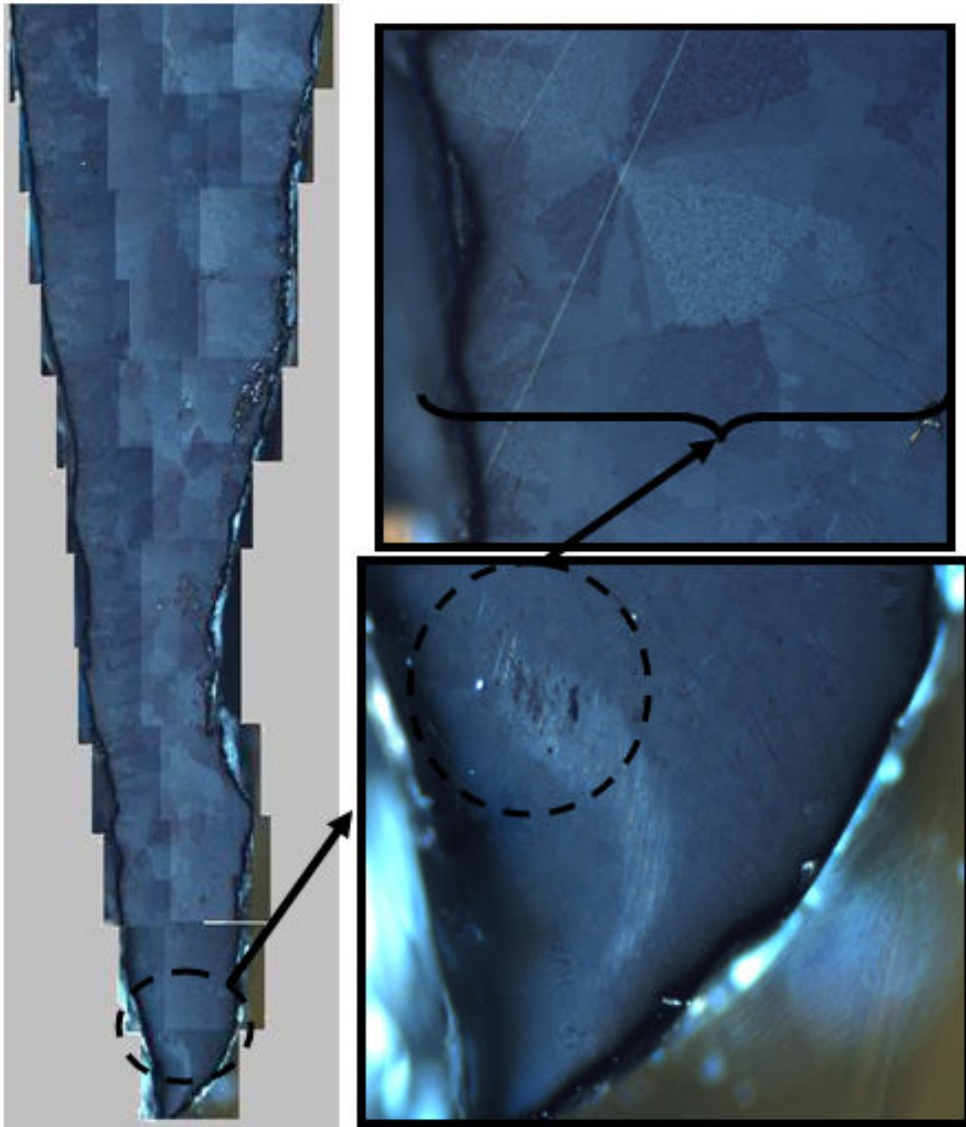


c)

Şekil 4. 17 $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{21.5}\text{Si}_{10}$ alaşımının SEM analizi

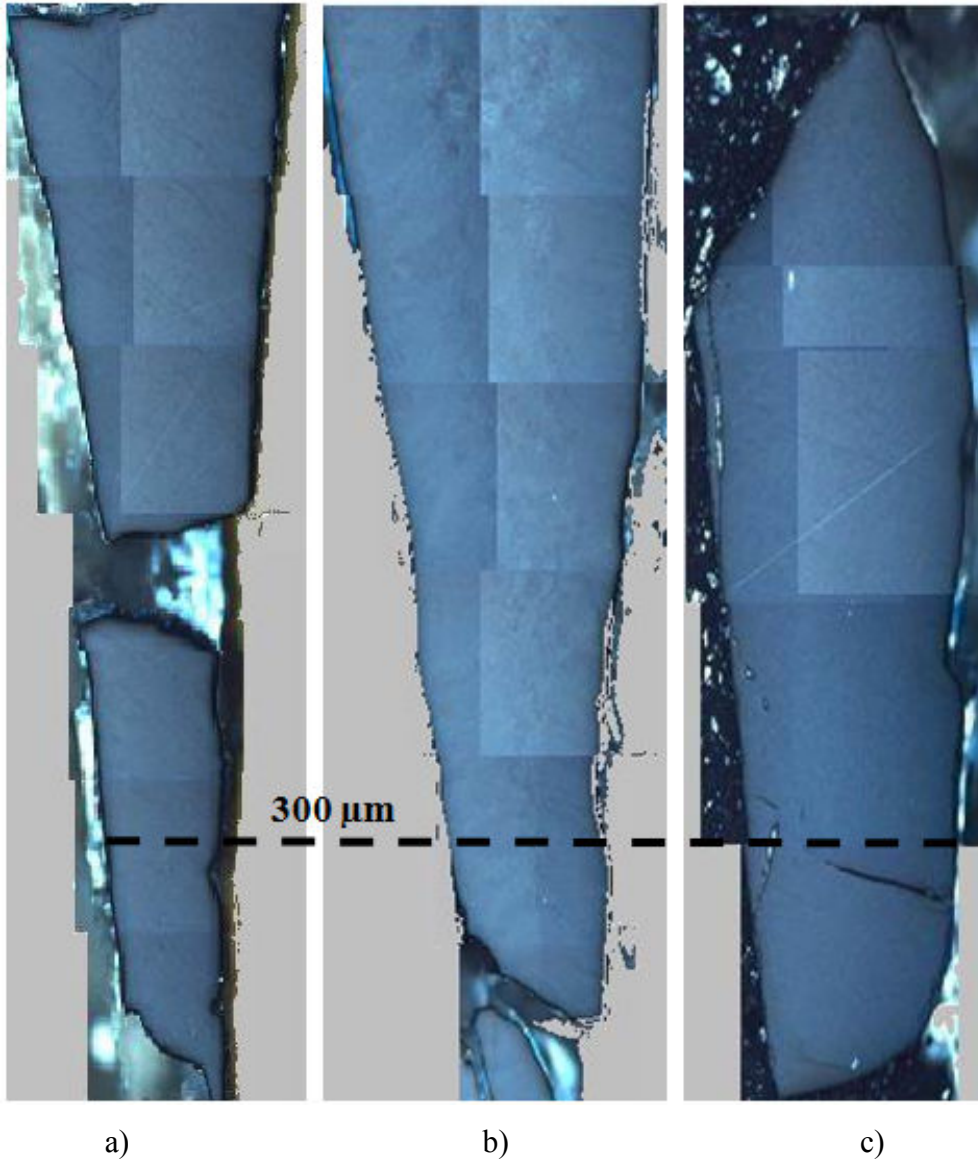
a) 600 μm b) 750 μm c) 1000 μm

% 10 Si ilavesine ek olarak Ni elementinin artışının kompozisyona olumlu yönde çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Buna rağmen % 6 Ni ile modifiye edilen $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının dökümünde gerçekleştirilmiştir. Döküm sonucunda yapılan optik mikroskop analizinde camlaşma kalınlığı $200\ \mu\text{m}$ ' dan daha az ölçülmüştür. Tüm kesit boyunca kristal bölgeleri görmek mümkündür. Camsı yapı neredeyse yok denilecek kadar azdır (Şekil 4. 18). Bu yüzden bu alaşımın SEM analizi yapılmamıştır.



Şekil 4. 18 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının optik mikroskop görüntüsü

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının % 10 Si ilave ile birlikte sırasıyla % 2, % 4 ve % 6 Ni ile modifiye edilmesiyle camlaşma kabiliyetleri kıyaslanabilir olduğundan bu kompozisyondaki % 10' luk Si değeri % 20 olarak değiştirilerek $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$, $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$ ve $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$ alaşımları sentezlenmiştir. Ancak her üç alaşımın yapılan dökümlerinde elde edilen sonuçlarda % 20 Si elementi ile modifiye edilen alaşımların kritik döküm kalınlıklarının baz alaşımın kritik döküm kalınlığından daha düşük çıktığı ve camlaşma kabiliyetini düşürdüğü görülmüştür (Şekil 4. 19).



Şekil 4. 19 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$ alaşımının camlaşma kabiliyeti

a) $x=2$, b) $x=4$, c) $x=6$

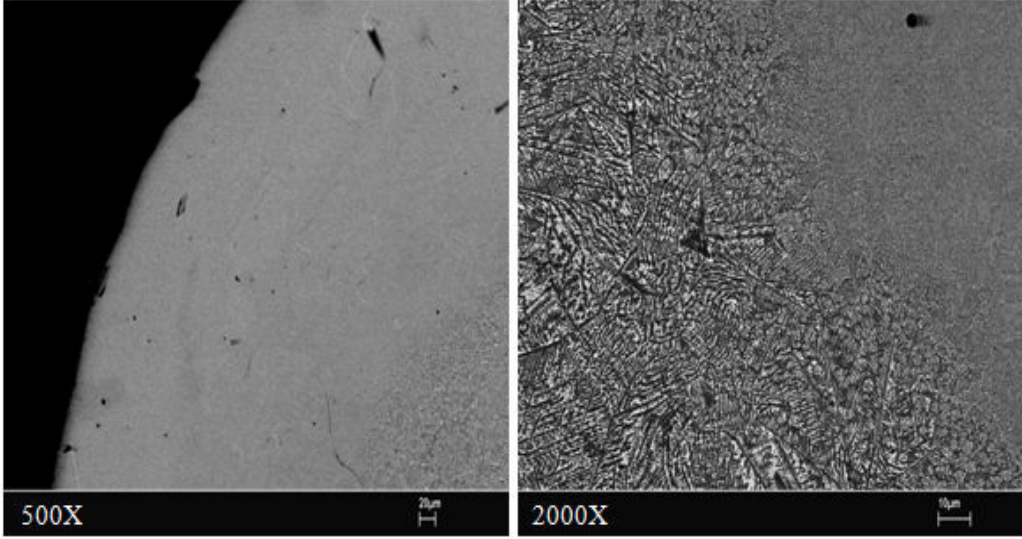
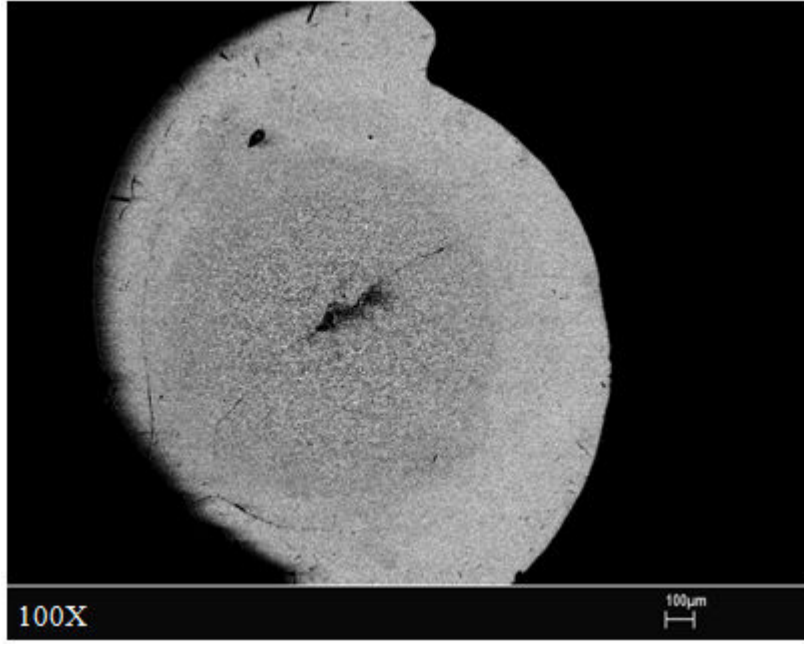
4. 2. 1. 4 Co_{43-x}Ni_xFe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5} (x = 0 - 2 - 4 - 6) Kompozisyonlarının Silindirik Kalıba Dökümü ve Camlaşma Kabiliyetleri

Rapor edilen kritik döküm kalınlığının dökümü silindirik şekilli bir numune olmasından dolayı Co₄₃Fe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5} baz alaşımı ve baz alaşıma % 2, % 4 ve % 6 Ni ilave edilerek hazırlanan kompozisyonlar 2 – 4 mm' lik silindirik kalıplara dökülmüştür.

Co₄₃Fe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5} baz alaşımın dökümleri sonrası yapılan optik mikroskop ve SEM analizleri sonrası camlaşma kalınlığının 2 mm' nin altında olduğu tespit edilmiştir. 2 mm' lik numunede amorf yapı ile birlikte kristal bölgeleri SEM analizi ile görmek mümkündür (Şekil 4. 20).

Silindirik olarak elde edilen numunelerin kalıbın şeklinden dolayı en dış yüzeyi ilk katılan ve camlaşan yerlerdir. Dolayısıyla dış yüzeyden merkeze doğru gidildikçe azalan soğuma hızı kristal bölgelerin merkeze doğru büyümesine yol açmaktadır.

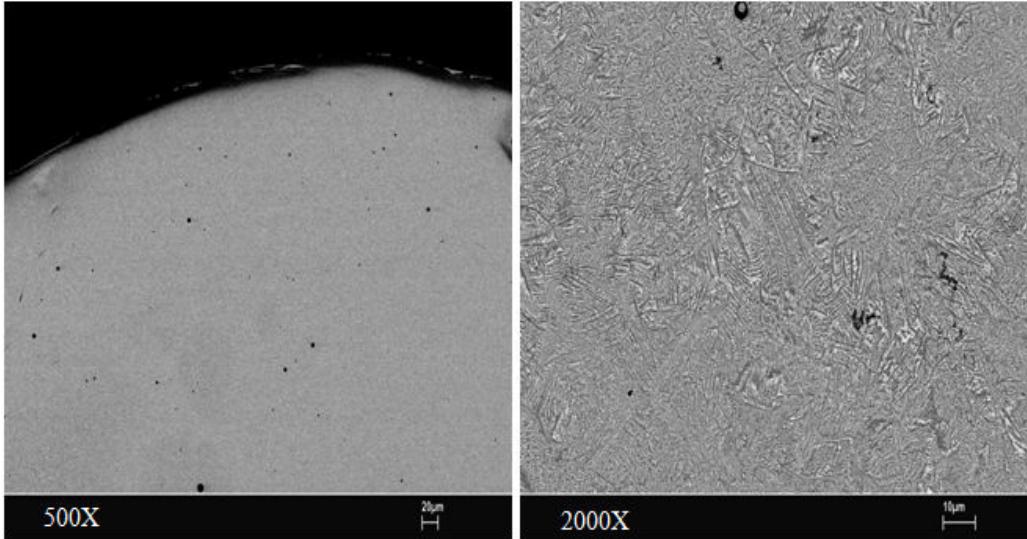
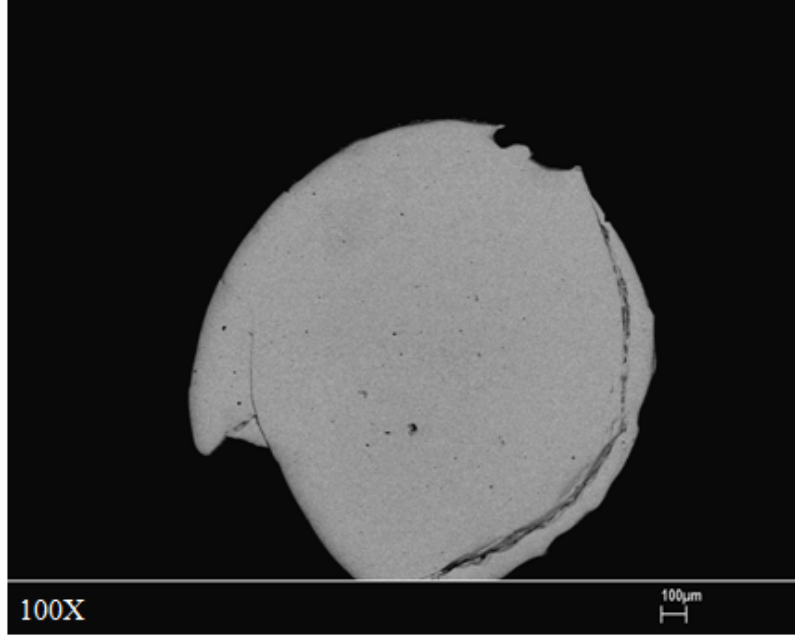
Eğer bir kompozisyonun camlaşma kabiliyetinden biraz fazla kalınlıkta dökülmesi durumunda kalıba değen kısımların cam, merkeze doğru ise amorf+kristal ve merkezde kristalleri görmek mümkündür.



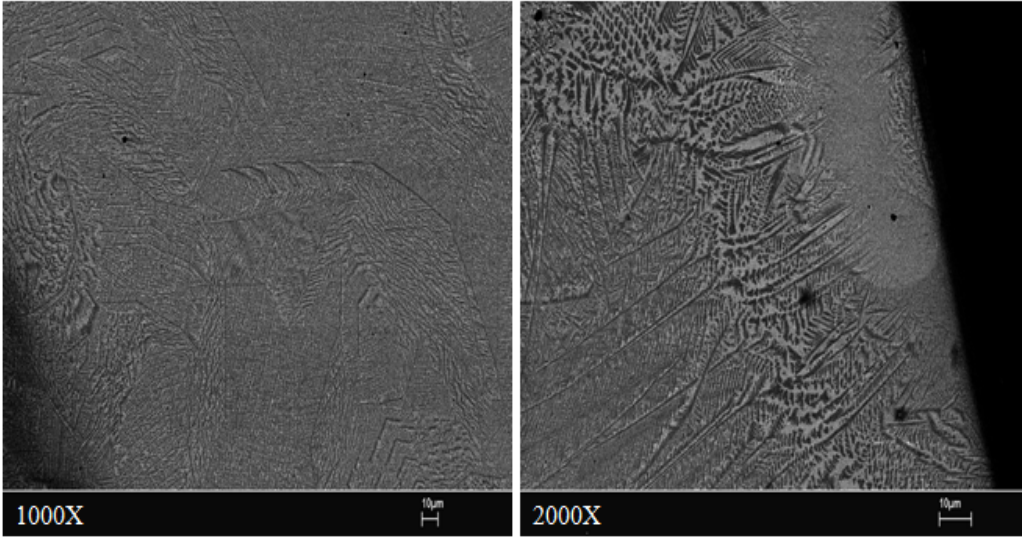
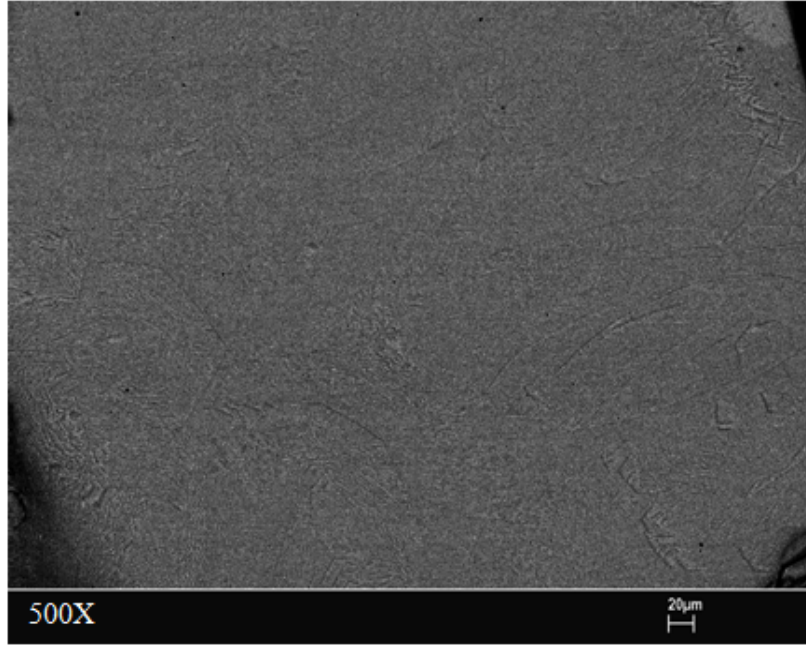
Şekil 4. 20 2 mm silindirik $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi

$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun 2 mm' lik yapılan döküm sonrası baz alaşım mikroyapısında bulunan dendrit kollarının boyutları % 2 Ni ilavesi ile birlikte küçüldüğü yapılan SEM analizi ile gözlenmiştir. Baz alaşım mikroyapısında görülen merkezdeki kristal bölgeler bu alaşımın dökümünde bütün bir kesite homojen olarak dağılmıştır (Şekil 4. 21). Aynı durum % 4 Ni, % 6 Ni ilavesi ile sentezlenen

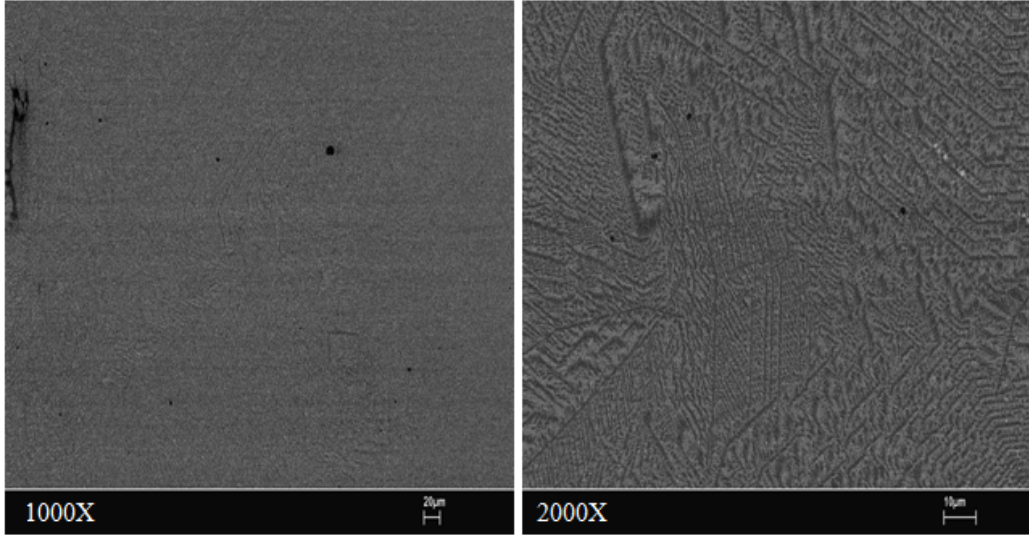
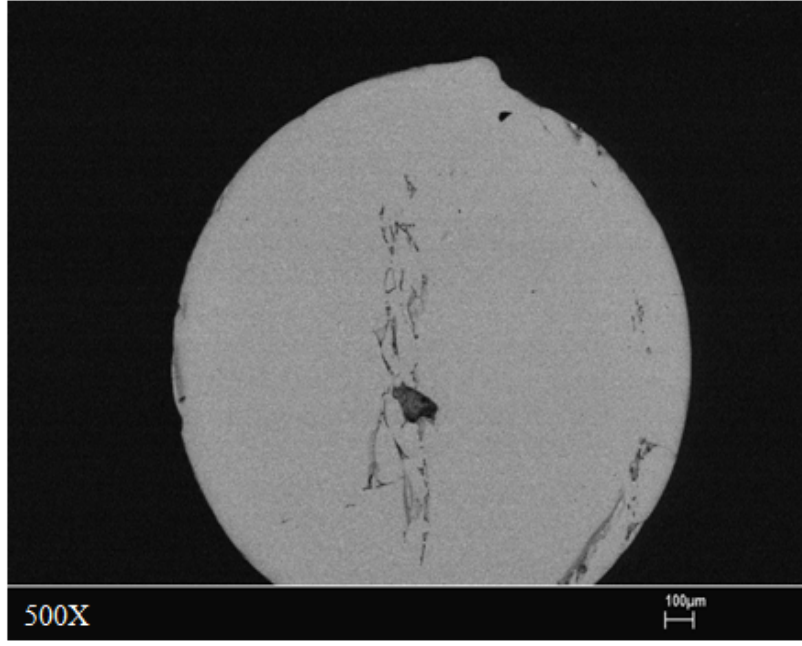
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ ve $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun yapılan 2 mm' lik yapılan döküm sonrası SEM analizleri ile gözlenmiştir. Bu sentezlenen kompozisyonlarda da dendrit kollarının incelendiği görülmektedir (Şekil 4. 22, Şekil 4. 23).



Şekil 4. 21 2 mm silindirik $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi

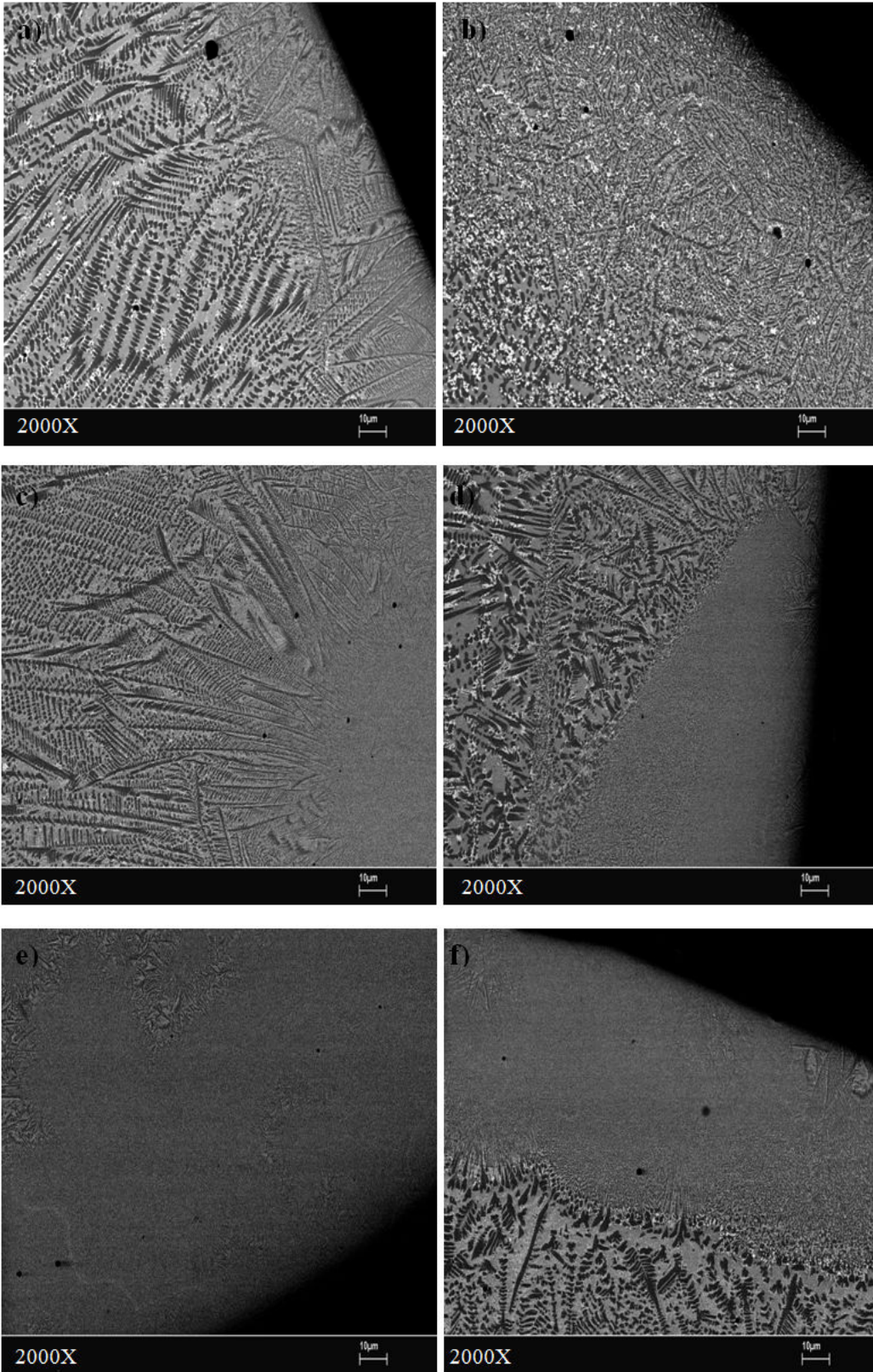


Şekil 4. 22 2 mm silindirik $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi



Şekil 4. 23 2 mm silindirik $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı numunesinin SEM analizi

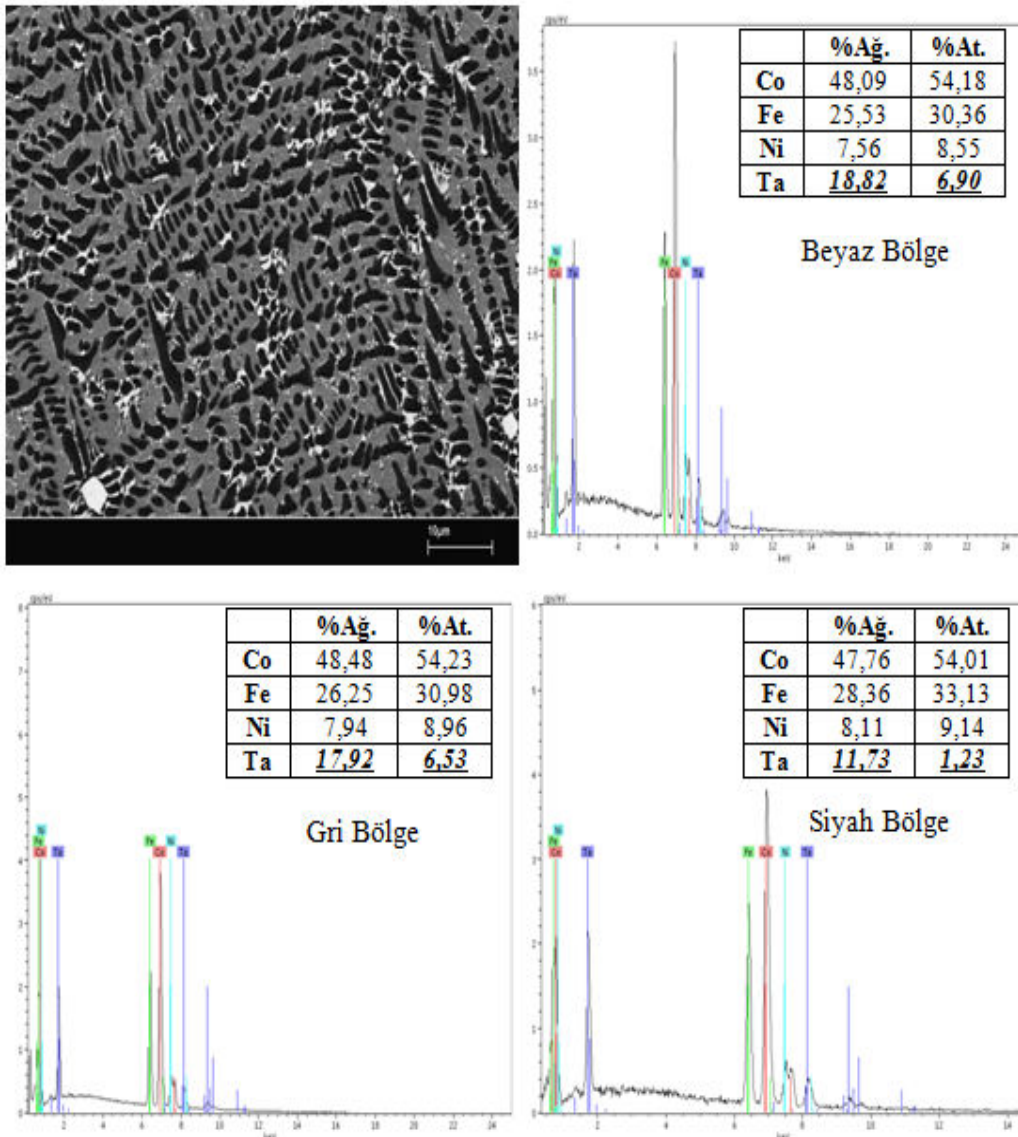
Daha önce bahsedildiği gibi bir kompozisyonun camlaşma kalınlığından biraz daha büyük bir kalıba dökümü gerçekleşmesi durumunda dış yüzeylerin amorf, merkeze doğru amorf+ kristal ve merkezde büyük kristal bölgeler olacaktır. Camlaşma kabiliyeti her zaman en yavaş soğuyan merkez bölgeye göre belirtilmelidir. En yavaş soğuyan bölge merkez olduğundan camlaşma kabiliyetini Yapılan bu dökümlerin 3 ve 4 mm' lik numunelerin SEM analizlerinde neredeyse tüm dökümlerin kristal bölgeler içerdiğini ve döküm kalınlığı arttıkça dendrit kollarının büyüdüğü söylenebilir (Şekil 4. 24).



Şekil 4. 24 Nikel' in farklı kalınlıklarda elde edilen numunelere etkisi

a) % 2 Ni-3 mm, b) % 2 Ni-4 mm, c) % 4 Ni-3 mm, d) % 4 Ni-4 mm, e) % 6 Ni-3 mm,
f) % 6 Ni-4 mm

Farklı Ni ilaveli kompozisyonların 3 ve 4 mm'lik dökümlerinde merkeze doğru ilerleyen ve büyüyen dendrit kollarını görmek mümkündür. Döküm kalınlığının ve Ni ilavesinin artmasıyla kristal bölgelerinde artış söz konusudur. Böylelikle en homojen dağılan ve ince dendrit kolları % 2 Ni ilavesiyle elde edilmiştir. EDX analizlerinde kompozisyonların kristal bölgelerindeki yapılarında üç farklı fazın varlığından söz edilebilir. Bunların hangi fazlar olduğu XRD sonuçlarında verilmiştir. Öyleki beyaz faz Ta elementince zengin olmasına rağmen gri ve siyah fazlara gidildikçe Ta elementi azalmaktadır (Şekil 4. 25).



Şekil 4. 25 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun içyapısında bulunan üç farklı fazın EDX analizi

4. 2. 2 Kompozisyonların Camlaşma Kabiliyetlerinin Değerlendirilmesi

İndüksiyon fırınında yapılan dökümler sonrası elde edilen numunelerin yapılan optik mikroskop ve SEM analizleri sonrası belirlenen her bir alaşıma ait elde edilen döküm kalınlıkları Çizelge 4. 3' te verilmiştir.

Çizelge 4. 3 İndüksiyon fırınında yapılan dökümlerde elde edilen kritik döküm kalınlıkları

Alaşım	Kritik Döküm Kalınlıkları (µm)	
	Optik Mikroskop	SEM
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	600	600
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	< 100	< 300
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	930	980
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	1100	950
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	650	650
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	< 300	-
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	890	750
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	750	600
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	< 200	< 200
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	< 300	-
$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	< 300	-
$\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{20}$	< 300	-

Belirlenen bu kalınlıklar %100 camsı yapı elde edilebilen döküm kalınlıklarıdır. Bilindiği gibi hacim oranı %5 in altında olan ve küçük tane boyutuna (<0.1µm) sahip kristallerin de XRD ile belirlenmesi mümkün değildir. Genelde kritik döküm kalınlığı olarak, silindir şeklinde dökülen numunelerin XRD ile incelenmesi ve kristalleşmenin görülmediği en büyük kalınlık olarak rapor edilmektedirler. Rapor edilen kalınlıklarda %5 civarında hacim oranına kadar kristallerin bulunması mümkün olduğuna göre, optik mikroskop/taramalı elektron mikroskobu ile belirlenen %100 camsı yapıya sahip kalınlıkların biraz daha büyük olarak kabul edilebilmeleri mümkündür.

Elde edilen sonuçlara göre baz alaşımda %20 kullanılması sonucunda elde edilen alaşımların kritik döküm kalınlıkları baz alaşımdan da kötüdür. Bu durum % 20 Si ile % 2, % 4 ve % 6 Ni sentezlenen kompozisyonlar içinde geçerlidir. Ancak Si oranını % 10' a düşürdüğümüzde elde edilen alaşımların kritik döküm kalınlıkları bütün alaşım sistemleri için baz alaşım için elde edilen kritik döküm kalınlığı ile kıyaslanabilir veya daha iyidir.

Bor ve Silisyumun maliyetleri açısından düşünülüğünde bu durumun oldukça cazip olduğu söylenebilir. Bor miktarı değiştirilmeden elde edilen alaşımların elde edilen kritik döküm kalınlıkları baz alaşımın kritik döküm kalınlığı ile kıyaslandığında da, bu alaşımların çoğunun kritik döküm kalınlıklarının çok daha iyi olduğu görülmektedir. $Co_{43}Ni_2Fe_{20}Ta_5B_{30}$ alaşımları istisnai bir durum göstermektedir.

Bu alaşımlarda herhangi bir hata yapılması olasılığı da göz önünde tutulmaktadır. Bor miktarı değiştirilmeden elde edilen alaşımlar kendi aralarında kıyaslandığında; baz alaşımın Ni ile modifiye edilmesi birbirleriyle kıyaslandığında çok bariz bir fark yaratmamaktadır. Bundan dolayı her bir alaşım sistemi incelemeye değer görülmektedir.

4. 3 Vakum Ark Ergitme ve Döküm Çalışmaları

Daha önce indüksiyon fırınında düşük vakumlu ve farklı atmosfer ortamında yapılan ergitme ve döküm işlemlerinde hazırlanan alaşımların camlaşma kabiliyetlerine Ni ve Si elementlerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre camlaşma kabiliyetlerinde gelişme olan alaşımlar seçilmiştir (Çizelge 4. 4).

Seçilen alaşımların ergitme ve döküm işlemleri indüksiyon fırınındaki şartlardan farklı olarak orta dereceli vakum (0,1 mbar) ve daha sonra yüksek saflıkta Ar gazı atmosferinde yapılmıştır. 2-6 mm çaplarındaki silindirik kalıplarda yapılan döküm işlemlerinde camlaşma kalınlıkları belirlenmiştir. Kalıpların silindirik olması ile eriyik' in aniden kalıba emilmesi sayesinde soğutmanın homojen olmasıyla kalıp içerisindeki numunenin her kesitinin aynı olması beklenir.

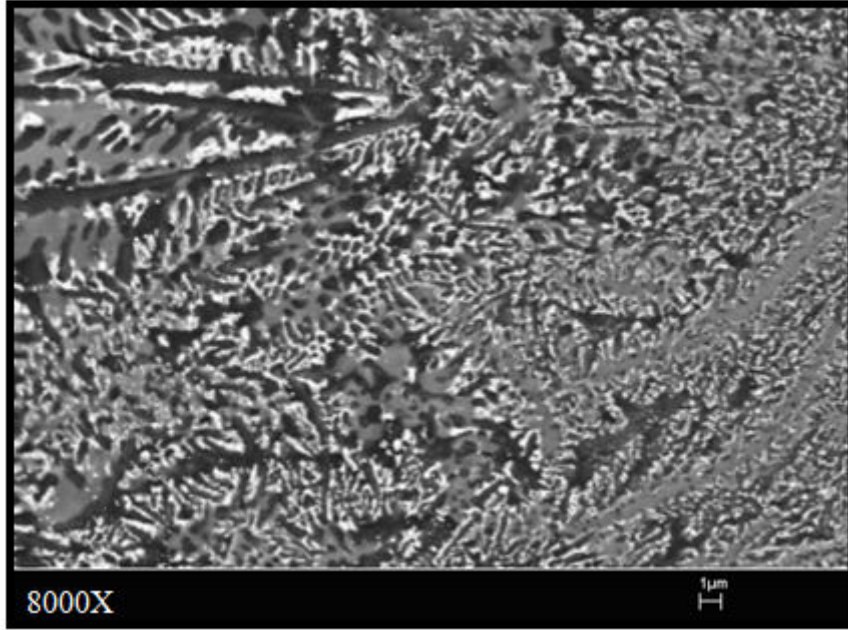
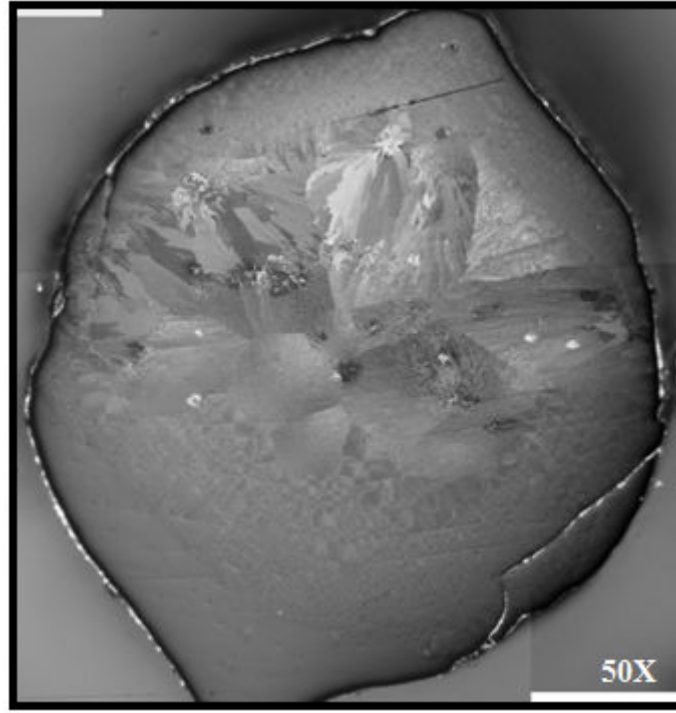
Çizelge 4. 4 Vakum Ark Ergitme hazırlanan kompozisyonlar

II. Aşama	Açıklama
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	Co yerine % 2 Ni ile B yerine % 5 Si
$Co_{39}Ni_4Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	Co yerine % 4 Ni ile B yerine % 5 Si
$Co_{37}Ni_6Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	Co yerine % 6 Ni ile B yerine % 5 Si
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$	Co yerine % 2 Ni ile B yerine % 10 Si
III. Aşama	Açıklama
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$	Co yerine % 2 Ni, Ta yerine % 2,75 Nb ve B yerine % 5 Si
$Co_{39}Ni_4Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$	Co yerine % 4 Ni, Ta yerine % 2,75 Nb ve B yerine % 5 Si
$Co_{37}Ni_6Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$	Co yerine % 6 Ni, Ta yerine % 2,75 Nb ve B yerine % 5 Si

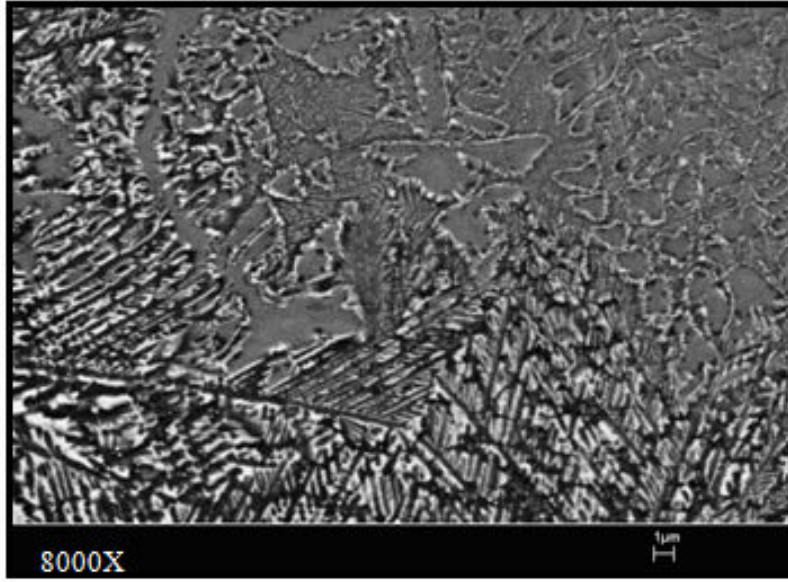
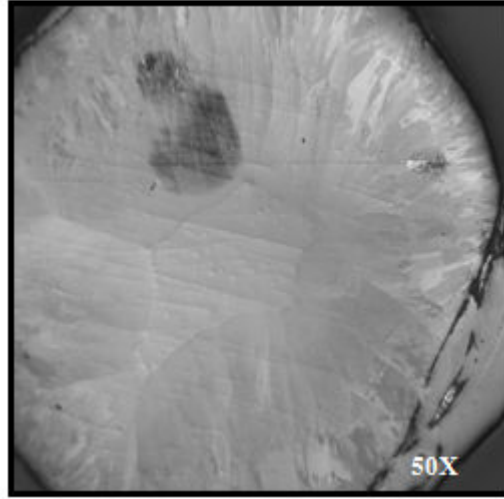
4. 3. 1 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

İndüksiyon fırınında 2 mm' den daha düşük camlaşma kalınlığına sahip olduğu belirlenen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımı vakum ark ergitme fırınında tekrar dökülmüştür. 2 ve 3 mm çapında dökülen numunenin Şekil 4. 26 ve Şekil 4. 27' de verilen optik mikroskop görüntülerinde küçük büyütmelede amorf yapı ve camsı matris ile birlikte kristal bölgeleri görmek mümkündür. Bu kristal bölgeleri için yapılan SEM analizinde bölgeler içinde dendrit kollarını görmek mümkündür.

3 mm' lik dökümün içyapısından anlaşılacağı üzere döküm kalınlığının artması soğuma hızının düşmesiyle beraber kristal sayısının artmasıyla kristal bölgelerin çoğalmış ve 2 mm' lik dökümde kristal bölge içerisinde görülen camsı fazın bu kalınlıkta kristalleşerek azalmasına neden olmuştur. Bu alaşımın literatürde rapor edilen 2 mm (Yuan 2006) camlaşma kalınlığına rağmen, bu çalışmada kullanılan farklı şartlarda yapılan dökümlerde aynı kalınlığa ulaşamamıştır.

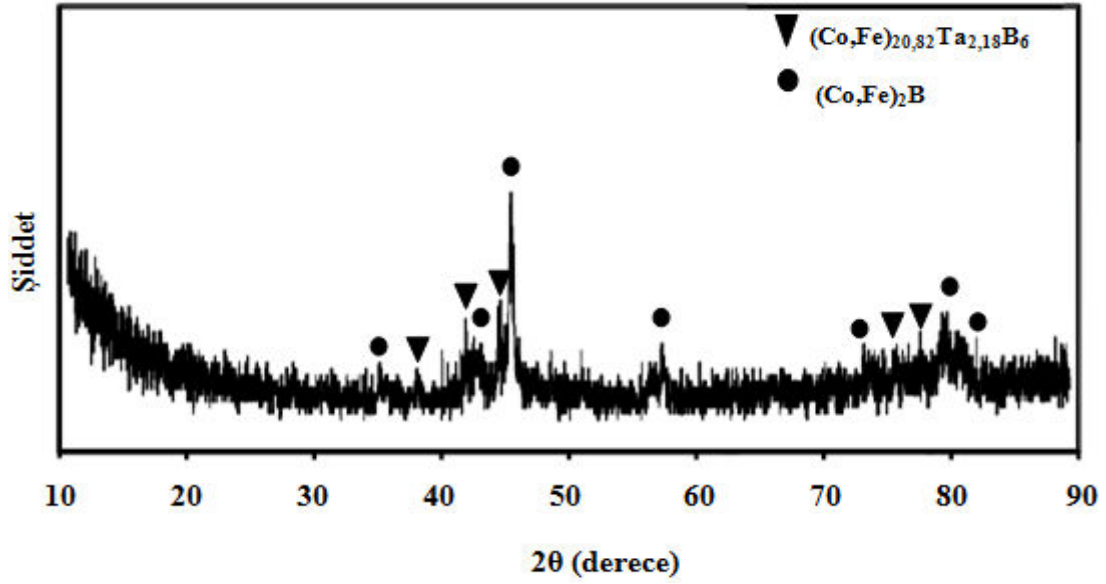


Şekil 4.26 2 mm kalınlığındaki $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun mikroyapı ve SEM görüntüsü



Şekil 4.27 3 mm kalınlığındaki $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun mikroyapı ve SEM görüntüsü

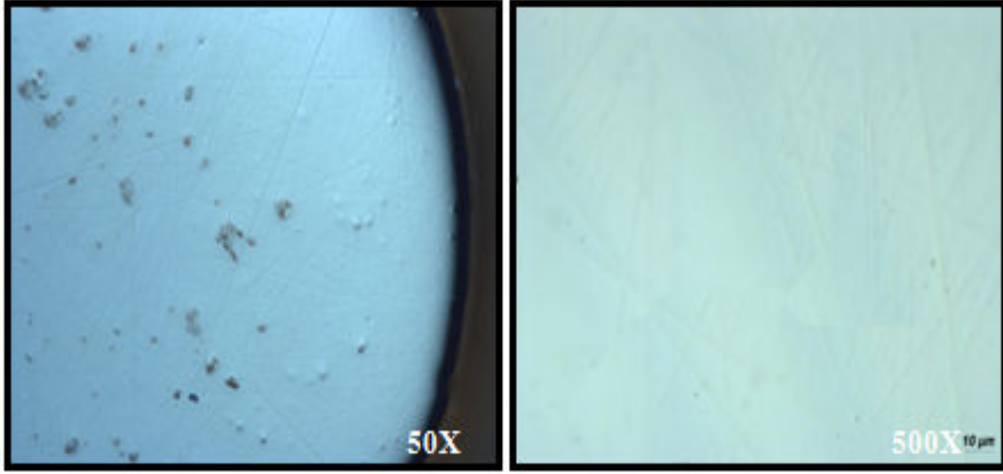
Mikroyapı analizi ile $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunda amorf yapı ve çeşitli kristal bölgelerinin olduğu görülmüştür. Bu kompozisyona yapılan XRD analizi sayesinde desenler üzerinde kristal piklerinin olduğu görülmektedir (Şekil 4. 28). Ayrıca desenlerde bir miktar da olsa amorf fazın bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu durum bize optik mikroskop görüntülerine paralel sonuçları göstermiştir. $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun XRD analizinde $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ ile $(\text{Co,Fe})_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$ kristal fazları indekslenmiştir. Bu çalışmada $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının 2 mm' den daha az bir camlaşma kalınlığına sahip olduğu görülmüştür.



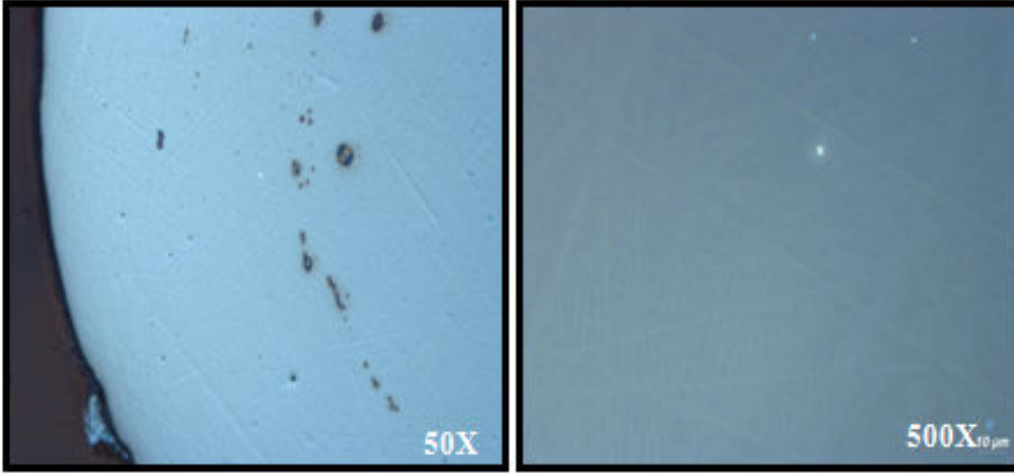
Şekil 4. 28 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5} kompozisyonunun XRD analizi (2 mm)

4. 3. 2 Co₄₃Fe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y (y = 5) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

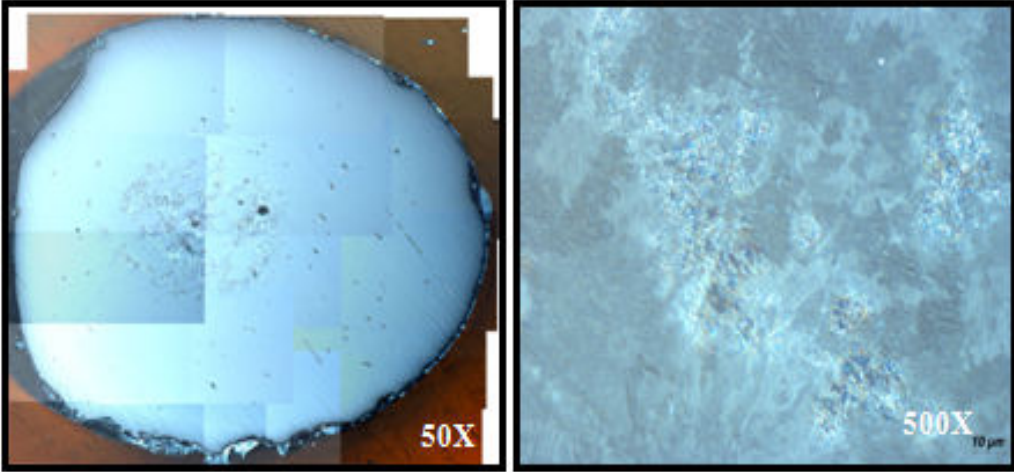
Çalışmanın bir diğer aşamasında Co₄₃Fe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5} kompozisyonuna Si elementinin etkisini belirlemek amacıyla % 5 Si ilave edilerek döküm yapılmıştır. Dökümler 2, 3, 4, ve 5 mm' lik kalıplara yapılmıştır. Fe ve Co esaslı metalik camlarda % 10'dan az silisyum elementi kullanıldığı bazı kaynaklarda rapor edilmiştir (Shen et al. 2007, Wang 2006, Nowosielski and Babilas 2008). Ancak silisyum miktarının daha düşük olması durumunu irdelemek için bir değişikliğe gidilmiş ve silisyum oranı %5 olacak şekilde alaşımlar sentezlenmiştir. Daha önceki dökümlere göre silisyumun dökülebilirliği artıran özelliğinden dolayı numune yüzeyleri pürüzsüz ve parlak olduğu görülmüştür. Döküm sonrası yapılan optik mikroskop ve SEM analizleri Şekil 4. 29' da verilmiştir. 3 mm' lik döküm mikroyapısında amorf fazı polarize filtre yardımıyla görmek mümkündür. Ancak yüksek büyütmelerde az da olsa camsı matris içerisinde kristal bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Döküm kalınlığının 4 mm' ye çıkartılmasıyla bu bölgelerdeki artış bariz bir şekilde görülmektedir. 5 mm' lik kalınlıkta ise dökülme anında kalıp dış çeperlerinde degen kısımların camsı olduğu diğer kısımların ise tamamen kristal olduğu görülmüştür. Yapılan farklı kalınlıklarda ki dökümlerin mikroyapı analizi sonucuna göre B elementi yerine % 5 Si ilavesinin Co₄₃Fe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5} kompozisyonunun camlaşma kalınlığını 3 mm' nin üzerine çıkarmıştır.



a)



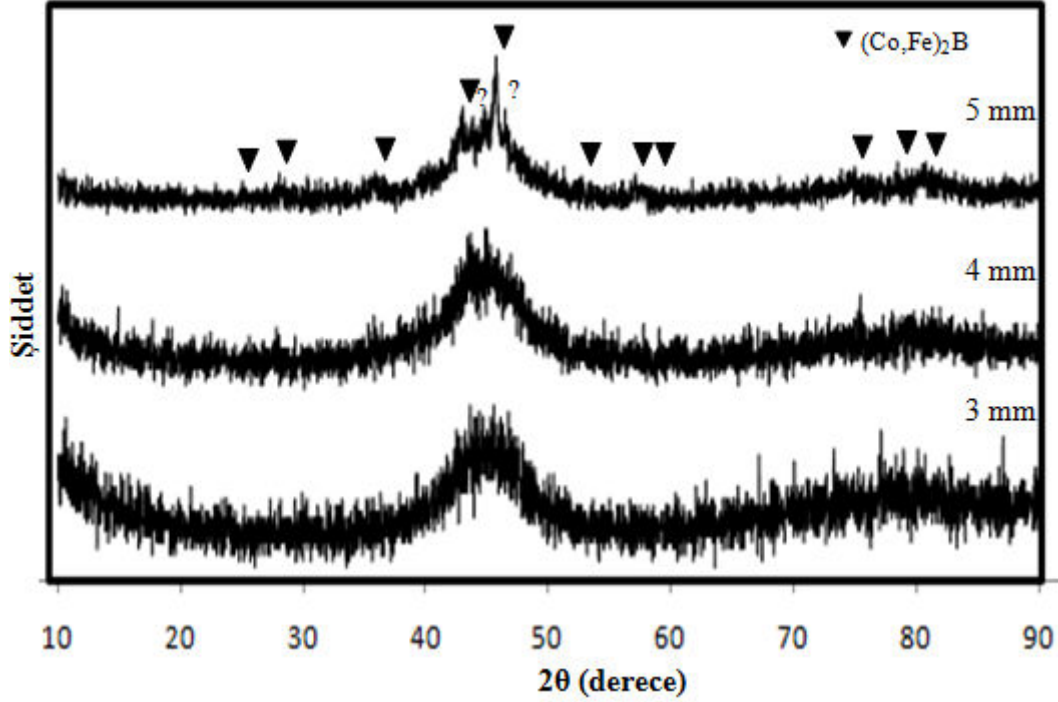
b)



c)

Şekil 4. 29 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun optik mikroskop görüntüleri
a) 3mm, b) 4 mm ve c) 5 mm

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonuna % 5' lik Si ilavesiyle camlaşma kalınlığındaki artış XRD ile de analiz edilmiştir (Şekil 4. 30). XRD analizinde 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerin cam olduğu görülmüştür. Ancak kalınlığın 5 mm' ye çıkmasıyla XRD desenlerinde keskin piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu kalınlıktaki numunenin büyük oranda kristal içerdiğini söylebiliriz.

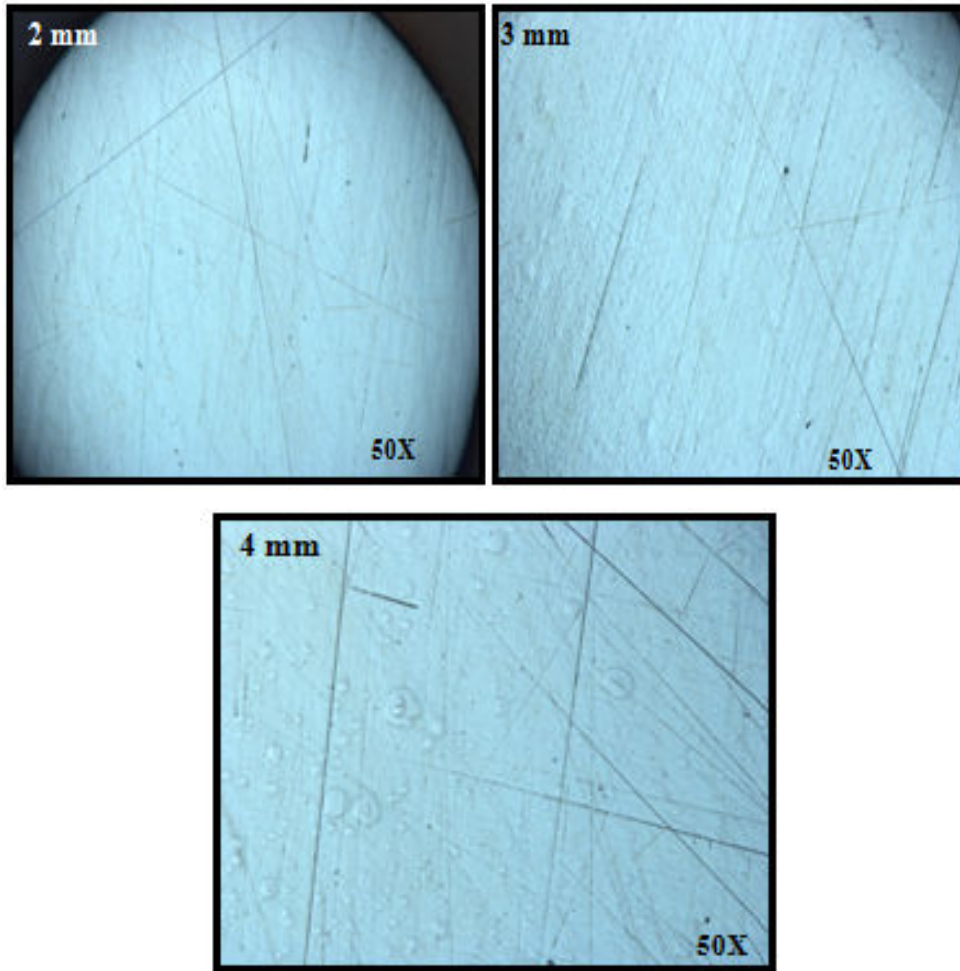


Şekil 4. 30 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun XRD analizi

XRD desenine bakıldığında 5 mm kalınlıktaki numunenin indekslenmesinde ki kristal piklerini $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ ile Inoue et al. (2004) tarafından literatürde bildirilen $(\text{Co,Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$ fazı ya da bu fazın Si ile yaptığı farklı bir faz olarak açıklayabiliriz. Optik mikroskop ile yapılan analizlerde 4 mm kalınlığında ki numune içyapısında az da olsa kristal bölgelerin olduğundan dolayı bu kalınlıktaki yapı cam + kristal olarak belirlenmiştir. Böylelikle $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun camlaşma kalınlığı 4 mm' ye yakındır. % 5 silisyum ilavesi $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun camlaşma kalınlığını en az 2 katına çıkartmıştır.

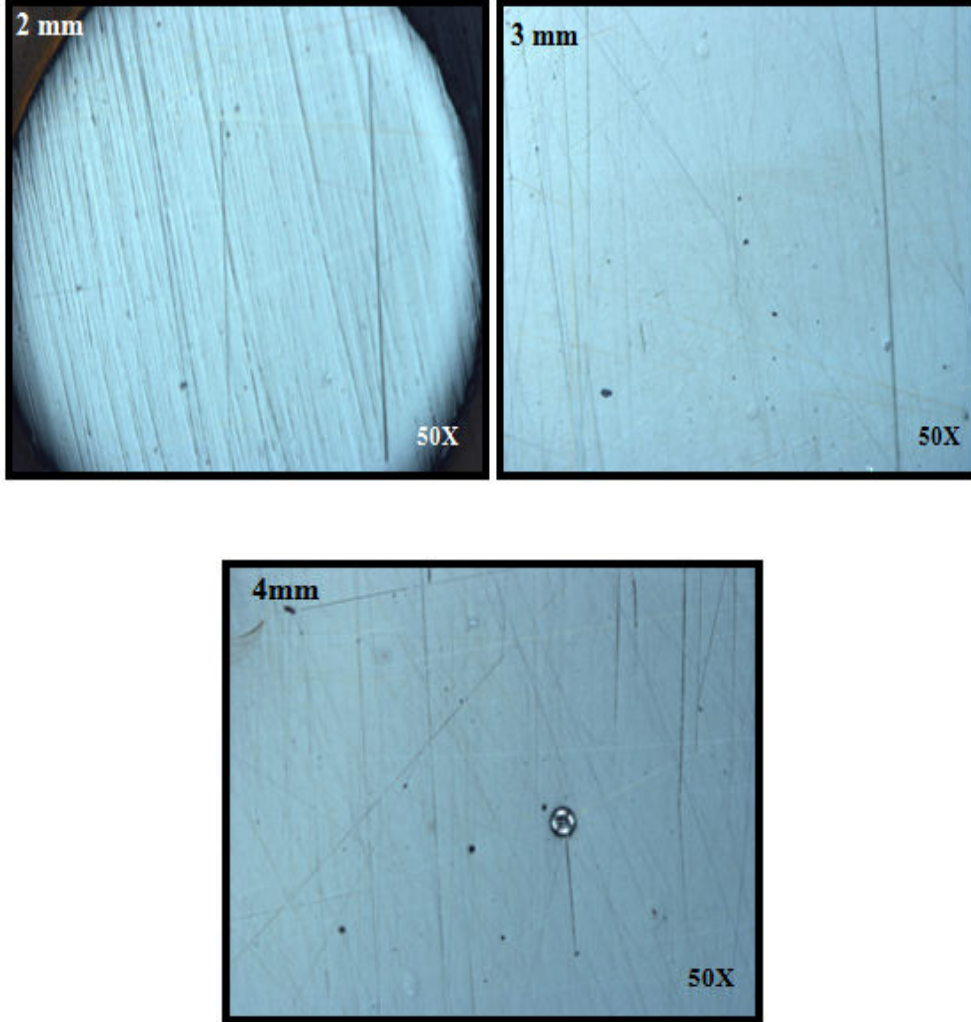
4. 3. 3 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ ($x = 2 - 4 - 6$) ($y = 5 - 10$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonuna ilave edilen % 5 Si ile elde edilen camlaşma kabiliyeti sonrası, silisyum ile beraber nikelinde kompozisyon üzerindeki etkisi için öncelikle aynı kompozisyona Co yerine sırasıyla % 2, % 4 ve % 6 Ni ve B yerine % 5 Si ilave edilmiştir. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$, $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ ve $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonları hazırlanarak 2-4 mm' lik silindirik kalıplara dökümü gerçekleştirilmiş ve optik mikroskop analizleri yapılmıştır. % 2 Ni ve % 5 Si ilave edilerek hazırlanan $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun mikroyapı analizinde tüm kalınlıkların kesitlerinde herhangi bir kristal bölge görülmemiştir (Şekil 4. 31).



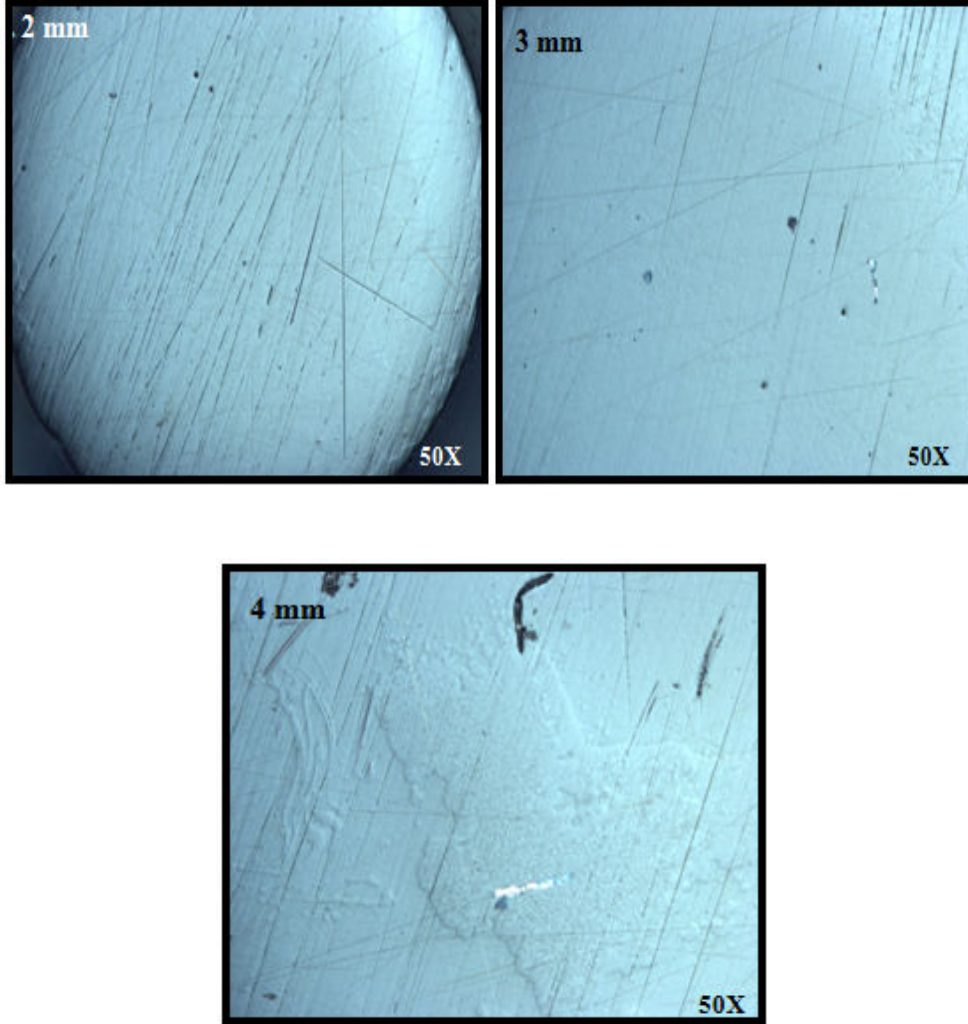
Şekil 4. 31 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun optik mikroskop görüntüleri

$\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun mikroyapı analizinden sonra görülmektedir ki baz alaşıma ilave edilen % 4 Ni ve % 5 Si elementlerinin camlaşma kabiliyetine olumlu yönde etki etmiştir (Şekil 4. 32).



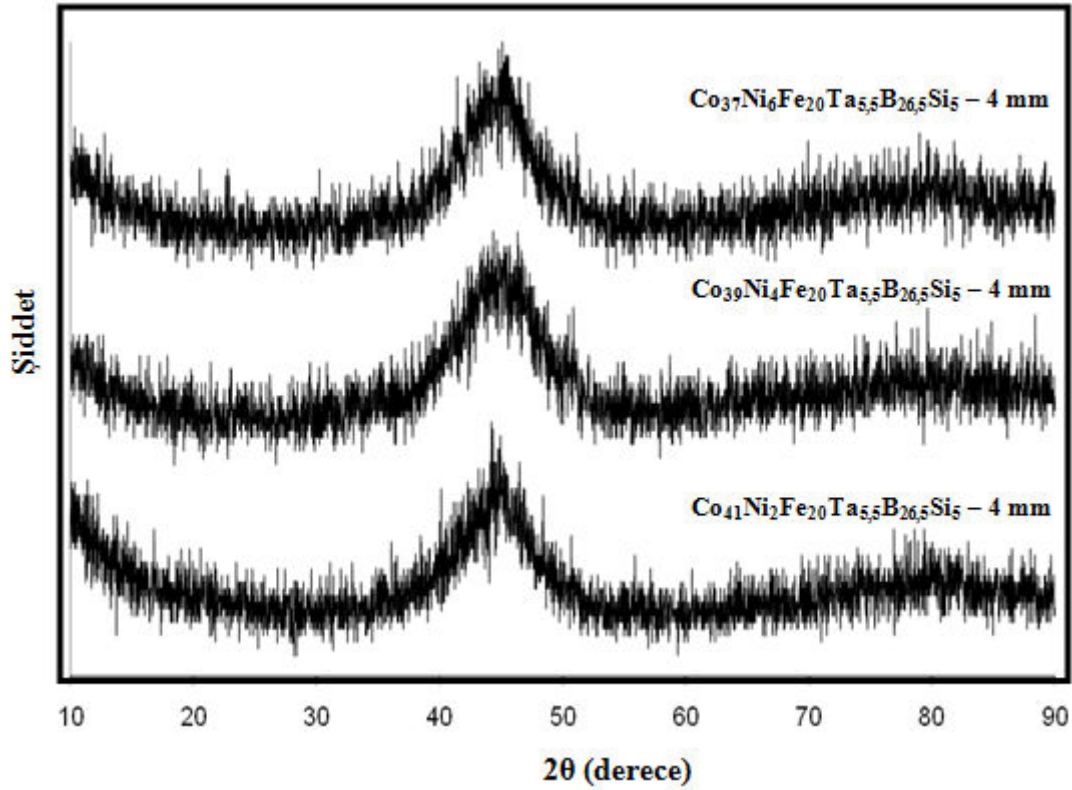
Şekil 4. 32 $\text{Co}_{39}\text{Ni}_4\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun 2, 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerinin optik mikroskop görüntüleri

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonuna yapılan bir başka ilave ise % 6 Ni ile % 5 Si' dir. $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ olarak hazırlanan kompozisyonla yapılan dökümlerde de daha önceki Ni ve Si ilavelerinde ki gibi kristal bölgeler gözlemlenmemiştir (Şekil 4. 33).



Şekil 4. 33 $\text{Co}_{37}\text{Ni}_6\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonunun 2, 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerinin optik mikroskop görüntüleri

Optik mikroskop analizleri sonucunda her üç farklı kompozisyonun 2, 3, ve 4 mm kalınlıktaki dökümlerinde kristal bir bölgeye rastlanmadığı için bu üç kompozisyonun numunelerine XRD analizi yapılmıştır. Daha önceki $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ alaşımında elde edilen yaklaşık 4 mm' lik camlaşma kalınlığından dolayı $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ ($x = 2-4-6$) kompozisyonunda sadece 4 mm' lik numunelerin XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 4. 34).

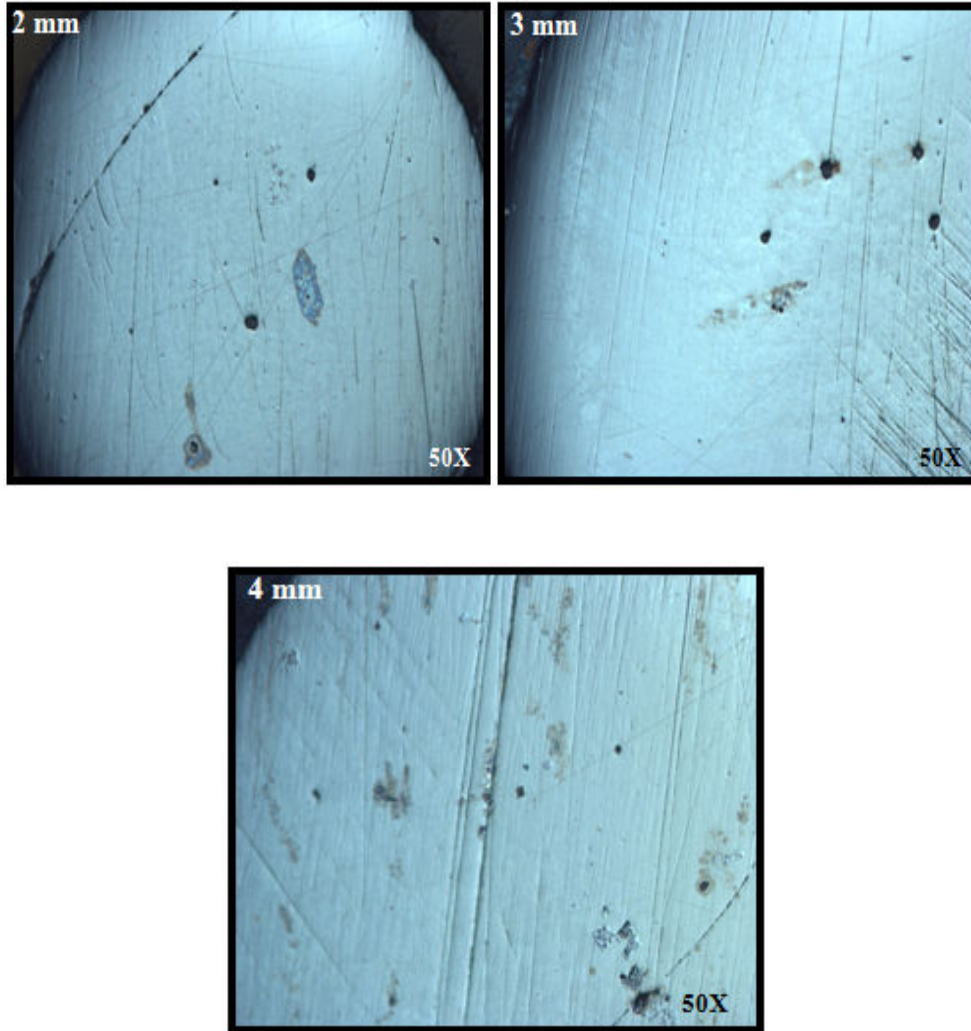


Şekil 4. 34 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ ($x = 2-4-6$) kompozisyonlarının 4 mm' lik numunelerinin XRD analizi

Daha önce yapılan ve literatürde rapor edilen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonunun 2 mm ' lik camlaşma kabiliyetine (Yuan 2006) göre $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ ($x = 2-4-6$) kompozisyonlarının camlaşma kabiliyeti 2 kat artmıştır. Yapılan optik mikroskop ve XRD analizlerinde görüldüğü üzere, 4 mm kalınlıktaki numunelerde herhangi bir kristal varlığı gözlemlenmediği için bu kompozisyonların döküm kalınlıklarında daha iyi sonuçların elde edilmesi potansiyeli mevcuttur.

Bu çalışmanın amaçlarından bir tanesi olan “Bor elementinin pahalı olmasından dolayı yerine Si elementinin ilavesine” paralel olarak ön hazırlık aşamasında baz alaşıma % 20 Si ilave edilmiştir. Ancak camlaşma kabiliyetini baz alaşımına göre önemli derecede düşürmüştü. Fakat % 10 Si ilavesi baz alaşımın camlaşma kabiliyetine yakın bir davranış sergilediği için $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ kompozisyonu yeniden modifiye edilerek % 2 Ni ile % 10 Si ilave edilmiştir.

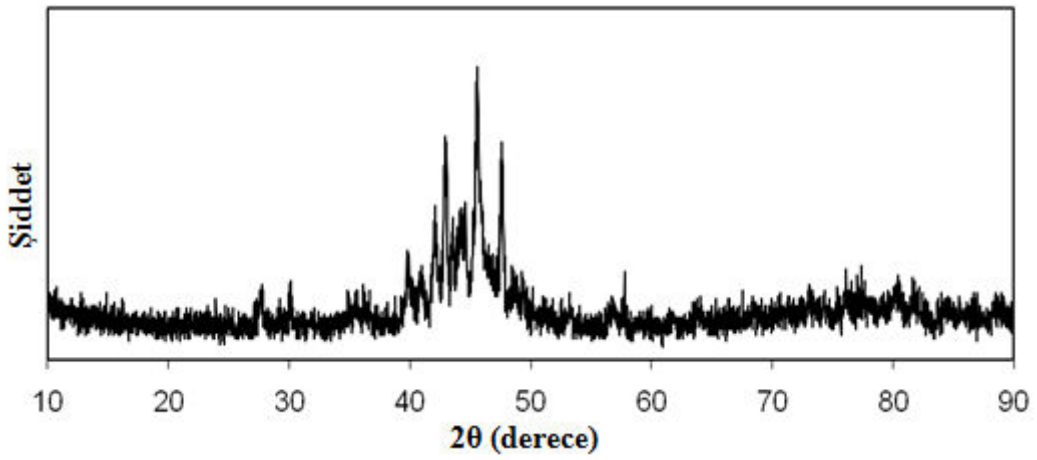
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$ alaşımında yapılan 2, 3 ve 4 mm’ lik dökümler sonucunda yapılan mikroyapı analiz sonuçları Şekil 4. 35’ te verilmiştir.



Şekil 4. 35 $Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$ kompozisyonunun 2, 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerinin optik mikroskop görüntüleri

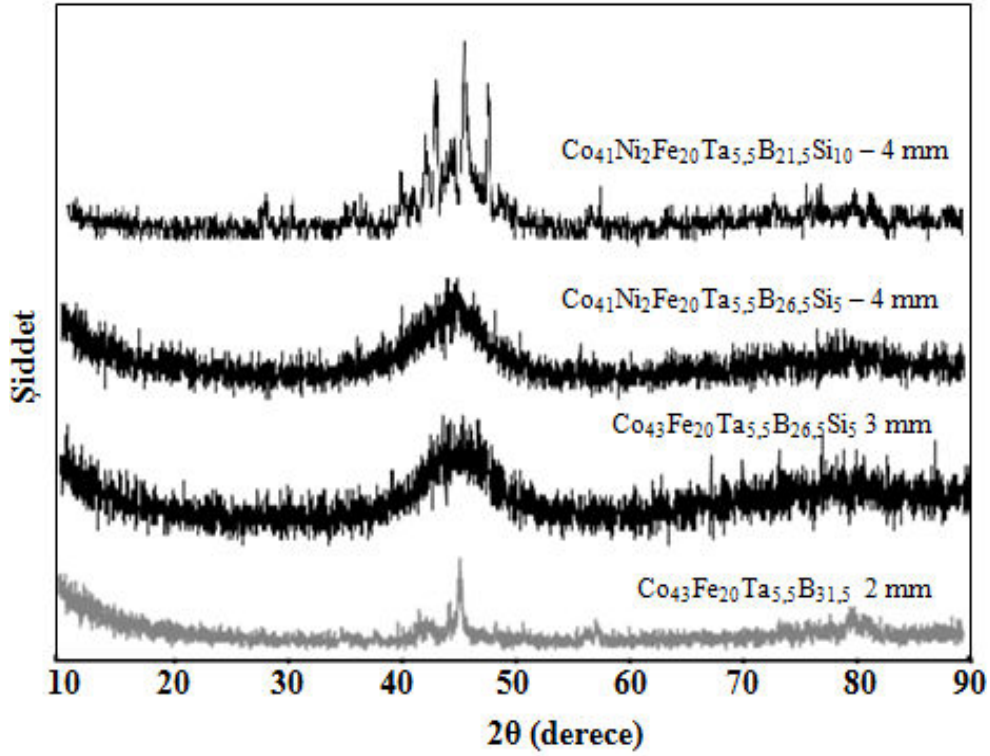
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ kompozisyonunun optik mikroskop analizinde 2 mm kalınlıktaki kesitte amorf yapı görülmektedir. Ancak 3mm' lik kesitte ise camsı matris içerisinde kristal bölgeler görülmektedir. Aynı şekilde 4 mm' lik kesitte ise kristal fazların boyutları ve miktarının arttığını ve neredeyse tüm kesitin kristal olduğu söylenebilir.

% 2, % 4 ve % 6 Ni ile % 5' lik Si ilavesi ile elde edilen 4 mm' lik numunelerle bu kompozisyonun 4 mm' lik numunesini karşılaştırmak için XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4. 36).



Şekil 4. 36 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ kompozisyonunun 4 mm kalınlığındaki numunenin XRD analizi

$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ kompozisyonunun 4 mm' lik numunesinin optik mikroskop görüntüsüne paralel olarak XRD analizi de yüksek miktarda kristal fazların varlığını ortaya koymuştur. Bu kompozisyonda camlaşma kalınlığı 3 mm' ye yaklaşmış ve % 10' luk Si ilavesi baz alaşıma oranla biraz daha camlaşma kalınlığını arttırmıştır. Fakat bu artış % 5 Si ilavesi durumundakinlere göre oldukça düşüktür (Şekil 4. 37).



Şekil 4.37 Baz alaşım, % 5 Si, (% 2 Ni + % Si) ve (% 2 Ni + % 10) ilavelerinin camlaşma kalınlıkları (XRD Analizi)

Elde edilen sonuçlara göre baz alaşıma ilave edilen % 5 Si katkısının camlaşma kabiliyetini önemli derecede arttırmıştır. Bunun yanında baz alaşıma % 5 Si ilavesi ile % 2, % 4 ve % 6'lık Ni ilavesi yapıldığında camlaşma kabiliyeti şuan için 2 katına çıkartılmıştır.

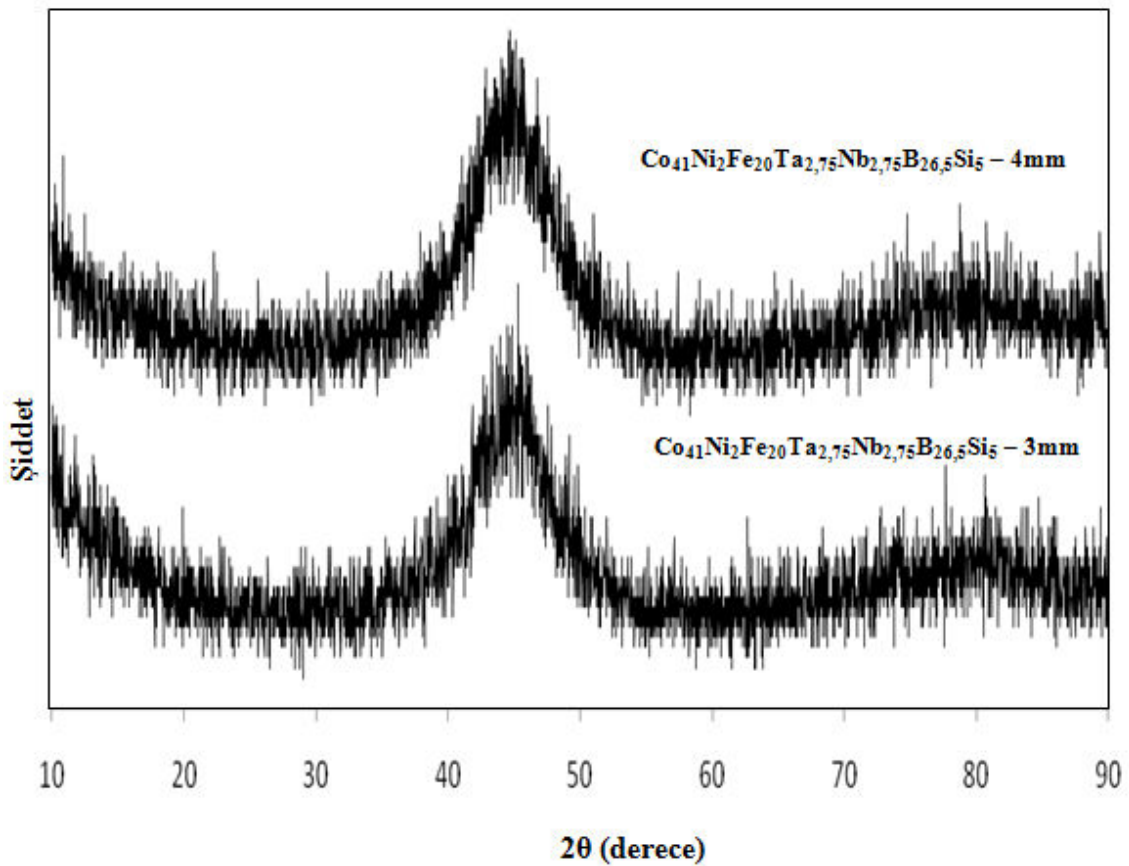
4. 3. 4 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ ($x = 2 - 4 - 6$) Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

Bu çalışmanın bir diğer aşaması ise elde edilen en iyi camlaşma kalınlığına sahip olan kompozisyonun, Ta elementi yerine % 2,75 Nb elementinin ilavesiyle modifiye edilmesidir. Nb elementinin kullanılmasının amacı Nb elementinin atomik yarıçapının Ta elementininkine çok yakın olmasıdır. Diğer taraftan, Nb orta atom yarıçapı ve bileşen elementlerinin arasında karıştırma pozitif ısısı vardır. Nb eklenmesi, atomik bağ

yapısında değişikliğe neden olabilir ve camlaşma kabiliyetinin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır (Park 2005).

Literatürde Fe ve Co-esaslı metalik camların camlaşma kabiliyetini artırdığı rapor edilen Nb için en iyi camlaşan kompozisyon seçilmiştir. Bu çalışmada elde edilen en iyi camlaşma kabiliyetini sergileyen kompozisyon $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ ($x = 2 - 4 - 6$)' dur. Ancak bu aşamada sadece % 2 Ni ilaveli kompozisyonu kullanılmıştır. Ancak diğer Ni ilaveli kompozisyonlarda ileri ki çalışmalarda incelenmeye değerdir.

$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$ kompozisyonunun yapılan 3 ve 4 mm' lik dökümlerinin XRD sonuçlarında amorf yapıya ait geniş bir patern görmek mümkündür (Şekil 4. 38).



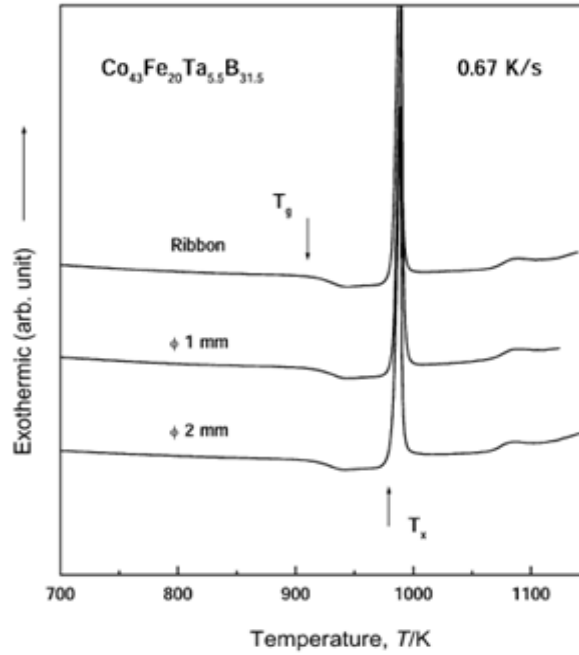
Şekil 4.38 $Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$ kompozisyonunun 3 ve 4 mm' lik numunelerinin XRD analizi

4. 4 Termal Analiz Sonuçları

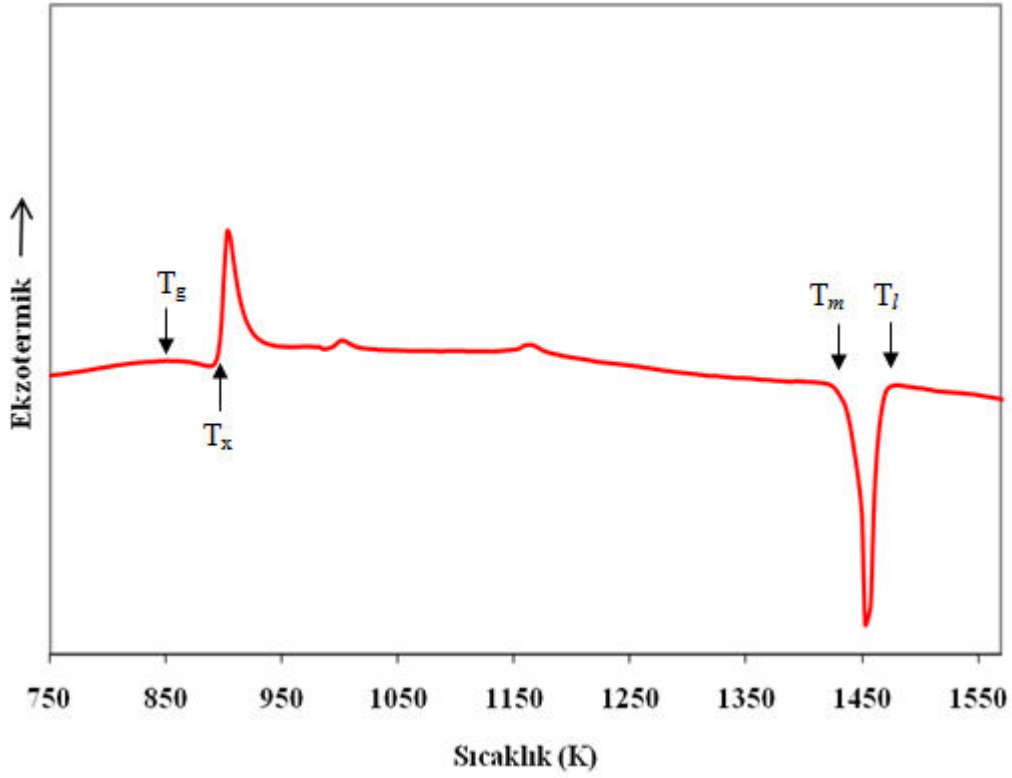
Bu bölümde ise camlaşma kabiliyeti hakkında bilgiler veren cam geçiş sıcaklığı (T_g), liküdüs sıcaklığı (T_l), kristallenme sıcaklığı (T_x) ve ergime sıcaklığı (T_m) gibi termal parametreler belirlenecektir. Bu parametreler kullanılarak camlaşma kabiliyeti ile kompozisyonlar arasındaki ilişkiler kıyaslanacaktır.

4. 4. 1 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ Kompozisyonun Termal Özellikleri

Vakum ark ergitme ile yapılan ikinci aşama dökümlerinde elde edilen baz alaşım numunesinin, indüksiyon fırınında yapılan baz alaşım numunesinin DSC sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. İndüksiyon fırınında yapılan dökümlerde kimyasal kompozisyondaki sapmalar sonucu bor miktarındaki azalma cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme sıcaklığının (T_x) düşmesine sebep olmuştur. Inoue et al. 2004 rapor ettiği ve bu çalışmanın temelini oluşturan $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşım numunesinin DSC sonuçları ile bu çalışmada elde edilen baz alaşımın DSC sonuçları Şekil 4. 39 ve Şekil 4. 40' ta verilmiştir.



Şekil 4. 39 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının DSC analizi
(Inoue et al. 2004)



Şekil 4. 40 İndüksiyon fırınında elde edilen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ baz alaşımının DSC analizi

Şekil 4. 39 ve Şekil 4. 40' ta verilen sonuçlar karşılaştırıldığında literatürde rapor edilen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının cam geçiş sıcaklığı (910 K), indüksiyon fırınında elde edilen alaşımının cam geçiş sıcaklığından (835 K) yaklaşık 75K daha yüksek olduğu görülmektedir.

Ayrıca Inoue et al. 2004 tarafından baz alaşımın kristalizasyon sıcaklığı 982 K' ken indüksiyon fırınında dökülen baz alaşımın kristalizasyon sıcaklığı 887 K' dir. Arada yaklaşık 90 K' lik bir fark bulunmaktadır. Bu farklar göz ardı edilemeyecek kadar büyüktür. Alaşımların kompozisyonları birbirlerine oldukça yakındır ve bundan dolayı her ikisi de aynı alaşım olarak kabul edilebilir. Bu yüzden de DSC sonuçlarının birbirlerine yakın olmasının beklenmesi gayet doğaldır.

Ancak indüksiyon fırınında yapılan dökümlerde kimyasal kompozisyondaki sapmalar sonucu bor miktarındaki azalma cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme sıcaklığının (T_x) düşmesine sebep olmuştur. Inoue et al. 1980, bor miktarında ki artışın kristallenme sıcaklığında bir artış olacağını rapor etmişlerdir.

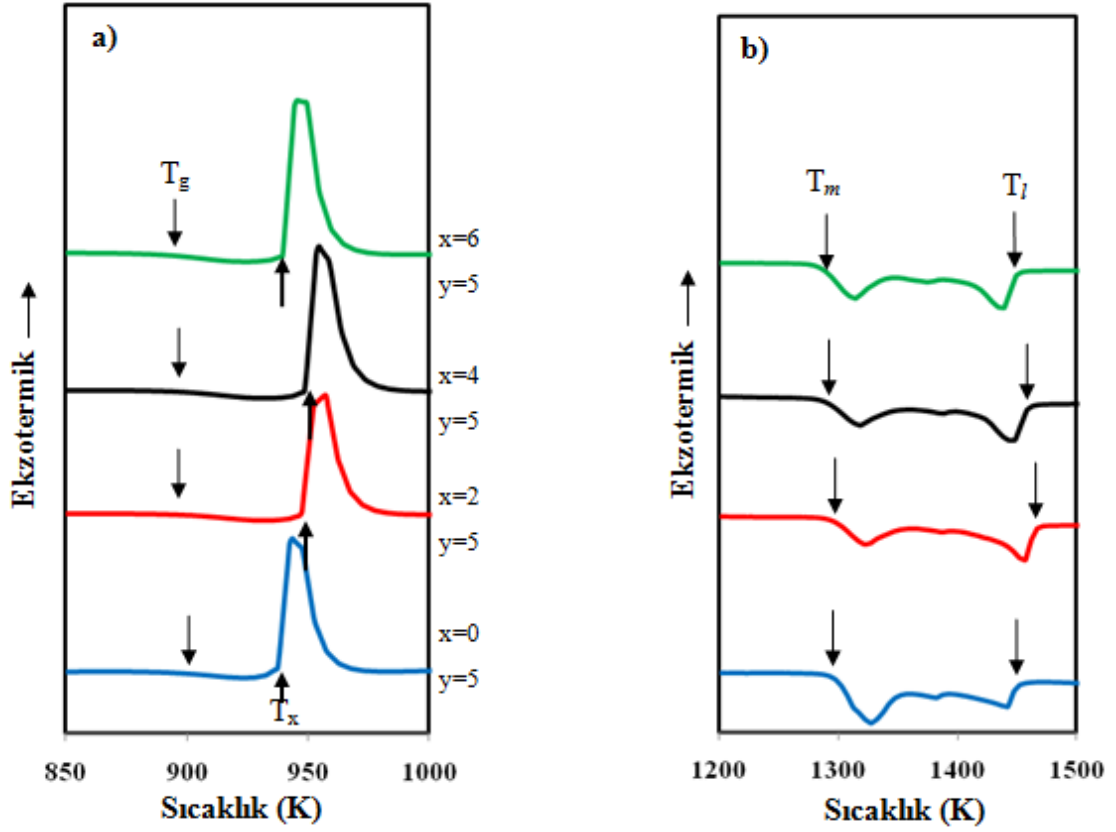
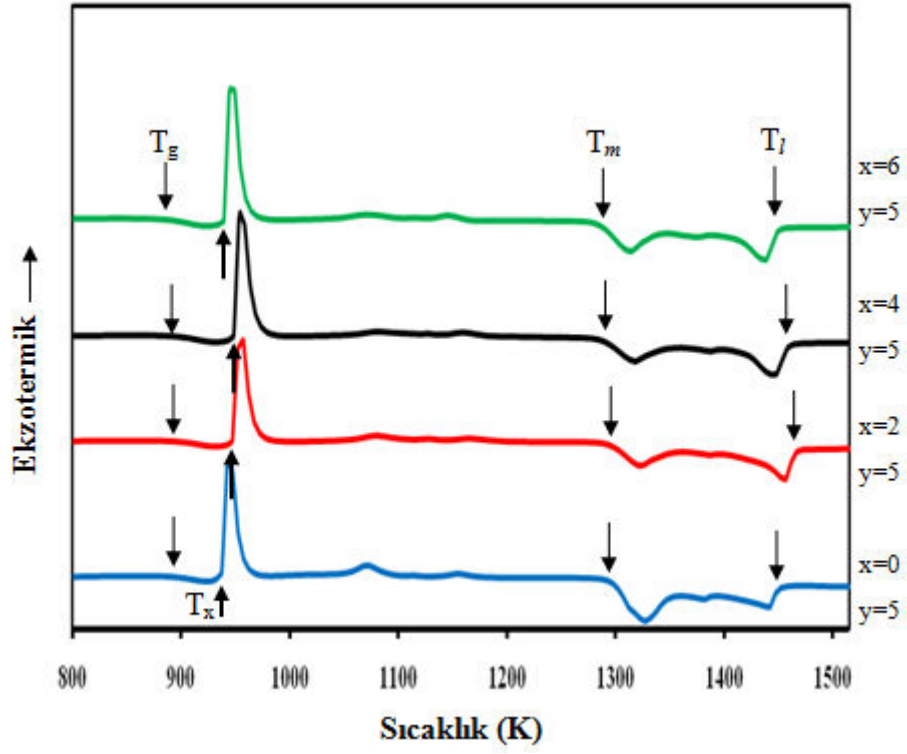
Ayrıca, Şekil 4. 39 ile Şekil 4. 40' ta verilen DSC analizleri arasında ki diğer bir fark da numunelerin analizi sırasında kullanılan ısıtma hızlarıdır. Ancak ısıtma hızlarının bu derece bir farka sebep olması olası değildir. Örneğin bir $Dy_{46}Y_{10}Al_{24}Co_{20}$ iri hacimli metalik cam alaşımında DSC analizinde kullanılan ısıtma hızını 5K/dk dan 80K/dk ya çıkarılması cam geçiş sıcaklığını sadece 25K kadar artmıştır (Li et al. 2005).

Benzer şekilde $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ iri hacimli metalik cam alaşımında DSC analizinde kullanılan ısıtma hızını 10K/dk dan 80K/dk ya çıkarılması cam geçiş sıcaklığını sadece 30K kadar artmıştır (Yang et al. 2006).

4. 4. 2 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5-y}Si_y$ ($x = 2 - 4 - 6$) ($y = 5$) Kompozisyonunun Termal Özellikleri

Alaşımın 2 mm çapına sahip numunelerinden elde edilen DSC sonuçları Şekil 4. 41' de verilmiştir. Baz alaşımında yapılan sadece % Si ilavesi ile elde edilen $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{26.5}Si_5$ alaşımının cam geçiş sıcaklığı 902 K' dir. Baz alaşımın cam geçiş sıcaklığıyla hemen hemen aynıdır. Ancak kristallenme sıcaklığı 946 K' den 937 K' e düşerken, ergime sıcaklığı (T_m) 1421 K' den 1291 K' e likudus sıcaklığı (T_l) ise 1491 K' den 1451 K' e düşmüştür.

Böylelikle baz alaşıma ilave edilen % 5 Si ile kompozisyonun kristallenme ve yüksek sıcaklık bölgelerinde sıcaklıkların değişmesine sebep olmuştur.



Şekil 4. 41 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5-y}\text{Si}_y$ alaşımının DSC analizi
a) cam geçiş ve kristalizasyon bölgeleri b) yüksek sıcaklık bölgeleri

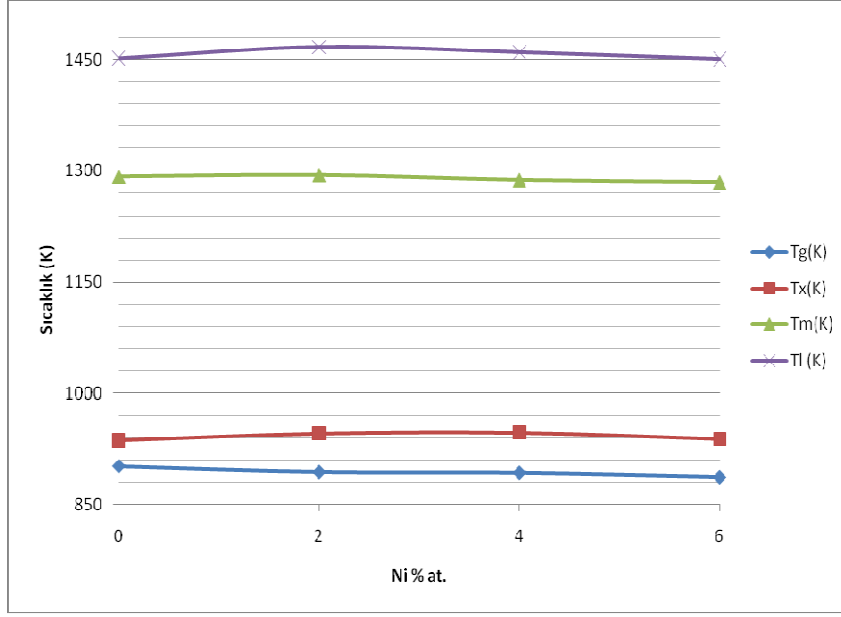
Nikel katkısı yapılan alaşımlarda ise cam geçiş sıcaklıkları değerleri temel alaşımın cam geçiş sıcaklığı (910K) değerinden yaklaşık olarak 20K daha düşüktür (Inoue et al. 2004). Ayrıca, Nikel katkılı alaşımların likidus sıcaklıkları da temel alaşımın ergime sıcaklığından yaklaşık 50-55K kadar düşüktür. Nikel oranının artırılması alaşımların cam geçiş sıcaklıklarına büyük bir etkiye bulunmamıştır. Ancak Nikel oranının artırılması likidus sıcaklığını 1467K (% 2 Ni+ % 5 Si)' den 1451K (% 6 Ni+ % 5 Si) değerine düşürmüştür.

DSC analizlerinden elde edilen bu sonuçlar Çizelge 4. 5' te özetlenmiştir. Temel alınan alaşımın DSC sonuçları da (Inoue et al. 2004) kıyaslama amacıyla aynı çizelgede verilmiştir. Sentezlenen alaşımların hepsinin T_g/T_l oranları baz alaşımın T_g/T_l oranından daha yüksektir. Diğer bir deyişle nikel katkılı alaşımların kritik döküm kalınlıkları ve T_g/T_l oranları temel alaşımdan yüksektir (Şekil 4. 42).

Çizelge 4. 5 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ alaşımının DSC termal özellikleri

Kompozisyon	$T_g(K)$	$T_x(K)$	$T_m(K)$	$T_l(K)$
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ (Inoue et al. 2004)	910	982	-	1516
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	902	937	1292	1452
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	894	947	1294	1467
$Co_{39}Ni_4Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	893	948	1287	1460
$Co_{37}Ni_6Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	887	939	1284	1451

Kompozisyon	$\Delta T_x(K)$	$T_{rg} = T_g / T_l$	$\gamma = T_x / (T_g + T_l)$
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ (Inoue et al. 2004)	72	0.600	0.405
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	35	0.606	0.401
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	53	0.609	0.401
$Co_{39}Ni_4Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	55	0.612	0.403
$Co_{37}Ni_6Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	52	0.611	0.402



Şekil 4. 42 Co_{43-x}Ni_xFe₂₀Ta_{5,5}B_{26,5}Si₅ alaşımında Ni elementinin termal özelliklere etkisi

Nikel katkılı alaşımların camlaşma kabiliyetinin temel alaşımın camlaşma kabiliyetinden daha iyi olmasının nedeni, bu alaşımların likidus sıcaklıklarının temel alaşımın likidus sıcaklığından düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü likidus sıcaklığı ne kadar düşük olursa; soğutma sırasında (aynı soğutma hızında) çekirdeklenme olmadan kat edilmesi gereken sıcaklık bölgesi daha kısa olacaktır.

Ayrıca alaşımlarda bulunan silisyumun, alaşımda bulunan ve heterojen çekirdeklenmeye yol açabilecek empüriteleri (özellikle oksijeni) bağlayarak heterojen çekirdeklenmeyi önleyici etkisi olabilir. Benzer bir etki Cu-Ti-Zr-Ni sisteminde rapor edilmiştir (Choi-Yım et al. 1998).

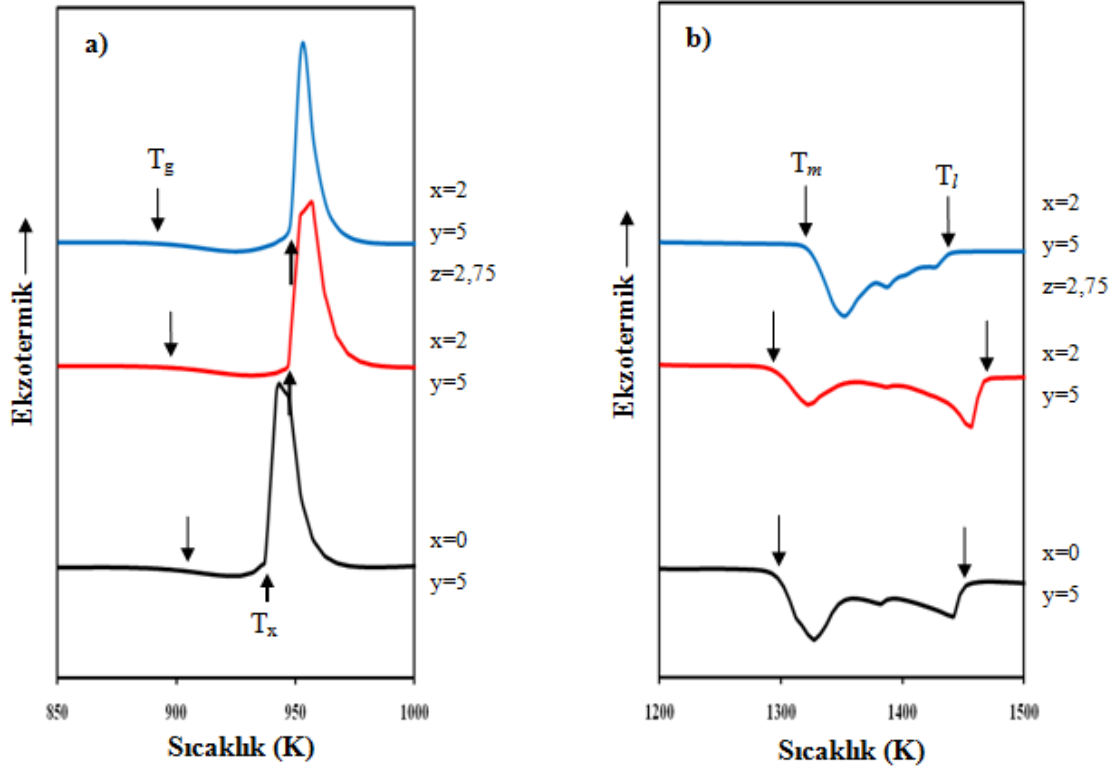
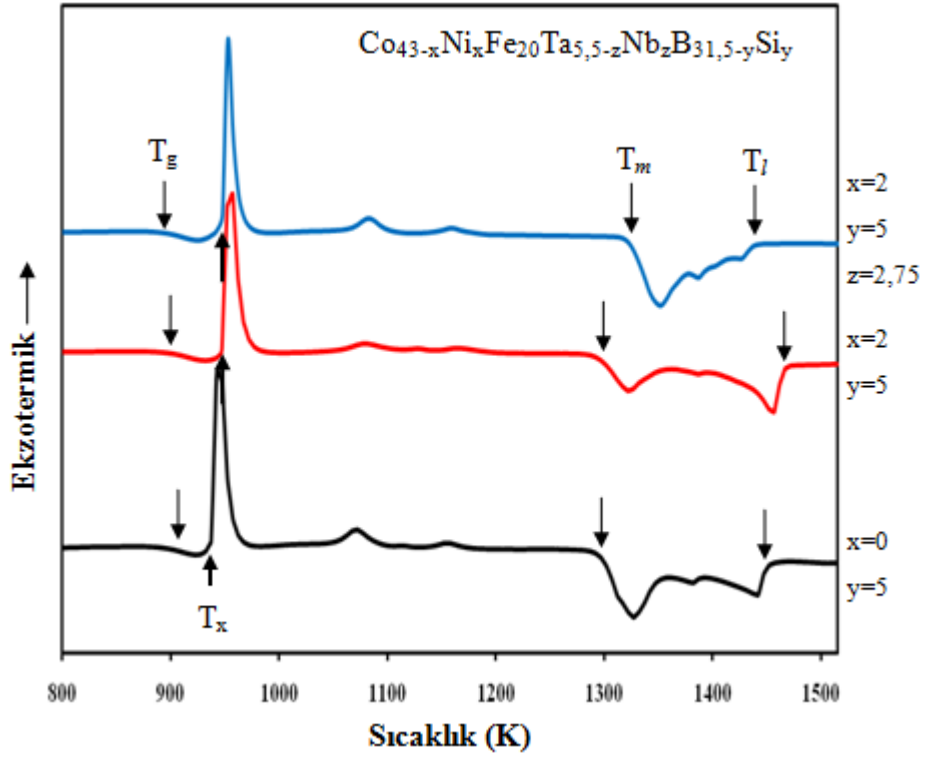
Silisyumun camlaşma kabiliyetine olumlu etkisi Co-Fe-Ta-B-Mo sisteminde gözlenmiş ve % 2 Silisyum katkısı ile alaşımın kritik döküm kalınlığının 1,5 mm' den 3 mm' ye çıktığı gözlenmiştir (Inoue et al. 2006). Bunun sebebinin, %2 Silisyum katkısının aşırı soğutulmuş sıvı bölgesini (ΔT_x) 75K den 82K değerine çıkararak aşırı soğutulmuş sıvının kristalizasyona karşı direncinin artırmasını sağlaması gösterilmiştir.

Ancak bu çalışmada sentezlenen bütün alaşımların ΔT_x değerleri temel alaşımın ΔT_x değerinden düşüktür ancak alaşımların hepsinin camlaşma kabiliyeti temel alaşımdan yüksektir. Bu yüzden bu çalışmadaki alaşımlarda bulunan silisyumun etkisini bu şekilde açıklamak mümkün görülmemektedir.

4. 4. 3 Co₄₁Ni₂Fe₂₀Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si₅ Kompozisyonunun Termal Özellikleri

Daha önceki aşamada elde edilen en iyi camlaşma kalınlığına sahip olan kompozisyon her üç Ni ilavesi ile elde edildiği için % 2 Ni ve Ta elementi yerine % 2,75 Nb elementinin ilavesiyle Co₄₁Ni₂Fe₂₀Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si₅ modifiye edilmiştir.

DSC analizi (Şekil 4. 43) göstermektedir ki; niobiyum katkısı cam geçiş sıcaklığını değiştirmemekte ancak likidus sıcaklığını yaklaşık 25K düşürmektedir. Ayrıca nikel katkılı alaşımlara niobiyum eklenmesi söz konusu alaşımların kompozisyonlarını ötektik noktaya yaklaştırmaktadır.



Şekil 4. 43 $\text{Co}_{43-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ alaşıımının DSC analizi
a) cam geçiş ve kristalizasyon bölgeleri b) yüksek sıcaklık bölgeleri

DSC analizlerinden elde edilen bu sonuçlar Çizelge 4. 6' da de özetlenmiştir. Alaşımların T_{rg} ve γ değerleri hem baz alaşımın hem de ikinci aşamada sentezlenen alaşımların T_{rg} ve γ oranlarından yüksektir. Bu durum elde edilen döküm sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

Nikel katkılı alaşımların kritik döküm kalınlığı bir önceki aşama da olduğu gibi en az 4 mm dir. Bu yüzden dolayı niobiyum katkısı olmadan önce bile 4 mm kalınlıkta dökülebilen nikel katkılı alaşımların niobiyum katkısından sonra kritik döküm kalınlıklarının artması beklenmektedir.

Çizelge 4. 6 $Co_{43-x}Ni_xFe_{20}Ta_{5,5-z}Nb_zB_{31,5-y}Si_y$ alaşımının DSC termal özellikleri

Kompozisyon	$T_g(K)$	$T_x(K)$	$T_m(K)$	$T_l(K)$
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$	910	982	-	1516
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	902	937	1292	1452
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	894	947	1294	1467
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$	891	947	1323	1443

Kompozisyon	$\Delta T_x(K)$	$T_{rg} = T_g / T_l$	$\gamma = T_x / (T_g + T_l)$
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ (Inoue et al. 2004)	72	0.600	0.405
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	35	0.606	0.401
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	53	0.609	0.401
$Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$	56	0.617	0.406

4. 5 Mekanik Özellikler

4. 5. 1 Mikrosertlik Analizleri

Sentezlenen alaşımların mikrosertlik değerleri birbirlerine çok yakındır (~1200 HV) ve temel alaşımın sertlik değerinden daha düşüktür. Temel alaşımın basma dayanımı 5185 MPa dır (Inoue et al. 2004). Ayrıca baz alaşımın literatürde verilen sertlik değeri ise 1455 HV' dir (Inoue et al. 2006). Yine başka bir yüksek dayanımlı kobalt bazlı metalik camın basma dayanımı 4454 MPa ve sertliği 1314 HV' dir (Inoue et al. 2006). Bu iki verinin ışığı altında, bu aşamada sentezlenen iri metalik camların basma dayanımlarının 4000MPa civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Böylelikle elde edilen baz alaşımın, yapılan sertlik testinden elde edilen değer ile literatür arasında bir uyum söz konusudur (Çizelge 4. 7).

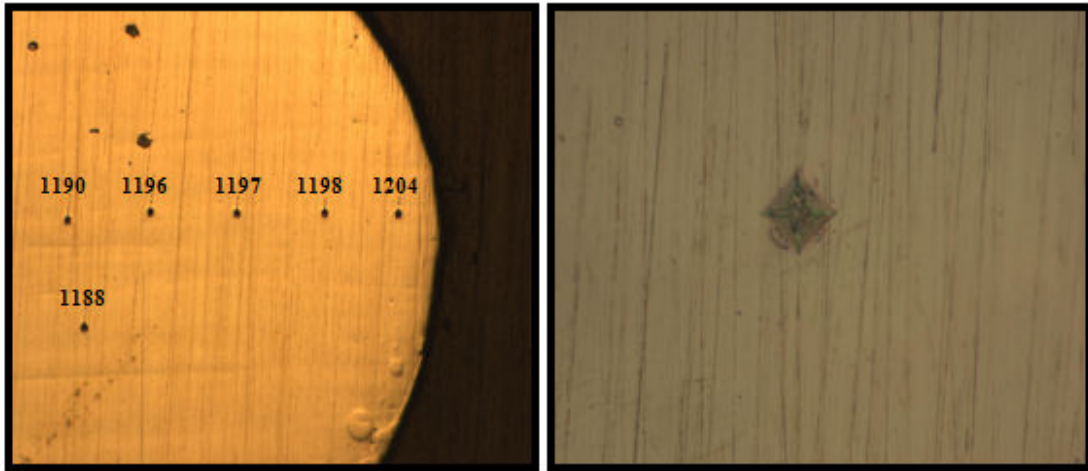
Çizelge 4. 7 Mikrosertlik ölçüm sonuçları

Kompozisyon	Sertlik (HV) (2,94N – 15sn)
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5,5} B _{31,5} (Inoue et al. 2004)	1455
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5,5} B _{31,5}	1400 - 1650
Co ₄₃ Fe ₂₀ Ta _{5,5} B _{26,5} Si ₅	1270
Co ₄₁ Ni ₂ Fe ₂₀ Ta _{5,5} B _{26,5} Si ₅	1172
Co ₃₉ Ni ₄ Fe ₂₀ Ta _{5,5} B _{26,5} Si ₅	1216
Co ₃₇ Ni ₆ Fe ₂₀ Ta _{5,5} B _{26,5} Si ₅	1176
Co ₄₁ Ni ₂ Fe ₂₀ Ta _{2,75} Nb _{2,75} B _{26,5} Si ₅	1197

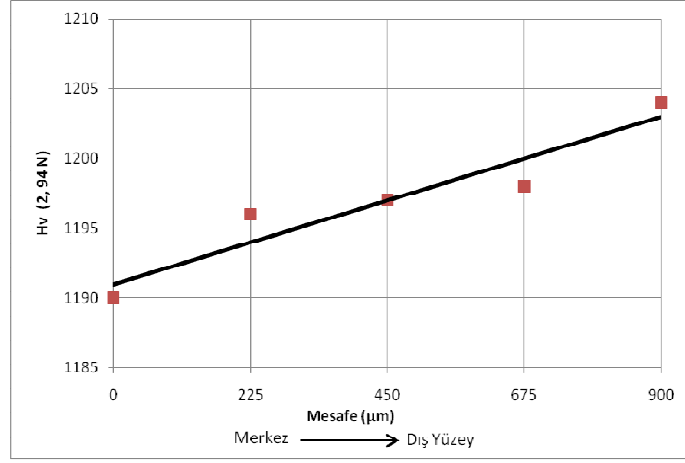
Ancak baz alaşıma göre camlaşma kabiliyetinin yüksek olduğu alaşımlarda ise bu değerlere ulaşılammıştır. Bunun nedeninin baz alaşımın 2 mm kalınlığında bulunan (Co,Fe₂B) fazının neden olduğu düşünölmektedir.

Şekil 4. 45' te Co₄₁Ni₂Fe₂₀Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si₅ alaşımının 2 mm' lik silindirik olan numunenin merkezden en dış yüzeye doğru yapılan mikrosertlik değerlerinin ortalama grafiğı verilmiştir.

Bazı metalik camlar ile bu çalışmada elde edilen camlaşma kabiliyeti yüksek olan kompozisyonlara ait sertlik ve mukavemet değerleri Çizelge 4. 6' da verilmiştir. Literatürde rapor edilen değerlerle bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, bu çalışmadaki en iyi camlaşma kabiliyetini gösteren kompozisyonların basma dayanımlarının yaklaşık 4000 - 4500 MPa olabileceğı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 44 Co₄₁Ni₂Fe₂₀Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si₅ alaşımının 2mm kalınlığındaki numunesinin sertlik değerleri



Şekil 4. 45 Co₄₁Ni₂Fe₂₀Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si₅ alaşımına ait ortalama sertlik değeri

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Daha önce belirtilen $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının üstün mekanik özelliklerine rağmen kritik döküm kalınlığının 2 mm' de kalmasından dolayı, bu çalışmada $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının camlaşma kabiliyetini arttırmak hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda nikel, silisyum ve niobyum elementleri, “ana bileşen elementler arasındaki boyut farkı %12'den büyük olmalıdır” kuralına uyarak kompozisyonda bulunan kobalt, bor ve tantal yerine belirli mikartarlarda eklenerek sentezlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda indüksiyon ergitme ve döküm ile ark ergitme ve döküm yöntemleri kullanılmıştır. İlk olarak argon atmosferinde indüksiyon ergitme ile yapılan döküm çalışmalarında, $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının literatürde rapor edilen ergime sıcaklığına uygun bir şekilde dökümü gerçekleştirilmiş ve uygulanan döküm sıcaklıklarının döküm kalınlığına olan etkisi incelenmiştir. Bu incelemelerde öncelikle rapor edilen baz alaşımın ergime sıcaklığı ile başlanıp daha sonra sıcaklığın kademeli olarak arttırılmasıyla numunelerinin camlaşma kabiliyetleri karşılaştırılmıştır. Numunelerin yapılan XRD analizlerinde döküm sıcaklıklarının arttırılmasının camlaşma kabiliyetini arttırdığı belirlenmiştir.

İndüksiyon ergitme de üretilen kama şekilli numunelerin optik mikroskop ve elektron mikroskobu analizleri yapılmıştır. bu analizler sonucunda, baz alaşım kompozisyonun camlaşma kalınlığı ~600 μm , nikel katkılı kompozisyonların camlaşma kalınlıklarının ise gelişme gösterdiği (900-1000 μm) belirlenmiştir. Daha sonra yapılan % 10 Silisyum ilavesiyle elde edilen numunelerin camlaşma kalınlıklarının baz alaşımına aynı seviyede olduğu gözlenmiştir. Ancak Silisyum ilavesinin % 20 olduğunda camlaşma kabiliyeti oldukça düşmüştür.

Hazırlanan kompozisyonlardaki değişimlerin camlaşma kabiliyetine olan etkilerinden dolayı hazırlanan kompozisyonlara kimyasal analiz yapılarak ön ergitme sırasında meydana gelebilecek değişimler tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre kompozisyonlarda yaklaşık % 15 civarında bor kaybı olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin ise ön bir işlem olan master alaşım hazırlama sırasında, ergitme ortamında bulunan yüksek miktardaki oksijenin olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı bu tez çalışmasında vakum ark ergitme fırını tasarlanarak 0,1 mbar vakum seviyesine inilerek ergitme ve döküm işlemlerine devam edilmiştir.

Daha sonra tasarlanan vakum ark ergitme/döküm fırını ile kompozisyonlar tekrar hazırlanarak kimyasal analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda hazırlanan kompozisyonların nominal kompozisyonlara çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Burada yapılan baz alaşımın dökümü sonucunda farklı döküm sistemi koşullarında da literatürde verilen döküm kalınlığına ulaşılamamıştır.

Bu çalışmanın amaçlarından bir tanesi olan “Bor elementinin pahalı olmasından dolayı yerine Silisyumun elementinin ilavesine” paralel olarak ön hazırlık aşamasında baz alaşıma ilave edilen % 20 Silisyum camlaşma kabiliyetini baz alaşımına göre önemli derecede düşürmüştür. Ancak baz alaşımına aynı camlaşma kalınlığına sahip olduğun belirlenen indüksiyon ergitme fırınında üretilen % 10 Silisyum ilaveli kama şekilli numunelerin vakum ark ergitme ile tekrar dökümleri yapılmış ve elde edilen sonuçların aynı olduğu görülmüştür.

Daha sonra Silisyum ilavesinin azaltılarak % 5 ilaveli kompozisyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kompozisyonların camlaşma kabiliyetinin neredeyse 2 kat geliştiği gözlenmiştir. Bu nedenle nikel ve silisyumun etkisinin beraber etkisi incelenmiştir. Bu durum hem nikel hem de silisyumun beraber gösterdiği etki olmakla birlikte, baz alaşımın camlaşma kabiliyeti en az 2 katına çıkmıştır.

Elde edilen kritik döküm kalınlıklarının baz alaşıma göre en az 2 kat gelişme göstermesi Nikel ve Silisyum ilaveli kompozisyonların uygulama alanlarında geliştirmektedir. Nikel ve Silisyum ilaveli kompozisyonların camlaşma kabiliyetindeki artışın sebebi olarak, bu alaşımların likidus sıcaklıklarının temel alaşımın likidus sıcaklığından düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü likidus sıcaklığı ne kadar düşük olursa; soğutma sırasında (aynı soğutma hızında) çekirdeklenme olmadan kat edilmesi gereken sıcaklık bölgesi daha kısa olacaktır.

Ayrıca alaşımlarda bulunan silisyumun, alaşımda bulunan ve heterojen çekirdeklenmeye yol açabilecek empüriteleri (özellikle oksijeni) bağlayarak heterojen çekirdeklenmeyi önleyici etkisi olabilir. % 5 ilavesiyle baz alaşımın ergime sıcaklığını değiştirme görülmüştür. Aynı etki Niyobyum ilaveli kompozisyon için de geçerli olduğundan elde edilen camlaşma kabiliyeti yaklaşık 2 kat artmıştır.

Nikel katkılı alaşımların kritik döküm kalınlığı bir önceki aşama da olduğu gibi en az 4 mm dir. Bu yüzden dolayı niobyum katkısı olmadan önce bile 4 mm kalınlıkta dökülebilen nikel katkılı alaşımların niobyum katkısından sonra kritik döküm kalınlıklarının artması beklenmektedir.

Literatürde rapor edilen sertlik ve basma dayanımı değerleri ile bu çalışmada elde edilen sertlik sonuçları karşılaştırıldığında, bu çalışmadaki en iyi camlaşma kabiliyetini gösteren kompozisyonların basma dayanımlarının yaklaşık 4000 - 4500 MPa olabileceği anlaşılmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Altounian, Z., Batalla, E., Strom-Olsen, J.O., 1986, J Appl Phys ;61:149.

Amiya, K., and Inoue A., 2001, "Preparation of bulk glassy $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$ alloy of 12 mm in diameter by water quenching" Mater. Trans. 42: 543–545.

Anand L., Su C., 2005, " A Theory for amorphous viscoplastic materials undergoing finite deformations, with application to metallic glasses", J. Mechanics and Physics of Solids, 53, 1362-1396

Anantharaman, T. R., 1984, "Metallic Glasses: Production, Properties, and Applications", Trans.Tech.Publications.

Angel C.A, 1995, "Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers", Science, New Series, Vol.267, No.5206, 1924-1935

Apte S.K., Kale B.B., Sonawane R.S., Naik S.D., Bodhale S.S., Das B.K., 2006, "Homogeneous Growth of CdS/CdSSe Nanoparticles in Glass Matrix", Materials Letters, 60, 499-503

Ashby, M.F and Greer, A. L.,2006 "Metallic glasses as structural materials" Scr. Mater.54: 321–326.

Babanov Y.A., Golovshcikova I.V., Boscherini F., Mobilio S., 1995, "Short range order in nanocrystalline cobalt", Nanostructured Materials, Vol.6, Iss.5-8, 601-604

Bach H., Krause D., 2005, "Low Thermal Expansion Glass Ceramics", Springer, 2nd Ed., Berlin, Germany

- Beukel, A. Van Den, Structural relaxation in FeCrPMnC amorphous alloy, *J. Non - Cryst. Solids* 83 (1986) 134-140.
- Bondar, M.P., 2008, "Grain-Size Effect on the Properties of Materials under Dynamic Deformation", *Combustion, Explosion and Shock Waves*, Vol.44, No.3, 365-369
- Bourhis, E.L., 2006, "Glass-Mechanics and Technology", WILEY-VCH, Weinheim, Germany
- Bhadeshia, H.K.D.H and R.W.K. Honeycombe, 2006, "Steels: Microstructure and Properties, 3rd.edn" London, U.K. : Butterworths-Heinemann
- Brazhkin V.V., Lyapin A.G., 2004, "Metastable high pressure phases of low Z compounds: creation of a new chemistry or a prompt for old principles?", *Nature Materials*, Vol.3, August, 497-500
- Brill, R.H. 1698, "The Scientific Investigation of Ancient Glasses", *Proceedings 8th International Congress on Glass*, p.47-68
- Busch R., Bakke E., Johnson W.L., 1997, "On the glass forming ability of bulk metallic glasses", *Materials Science Forum* Vols.235-238, 327-336
- Busch R., Johnson W.L., 1998, "The kinetic glass transition of the Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} bulk metallic glass formers supercooled liquids on a long time scale", *Applied Physics Letters*, Vol.72, No.21, 2695-2697
- Busch R., Schroers J., Wang W.H., 2007, "Thermodynamics and Kinetics of bulk metallic glass", *MRS Bulletin*, Vol.32, August, 620-623
- Busch R., Kim Y.J., Johnson W.L., 1995, "Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} alloy", *J. Appl. Phys.*, Vol.77, No.8, 4039-4043

- Chen HS, Turnbull D. Formation, stability and structure of palladium- silicon based alloy glasses. *Acta Metall* 1969;17:1021–31.
- Chen H.S., 1990, “Metallic Glasses”, *Chinese Journal of Physics*, V.28, No.5, 407-425
- Chen Q., Shen J., Fan H., Sun J., Huang Y., McCartney D.G., 2005, “Glass Forming Ability of and Iron Based Alloy Enhanced by Co Addition and Evaluated by a New Criterion”, *Chinese. Phys. Letter*, 22, 1736-1738
- Chen N., Yao K., Ruan F., 2007, “Influence of flux treatment on the glass forming ability of Pd-Si binary alloys” *Journal of University of Science and Technology*, Vol.14, Suppl.1, 4-7
- Chen Q., Zhang D., Shen J., Fan H., Sun J., 2007, “Effect of yttrium on the glass-forming ability of Fe–Cr–Mo–C–B bulk amorphous alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 427, 190-193
- Chen H.S., Zu F.Q., Chen J., Zou L., Ding G.H., Huang Z.Y., 2008, “The Effect of Melt overheating on the melt structure transition and solidified structures of Sn- Bi40 Alloy”, *Sci. China Ser E-Tech Sci*, Vol.51, No.9, 1402-1408
- Chen N., Louzguine-Luzgin D.V., Zie G.Q., Wada T., Inoue A., 2009, “Influence of minor Si addition on GFA PdNiP Alloy”, *Acta Materialia*, 57, 2775-2780
- Cheng X., Wang Q., Chen W.R., Dong C., 2008 “Fe-B-Y-Nb Bulk Metallic Glasses in relation to clusters”, *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, Vol.51, No.4, 421-426
- Choi-Yim H., Busch R., Johnson W.L., 1998, “The effect of silicon on the glass forming ability of the Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ Bulk metallic glass forming alloy during processing of composites”, *J. Applied Physics*, 83, 7993-7997

- Conner R.D., Johnson W.L., Paton N.E., Nix W.D., 2003, “Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending”, *Journal of Applied Physics*, Vol.94, No.2, 904-911
- Daveis, H. A., 1983, “Amorphous metallic alloys” London: Butterworths
- Debenedetti P.G., Stillinger F. H., 2001, “Supercooled liquids and the glass transition”, *Nature*, Vol.410, 259-267
- Delly J.G., 2008, “Selected topics from essentials of polarized light microscopy”, Spring Seminar Series, Collage of Microscopy, Westmont, IL, USA
- Drehman, A.J., Greer, A.L., and Turnbull, D., 1982, “Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Appl. Phys. Lett.41:716–717
- Du X.H., Huang C.J., 2008, “New criterion in predicting glass forming ability of various glass forming systems”, *Chinese Physics B*, Vol.17, No.1 249-254
- Durand-Charre M., 2004, “Microstructures of Steels and Cast Irons-Engineering Materials and processes”, Springer, New York, USA
- Duwez, P., 1967, “Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state” *Trans. ASM Q* 60: 607–633
- Eckert, J., Mattern, M., Zinkevitch, M., Seidel, M., 1998, *Mater Trans JIM*, ;39:623.
- Eckert J., Das J., Pauly S., Duhamel C., 2007, “Processing routes microstructure and mechanical properties of metallic glasses and their composites”, *Advanced Engineering Materials*, 9, No.6, 443-453

- Elliot S.R. 1990, "Physics of Amorphous Materials", Longman Inc. New York, USA
- Fan J., Zhang Z., Shen B., Mao S.X., 2008, "Plastic deformation of a Co based metallic glass composite with in situ precipitated dendritic phases", *Scripta Materialia*, 59,603-606
- Fargas A.C., 2007, "Deformation behaviour and strengthening of bulk metallic glasses and nanocomposites", Ph.D Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Spain
- Figuroa, I A , P A Carroll, H A Davies, H Jones, and I Todd (2007) "Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting" In SP-07, Proceedings of the Fifth Decennial International Conference on Solidification Processing, July 2007, pp 479–482
- Froes, F.H., Carbonara, R., 1988, "Applications of rapid solidification", *J. Met.* 20–27.
- Fu, H.M., Mu, J., Wang, A.M., Li, H., Hu, Z.Q., Zhang H.F., 2009, "Synthesis and compressive properties of Al-Ni-Y metallic glass", *Philosophical Magazine Letters*, Vol.89, No.11, 711-716
- Fu X.-Y., Kasai T., Falk M. L., Rigney D.A., 2001, "Sliding behavior of metallic glass:Part I. Experimental investigations", *Wear*, Vol.250, Issues 1-12, 409-419
- Fu X.L., Li Y., Schuh C.A., 2007, "Mechanical properties of metallic glass matrix composites: Effects of reinforcement character and connectivity", *Scripta Materialia*, 56, 617-620
- Gleiter, H., 1989, "Nanocrystalline materials", *Prog. Mater. Sci.* 33: 223–315.
- Gleiter, H., 2000, "Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure", *Acta Mater.* 48: 1–29.

- Gleiter, H., 2008, "Our thoughts are ours, their ends none of our own: Are there ways to synthesize materials beyond the limitations of today?", *Acta Mater.*, 56: 5875–5893
- Goodstein, D.L. 1985, "States of matter". Dover Publications, NY, USA
- Graydon, J.W., Thorpe, S.J., Kirk, D.W., 1995, "Effect of composition on the formation and thermal stability of Ni₇₂(Mo,Co)₈B₂₀ metallic glass", *Acta metal. mater.*, 43, N.4, 1363-1373.
- Greer A.L., 1995, "Metallic Glasses", *Science*, 267, 1947-1953
- Groza J.R., Shackelford J.F., Lavernia E. J., Powers M.T., 2007, "Materials Processing Handbook", CRC Press, Taylor&Francis Group, FL, USA
- Gu X., Xing L.Q., Hufnagel T.C., 2002, "Glass forming ability and crystallization of bulk metallic glass HfZrCuNiAlTi", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311, 77-82
- Gu, X , L Q Xing, and T C Hufnagel (2002) Glass-forming ability and crystallization of bulk metallic glass (Hf_xZr_{1-x})₅₂ 5Cu₁₇ 9Ni₁₄ 6Al₁₀Ti₅ *J Non-Cryst Solids* 311: 77–82
- Guo S.F., Liu L., Lin X., 2009, "Formation of magnetic Fe-based bulk metallic glass under low vacuum", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.478, Iss.1-2, 226-228
- Gusev A.I., 1998, "Effects of the nanocrystalline state in solids", *Physics-Uspekhi*, 41,1, 49-76
- Hao, G., Ren, F., Zhang, Y., Lin, J., 2009, "Role of yttrium in glass formation of Ti-based Bulk metallic glasses", *Rare Metals*, Vol.28, No.1, 68-71

- Harris, N.S., 1989, "Modern Vacuum Practice", McGraw-Hill, First Edition, USA
- Hays C.C, Kim C.P., Johnson W.L., 1999, "Large Supercooled Liquid Region and Phase Separation in The Zr-Ti-Ni-Cu-Be Bulk Metallic Glasses", Applied Physics Letters, Vol.75, No.8, 1089-1091
- Hildal K., Sekido N., Perepezko J.H., 2006, "Critical Cooling Rate for FeCrMoYCB bulk metallic glass formation", Intermetallics, 14, 898-902
- Hitit, A., Talaş, Ş., Özgül M., Erol, A., Yalçın Y., Aktürk, S., Kartal, A., Yalın, H.A., Kara, R., Çolak F., Yazıcı, Z.Ö., 2010, "İleri teknoloji uygulamaları için metalik cam nanokristal kompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu", TÜBİTAK- 104M124, MAG, Tübitak, Türkiye
- Hilziner H.R., 1985, "Applications of Metallic Glasses in Electronic Industry", IEEE Trans. On Magnetics, September, Vol. Mag-21, No.5, 2020-2025
- Hofer G., 1964, Metall (Heidelberg),18,460-462
- Holden, A., Morrison, P., 1982, "Crystals and Crystal Growing", MIT Press, Massachusetts, USA
- Hu C.J., Wu H.M., Chen T.Y., 2009, "Synthesis of Mg-Cu-Ti based amorphous alloys by mechanical alloying technique", Journal of Physics: Conference Series, 144, 012020, 1-5
- Huang Y., Shen J., Chen J.J.J., Sun J., 2009, "Critical cooling rate and thermal stability for a Ti-Zr-Ni-Cu-Be metallic glass", Journal of Alloys and Compounds, 477, 920-924

- Hufnagel T.C., 2003, "Structure and Dynamics of Shear Bands in Metallic Glasses and Nanophase Composites", Final Progress Report, U.S. Army Research Office, DAAG55-98-1-0487, North Caroline, USA
- Houwink, R., De Decker, H.K., 1971, "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter", Cambridge University Press, 3rd Ed., London, Great Britain
- Inoue A., Kobayashi K., Kanehira J., Masumoto T., 1980, "Mechanical properties and thermal stability of (Fe, Co, Ni)-M-B (M=IV, V and VI Group transition metals) Amorphous Alloys with low boron concentration", Science Reports of the Research Institutes, Ser.A, Physics, Chemistry and Metallurgy, 29, 331-342
- Inoue, A., Nakamura, T., Nishiyama, N., and Masumoto, T., 1992, "Mg–Cu–Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method" Mater. Trans., JIM 33:937–945
- Inoue, A., 1995, "High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates- Overview", Materials Transactions, JIM, Vol.36, No.7, 866-875
- Inoue, A , Y Shinohara, Y Yokoyama, and T Masumoto, 1995, "Solidification analyses of bulky Zr60Al10Ni10Cu15Pd5 glass produced by casting into wedgeshape copper mold" Mater Trans , JIM 36: 1276–1281
- Inoue, A and T Zhang (1995) "Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold" Mater Trans , JIM 36: 1184–1187
- Inoue A., Wang X.M., 2000, "Bulk amorphous FC20 Alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties", Acta Mater., 48, 1383-1395
- Inoue A., 2000, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", Acta Mater., 48, 279-306

- Inoue, A., Shen, B.L., Koshihara, H., Kato, H., Yavari, A.R., 2004, "Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys", *Acta Materialia* 52, 1631-1637
- Inoue, A., Shen, B.L., Chang, C.T., 2006, "Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa", *Intermetallics*, 14, 936-944
- Inoue A., Wang X.M., Zhang W., 2008.a, "Developments and Applications of Bulk Metallic Glasses", *Rev Adv. Mater Sci.* 18, 1-9
- Inoue A., Shen B., Nishiyama N., 2008.b "Development and Applications of TransitionMetal Bulk Metallic Glasses-Chapter-1", *Bulk Metallic Glasses*, Springer, p. 1-25
- Ishida M., Takeda H., Nishiyama N., Kita K., Shimizu Y., Saotome Y., Inoue A., 2007, "Wear resistivity of super precision microgear made of Ni based metallic glass", *Materials Science and Engineering, A*, 449-451, 149-154
- Jakubczyk E., 2006, "Phase transitions in Co₇₈Si₉B₁₃ and Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glasses induced by isochronal annealing", *Materials Science-Poland*, Vol.24, No.4, 1027-1036
- Jang J.S.C., Hung T.H., Chang L.J., 2004, "The effect of boron on the thermal properties of the zirconium based bulk amorphous alloys", *Materials Science and Engineering, A*375, 307-311
- Jang J.S.C., Jian S.-R., Li T.-H., Huang J.C., Tsao C.Y.-A., Liu C.-T., 2009, "Structural and mechanical characterizations of ductile Fe particles-reinforced Mg-based bulk metallic glass composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 485, Issues 1-2, 290-294

- Jia Y., Zeng S., Shan S., Zhang L., Fan C., Zhang B., Zhan Z., Liu R., Wang W., 2007, "Effect of copper addition on the glass forming ability of a Fe-Co Based Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 440, 113-116
- Jiang, F., Wang, Z.J., Zhang, Z.B., Sun, J., 2005, "Formation of Zr based bulk metallic glasses from low purity materials by Sc addition", *Scripta Materialia*, 53, 487-491
- Jiang, M., Dai, L., 2007, "Intrinsic Correlation between fragility and bulk modulus in metallic glasses", *Physical Review B*, 76, 054204-1,054204-7
- Jindal V., Srivastava V.C., Uhlnewinkel V., 2009, "On the role of liquid phase stability and GFA parameters", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 1552-1555
- Johnson, W.L., 1986 "Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials" *Prog. Mater. Sci.* .30:.81–134.
- Johnson W.L., 1990, "Metallic glasses, ASM Handbook Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials", Vol.2, ASM International, The Materials Information Society, pp.804-821
- Johnson W.L., 1996, "Fundamental Aspects of Bulk Metallic Glass Formation in Multicomponent Alloys", *Mater. Sci. Forum Vols. 225-227*, p.35-50
- Kim Y.C., Kim W.T., Kim D.H., 2004, "A development of Ti based bulk metallic glass", *Materials Science and Engineering, A*, 375-377, 127-135
- Klement W, Willens RH, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature* 1960;187:869–70.

- Krabbes, G., Fuchs, G., Canders, W. R., May, H., Palka, R., 2006, "High Temperature Superconductor Bulk Materials: Fundamentals—Processing—Properties Control—Application Aspects" Weinheim, Germany: Wiley-VCH
- Kuhn H., Försterling H.D., Waldeck D.H., 2009, "Principle of Physical Chemistry-2nd. Edt.", Wiley-Interscience, New Jersey, USA
- Kui, H.W., Greer, A.L. and Turnbull, D., 1984, "Formation of bulk metallic glass by fluxing" *Appl. Phys. Lett.* 45: 615–616.
- Lewandowski J.J., Greer A.L., 2006, "Temperature rise at shear bands in metallic glasses", *Nature Materials*, Vol.5, 15-18
- Leuzzi, L., and Nieuwenhuizen, T.M., 2008, "Thermodynamics of the Glassy State", Boca Raton, FL: CRC Press
- Li J., Spaepen F., Hufnagel T.C., 2002, "Nanometer scale defects in shear bands in a metallic glass", *Philosophical Magazine A*, Vol.82, No.13, 2623-2630
- Li Q.K., Li M., 2006, "Molecular dynamics simulation of intrinsic and extrinsic mechanical properties of amorphous metals", *Intermetallics*, 14, 1005-1010
- Li R., Stoica M., Eckert J., 2009, "Effect of minor Cu addition on phase evolution and magnetic properties of FeCoSiBNbCu alloys", *The 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials*, *Journal of Physics: Conference Series*, 144, 012042
- Li Y., 1999, "Formation, Structure and Properties of Bulk Metallic Glasses", *J.Mater. Sci. Technol.*, Vol.15, No.2, 97-110

- Liang X., Sedziak T.E., Kowalczyk M., Kulik T., Xu B., 2008, "Evaluation on the reliability of criteria for glass forming ability of Fe(Co)-based bulk metallic glasses", *Journal of Materials Processing Technology*, 204, 465-468
- Liebermann, H.H., 1993, "Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications", New York: Marcel Dekker.
- Lin, X.H., Johnson, W., 1995, "Formation of Ti-Zr-Cu-Ni Bulk Metallic glasses", *J. Appl. Phys.*, 78, 11, 6514-6519
- Liu F., F. Sommer, C. Bos and E.J. Mittemeijer, Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes, *Int. Mater. Rev.* 2007, 52: 193~212.
- Liu C.T., Chisholm M.F., Miller M.K., 2002, "Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr based bulk metallic glass alloy", *Intermetallics*, 10, 1105-1112
- Liu C.T., Lu Z.P., 2005, "Effect of minor alloying additions on glass formation in bulk metallic glasses", *Intermetallics*, 13, 415-418
- Liu L.F., Dai L.H., Bai Y.L., Wei B.C., Eckert J., 2005, "Behavior of multiple shear bands in Zr based bulk metallic glass", *Materials Chemistry and Physics*, 93, 174-177
- Lu Z.P., Tan H., Li Y., Ng, S.C., 2000.a, "The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses", *Scripta Mater.* 42, 667-673
- Lu Z.P., Li Y., Ng S.C., 2000.b, "Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys", *J. Non-Cryst. Solids*, 270, 103-114
- Lu, Z.P., Liu, C.T., 2002, "A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses", *Acta Materialia*, 50, 3501-3512

- Lu, Z.P., and Liu C.T., 2003, "Glass formation criterion for various glass-forming Systems", *Phys. Rev. Lett.* 91:115505-1–115505-4.
- Lu Z.P., Liu C.T., 2004.a, "Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review", *Journal of Materials Science*, 39, 3965-3974
- Lu, Z.P., Liu, C.T., 2004.b, "A New Approach to Understand and Measuring Glass Formation in Bulk Amorphous Materials", *Intermetallics*, 12, 1035-1043
- Lu Z.P., Liu Y., Liu C.T., 2008 "Evaluation of Glass-Forming Ability", *Bulk Metallic Glasses-Chapter-4*, Springer, Edited by: M. Miller, P. Liaw, New York, USA
- Ma, H., Zheng, Q., Xu, J., Li, Y., Ma, E., 2005, "Doubling the critical size for bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Y ternary system" *Materials Research*, 20(9): 2252-2255.
- Martin J.W., Doherty R.D., Cantor B., 1997, "Stability of microstructure in metallic systems", 2nd Ed. Cambridge Solid State Sci. Series, Cambridge, UK
- Masumoto, T., 1981, "Present status and prospects of rapidly quenched metals", *Proceedings of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals*, Sendai, Japan, 1981, pp. 5–10.
- Maziasz P.J., 1988, "Microstructural Stability and Control for Improved Irradiation Resistance and for High-Temperature Strength of Austenitic Stainless Steels", *ASTM STP 979, MiCon 86*, 116-164
- Meijering, J.L., 1950, "Segregation in regular ternary solutions" 1. *Philips Res. Rep.* 5:333–356
- Meijering, J.L., 1951, "Segregation in regular ternary solutions" 2. *Philips Res. Rep.* 6:183–210

- Men, H., Pang, S.J., Zhang, T., 2007, "Thermal stability and microhardness of new Co-based bulk metallic glass", *Material Science and Engineering A*, Vol.449-451, pp.538-540
- Meyers, M., Chawla, K., 2008, "Mechanical Behaviour of Materials", Cambridge University Press, UK
- Murty, B.S., Ping, D.H., Hono, K., Inoue, A., 2000, *Acta Mater*;48:3985.
- Na J.H., Sohn S.W., Kim W.T., Kim D.H., 2007, "Two Step like Anomalous Glass Transition behavior in metallic glass", *Scripta Materialia*, 57, 225-228
- Niu Y.C., Bian X.F., Wang W.M., 2004, "Origin of ductile brittle transition of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ ribbon during low temperature annealing", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 341, 40-45
- Nishiyama, N and A Inoue (1996) Glass-forming ability of bulk Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ alloy *Mater Trans* , JIM 37: 1531–1539
- Nowosielski R., Babilas R., 2008, "Structure and magnetic properties of Fe₃₆Co₃₆B₁₉Si₆Nb₄ bulk metallic glasses", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol.30, Issue 2, 135-140
- Nowosielski R., Babilas R., 2010, "Influence of nickel on structure and hardness of Fe-Co bulk metallic glasses", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol.38, Issue 1, 15-24
- Oak J.-J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., 2009 "Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based bulk metallic glass alloys designed for application as dental implants", *Materials Science and Engineering*, C 29, 322–327

- O'Connor A.S., Lewis L.H., McCallum R.W., .K.W. Dennis, M.J. Kramer, D.T. Kim Anh, N.H. Dan, N.H. Luong, N.X. Phuc, 2000, "Effect of Pre-Alloying Condition on the Bulk Amorphous Alloy NdFeAl", in JIM Proc. 14 Proc., 16th Intern. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Vol.1, pp. 475-482
- Pan D.G., Zhang H.F., Wang A.M., Wang Z.G., Hu Z.Q., 2007, "Fracture instability in brittle Mg-based bulk metallic glasses", Journal of Alloys and Compounds, 438,145-149
- Pan D., Inoue A., Sakurai T., Chen M.W., 2008, "Experimental characterization of shear transformation zones for plastic flow of bulk metallic glasses", Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States, Vol.105, No.39,14769-14772
- Pang S.J., Zhang T., Asami K., Inoue A., 2002, "Bulk glassy Fe–Cr–Mo–C–B alloys with high corrosion resistance", Corrosion Science 44 (2002) 1847–1856
- Park E.S. W.T. Kim, D.H. Kim, Mater. Trans. 45 (2004) 2693.
- Park E.S., Kim D.H., 2004, "Formation of Ca–Mg–Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold" J. Mater. Res., MRS, vol.19, No.3, p685-688
- Park E.S, Kim D.H., Ohkubo T, Hono K., 2005 "Enhancement of glass forming ability and plasticity by addition of Nb in Cu–Ti–Zr–Ni–Si bulk metallic glasses" Journal of Non-Crystalline Solids 351, 1232–1238
- Park E.S, Na J.H., Kim D.H., 2007, "Correlation between fragility and glass-forming ability/plasticity in metallic glass-forming alloys", Applied Physics Letters, 91,031907-1, 031907-3

- Pawlik P., Davies H.A., 2003, "The Bulk Glass Forming Abilities and mechanical and magnetic properties of FeCoZrMoWB alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 329, 17-21
- Pawlik P., Pawlik K., Przybl A., 2008, "Investigation of the cooling rate in the suction casting process", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 18, 81-84
- Peker A., 1994, "Formation and Characterization of Bulk Metallic Glasses", PhD Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA
- Perepezko J.H., Hildal K., 2006, "Analysis of solidification microstructure during wedge-casting", *Philosophical Magazine*, Vol.86, No.24, 3681-3701
- Perepezko J.H., Hamann J., Hebert R.J., Rösner H., Wilde G., 2007, "Amorphization and devitrification reactions in metallic glass alloys", *Materials Science and Engineering A*, 449-451, 84-89
- Prakash B., Hiratsuka K., 2000, "Sliding wear behaviour of some Fe, Co and Ni based metallic glasses during rubbing against bearing steel", *Tribology Letters*, 8, 153-160
- Prakash B., 2005, "Abrasive wear behaviour of Fe, Co and Ni based metallic glasses", *Wear*, 258, 217-224
- Prasad, M.J.N.V., Suwas, S., Chokshi, A.H., 2009, "Microstructural evolution and mechanical characteristics in nanocrystalline Nickel with a Bimodal Grain-Size Distribution", *Materials Science and Engineering*, A503, 86-91
- Ping D.H., Hono K., Inoue A., 1999, "Oxygen distribution in Zr-based Metallic glasses", *Bulk Metallic Glasses: MRS Symposium Proceedings*, 554, .3-8, Pittsburgh, PA

Ponnambalam V, Poon SJ. *J Mater Res* 2004;19:1320–3.

Rawson H., 1980, “Some aspects of the nature of inorganic glasses, Chapter 1 of *Glass Science and Technology 3: Properties and Applications of Glass Amorphous Materials*”, Elsevier, pp.1-3

Qui K.Q., Pang J., Ren Y.L., Zhang H.B., Ma C.L., Zhang T.Z., 2008, “Fe-based Bulk Metallic Glasses with a Larger Supercooled Liquid Region and High Ductility”, *Materials Science and Engineering, A* 498, 464-467

Qin J., Gu T., Yang L., 2009, “Structural and dynamical properties of Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy during rapid quenching by first principles molecular dynamic simulation”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 2333-2338

Qin, Q., McKenna, G.B., 2006, “Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 2977-2985

Rao K.J., 2002, “*Structural Chemistry of Glasses*”, Elsevier Science, Oxford, UK

Richerson, D.W. 1992, “*Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*”, 2nd Ed, Merce Dekker Inc., New York, USA

Ruan, S., Schuh, C.A., 2009, “Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures”, *Acta Materialia*, Vol.57, Iss.13, 3810-3822

Salimon, A., Y. Bréchet, M.F. Ashby, and A.L. Greer. (2004) ” Selection of applications for a material”, *Adv. Eng. Mater.* 6: 249–265

Schoers J., Johnson W.L., 2002, “Extremely low critical cooling rate measured on dispersed PdNiCuP₂₀”, *Applied Physics Letters*, Vol.80, No.12, 2069-2071

- Schroers J., Wu Y., Johnson W.L., 2002, "Heterogenous influence on the crystallization of Pd₄₃Ni₁₀Cu₂₇P₂₀", *Philosophical Magazine A*, Vol.82, No.6, 1207-1217
- Schroers J., Johnson W.L., 2004.a, "Highly Processable Bulk Metallic Glass Forming Alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P System" *Applied Physics Letters*, Vol.84, No.18, 3666-3668
- Schroers J., Johnson W.L., 2004.b, "Ductile Bulk Metallic Glass", *Physical Review Letters*, 93, 255506-1,255506-4
- Schroers J., Pham Q., Peker A., Paton N., Curtis R.V., 2007, "Blow Molding of BulkMetallic Glass", *Scripta Materialia*, 57, 341-344
- Schroers, J., Kumar, G., Hodges, T.M., Chan, S., Kyriakides T.R., 2009, "Bulk Metallic Glasses for Biomedical Applications", *JOM*, Vol.61, No.9, 21-29
- Senkov O.N., Miracle D.B., 2001, "Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys", *Materials Research Bulletin*, 36, 2183-2198
- Senkov O.N., Scott J.M., 2005, "Glass forming ability and thermal stability of ternary Ca–Mg–Zn bulk metallic glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 3087–3094
- Sergueeva A.V., Mara N.A., Kuntz J.D., Lavernia E.J., Mukherjee A.K., 2005, "Shear band formation and ductility in bulk metallic glass", *Philosophical Magazine*, Vol.85, No.23, 2671-2687
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., and Cahn, J.W., 1984, "Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry", *Phys. Rev. Lett.*53: 1951–1953.

- Shelby, J.E. 2005, "Introduction to glass science and technology", The Royal Society of Chemistry Publication, 2nd Ed., Cambridge, UK
- Shen B., Inoue A., 2005, "Enhancement of the fracture strength and glass forming ability of CoFeTaB bulk glassy alloy", Journal of Physics: Condensed Matter, 17, 5647-5653
- Shen B., Men H., Inoue A., 2006, "Fe based bulk glassy alloy composite containing in situ formed α -(Fe-Co) and (Fe,Co)₂₃B₆ microcrystalline grains", Applied Physics Letters, 89, 101915-1, 101915-3
- Shen B., Chang C., Inoue A., 2007, "Formation, ductile deformation behavior and soft magnetic properties of (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb bulk glassy alloys", Intermetallics, 15, 9-16
- Shen B., Pang S., Zhang T., Kimura H., Inoue A., 2008, "Corrosion properties of Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} Bulk Glassy Alloy", Journal of Alloys and Compounds, 460, L11-L13
- Siegrist M. E., 2007, "Bulk Metallic Glass Composites", PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss
- Smith W.F., 2005, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, çeviri: Nihat G. Kınıkoğlu, Literatür Yayınları, İstanbul, Türkiye
- Sordelet, D.J., Rozhkova, E.A., Yang, X., Kramer, M.J., 2003, "Discovery of Critical Oxygen Content for Glass Formation in Zr₈₀Pt₂₀ Melt Spun Ribbons" Materials Sci. Forum, Vols. 426-432, 1903-1908
- Sordelet D.J., Yang X., Rozhkova E.A., Besser M.F., Kramer M.J., 2004, "Influence of oxygen content in phase selection during quenching of Zr₈₀Pt₂₀ melt spun ribbons", Intermetallics, 12, 1211-1217

- Spaepen F., 2006, "Metallic Glass: Must shear bands be hot?", *Nature Materials*, Vol.5,7-8
- Steenberge N.V., 2008, "Study of structural changes in Zr-based bulk metallic glasses upon annealing and deformation treatments", PhD Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Balleterra, Spain
- Stoica M., Eckert J., Roth S., Zhang Z.F., Schultz L., Wang W.H., 2005, "Mechanical behavior of FeCrMoGaPCP bulk metallic glass", *Intermetallics*, 1, 764-769
- Stoica, M., Hajlaoui, K., Lemoulec, A., Yavari, A.R., 2006, "New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content", *Philosophical Magazine Letters*, Vol.86, No.4, 267-275
- Stoica, M., Hajiaoui, K., Das, J., Eckert, J., Yavari, A.R., 2008, "FeNbB Bulk Metallic Glass with high boron content" *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 18, 61-65
- Stoica M., Roth S., Eckert J., Karan T., Ram S., Vaughan G., Yavari A.R., 2010, "FeCoBSiNb bulk metallic glasses with Cu additions", *Phys, Status Solidi, C* 7, No.5, 1331-1335
- Stoker H.S., 2009, "General, Organic, and Biological Chemistry", Cengage Learning, N5th Ed., CA, USA
- Suryanarayana, C., Jones, H., 1988, "Formation and characteristics of quasicrystalline phases: A review", *Int. J. Rapid Solidif.* 3: 253–293.
- Suryanarayana, C., 1995, "Nanocrystalline materials" *Int. Mater. Rev.* 40: 41–64.
- Suryanarayana C., 2001, "Mechanical Alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol.46, Issue 1-2, 1-184

- Suryanarayana, C., 2005, "Recent developments in nanostructured materials", *Adv. Eng. Mater.*, 7: 983–992.
- Suryanarayana C., Seki I., Inoue A., 2009, "A Critical Analysis of The Glass-Forming Ability of Alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 355-360
- Sun G.Y., Chen G., Liu C.T., Chen G.L., 2006, "Innovative processing and property improvement of metallic glass based composites", *Scripta Materialia*, Vol.55, Issue 4, 375-378
- Sun, W.S, Liang, X.B., Kulik T., 2006, "Formation and magnetic properties of Co-Fe-based bulk metallic glasses with supercooled liquid region", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.299, pp.492-495
- Sun, W.S, Kulik T., Liang, X.B., Ferenc, J., 2006, "Thermal stability and magnetic properties of Co-Fe-Hf-Ti-Mo-B bulk metallic glass", *Intermetallics*, Vol.14, pp.1066-1068
- Tamura T., Kamikihara D., Omura N., Miwa K., 2008, Effect of frequency of electromagnetic vibrations on glass forming ability in FeCoBSiNb bulk metallic glass", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18, 10-13
- Tang C., Li Y., Zeng K., 2004, "Characterization of Mechanical Properties of Zr based metallic glass by indentation techniques", *Materials Science and Engineering*, A384, 215-223
- Tao P.J., Yang Y.Z., Bai X.J., Xie Z.W., Chen X.C., Dong Z.J., Wen J.G., Long H.J., 2008, "Zr-based bulk metallic glass with super plasticity under uniaxial compression at room temperature", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3742- 3746
- Telford, M., 2004, "The Case for Bulk Metallic Glass", *Materialstoday*, March, 36-43

- Tiwari G.P., Ramanujan R.V., Gonal M.R., Prasad R., Raj P., Badguzar B.P., Goswami G.L., 2001, "Structural relaxation in metallic glasses", *Materials Science and Engineering*, A304-306, 499-504
- Togashi N., Ishida M., Nishiyama N., Inoue A., 2008, "Wear resistance of metallic glass bearings", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 18, 93-97
- Turnbull, D., 1956, "Phase changes" *Solid State Phys.*3: 225–306.
- Turnbull D., 1969, "Under what conditions can a glass be formed?" *Contemporary Physics*, Vol.10, Issue 5, 473-488
- Uriarte J.L., Nikolov N., Yavari A.R., Revesz A., Baro M.D., 2003, "Development of Hafnium based Bulk Metallic Glasses with Large Supercooled Liquid Regions", *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, vols.15-16, 115-118
- Vishwanadh B., Srivastava D., Balasubramaniam R., Dey G.K., 2008, "A Study on Synthesis, Crystallization and Magnetic Behavior of Nanocrystalline Fe-Based Metallic Glasses", *Metallurgical and Materials Transactions*, 39A, 7, 1560-1572
- Wang, J.Q., Zhang, H.W., Gu, X.J., Lu, K., Sommer, F., Mittemeijer, E.J., 2002, "Identification of Nanocrystal Nucleation and Growth in Al₈₅Ni₅Y₈Co₂ Metallic Glass with Quenched-in Nuclei", *Applied Physics Letters*, Vol.80, No.18, 3319-3321
- Wang W.H., 2005, "Elastic moduli and behaviors of metallic glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, Issues 16-17, 1481-1485
- Wang W.H., 2007, "Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses", *Progress in Materials Science*, Vol.52, 4, 540-596

- Wang W.H., Wen P., Zhao D.Q., Pan M.X., 2003, "Nucleation and growth in bulk metallic glass under high pressure investigated using in situ x-ray diffraction", *Applied Physics Letter*, Vol.83, No.25, 5202-5204
- Wang, W.H., M.X. Pang, D.Q. Zhao, Y. Hu, H.Y. Bai, *J. Phys. Condens. Mat.* 16 (2004) 3719.
- Wang, W.H., Dong, C., Shek, C.H., 2004, "Bulk Metallic Glasses", *Materials Sci. And Eng., R44*, 45-89
- Wang Y., Zhang X., Qiang J, Wang Q, Wang D, Li D., Shek C.H., Dong C., 2004, "Composition optimization of the Al-Co-Zr bulk metallic glasses", *Scripta Materialia* 50, 829-833
- Waniuk T.A., Schroers J., Johnson W.L., 2001, "Critical cooling rate and thermal stability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys", *Applied Physics Letters*, Vol.78, No.9,1213-1215
- Wall, J J , C Fan, P K Liaw, C T Liu, and H Choo (2006) "A combined drop/suction-casting machine for the manufacture of bulk-metallic-glass materials" *Rev Sci Instrum* 77: 033902-1-033902-4
- Woodman, R., 2004, "MaterialEASE-Amorphous Materials-A Tutorial on Nanocrystalline Solids", *The AMPTIAC Quarterly*, Vol.8, No.4, 65 69
- WuY., G.M. Song, T. Nagase, Y. Umakoshi, 2011, "Effect of Ni-addition on the crystallization behavior and the oxidation resistance of Zr-based metallic glasses below the crystallization temperature" *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 1136-1140
- Xi X.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., 2004, "On the criteria of bulk metallic glass formation in MgCu-based alloys", *Intermetallics*, 13, 638-641

- Xi, X.K., Wang, R. J., Zhao, D. Q., Pan, M. X., Wang, W. H., 2004, "Glass-forming Mg-Cu-RE (RE=Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344: 105109.
- Xi, X.K., Zhao, D. Q., Pan, M. X., 2004, "Highly processable Mg₆₅Cu₂₅Tb₁₀ bulk metallic glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 344: 189-192
- Xing L.Q., Hufnagel T.C., Ramesh K.T., 2004 "Alloy With Metallic Glass and Quasi-Crystalline Properties", US6692590 B2
- Xu D., 2005, "Development of Novel Binary and Multi-component Bulk Metallic Glasses", PhD Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA
- Xu D., Shen B.L., Zhao X., 2010, "Effects of boronizing on mechanical and dry sliding wear properties of CoCrMo alloy", *Materials and Design*, 31, 3933-3936
- Xu Y.K., Xu J., 2003, "Ceramics particulate reinforced Mg₆₅Cu₂₀Zn₅Y₁₀ bulk metallic glass composites", *Scripta Materialia*, Vol.49, Issue 9, 843-848
- Xu Y.K., Ma H., Xu J., Ma E., 2005, "Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and gigapascal strength", *Acta Materialia*, 53, 1857-1866
- Yang Y., Kang F., Xing D., Sun J., Shen Q., Shen J., 2007, "Formation and mechanical properties of bulk Cu-Ti-Zr-Ni metallic glasses with high glass forming ability", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17, 16-20
- Yanqing S., Xicong Y., Jingjie G., Hengzhi F., 2009, "Study on Vacuum suction casting for TiAl-Based Alloys", *Rare Metal Materials and Engineering*, 38, 9,1505-1508

- Yi S., Lee J.K., Kim W.T., Kim D.H., 2001.a, “Ni-based bulk amorphous alloys in the NiTiZrSi system”, *Journal of Non-crystalline Solids*, 291, 132-136
- Yi S., Jang J.S., Kim W.T., Kim D.H., 2001.b, “Ni-based Amorphous Alloys in the Ni-Zr-Al-Y System that have High Glass Forming Ability and Large Undercooled Liquid Regions”, *Materials Letters*, 48, 258-262
- Y. Yokoyama, A. Kobayashi, K. Fukaura, A. Inoue, *Mater. Trans.* 43 (2002) 571
- Y. Yokoyama, K. Fukaura, A. Inoue, *Mater. Trans.* 45 (2004) 1672
- Yokoyama, Y , E Mund, A Inoue, and L Schultz (2007) “Production of Zr55Cu30Ni5Al10 glassy alloy rod of 30 mm in diameter by a cap-cast technique” *Mater Trans* 48: 3190–3192
- Yuan Z.Z., Chen X.D., Wang B.X., Wang Y.J., 2006, “Kinetics study on non isothermal crystallization of the metallic Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} glass”, *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 163-169
- Yuan Z.Z., Wang B.X., Tong Y.D., Chen X.D., 2007, “Effect of annealing on the kinetics of glass transition and crystallization in Co-Fe-Ta-B amorphous alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 429, 104-110
- Zhang T., Inoue A., 2001, “Ti-based Amorphous Alloys with a large supercooled liquid region”, *Materials Science and Engineering*, A304-306, 771-774
- Zhang J., Wei Y.H., Qui K.Q., Zhang H.F., Quan M.X., Hu Z.Q., 2003, “Crystallization kinetics and pressure effect on crsytallization of ZrAlNiCu Bulk Metallic Glass”, *Materials Science and Engineering*, A357, 386-391

- Zhang Y., Pan M. X., Zhao D.Q., Wang W.I., 2004, "Formation of Zr-based Bulk Metallic Glasses from Low Purity Materials by Yttrium Addition", Patent No:US6682611 B2, Jan.24, USA
- Zhang Y., 2006, "Maximum Glass Forming ability obtained at an off eutectic composition within a La-Al-(Cu-Ni) Pseudo ternary eutectic system", Journal of Applied Sciences, 6, 1, 202-205
- Zhang Y., Zhou Y.J., Hui X.D., Wang M.L., Chen G.L., 2008, "Minor alloying behavior in bulk metallic glasses and high entropy alloys", Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron, April, Vol.51, 427-437
- Zhang W., Jia F., Zhang, X., Xie, G., Inoue, A., 2009, "Effect of Nb concentration on thermal stability and glass forming ability of soft magnetic (Fe,Co)-Gd-Nb-B glassy alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.41, 7, 1685-1690
- Zhao Y., Bian X., Yin K., Zhou J., Zhang J., Hou X., 2004, "Relations of the characteristic temperatures and fragility parameters in glass-forming metallic system", Physica B, 349, 327-332
- Zhao Y., Kou S., Suo H., Wang R., Ding Y., 2010, "Overheating effects on the thermal stability and mechanical properties of Cu₃₆Zr₄₈Ag₈Al₈ bulk metallic glass", Materials and Design, 31, 1029-1032
- Zheng Q., Cheng S., Strader J.H., Ma E., Xu J., 2007, "Critical size and strength of the best bulk metallic glass former in the Mg-Cu-Gd ternary system", Scripta Materialia, 56, 161-164
- Zhixin W., Jinbin L., Yanjun X., 2007, "Effect of Al Addition on Glass Forming Ability of NdAlFeCo Alloys", Journal of Rare Earths, 25, 619-623

Zu F.Q., Zhou B., Li Z.F., Yi X., Chen Y.P., Sun Q.Q., 2007, "Effect of Liquid Liquid Structure Transition on Solidification of Sn-Bi Alloys", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17, 893-897

İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

1. http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm

03.03.2011

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih ÇOLAK
Doğum Yeri : Bergama / İZMİR
Doğum Tarihi : 15 / 11 / 1980
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bergama Endüstri Meslek Lisesi, 1997

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Öğretmenliği Bölümü, 2002

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, 2004

Çalıştığı Kurum ve Yıl

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, Araştırma Görevlisi, 2005-

Yayınlar

Difüzyon Kaynağı İle Birleştirilen Fe- Cu Çiftinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi ,
Teknolojik Araştırmalar:MTED, 3, 45-52, 2006(Kara R., Virdil H., Taşgetiren S., ile
birlikte)

Kompozit Malzeme Üretiminde Yeni Bir Yöntem: Ark Ergitme, Metal Makina Dergisi,
162, , 2006(Kara R., Erol A., Talaş Ş., ile birlikte)

Uluslararası ve Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Çalışmalar

Electroless Ni Plating of WC, 3. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, 3-6 Şubat
2005, , 2005(Talaş Ş, Erol A. , ile birlikte)

Kompozit Malzeme Üretiminde Ark Ergitme Yönteminin Kullanılabilirliğinin
Araştırılması, 4. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, 28-30 Eylül 2005, ,
2005(Kara R., Erol A, ile birlikte)

Farklı Mineral Yapıya Sahip Kalsiyum Fosfat Tozlarının Sinterlenme Özelliklerinin
Karşılaştırılması, VII. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 2008, , 2008(Başpınar
M S,Özsoy S, Görhan G,Kara R, ile birlikte)

Bakır Katkısının Co-Fe-Ta-B İri Hacimli Metalik Cam Sisteminin Camlaşma
Kabiliyetine Olan Etkisi, 13th International Materials Symposium, 13.10.2010, ,
2010(Aytekin Hitit, Şükrü Talaş, Rıza Kara, Ziya Özgür Yazıcı, ile birlikte)

Co-Fe-Ta-B İri Hacimli Metalik Camlarının Polarize Mikroskop ve Taramalı Elektron
Mikroskobu Kullanılarak Karakterize Edilmesi, Uluslararası Katılımlı 18. Ulusal

Elektron Mikrosk, 26-29 Ağustos 2007, , 2007(Hitit A., Talaş Ş., Kara R., Yazıcı Z. Ö., ile birlikte)

Co-Fe-Ta-B İri Hacimli Metalik Camlarının Optik Mikroskopi İle İncelemesinde Çeşitli Dağlayıcı Türlerinin Etkisi, Uluslararası Katılımlı 18. Ulusal Elektron Mikrosk, 26-29 Ağustos 2007, , 2007(Hitit A., Kara R., Yazıcı Z. Ö., ile birlikte)

Co-Fe-Ta-B Esaslı İri Hacimli Metalik Cam Malzemelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, 19. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 22-25 Haziran 2009, , 2009(Oskan Ö,Hitit A, Yazıcı Z Ö,Şahin H,Kara R, ile birlikte)

Bakır Katkısının Co-Fe-Ta-B İri Hacimli Metalik Camlarının Camlaşma Kabiliyetine Olan Etkisi, 19. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi , 22-25/07/2009, 70, 2009(Oskan Ö, Hitit A, Talaş Ş, Kara R, Yazıcı Z.Ö., ile birlikte)

Projeler

(Fe,Co,Ni,Cu)2TiAl Alaşımlarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu (Yardımcı Araştırmacı)

Seramik-Metal Kompozit Malzemelerin Üretiminde Kimyasal Nikel Kaplamanın Önemi (Yardımcı Araştırmacı)

Seramik-Metal Kompozit Malzemelerin Üretiminde Electroless Nikel Kaplamanın Avantajlarının Araştırılması (Yardımcı Araştırmacı)

İleri Teknoloji Uygulamaları için Metalik-Cam-Nanokristal Kompozitlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu,Proje No:104M124 (Yardımcı Araştırmacı)