

**İRİ HACİMLİ METALİK CAM MALZEMELERİN  
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Ziya Özgür YAZICI**

**DANIŞMANLAR**

**Doç.Dr. Yılmaz YALÇIN  
Yrd.Doç.Dr. Metin ÖZGÜL**

**METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**

**OCAK 2011**

Bu tez çalışması 104M124 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

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

**DOKTORA TEZİ**

**İRİ HACİMLİ METALİK CAM MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Ziya Özgür YAZICI**

**DANIŞMANLAR**

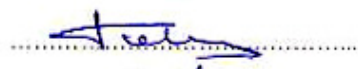


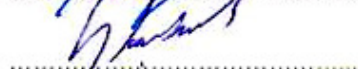


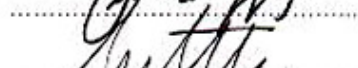
**Doç.Dr. Yılmaz YALÇIN**  
**Yrd.Doç.Dr. Metin ÖZGÜL**

**METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**

**OCAK 2011**

## ONAY SAYFASI

Doç.Dr. Yılmaz YALÇIN ve Yrd.Doç.Dr.Metin ÖZGÜL danışmanlığında,  
Ziya Özgür YAZICI tarafından hazırlanan  
“İri Hacimli Metalik Cam Malzemelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”  
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca  
13/01/2011  
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Metal Eğitimi Anabilim Dalında  
doktora tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç.Dr. Şükrü TALAŞ	
Üye (Danışman)	Doç.Dr. Yılmaz YALÇIN	
Üye (2.Danışman)	Yrd.Doç.Dr. Metin ÖZGÜL	
Üye	Doç.Dr. Şükrü TAKTAK	
Üye	Doç.Dr. Selçuk AKTÜRK	
Üye	Doç.Dr. Kubilay ASLANTAŞ	
Üye	Yrd.Doç.Dr. Aytekin HİTİT	

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

Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	ii
<b>TEŞEKKÜR</b>	iii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	v
<b>RESİMLER DİZİNİ</b>	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	vii
<b>1. GİRİŞ</b>	1
1.1 Kobalt ve Demir Esaslı Metalik Camlar	3
1.2 Amaç ve Hedefler	3
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	7
2.1 Amorf Yapı Tanımlamaları	8
2.2 Termodinamik ve Kinetik Bakış Açıları	10
2.2.1 Klasik Çekirdeklenme Teorisi	11
2.2.2 Termodinamik Bakış Açısı	14
2.2.3 Kinetik Bakış Açısı	19
2.3 Cam Geçişi Davranışı	24
2.4 Karakteristik Özellikler ve Camlaşma Kabiliyetini Etkileyen İç ve Dış Kaynaklı Parametreler	26
2.4.1 Cam Geçiş Sıcaklığı	27
2.4.2 Aşırı Soğutulmuş Sıvı Bölgesi	30
2.4.3 Camlaşma Kabiliyeti ile İlgili Gösterge Parametreler	30
2.4.3.1 Camlaşma Kabiliyeti ve Kararlılık Parametreleri	32
2.4.3.2 Camlaşma Kabiliyetini Etkileyen Dış Kaynaklı Parametreler	38
2.5 Minör Katkılar ve Camlaşmaya Olan Etkileri	40
2.5.1 Küçük Boyutlu Atomların İlavesi	43

2.5.2 Orta Boyutlu Atomların İlavesi	43
2.5.3 Büyük Boyutlu Atomların İlavesi	44
2.5.4 Camlaşma Kabiliyetinin Artırılmasında Kullanılan Ampirik Kriterler	45
2.6 Metalik Camların Özellikleri	45
2.7 İri Hacimli Metalik Camların Karakterizasyonu	51
2.8 Metalik Camların Üretim Yöntemleri	53
2.8.1 Vakumla Emme veya Enjeksiyonla Döküm	55
2.8.2 Üfleme (Şişirme) Yöntemi	57
2.8.3 Levitasyon Ergitme ve Döküm	60
2.8.4 Damlatma (Splat) ve Piston/Örs Tekniği	61
2.9 Metalik Camların Potansiyel Uygulama Alanları	62
<b>3. MATERYAL VE METOD</b>	<b>69</b>
3.1 Kullanılan Hammaddeler ve Diğer Sarf Malzemeleri	69
3.2 Hazırlanan Kompozisyonlar	71
3.3 Ön Ergitme İşlemleri ve Master Alaşımların Hazırlanması	73
3.4 Döküm İşlemleri	75
3.4.1 İndüksiyon Ergitme ve Döküm Süreci	75
3.4.2 Vakum Ark Ergitme ve Döküm Fırını	79
3.4.3 Vakum Ark Ergitme ve Döküm İşlemleri	83
3.5 Karakterizasyon Çalışmaları	86
3.5.1 Kimyasal Analiz (ICP-MS)	86
3.5.2 Metalografik Hazırlama İşlemleri	86
3.5.3 Mikroyapı Analizleri (Optik Mikroskop ve SEM)	87
3.5.4 Yapısal Analiz (X-Işınları Difraksiyonu)	88
3.5.5 Termal Analiz (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)	89
3.5.6 Mekanik Özellikler	90
3.5.6.1 Mikrosertlik Testi (Vickers)	90
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR</b>	<b>92</b>
4.1 Kimyasal Analiz Sonuçları	92
4.2 Hazırlık Aşaması Sonuçları	93

4.2.1	İndüksiyon Fırın Koşullarındaki Camlaşma Kalınlıkları ve Camlaşma Kabiliyetinde Gelişme Görülen Kompozisyonların Seçilmesi	95
4.2.2	Kompozisyonların Camlaşma Kabiliyetlerinin Değerlendirilmesi	100
4.3	Vakum Ark Ergitme ve Döküm Çalışmaları	111
4.3.1	Polarize Optik Mikroskop ve SEM Analizi Sonuçları	112
4.3.1.1	$Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ Sisteminde Mikroyapı Değişimi	113
4.3.1.2	$Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ Sisteminde Mikroyapı Değişimi	116
4.3.2	X-Işınları Difraksiyon Analizleri ve İnceleme Sonuçları	127
4.3.2.1	Katkısız $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	127
4.3.2.2	Bakır'ın $Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ Alaşımının Camlaşma Kabiliyetine Etkisi	128
4.3.2.3	Silisyum'un $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ Alaşımının Camlaşma Kabiliyetine Etkisi	130
4.3.2.4	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	131
4.3.2.5	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	133
4.3.2.6	$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	134
4.3.2.7	$Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5-y}Si_y$ (x=0,5 ve 1, y=10) Kompozisyonlarının Camlaşma Kabiliyetleri	135
4.3.2.8	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti	137
4.3.3	Termal Analiz Sonuçları	139
4.3.3.1	Bakır Katkısının Termal Özelliklere Etkisi	140
4.3.3.2	Silisyum, (Cu+Si) ve (Cu+Si+Nb) Katkılarının Termal Özelliklere Etkisi	144
4.3.4	Mikro Sertlik Ölçüm Sonuçları	152
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>156</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>160</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>182</b>

## ÖZET

### Doktora Tezi

## İRİ HACİMLİ METALİK CAM MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  iri hacimli metalik cam alaşımı şu ana kadar rapor edilen en yüksek kırılma dayanımına (5185 MPa) sahip metalik cam alaşımlarından birisidir. Ancak bu alaşımın kritik döküm kalınlığı 2 mm ile sınırlıdır. Bu çalışmada,  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının camlaşma kabiliyetinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla,  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$  sistemine ilave edilen minör katkıların baz alaşım kompozisyonunun camlaşma kabiliyetine olan etkileri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda yüksek saflıkta toz bileşenler kullanılmıştır. Alaşım kompozisyonları ilk olarak argon gazı atmosferi altındaki ark ergitme işlemi ile master alaşımlar haline getirilmiştir. Daha sonra, uygun miktardaki master alaşımlar kama ve silindirik çubuk şekilli bakır kalıplara dökülmüştür. Döküm işlemleri argon atmosferi altında indüksiyon ve vakum ark döküm yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Her kesitin tek seferde incelenebilmesine imkan veren kama şekilli numuneler optik mikroskop, SEM ve XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Böylece camlaşma kabiliyeti gelişme gösteren kompozisyonlar belirlenmiştir. Daha sonra, bu kompozisyonlar 2-6 mm kalınlığındaki çubuklar halinde vakum emmeli ark döküm yöntemi ile tekrar üretilmiştir. Bu sayede bütün kompozisyonların kritik döküm kalınlıkları tespit edilmiştir. Son olarak, üretilen camsı alaşım kompozisyonlarının Vickers mikro sertlikleri 2,94 N'luk yük altında ölçülmüştür.

Sonuç olarak, indüksiyon fırında gerçekleştirilen döküm çalışmaları döküm sıcaklığının alaşımın camlaşma kabiliyetinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Döküm sıcaklığının artışıyla birlikte, alaşımın camlaşma kabiliyeti artmıştır.

Diğer yandan, düşük orandaki bakır katkısının (%0,5-1) baz alaşımın amorflaşmasında olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, silisyum (5 %) katkısı baz alaşımın ergime sıcaklığını düşürürken, camlaşma kabiliyetini de yaklaşık bir buçuk kat artırmıştır. Bakır ve silisyum baz alaşım kompozisyonuna beraber ilave edildiğinde, kritik döküm kalınlığı yaklaşık üç kat gelişme (6 mm) göstermiştir. Bakır, silisyum ve niyobyum katkılı  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$  alaşımının camlaşma kabiliyeti ise yaklaşık 4 mm'dir. Böylece 4-6 mm arasında kritik döküm kalınlığına sahip iri hacimli yeni metalik cam kompozisyonları tespit edilmiştir.

Literatürde  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımının mikro sertlik değeri 1455 Hv olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada üretilen katkılı kompozisyonlar daha yüksek camlaşma kabiliyeti sergilemesine rağmen, mikro sertlik değerleri (~1200 Hv) daha düşüktür.

**Anahtar Kelimeler:** Metalik cam, indüksiyon ergitme, vakum ark ergitme, kobalt esaslı metalik cam, camlaşma kabiliyeti, karakterizasyon

## ABSTRACT

### Ph.D Thesis

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BULK METALLIC GLASSES

Afyon Kocatepe University

Institute for the Natural and Applied Sciences

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  is one of the bulk metallic glass alloys which has the highest fracture strength (5185 MPa) that has been reported so far. However, this alloy has limited critical casting thickness up to 2 mm. In this study it was aimed to enhance glass forming ability of  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  glassy alloy. For this purpose, effects of minor elements addition on glass forming ability (GFA) of  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31.5-y}\text{Si}_y$  system were investigated. High purity powder components were used in experimental studies.

Firstly, master alloys were prepared by arc melting under argon atmosphere. Then, appropriate amounts of master alloys were cast into a wedge and rod shaped copper molds. Casting processes were performed by induction and suction casting methods under argon atmosphere. The wedge shaped samples allowing to investigate each cross section at once were characterized by optical microscope, SEM and XRD analysis. By this way, compositions exhibiting enhanced glass forming ability were determined.

Subsequently, these alloys selected were produced in rod form with diameters 2-6 mm by suction casting method. Thus, critical casting thickness of these alloys were determined. Finally, Vickers hardness of all glassy samples were measured under a load of 2.94 N. As a result, induction melting and casting experiments indicate that casting temperature has a large influence on the glass forming ability of the alloys. With the increase of casting temperature, glass forming ability of the alloy is enhanced. On the other hand, it was determined that minor copper additions (0.5-1 %) have favorable

effect on the amorphization of the base alloy. In addition, 5% silicon addition reduced melting temperature as well as enhancing the glass forming ability of base alloy up to one and half times. When copper and silicon were added together to the base composition, critical casting thickness of the alloy increased approximately three times, which is about 6 mm. GFA of  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alloy is about 4 mm. As a result, new bulk metallic glass compositions with high critical casting thickness about 4-6 mm were determined. Also, hardness of  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alloy reported in the literature was 1455 Hv. Although modified compositions had higher glass forming ability, their hardness values ( $\sim 1200$  Hv) were lower than than the base alloy.

**Keywords:** Metallic glasses, induction melting, suction casting, cobalt based metallic glasses, glass forming ability, characterization

## TEŞEKKÜR

Doktora tezi hazırlama süreci boyunca gösterdiği anlayış ve akademik destekleri ile her zaman yanımda olan çok değerli hocalarım ve tez danışmanlarım Doç. Dr. Yılmaz Yalçın ve Yrd. Doç. Dr. Metin Özgöl'e teşekkür ederim.

Her türlü fikir ve yardımlarıyla çalışmalarımnda bana yardımcı olan, malzeme seçimleri ve cihaz tasarımındaki harcadığı eforla desteğini unutamayacağım, geceler boyu yaptığımız beyin fırtınalarında farklı bakış açılarıyla çalışmalarımaya yön veren çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Aytekin Hitit'e sonsuz teşekkürler.

Doktora tezi deneysel çalışmalarını sırasında düşüncelerini benimle paylasan, tez izleme komitesi üyesi değerli hocam Prof. Dr. Galip Said'e, çalışmalarımı ilgiyle takip eden ve cihaz tasarımında verdiği destekle yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam Doç. Dr. Şükrü Talaş'a, değerli arkadaşlarım Arş.Grv. Özlem Oskan, Arş.Grv. Fatih Çolak ve Arş.Grv. Rıza Kara'ya ve laboratuvar çalışmalarını boyunca hiç sıkılmadan bana yardım eden Serkan Ertan ve Hakan Şahin'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarını boyunca sabır ve desteklerinden dolayı sevgili eşime ve canım oğluma, moral ve manevi desteklerinden dolayı anne ve babama, kardeşlerime, tezin yazılıımında ve kontrol edilmesinde emeği geçen tüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Proje kapsamında sağladığı maddi imkanlar nedeniyle TÜBİTAK'a ve üniversiteme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

$\sigma_f$	Kırılma mukavemeti
$H_v$	Mikro sertlik (Vickers)
$T_g$	Cam geçiş sıcaklığı
$T_m$	Ergime sıcaklığı
$T_{rg}$	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
$T_l$	Liküdü sıcaklığı
$T_x$	Kristallenme başlangıç sıcaklığı
$\Delta T_x$	Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi
$T_o$	Katı ve sıvının dengede olduğu sıcaklık
$T_K, T_g^o$	Kauzman sıcaklığı, ideal cam geçiş sıcaklığı
$r^*$	Kritik çekirdek çapı
$\Delta G_v$	Katılaşmadaki hacimsel serbest enerji değişimi
$\Delta G_i$	Arayüzeyle ilgili serbest enerji değişimi
$\Delta G^*$	Kararlı çekirdek oluşumu için aşılması gereken aktivasyon enerjisi
$\Delta G_{l-s}$	Sıvı-kristal katı arasındaki Gibbs serbest enerji farkı
$C_p$	Isı kapasitesi
$\Delta H$	Birim başına düşen gizli ısı
$\Delta H_f$	Ergime entalpisi
$\Delta S_f$	Ergime entropisi
$Z$	Atom numarası
$\gamma_{SL}$	Katı sıvı arayüzey serbest enerjisi
$A$	Sabit sayı
$I$	Çekirdeklenme hızı
$D$	Efektif difüzyon hızı
$k$	Boltzman sabiti
$\eta$	Viskozite
$\eta_o$	Sonsuz sıcaklıktaki viskozite
$T_o$	Viskozitenin saptığı sıcaklık
$l$	Ortalama atomik çap

m	Kırılma parametresi
$r_a$	Atomik yarıçap
$r_o$	Atomlar arası mesafe
$R_c$	Kritik soğuma hızı
R	Çap (kalıp, numune vb.)
$D_{KK}$	Kritik döküm kalınlığı
$\alpha_{GK}$	Genleşme katsayısı
$P_{vakum}$	Vakum odası basıncı
$P_{Ar}$	Argon gazı basıncı
$H_v$	Mikro sertlik (Vickers)
E	Young's modülü
ağ.%	Ağırlıkça yüzde
at.%	Molce (atomik) yüzde

## 2. Kısaltmalar

İHMC	İri hacimli metalik cam (lar)
GFA	Camlaşma kabiliyeti
TTT	Zaman Sıcaklık Dönüşüm
VTF	Vogel-Tammann-Fulcher
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
POM	Polarize optik mikroskop
ICP-MS	Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
EDX	Enerji saçınımlı x-ışınları spektrometresi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
BSE	Geri saçınımlı elektron
XRD	X-ışınları kırınımı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.1.1	Silikanın (a) düzenli kristalin ve (b) rastgele network camı formun şematik gösterimi	2
Şekil.2.1	(a) Amorf ve (b) kristal demirin elektron difraksiyon paternleri	10
Şekil.2.2	Saf bir metal için serbest enerji-sıcaklık ilişkisi	11
Şekil.2.3	Üç farklı sıcaklıkta yarıçapın bir fonksiyonu olarak kristal kümeciklerin hacim, yüzey ve toplam serbest enerji değerleri, (a) $T > T_m$ , (b) $T = T_m$ , (c) $T < T_m$	13
Şekil.2.4	Çeşitli alaşımların aşırı soğutulmuş sıvılarındaki ötektik sıcaklığına normalize edilmiş spesifik ısı kapasiteleri	15
Şekil.2.5	Aşırı soğutulmuş eriyiğin kristale göre hesaplanmış entropisi	16
Şekil.2.6	Kristale göre hesaplanmış Gibbs serbest enerji fonksiyonu	16
Şekil.2.7	Farklı alaşımlar için aşırı soğutulmuş sıvı ve kristal karışımı arasındaki Gibbs serbest enerji farkı	17
Şekil.2.8	Soğutma çekirdeklenme hızı ilişkisi	18
Şekil.2.9	Sıvıların kuvvetli-kırılgan davranışını gösteren sıvı sınıflandırması (Cam yapıcı sıvıların $T_g$ değerleri ile viskozitelerindeki değişim)	20
Şekil.2.10	Vit4 alaşımının aşırı soğutulmuş sıvısı için sıcaklık viskozite eğrisi	21
Şekil.2.11	Çeşitli cam yapıcı sıvıların viskozitelerinin kuvvetli/kırılgan olarak karşılaştırılması	22
Şekil.2.12	İri hacimli metalik camların aşırı soğutulmuş sıvılarının yüksek kararlılığını gösteren şematik diyagram	23
Şekil.2.13	(a) Sıvı-kristal katı ve sıvı-cam geçişleri, (b) Cam geçiş sıcaklığının soğutma hızına bağlı olarak değişimi ve ekstrapolasyonla bulunması	28
Şekil.2.14	(a) Molar hacim (V), (b) entropi (S), (c) genleşme katsayısı ( $\alpha_{GK}$ ) ve (d) özgül ısının ( $C_p$ ) sıcaklıkla (T) ilişkisi	29
Şekil.2.15	$Fe_{16,5-x}Co_3Mo_{14}C_{15}B_6Er_{0,5}M_x$ ( $x = 2, 3$ ) ( $M=Ni$ ) alaşımının DSC grafikleri	29
Şekil.2.16	Zaman-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) diyagramı	34
Şekil.2.17	Aynı $T_l$ ve $T_g$ 'ye sahip farklı sıvılar için $T_x$ 'in etkisi	36
Şekil.2.18	İri hacimli metalik camların mikro alaşımlanmasında kullanılan elementlerin atomik yarıçapları	44

Şekil.2.19	Tipik geçiş metali esaslı iri hacimli camsı ve kristal alaşımların çekme mukavemeti ve Young's Modülü arasındaki ilişki	47
Şekil.2.20	(a)Kırılan TiCuNiSnBeZr iri hacimli metalik cam numunesinin dış ve (b) kırık yüzey SEM görüntüleri	49
Şekil.2.21	(a)Yüzeyi kalay kaplı eğme test numunesi, (b) kalay damlacığının şematik görünümü, (c) lokal olarak ergimiş kalay kaplama damlacıkları	49
Şekil.2.22	Zr, Ni ve Fe-esaslı metalik camların aşınma kayıpları	50
Şekil.2.23	Farklı kompozisyonlara sahip mikro dişlilerin kullanım sonrası sergiledikleri aşınma oranları	50
Şekil.2.24	Çeşitli amorflaştırma yöntemleri	53
Şekil.2.25	Kritik döküm kalınlığı, kritik soğutma hızı, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı ve soğutma yöntemlerinin karşılaştırmaları	54
Şekil.2.26	(a)Damlacık soğutma (Piston ve örs yöntemi), (b) eriyiğin döndürülerek şerit halinde elde edildiği melt spinning yöntemi	55
Şekil.2.27	(a)İndüksiyon ile ısıtılan ve bakır kalıpta şekillendirme işleminin yapıldığı döküm haznesinin şematik gösterimi. Eriyik haldeki malzeme vakumla hızlı bir şekilde emilerek (b) bakır kalıp içerisine gönderilmektedir	56
Şekil.2.28	Metalik camların üretiminde kullanılan düşük basınçlı döküm düzeneğinin şematik gösterimi	58
Şekil.2.29	Üfleme (şişirme) yönteminin şematik görünümü	59
Şekil.2.30	$Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ alaşımının üfleme yöntemi kullanılarak şekillendirilmiş bir örneği	59
Şekil.2.31	Üfleme yöntemi ile mikro şekillendirilebilirlik	60
Şekil.2.32	(a) Damlatma (splat) soğutma ve (b) Piston/Örs yöntemlerinin şematik gösterimi	61
Şekil.2.33	Metalik camdan üretilmiş bir golf sopası başlığı, cep telefonu, mp3 çalar/USB bellek ürünleri, kol düğmeleri	64
Şekil.2.34	Biyo-uyumlu ve biyo-bozunabilir MgZnCa-esaslı metalik cam implantlar	65
Şekil.2.35	(a) Genesis uzay aracı ve (b) Genesis kolektör tepsisi	66

Şekil.3.3	(a) Vakum indüksiyon fırını ve (b) fırının kesit görünümü	76
Şekil.3.4	Kama şekilli kalıp boşluğunun boyutları	76
Şekil.3.5	Reçine içerisine alınmış ve yüzeyi parlatılmış kama şekilli numune	77
Şekil.3.6	Master alaşım hazırlama ve indüksiyon ergitme/döküm akım şeması	78
Şekil.3.10	Ergitme işleminin yapıldığı kapalı ergitme odası kesit görünümü	82
Şekil.3.11	Vakum ark döküm işlemi akım şeması	85
Şekil.4.1	1320 °C’de dökülen $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonlu alaşımın plakasından (300µm) elde edilen XRD analiz sonucu	94
Şekil.4.2	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımına ait 1320°C, 1450°C ve 1600°C’de dökülen numunelerin 300µm kalınlığındaki plakalarının XRD analizleri	94
Şekil.4.5	Kama şekilli dökülen numune ve boyutları	99
Şekil.4.10	Döküm işlemi 1355°C’de yapılan baz alaşımın EDX analizi	106
Şekil.4.11	$Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ ( $x=0-1,5$ ) alaşımının 2 mm kalınlığındaki numunelerinin XRD desenleri	108
Şekil.4.14	Kristal bölgelerde gözlenen farklı bölgelerin EDX analizi	111
Şekil.4.23	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımının 2 ve 3 mm kalınlığındaki numunelerinin XRD desenleri	129
Şekil.4.24	$Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ sisteminin bakır miktarına ( $x=0-1,5$ ) göre camlaşma davranışı	129
Şekil.4.25	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ alaşımının camlaşma kabiliyeti	131
Şekil.4.26	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ kompozisyonlu alaşım numunelerinin numune kalınlığına bağlı olarak camlaşma davranışları	132
Şekil.4.27	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ kompozisyonuna sahip 4, 5 ve 6 mm kalınlığındaki numunelerin XRD paternleri	133
Şekil.4.28	$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ kompozisyonuna sahip 4, 5 ve 6 mm kalınlığındaki numunelerin XRD paternleri	134
Şekil.4.29	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$ kompozisyonuna sahip 2 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerin XRD analizleri	136
Şekil.4.30	Katkısız baz alaşım ve % 10 silisyum katkılı kompozisyonların kritik döküm kalınlıkları	136
Şekil.4.31	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$ kompozisyonuna sahip 3, 4 ve 5 mm kalınlığındaki numunelerin XRD desenleri	138

Şekil.4.32	$\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ sistemine yapılan katkıların sonucunda elde edilen en iyi camlaşma kalınlıkları	138
Şekil.4.33	(a) $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımının DSC analizi, (b) cam geçiş ve birinci kristallenme bölgeleri (c) ergime bölgeleri	141
Şekil.4.34	B-Co-Ta faz diyagramının liküdüs projeksiyonu ve ötektik kompozisyon	144
Şekil.4.35	(a) $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-x}\text{Si}_y$ alaşımının DSC analizi, (b) cam geçiş ve birinci kristallenme bölgeleri (c) ergime bölgeleri	146
Şekil.4.36	(a) $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ alaşımının DSC analizi, (b) cam geçiş ve birinci kristallenme bölgeleri (c) ergime bölgeleri	149
Şekil.4.37	İndüksiyon ergitme (bor kaybı olan kompozisyonlar) ve ark ergitme (bor kaybı olmayan) numunelerin cam geçiş ve birinci kristallenme sıcaklıklarının kıyaslanması	151
Şekil.4.39	$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonlu 2 mm kalınlığındaki numunenin basma testi sonucu	154

## RESİMLER DİZİNİ

Resim.3.1	Hidrolik pres, çelik kalıp ve tablet haline getirilen toz numune	73
Resim.3.2	Ön ergitme işlemi tamamlanmış master alaşım numunesi	75
Resim.3.7	Vakum ark ergitme ve döküm fırınının genel görünümü	81
Resim.3.8	(a)Hareketli kapak kısım; (b) tungsten uçların dönmesini ve düşey ekseninde hareketini sağlayan kısım (c) tungsten uçlar	81
Resim.3.9	Ergitme ve döküm işleminin gerçekleştirildiği alt kısım	83
Resim.3.12	Kalıbın tam olarak doldurulduğu döküm örneği (r=2mm)	87
Resim.3.13	Metalografik zımparalama ve parlatma cihazı	88
Resim.3.14	Basit polarize filtreli optik mikroskop	88
Resim.3.15	Taramalı elektron mikroskobu	89
Resim.4.3	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonlu kama şekilli numunenin polarize mikroskop altındaki kesit incelemesi (indüksiyon fırın; 1595°C)	96
Resim.4.4	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımının SEM mikroyapısı. (a) Kama şekilli numunenin en ince kısmından (1000x), (b) ~1mm (1000x) ve (c) ~1,5mm (1000x) ve (d) 1,5mm'lik kalınlıktan (2500x) alınan görüntüler	96
Resim.4.6	Minör Cu katkısının baz alaşımın camlaşma kabiliyeti üzerindeki etkileri	102
Resim.4.7	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımı (a) ~590µm, (b) ~780 µm, (c) ~820 µm ve (d) ~980 µm kalınlığındaki bölgelerin mikroyapısı (2000x)	103
Resim.4.8	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımı (a) 425µm, (b) ~900 µm ve (c) 1140 µm civarından alınan mikroyapı fotoğrafları (2000x)	103
Resim.4.9	$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ alaşımı (a) ~500µm, (b) ~650 µm ve (c) ~750 µm kalınlıklarından alınan SEM görüntüleri (2000x)	105
Resim.4.12	3mm çaplı baz alaşım numunesinin (a) kenar ve (b) merkez bölgeleri	109
Resim.4.13	Farklı numune çaplarında bakır katkısının etkisi. (a) % 0,5 Cu; 3mm,(b) % 0,5 Cu; 4mm, (c) % 1 Cu; 3mm (d) % 1 Cu; 4 mm, (e) % 1,5 Cu; 3mm, (f) % 1,5; Cu; 4mm	110
Resim.4.15(a)	2 mm ve (b) 3mm kalınlığındaki $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$ kompozisyonlu alaşım numunelerinin mikroyapıları	114

Resim.4.16 (a) %0, (b) %0,5, (c) %1, (d) %1,5 bakır katkılı $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ alaşımlarının mikroyapıları	115
Resim.4.17 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonlu alaşım (a) 3 mm, (b) 4 mm ve (c) 5 mm kalınlığındaki numunelerin optik mikroskop ve SEM görüntüleri	118
Resim.4.18 $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonlu (a) 2mm, (b) 3mm, (c) 4mm ve (d) 5 mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapıları	119
Resim.4.19 (a) 2mm çaplı $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ alaşımının genel görünümü (50X) ve (b) merkez bölgesinin 500X büyütmedeki fotoğrafı	121
Resim.4.20 $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonlu (a) 3mm, (b) 4mm ve (c) 6 mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapıları	122
Resim.4.21 $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ kompozisyonlu (a) 3mm, (b) 5mm ve (d) 6mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapıları	124
Resim.4.22 $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının (a) 2mm, (b) 3mm, ve $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_{10}$ alaşımının (c) 2mm ve (d) 3 mm çaplı numuneleri	126
Resim.4.38 Amorf ve kristal fazları içeren $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ kompozisyonlu 2mm kalınlığındaki numunenin sertlik değerlerindeki değişim	153

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge.1.1	Düzenlenme mesafesinin bir fonksiyonu olarak maddenin halleri	26
Çizelge.2.1	Karakteristik sıcaklıklara bağlı olarak türetilen camlaşma kabiliyeti parametreleri	37
Çizelge.2.2	Çok bileşenli alaşımlarda aşırı soğutulmuş sıvının kararlılaştırılması ve yüksek camlaşma kabiliyetindeki mekanizmalar	40
Çizelge.2.3	Metalik cam kompozisyonlarının minor katkı uygulamaları	41
Çizelge.2.4	Metalik cam kompozisyonlarına göre sertlik ( $H_v$ ) ve kristallenme sıcaklığı değerleri	52
Çizelge.2.5	İri hacimli metalik camların olası kullanım alanları	63
Çizelge.2.6	İHMC'lerin temel özellikleri	67
Çizelge 3.1	Alaşım kompozisyonlarında kullanılan elementlerin özellikleri	70
Çizelge.3.2	Kullanılan Argon gazının spesifikasyonları	70
Çizelge.3.3	Deneysel çalışmalarda hazırlanan kompozisyonlar	72
Çizelge.4.1	Düşük vakum altında (~100 mbar) ark ile ergitilen $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ kompozisyonlu numunenin kimyasal analiz (ICP) sonuçları	92
Çizelge.4.2	Düşük vakum (~100 mbar) ve orta dereceli vakum (~0.1 mbar) şartlarında ergitilen $Co_{42.5}Cu_{0.5}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ alaşımı için yapılan ICP analizi sonucu	93
Çizelge.4.3	İndüksiyon fırında sentezlenen camsı alaşımlar ve ölçülen kritik döküm kalınlıkları	107
Çizelge.4.4	Bakır ile modifiye edilen $Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ alaşımının DSC termal özellikleri	142
Çizelge.4.5	$Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5-y}Si_y$ alaşımının DSC termal özellikleri	147
Çizelge.4.6	$Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5.5-z}Nb_zB_{31.5-y}Si_y$ alaşımının DSC termal özellikleri	150

Çizelge.4.7	$\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ alaşımının mikro sertlik değerleri	152
Çizelge.4.8	Çeşitli metalik cam kompozisyonlarına ait sertlik ve kırılma dayanımı (basma) değerleri	155

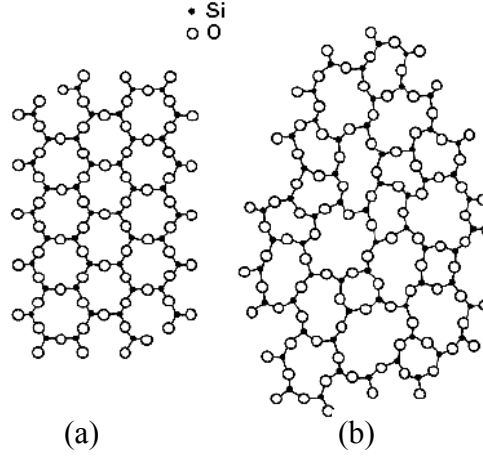
## 1. GİRİŞ

Bilimsel bir görüş birliği bulunmamasına rağmen, seramik camların ilk olarak Doğu Mezopotamya veya Mısır'da (M.Ö.3500-MÖ.1350) keşfedildiğinden bahsedilmektedir. (İnt.Kyn.1, Brill 1698). Dekoratif amaçlı kullanımlar için tercih edilen bu camlar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bilindiği gibi sert, kırılğan ve çeşitli ışık geçirgenlik özelliklerine sahip olan cam malzemeler yapısal ve fonksiyonel kullanım alanlarıyla vazgeçilmez malzemeler olarak yerini bugün de korumaktadır. Seramik camlar günlük yaşantımızda şişe ve bardaklar gibi ambalaj malzemesi olarak, bina ve otomobil camlarında yapısal malzeme olarak, pişirim kaplarında, ampullerde ve fiber optik uygulamalarıyla optik iletişim malzemeleri olarak çeşitli fonksiyonlarıyla kullanılmaktadır. Ayrıca camlar nükleer atık malzemelerinin saklanması da önemli roller üstlenmiştir (Kamizono *et al.* 1991). Yaygın kullanıma sahip olmasından dolayı seramik cam malzemeler geleneksel ve mühendislik malzemeleri olarak günlük yaşantımızdaki önemini korumaya devam edecektir (CARE 2000).

Gaz, sıvı ve katı olmak üzere maddenin üç hali bulunmaktadır. Maddenin bu hali kendi içlerinde farklı atomik veya moleküler mobilite dereceleri sergilemektedirler (Goodstein 1985). Gaz hali moleküllerin enerjik ve rastgele hareket halinde olduğu durumdur. Ayrıca gazlar düşük viskozite sergiler (Parcher 1998) ve sıkıştırılabilirler (Yahya 2007, İnt.Kyn.2, İnt.Kyn.3). Sıvı durumda ise rastgele moleküler hareket daha sınırlıdır (Chinachotti 2003). Daha zor sıkıştırılabilen sıvının viskozitesi gaz haline göre daha yüksektir (Chinachotti 2003). Katı durum ise moleküler hareketin belirli bir pozisyondaki titreşimlerle sınırlandığı ve genellikle sıkıştırmaya şiddetli bir şekilde direnç gösteren rijit bir yapıdır.

Mekanik olarak katılar gibi davranan camlar (Holden and Morrison 1982), uzun mesafede düzenlenme eksikliği gösteren yapısıyla karakterize edilen bir maddedir. Şekil.1.1'de silisyum dioksitin ( $SiO_2$ ) kristal ve camsı formları gösterilmektedir. Hızlı katılaşma ile birkaç atomik mesafenin üzerindeki düzenlilik kaybolur ve camsı durum ortaya çıkar (Meyers and Chawla 2008).

Seramik camlarla ilgili çalışmalar devam ederken, bilim adamlarının cam kavramına bakış açıları yeni malzemelerin keşfedilmesiyle değişmeye ve gelişmeye devam etmektedir. Bununla ilgili çalışmalar bazı metalik alaşımların camlaştırılması üzerinde sürmektedir (Shelby 2005).



Şekil.1.1 Silikannın (a) düzenli kristalin ve (b) rastgele network camsı formun şematik gösterimi (Richerson 1992, Houwink and Decker 1971).

Kısa tanımıyla cam, sıvı halden katı duruma kristallenme olmaksızın soğutulabilen bir malzemedir. Bütün metaller; soğutuldukça atomların düzenli bir duruma geçmeleriyle birlikte, kristallenir. Fakat kristallenme meydana gelmezse ve atomlar yaklaşık rastgele düzende kalırsa, nihai durumda metalik cam ortaya çıkar (İnt.Kyn.4). Dislokasyon, tane sınırı gibi kristallere has durumları içermemesi nedeniyle teorik sınıra yakın yüksek mukavemet ve elastisiteye neden olmaktadır. Yüksek mukavemet, elastisite, korozyon direnci ve proses kabiliyetleri gibi dikkat çekici özelliklerinden dolayı, metalik camlara duyulan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Inoue *et al.* 2006).

Metalik cam malzemelerin önemli özellikleri olmasına rağmen, ne yazık ki uygulamaları çok sınırlı kalmıştır. Bunun nedeni olarak, sentezlenen amorf alaşımların camlaşma kabiliyetlerinin düşük olması verilebilir. Bu sebeple tez çalışmasında esas olarak camlaşma kabiliyetinin çeşitli kompozisyon ayarlamalarıyla geliştirilmesi amaçlanmıştır. Böylece modifiye edici katkıların düşük camlaşma kabiliyetli malzeme üzerindeki etkileri gözlenmiştir.

## 1.1 Kobalt ve Demir Esaslı Metalik Camlar

Demir-metaloid sistemindeki amorf alaşımların iyi soft manyetik özellikler sergilediği bulunduğundan beri, bu alaşımların geliştirilmesi üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak Fe-esaslı amorf manyetik alaşımların boyut ve şekilleri ince şerit veya plaka ile sınırlıdır. Yapısal ve fonksiyonel malzeme olarak uygulamalarında yüksek potansiyel taşımaları nedeniyle yüksek camlaşma kabiliyetli Fe- ve Co-esaslı metalik camları geliştirme çabaları giderek artmaktadır (İnt.Kay.5).

Fe- ve Co-esaslı iri hacimli metalik camlar (İHMC) iki grupta sınıflandırılabilir. Bunlardan ilki, yttrium veya erbiyum katkılı FeCrMoBC metalik camlarıdır. Az miktarda ilave edilen Y ve Er elementleri; alaşımın içerisindeki oksijeni tutarak, üretilebilirliğini kolaylaştırabilmektedir. Diğer grup ise FeBSi-esaslı iri hacimli metalik cam grubudur. Bu grup geliştirilirken, lantanit elementleri kullanılmadan, sadece aşırı soğutulmuş sıvının kararlılığını artırarak, kompozisyon ayarlamaları yapılmıştır. Y veya Er içeren Fe-esaslı camsı alaşımlar oda sıcaklığında paramanyetik özellik sergilerken, son derece gevrek davranışa sahiptir. Diğer yandan, FeBSi-, FePC ve CoBSi-esaslı iri hacimli metalik camlar iyi soft manyetik özellik gösterir ve mekanik dayanımları da yüksektir. Ancak camlaşma kabiliyetleri Y ve Er içeren Fe-esaslı camsı alaşımlar kadar iyi değildir (İnt.Kay.5).

## 1.2. Amaç ve Hedefler

Malzeme üretim süreci esnasında uygun yöntemin seçimi karmaşık bir problemdir ve malzeme doğasının dikkate alınması gerekmektedir. Örneğin, sert ve kırılğan olan seramikler, döküm sonrasında gelen plastik deformasyonla şekillendirilemezler. Bu nedenle seramik parçalar genellikle şekillendirildikten sonraki ısıl işlemlerle üretilirler. Üretim süreci çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Benzer şekilde, metalik camların üretimi esnasında da bazı kritik noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir. Bunlara örnek olarak; alaşımın hangi sıcaklıkta ergidiği ve işlem sıcaklığı, ergime

esnasında ergiyiğin atmosferle olan olası etkileşimi (oksitlenme), ergitme haznesi ve kalıp özellikleri (kalıp kirlenmesi ve ısı transferi), katılaşma esnasındaki atmosfer şartları, döküm koşulları, şekillendirme esnasındaki parametreler (kalıp sıcaklığı ve kalıp özellikleri) verilebilir.

İri hacimli metalik camların üretiminde kristal oluşumundan kaçınmak esas olduğu için, bununla ilgili tedbirlerin alınması gerekmektedir. İri hacimli metalik camlar özellikle oksijen (Stoica *et al.* 2008) ve diğer impüritelere karşı hassas olduklarından dolayı (Hao *et al.* 2009, Jiang *et al.* 2005), camsı yapı eldesi için bunların mümkün olduğu kadarıyla bertaraf edilmesi gerekmektedir (Stoica *et al.* 2006). Yüksek saflıktaki hammaddelerin kullanılması ve yüksek/ultra yüksek vakum şartları gibi pratikte sağlanması zor koşullar (Fu *et al.* 2009, Brothers *et al.* 2004) nedeni ile hem üretim hem de ticarileştirme sıkıntıları ortaya çıkmaktadır. Çünkü yukarıda ifade edilen tüm şartlar sağlansa bile, yüksek maliyetli üretim koşulları ve pahalı malzeme ikilisi beraber bulunmaktadır.

Metalik cam çalışmaları genellikle cam oluşturabilen yeni kompozisyonların belirlenmesi veya mevcut camsı alaşımların camlaşma kabiliyetlerinin geliştirilmesi üzerine yapılmaktadır. Bunlardan sonuncusunda, genellikle minör katkıları sayesinde metalik cam kompozisyonlarının camlaşma kabiliyetlerinin geliştirilmesi ve alaşımın diğer özelliklerinin ayarlanması amaçlanmaktadır.

Doktora deneysel çalışmaları için hedeflenen amaçlardan ilki, düşük ( $10^2$ -1 mbar) ve orta dereceli ( $1-10^{-3}$ mbar) (Harris 1989) vakum şartlarında üretilen alaşımların camlaşma kabiliyetlerinin kıyaslanmasıdır. İnce film veya biraz daha kalın numunelerde kullanılan atmosferdeki oksijen konsantrasyonu daha az düşündürücüdür. Fakat iri hacimli ürünlerin ( $>1$ mm) üretiminde; kalınlığın artması ve böylece soğutma hızının düşmesi (kristallenmenin kolay olması) nedeniyle cam eldesi daha da zorlaşmaktadır.

Sıvı faz içerisinde ergimedenden kalabilecek veya ergitme esnasında oluşabilecek bir yüksek sıcaklık fazının kristallenmeye neden olarak, camlaşma kabiliyetini düşüreceği de düşünülmelidir. Bu yüzden ergitme ve döküm işlemlerinin karışımın ergime

sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerekir. Bu bakış açısıyla, verilecek aşırı sıcaklık miktarının da önemi olduğu düşünülmüştür.

Özellikle yukarıda ifade edilen bu iki sebepten dolayı ön çalışmaların yapılarak optimum değerlerin sağlandığı çalışma sistemlerinin incelenmesi gerekmektedir.

Doktora çalışmalarında hedeflenen ana amaçlar ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

- (a)  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının kritik döküm kalınlığı 2 mm'dir (Inoue *et al.* 2004). Bu kalınlıktaki bir malzemenin kullanım alanı bulmada zorluk çekeceği ortadadır. Bundan dolayı sistemin camlaşma kabiliyetinin artırılması, potansiyel kullanım alanlarının artırılması açısından önemlidir. Buna göre; Cu, Si ve Nb elementlerinin camlaşma kabiliyetine olan etkisinin incelenmesi ilk amaç olarak belirlenmiştir.
- (b)  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşım sistemi üstün mekanik özelliklere sahiptir ( $\sigma_f=5185$  MPa,  $H_v=1455$ ) (Inoue *et al.* 2004, Inoue *et al.* 2006) Bu sistemin mekanik özelliklerinin Cu, Si ve Nb modifikasyonlarıyla olan değişiminin incelenmesi.
- (c) Kullanılan saf elementlerin fiyatları oldukça yüksektir. Özellikle elementel bor çok pahalıdır. Camlaşma kabiliyetini artırdığı belirtilen borun yerine daha ucuz olan silisyumun kullanılarak maliyetin makul durumlara indirilebilirliğinin araştırılması.

Başarı kriteri olarak, bahsi geçen hedeflerden herhangi birisini elde etmek yeterli olacaktır. Bununla birlikte bu hedeflere yakın değerlerin elde edilmesi de mümkündür. Yukarıda listelenen amaçlar düşünülerek, aşağıdaki genel ilerleme planı oluşturulmuştur:

1. Aşama: Ön çalışmaların yapılması ve uygun çalışma şartlarının belirlenmesi
2. Aşama: Kompozisyona eklenen katkıların camlaşma kabiliyetine etkisinin incelenmesi
3. Aşama: Elde edilen cam ve camsı alaşımların karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi
4. Aşama: Elde edilen sonuçlarda amaçlanan hedef ve başarı kriterlerine ulaşmadaki yakınlığın belirlenmesi

*“Cam oluşumu için yapısal-kimyasal koşullar, enerjik etkileşimler ve sterik faktörlerin bir kombinasyonu olarak kabul edilebilir [...] Kovalent bağlanma derecesinin cam-yapıcı maddelerin önemli bir özelliği olduğu tespit edilmiştir.” (İnt.Kyn16 )*

*Adalbert Feltz, 1993*

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Amorf Yapı Tanımlamaları

Metalik camlar özellikleri nedeniyle geleneksel kristal yapıdaki metallere ayrılmaktadır. Genel ifade ile, metalik cam, kristal yapıdan ziyade amorf yapı taşıyan ve böylece düzensiz bir yapıya sahip katı bir metal alaşımıdır (Meyers and Chawla 2008, Sordelet et al. 2003). Makroskobik görüntüsü itibariyle oksit camlarıyla (seramik camlar) benzeşmeyip, saydam değildirler.

Tipik bir kristal yapı metalde, atomlar tekrarlayan kristalin kafesleri ile düzenlenmiştir. Bu düzen tane sınırı adı verilen farklı bir oryantasyondaki diğer latis ile kesintiye uğrayana kadar devam eder. İri hacimli katı malzemeler genellikle çok sayıda tane (polikristal) kümelerinden meydana gelmektedir. Polikristal malzemelerin mekanik özellikleri tek bir tane oluşturulan monokristalden oldukça farklı olabilir. Malzemelerin mekanik özellikleri yapıdaki bu çok sayıdaki tanelerin boyutlarıyla ilişkilidir (Meyers and Chawla 2008). Kristal metal alaşımlarının mukavemetinin artırılması için tanelerin boyutunu düşürmek ve nanokristal malzemeler üretmek üzere tane küçültme yöntemleri kullanılmaktadır (Bondar 2008, Prasad et al. 2009, Thilly 2009). Tane boyutunun yeteri kadar küçük olması durumunda (yaklaşık  $<100$  nm) nanokristal metaller ve amorf metaller arasındaki tarif farkı anlaşılması zor hale gelmektedir. Örnek olarak, keskin Bragg pikleri ile tanımlanan kristalin metallerin aksine amorf bir metal, x-ışınları difraksiyon deneylerinde geniş difüz halenin gözlenmesi ile belirlenebilmektedir. Ancak, kristalin malzemenin tane boyutu yaklaşık 10 nm'den daha küçük olduğunda da benzer difraksiyon paterni gözlenebilir. (Ruan and Schuh 2009, Wang et al. 2002, Apte et al. 2006).

Amorf bir metalin tanımlarından birisi de, “*uzun mesafede düzene sahip olmayan malzemedir*”. Fakat nanokristalin metaller bazen bu tanıma da yerine getirebilmektedir (Gusev 1998, Babanov et al. 1995, Johnston et al. 2008). Metalik camlar kısa mesafede düzen sergilerler. Kristal latislere sahip olmamalarına rağmen, metalik camlar

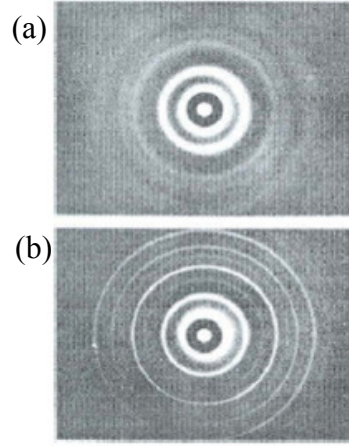
genellikle kayma dönüşüm bölgeleri olarak bahsedilen yaklaşık 200-700 atom içeren (Pan et al. 2008) kümelerden meydana gelmektedirler. Metalik camların mekanik özellikleri ve deformasyon mekanizmaları bu küçük kümeciklere bağlıdır (Chen 2008).

Kısa mesafede düzene sahip alaşımların eski tanımları, metalik camları “amorf metaller” ve “düzensiz katılar” olarak ifade etmemize imkan verir. Amorf bir metal ayrıca vitrifiye edilmiş sıvı olarak da tanımlanabilir (sıvı yapısına sahip bir katı). Sıvının amorf doğası katı hale soğutulurken korunduğu için, amorf metaller böylece “aşırı soğutulmuş sıvı” veya “sıvı metal” olarak da tanımlanabilir. Kısaca, bir cam geçiş sıcaklığına ulaşmadan önce ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulan cam yavaş kristal çekirdeklenme ve büyüme kinetiğine sahiptir. Atomlar böyle bir durumda amorf dağılımda kalırlar. (Telford 2004).

Görüldüğü gibi amorf metaller düzensiz katılar, aşırı soğutulmuş sıvılar, vitrifiye sıvılar, kristal olmayan katılar ve sıvı metaller olarak adlandırılmaktadır. Bunlara ek olarak amorf metaller, “metalik camlar” adıyla da anılmaktadır. Birçok bilimsel araştırma bu eşsiz tanımların her birini incelemek için yapılmaktadır.

Tüm bu ifade edilenlere ek olarak, x-ışınlarına karşı amorf özellik sergileyen cam ısıtıldığında, cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) olarak bilinen bir termal karakteristik de sergilemelidir (Rao 2002). Cam geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ), ısı kapasitesi, termal genleşme ve sıkıştırılabilirlik adıyla anılan ikinci türev termodinamik özellikler oldukça ani değişimler sergiler. Dolayısıyla tüm amorf malzemelerin cam olması gerekmez. Örnek olarak, soğuk yüzeye buhar kondensasyonu (yoğunlaştırma), nötron veya diğer ağır partiküllerle bombardıman, çözeltilerin jelleştirilmesi, mekanik kayma gibi diğer yöntemler kullanılarak malzemeler amorf halde üretilebilir. Tüm bu proseslerde elde edilen ürünler keskin difraksiyon pikleri gibi kristal özelliklerden yoksun olan x-ışını difraksiyon paternleri meydana getirmektedir. Bunların elektron difraksiyon paternleri genellikle bir veya iki difüz halesinden ibarettir (Şekil.2.1). Fakat böylesi birçok amorf malzeme cam geçişi sergilemez (Rao 2002). Bundan dolayı, camların sadece eriyiklerin aşırı soğutulmasıyla elde edilen amorf katılar olduğu kabul edilir (Rao 2002). Bir sıvı yüksek sıcaklıktan ergime sıcaklığına ( $T_m$ ) soğutulduğunda, genellikle kristal bir ürün olarak katılaştır.

Yavaş bir şekilde soğutulduklarında eriyikler nadiren kristallenmez. Bundan dolayı bir cam elde etmek için, aşırı soğutma hızının kristallenmenin baypas edilebildiği bir hızda olması gerekir. Bu da hızlı soğutma tekniklerinin kullanılmasını getirmektedir (Rao 2002).



Şekil.2.1 (a) Amorf ve (b) kristal demirin elektron difraksiyon paternleri (Rao 2002).

## 2.2 Termodinamik ve Kinetik Bakış Açıları

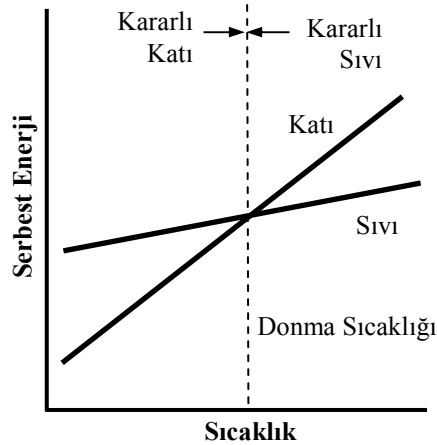
Bir malzemenin camlaşmasındaki en önemli faktörün sıvı halden soğutma hızı olduğu bilinmektedir (Tamura et al. 2008). Buna göre yüksek soğuma hızı daha kolay cam oluşumu ile ilişkilidir. Eğer kristallenme sürecini atlamak için yeterince hızlı soğutulursa (Burgess and Ferry 2009) sıvı haldeki malzeme bir cam geçişi ile camlaşacaktır (Perepezko et al. 2007, Hildal 2006). Bu düşünce ile hangi malzemelerin mevcut aşırı soğutma teknikleriyle camlaşabileceği ve malzemelerin camsı hale getirilmesi için ihtiyaç duyulan aşırı soğutma hızının hangi düzeyde olacağı yönündeki çalışmalar devam etmektedir. Yapılan ilk çalışmalarda çok yüksek soğutma hızlarına ihtiyaç duyulurken (Zhang 2003) son yıllarda 1 K/s kadar düşük soğutma hızları kullanılarak çok çeşitli iri hacimli amorf alaşımlar geliştirilmiştir (Turnbull 1969, Lin and Johnson 1995, İnt.Kyn.6, Schoers and Johnson 2002, Huang et al. 2009).

Turnbull (1969) camlaşma kinetiklerini hesaplamak için aşırı soğutulmuş bir eriyikteki kristalin fazların çekirdeklenme ve büyüme klasik teorisini kullanmıştır. Buna göre

camlaşmanın tamamen kinetik bir proses olmadığı sonucuna varmıştır (Turnbul 1969). Bilakis kristal-sıvı arayüzey enerjisi, aşırı soğutulmuş sıvı ve kristal faz arasındaki serbest enerji farkı gibi termodinamik özellikler cam oluşum kinetiklerinde önemli roller oynamaktadır (Atakan 1994). Günümüzde de bu konudaki çabalar, hem kinetik hem de termodinamik prensipler ışığı altında, kristallenmeye karşı gösterilen kararlılığı açıklamak için sarf edilmektedir.

## 2.2.1 Klasik Çekirdeklenme Teorisi

Sıvı kristallenme sıcaklığının altına soğutulduğunda termodinamik olarak kararsız hale gelir (Şekil.2.2) (Askeland 1988, Brazhkin and Lyapin 2004, Kuhn 2009). Katılaşma esnasındaki çekirdeklenme sürekli büyüme kabiliyetinde olan küçük bir kristalin oluşumu olarak ifade edilebilir. Termodinamik bakış açısından, katı/sıvı arayüzeyinin oluşumu çok da kolay değildir. Ergime sıcaklığının ( $T_m$ ) altında katı faz sıvı faza göre daha düşük serbest enerjili olmasına rağmen, küçük katı bir partikül katı/sıvı arayüzeyi ile ilgili serbest enerji nedeniyle kararlı olmak zorunda değildir (Cahn and Haasen, 1996.a).



Şekil.2.2 Saf bir metal için serbest enerji-sıcaklık ilişkisi. Katılaşma sıcaklığının altında katı daha düşük serbest enerjiye sahiptir ve kararludur (Askeland 1988).

Sıvı-katı geçişine karşılık gelen serbest enerjideki değişim bundan dolayı sadece iki faz arasındaki serbest enerji değişimini değil, katı/sıvı arayüzey enerjisini de içerir. Sonuç olarak,  $T_m$ 'nin altındaki her sıcaklık için katı partikül (belirli bir yarıçap değerinde) sıvı ile dengede olabilir. Bu yarıçapa “kritik yarıçap” denir (Bach and Krause 2005) ve artan aşırı soğutma ile kritik yarıçap düşer (Jayalakshmi and Kumar 2006, Zu et al. 2007, Chen et al. 2008). Diğer yandan sıcaklık düştükçe eriyik içerisinde embriyo veya atom kümelerinin bulunma ihtimali artar. Kritik yarıçaptan daha büyük yarıçapa sahip, yeteri kadar embriyonun bulunması durumundaki soğutmalarda çekirdeklenme meydana gelir (Cahn and Haasen 1996.a, Askeland 1988).

$r$  yarıçaplı küresel şekilli bir embriyo oluşumu için (saf sıvı için) birim hacim başına düşen serbest enerjideki değişim ( $\Delta G$ ) katı-sıvı arayüzeyi ile ilgili hacim serbest enerjisi ( $\Delta G_v$ ) ve yüzey serbest enerjisinin değişimini ( $\Delta G_i$ ) kapsar ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Cahn and Haasen 1996.a);

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_i = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta H \Delta T}{T_m} + 4\pi \gamma_{SL} r^2 \quad (2.1)$$

Sıvı-kristal arayüzeyinin oluşumu homojen çekirdeklenmeyi baskılayıcı rol oynar. Bu da kristallenmeye karşı sıvının direncinin başlıca sebebidir (Peker 1994).  $\Delta G$  maksimum olduğunda ( $d(\Delta G)/dr=0$ ), kritik yarıçap ( $r^*$ ) aşağıdaki gibi ifade edilir (Cahn and Haasen 1996.a);

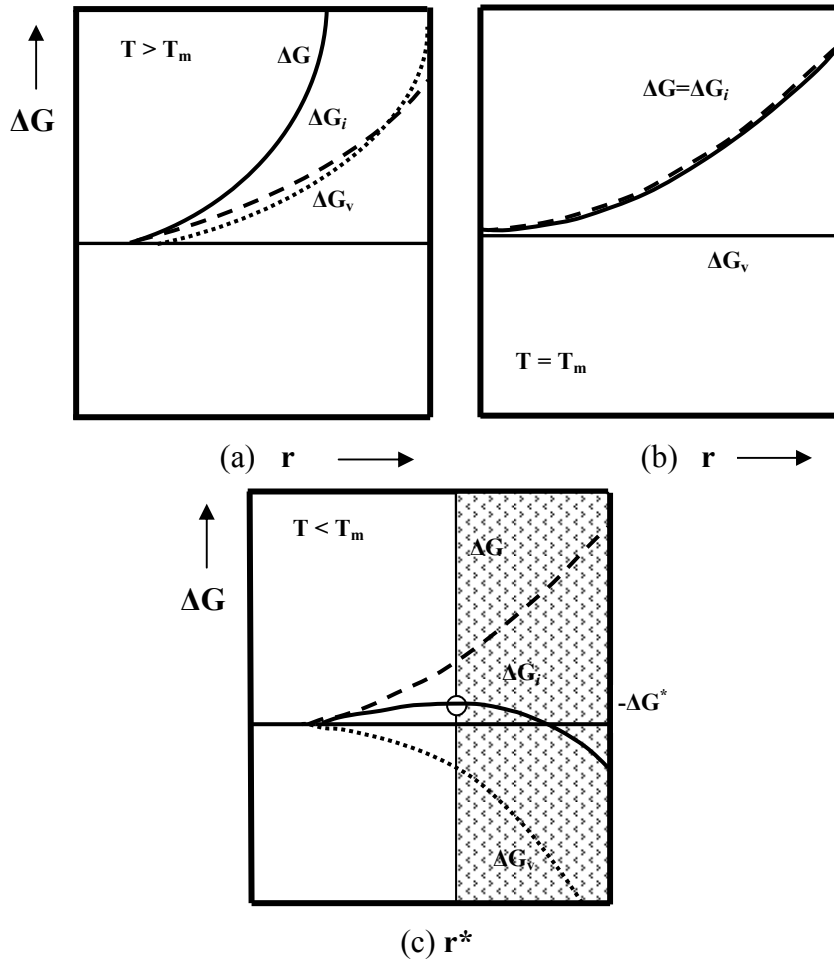
$$r^* = \frac{2\gamma_{SL} T_m}{\Delta H \Delta T} \quad (2.2)$$

Eşitliklerdeki  $\Delta H$ ,  $\Delta T$ ,  $T_m$  ve  $\gamma_{SL}$  ifadeleri sırasıyla, birim başına düşen gizli ısı, aşırı soğutma miktarı, ergime sıcaklığı ve arayüzey serbest enerjisidir. Şekil.2.3'te yarıçap ve  $\Delta T$ 'nin bir fonksiyonu olarak embriyo oluşum serbest enerjisindeki değişim gösterilmektedir: (a)  $T_m$ 'den daha büyük sıcaklıklarda  $\Delta G_v$  ve  $\Delta G_i$ ,  $r$  ile artar. Bu nedenle toplam  $\Delta G$  yarıçap ile monoton olarak artar. (b) Ergime noktasında  $\Delta G_v=0$ 'dır. Fakat  $\Delta G_i$  monoton bir şekilde artmaya devam eder. (c) Denge sıcaklığının altında sıvı

yarıkarrarlı olduğu için  $\Delta G_v$  negatiftir ( $\Delta G_i$  (a) ve (b)'deki ile aynıdır). Sıvı metalin kendi atomlarının çekirdek oluşturduğu durumda meydana gelen çekirdeklenme “homojen çekirdeklenme” olarak adlandırılır ve  $r^*$  yarıçaplı bir embriyo için kritik aktivasyon enerjisi (Cahn and Haasen 1996.a);

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

eşitliği ile verilir.



Şekil.2.3 Üç farklı sıcaklıkta, yarıçapın bir fonksiyonu olarak kristal kümeciklerin hacim, yüzey ve toplam serbest enerji değerleri (a)  $T > T_m$ , (b)  $T = T_m$ , (c)  $T < T_m$  (Cahn and Haasen 1996.a).

Homojen çekirdeklenme sadece yüksek aşırı soğutma için mümkündür. Ancak eriyik içerisindeki küçük kontaminasyon partikülleri, eriyik yüzeyindeki oksitler veya kalıp duvarı ile temas daha az aşırı soğutmada çekirdeklenmeyi kolaylaştırabilir. Bu olay ise “heterojen çekirdeklenme” olarak bilinir (Cahn and Haasen 1996.a). Eşitlik 2.3 sıvı ve kristal faz arasındaki serbest enerji farkı ile yazıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir ve burada  $\Delta G_{l-s}$  kristallenme için itici güç rolü oynamaktadır.

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma_{SL}^3}{(\Delta G_{l-s})^2} \quad (2.4)$$

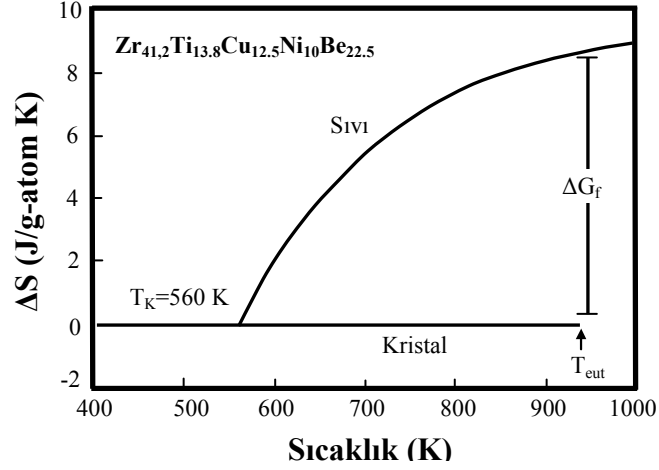
### 2.2.2. Termodinamik Bakış Açısı

Termodinamik açıdan, iri hacimli cam yapıcılarının aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde kristallenme için düşük itici güç sergilediği düşünülür. Kristallenme için itici gücün düşük olması durumunda çekirdeklenme hızı da düşüktür ve bu nedenle camlaşma kabiliyeti artar. Termal analizler aşırı soğutulmuş sıvı ve kristal katı arasındaki Gibbs serbest enerji farkının ( $\Delta G_{l-s}$ ) belirlenmesine imkan vermektedir. Genellikle yüksek camlaşma kabiliyetinin düşük  $\Delta G_{l-s}$  değerleri ile desteklendiği bulunmuştur (Wang W.H. et al. 2004). Bu hesaplama aşağıdaki eşitlikle gerçekleştirilir;

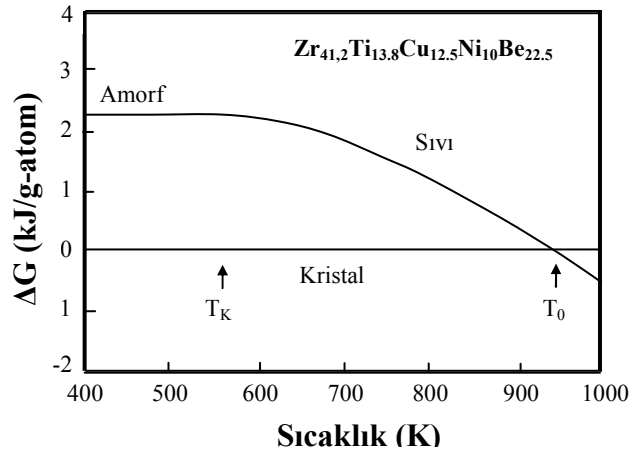
$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s} T}{T} dT \quad (2.5)$$

Düşük serbest enerji farkı ( $\Delta G_{l-s}$ ), düşük ergime entalpisi ( $\Delta H_f$ ) ve yüksek ergime entropisi ( $\Delta S_f$ ) değerleri ile oluşabilir.  $\Delta S_f$  mikroskobik hallerin sayısı ile orantılı olduğu için (Kleidon 2005, İnt.Kyn.7), yüksek  $\Delta S_f$ 'in çok bileşenli alaşımlarla ilişkili olacağı düşünülür (Inoue 1995, Wang W.H. et al. 2004). Sabit bir sıcaklıktaki serbest enerji, yüksek katı/sıvı arayüzey enerjisinin yanı sıra, düşük entalpi ve yüksek  $T_{rg}$  değerinden kaynaklanan düşük kimyasal potansiyel durumunda da düşer (Inoue 1995, Wang W.H. et al. 2004).





Şekil.2.5 Aşırı soğutulmuş eriyiğin kristale göre hesaplanmış entropisi (Busch et al 1995).



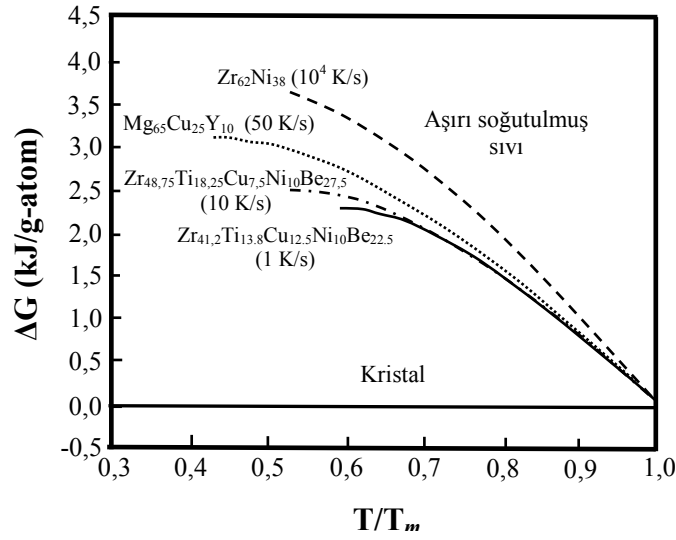
Şekil.2.6 Kristal hale göre hesaplanmış Gibbs serbest enerji fonksiyonu (Busch. et al. 1995).

Bu kıyaslamada iyi camlaşan alaşımlar için V1, V4 ve MgCuY alaşımlarının eğrileri diğer iki düşük camlaşma kabiliyetli alaşıma göre daha düşük eğimlidir (Wang W.H. et al. 2004, Bush et al. 2007).

Aşırı soğutulmuş sıvının entropisi aşırı soğutmanın artışı ile, Kauzman sıcaklığındaki ( $T_K$ ) kristalin entropisine ulaşana kadar, azalmaktadır (Wang W.H. et al. 2004). Şekil.2.6'da kristal hale göre hesaplanan Gibbs serbest enerji fonksiyonu verilmektedir (Wang W.H. et al. 2004). Burada, yüksek aşırı soğutmalar için aşırı soğutulmuş eriyiğin

bağlı stabilizasyonuna bağlı olarak gerçek Gibbs serbest enerji farkının daha küçük hale geldiği görülebilir. Bu kararlılaştırma, serbest hacim azalmasından kaynaklanan ısı kapasitesi artışına ve büyük olasılıkla alaşım eriyiğindeki kısa mesafeli düzenin kademeli kazanılmasına atfedilir (Busch et al 1995, Wang W.H. et al. 2004). Sıvı ve katı hal arasındaki hesaplanan Gibbs serbest enerji farkı yüksek aşırı soğutmalarda bile küçük kalmaktadır. Bu bağli olarak küçük Gibbs serbest enerji farkı alaşımın camlaşma kabiliyetinde yardımcı faktör olarak düşünülür (Busch et al 1995, Wang W.H. et al. 2004).

Şekil.2.7 farklı cam yapıcı alaşımlar için aşırı soğutulmuş sıvı ve kristal karışımı arasındaki Gibbs serbest enerji farkını göstermektedir. Gibbs serbest enerji farkı tipik ötektik veya ötektiğe yakın cam yapıcı sistemlerinkiyle kıyaslanmaktadır. Alaşımlar 1K/s (V1) ve yaklaşık  $10^4$  K/s ( $Zr_{62}Ni_{38}$ ) arasında farklı soğuma hızları göstermektedirler. Düşük kritik soğutma hızına sahip cam yapıcı alaşımlar daha düşük Gibbs serbest enerji farklarına sahiptir.



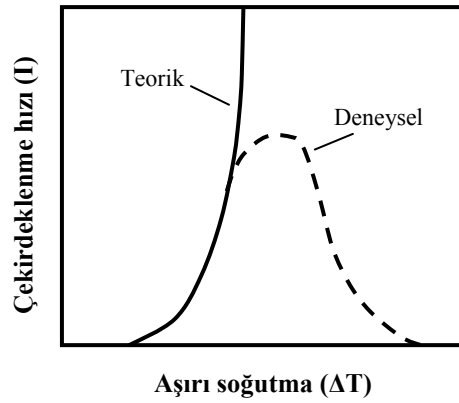
Şekil.2.7 Farklı alaşımlar için aşırı soğutulmuş sıvı ve kristal karışımı arasındaki Gibbs serbest enerji farkı (Wang W.H. et al. 2004).

Bu derin ötektik iri hacimli cam yapıcı sistemlerin düşük serbest enerji farkı, küçük serbest hacme ve ergime noktası civarında kimyasal kısa mesafede düzen geliştirme

eğilimine sahip olduklarını akla getirmektedir (Wang W.H. et al. 2004). Bu bulgular, çok bileşenli sistemlerde kristal fazların bağıl olarak yüksek konfigürasyon karışım entropisi sergilemesi yaklaşımı ve iri hacimli metalik camların ergime noktasında ve aşırı soğutma esnasında bağıl olarak çok viskoz ve yoğun sıvılar olduğu düşüncesiyle uyumludur.

Denge sıvısından soğutarak bir camı oluşturma yeteneği, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesindeki kristallenmeyi bastırmaya denktir. Eğer kararlı hal çekirdeklenmesi düşünülürse, çekirdeklenme hızı ( $I$ ) termodinamik ve kinetik faktörlerle belirlenir (Wang W.H. et al. 2004);

$$I = AD \exp \left[ - \frac{\Delta G^*}{kT} \right] \quad (2.6)$$



Şekil.2.8 Soğutma çekirdeklenme hızı ilişkisi (Mullin 2001).

Çekirdeklenme hızı ( $I$ ), aşırı soğutma arttıkça ( $\Delta T$ ), genellikle exponansiyel bir eğri izler. (Şekil.2.8). Fakat bir maksimuma ulaşır ve sonunda düşüş sergiler. Bu davranışın aşırı soğutma ile viskozitedeki keskin artıştan kaynaklandığı öne sürülmektedir. Buna göre, viskozitedeki artış ile moleküler hareketler sınırlanır ve düzenli kristal yapıların oluşumu engellenir. Yüksek derecede aşırı soğutma çekirdeklenmeye yardımcı olmaz (Mullin 2001).

### 2.2.3 Kinetik Bakış Açısı

Cam geçiş sıcaklığı ölçüm esnasındaki deneysel soğutma veya ısıtma hızına bağlıdır. İri hacimli cam sistemlerin camlaşma kabiliyetini daha iyi karakterize etmek için, bu alışımlardaki kristallenme kinetiklerinin de incelenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Kinetik açıdan bakıldığında, parametreler (viskozite vb.) alaşım sisteminin camlaşma kabiliyeti üzerinde önemli etkilere sahiptir. Eşitlik.2.6 ile klasik çekirdeklenme teorisine göre çekirdeklenme hızı ifade edilmişti. Aynı eşitlik daha detaylı bir şekilde yazılacak olursa;

$$I = \frac{A}{\eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = \frac{A}{\eta} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3kT\Delta G^2}\right) \quad (2.7)$$

Kinetik parametreler genellikle viskoziteden elde edilebildiği için, aşırı soğutulmuş sıvının en önemli kinetik parametresi viskozitedir ( $\eta$ ). Örnek olarak, Stokes-Einstein eşitliğine göre difüzyon hızı ( $D$ ) viskozite ile ters orantılıdır.

$$D = \frac{kT}{3\pi l \eta} \quad (2.8)$$

Bu nedenle, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşırı soğutulmuş sıvının viskozitesinin incelenmesi anahtar bir konudur. Denge viskozitesinin sıcaklıkla olan ilişkisini ifade etmek için, çeşitli modeller bulunmaktadır. Bunlardan birisi Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) modelidir. VTF modelinde viskozite aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Angel 1995):

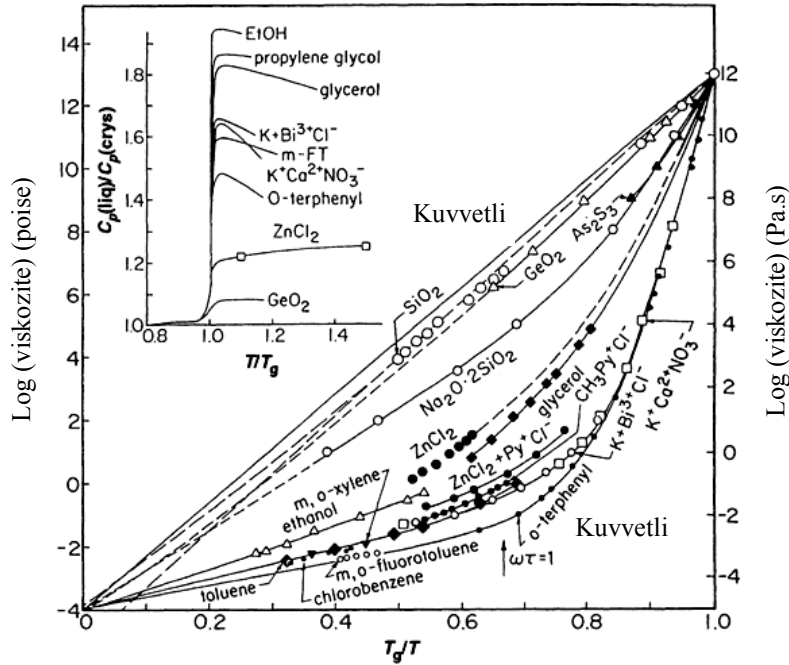
$$\eta(T) = \eta_o \exp\left(\frac{DT_o}{T - T_o}\right) \quad (2.9)$$

Bir sıvının viskozite değişimi aşırı soğutmanın bir fonksiyonu olarak farklı sıvıların karakterize edilmesi ve sınıflandırılmasında kullanılabilir (Angel, 1995). Çünkü

viskozite değişimi aşırı soğutma esnasında atom mobilitesindeki değişimi yansıtmaktadır.

Deneysel veriler, cam yapıcı çoğu sıvının viskozitelerinde Arrhenius davranışından saptığını göstermektedir (VTF modelinde  $T_0=0$  ve  $D=\infty$  karşılık gelen). Birçok cam yapıcı sıvının  $\log \eta - T_g/T$  ilişkisi lineerden ziyade eğriseldir (şekil.2.9). Yüksek eğrilik, sıvının Arrhenius davranışından daha fazla sapması veya daha uygun tabirle; daha kırılğan (daha az kuvvetli) sıvı demektir (Bögmer 1993). Eğer  $\eta_0 - T_0$  yukarıdaki VFT modelinde sabit tutulursa, yüksek D düşük eğriliğe karşılık gelir (yani kuvvetli sıvı). Bu nedenle D sıvının kuvvet parametresi olarak bilinir. Arrhenius davranışından sapmayı açıklayan diğer bir yol ise, cam geçiş sıcaklığındaki  $\log \eta - T_g/T$  grafiğinin eğimidir (Bögmer 1993).

$$m = \left. \frac{d \log_{10} \eta}{dT_g/T} \right|_{T_g} = 0,434 \frac{DT_g T_0}{(T_g - T_0)^2} \quad (2.10)$$

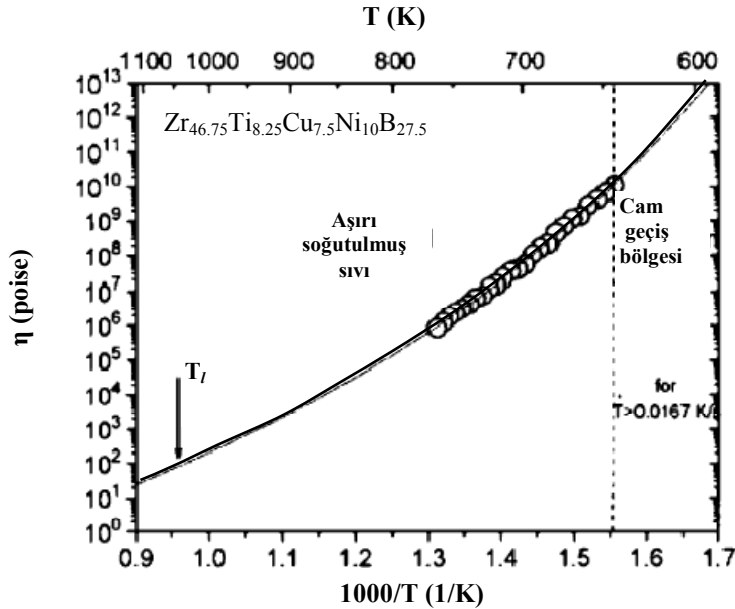


şekil.2.9 Sıvıların kuvvetli-kırılğan davranışını gösteren sıvı sınıflandırması. (Farklı cam yapıcı sıvıların  $T_g$  değerleriyle viskozitelerindeki değişim) (Angel, 1995)

Yüksek eğim ( $m$ ) sıvının kırılgenliğindeki artışı ifade etmektedir. Bu yüzden  $m$  sıvının “kırılgenliği” olarak adlandırılır. Genellikle kırılgen sıvılarda  $m \geq 100$  iken kuvvetli sıvılarda ise  $m$  16~30 aralığındadır (Bögmer 1993). Camlaşma kabiliyeti iyi olan bazı metalik camlarda (örneğin; Zr- ve Pd-esaslı), kırılgenlik 35’den 65’e kadar değerler alırken (Fan et al. 2005, Park et al. 2007), bazı zayıf camlaşma kabiliyetine sahip metalik camlarda ise bu değer 200’den fazla olabilmektedir (Zhao et al 2004, Jiang and Dai 2007, Qin and McKenna 2006).

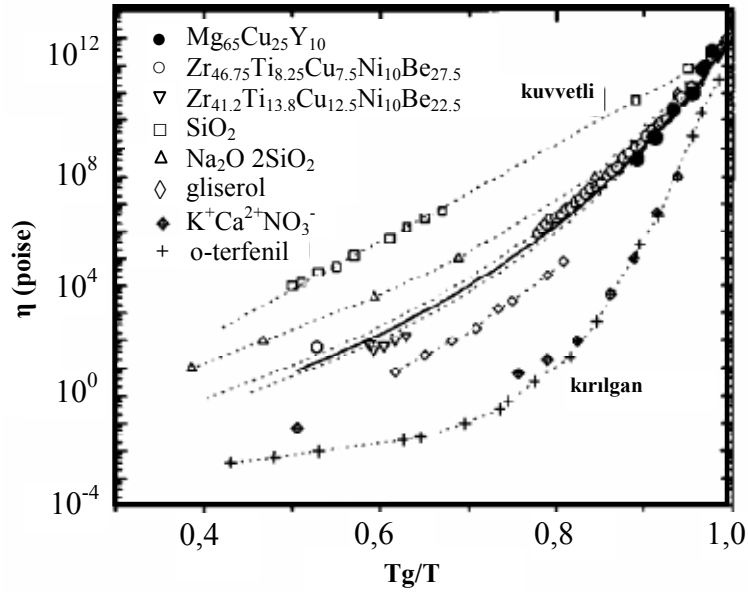
Şekil.2.10’da Vit4 (V4) olarak bilinen iri hacimli metalik camın viskoziteleri verilmektedir. Grafikteki tüm viskozite dataları Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) bağıntısı ile açıklanabilmektedir.

Şekil.2.11’de tipik metalik olmayan sıvılar ile tipik bazı iri hacimli metalik camların viskoziteleri kıyaslanmaktadır. SiO<sub>2</sub> 100 civarındaki D kırılgenlik değeri ile en iyi cam yapıcılardandır. SiO<sub>2</sub> çok düşük VTF sıcaklığı ve çok yüksek eriyik viskozitesi sergilemektedir. Diğer yandan O-terphenyl 5 kırılgenlik değeri ve düşük eriyik viskozitesi ile tipik kırılgen bir camdır.



Şekil.2.10 Vit4 alaşımının aşırı soğutulmuş sıvısı için sıcaklık viskozite eğrisi (Wang W.H. et al 2004).

İri hacimli metalik cam yapıcı sıvıların mevcut viskozite verileri; yaklaşık 20 civarındaki kırılma değeri nedeniyle, kırılma camlardan daha çok, kuvvetli camlarınkine yakın davranış sergiler. İri hacimli metalik camların eriyik viskoziteleri yaklaşık 2-5 Pa·s'dir ve saf metallere bin kat daha viskozdur. İri hacimli metalik cam yapıcı sıvıların gevşeme davranışları nötron saçılımı ile incelenmiş ve kuvvetli sıvıların doğasına benzer olduğu görülmüştür. Kuvvetli sıvı davranışı aşırı soğutulmuş sıvı halde yüksek viskozite ve yavaş kinetiği ifade etmektedir. Bu da eriyikteki kararlı çekirdekçiklerin oluşumunu geciktirmektedir. Termodinamik olarak tercihli fazların büyümesi bileşenlerin zayıf mobiliteleri ile kısıtlanır. Aşırı soğutulmuş sıvı durumunda kristalin fazın çekirdeklenme ve büyümesi zordur ve böylece yüksek camlaşma kabiliyeti ve aşırı soğutulmuş sıvı halin yüksek kararlılığına yol açar. Şekil.2.12'de iri hacimli camlaşan aşırı soğutulmuş sıvının yüksek kararlılığını gösteren şematik gösterim verilmektedir. Geleneksel metalik camlar C-eğrisinin burnundaki  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  s'lik rejimde kristalleme başlangıcına sahipken, iri hacimli metalik cam yapıcı sistemler için bu durum 100-1000 s'lik burna sahip C eğrisi olabilir.



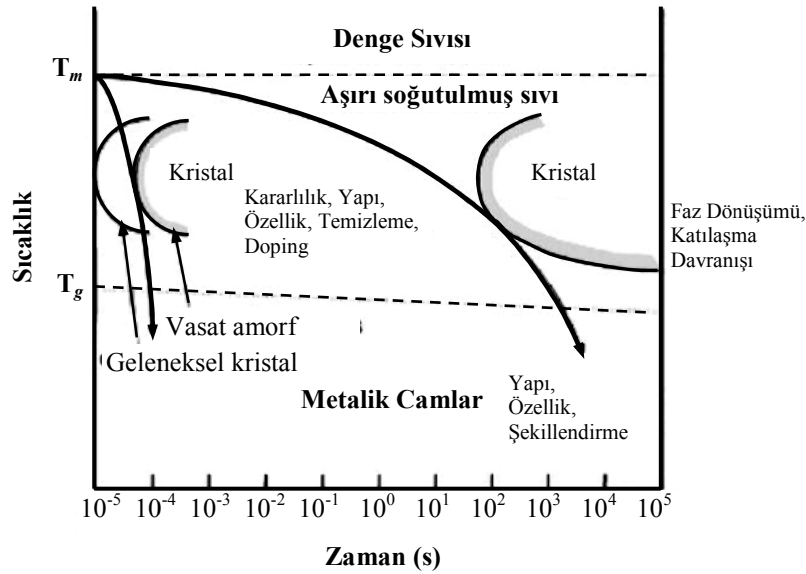
Şekil.2.11 Çeşitli cam yapıcı sıvıların viskozitelerinin kuvvetli/kırılma olarak karşılaştırılması (Wang W.H. et al. 2004).

Aşırı soğutulmuş sıvılardaki atomik transfer mekanizmaları uzun süredir incelenen bir problemdir. Kollektif atomik hareketinin aşırı soğutulmuş sıvılarda önemli bir rol

oynadığı düşünülmektedir. Kararlılığı ve yoğun, rastgele küresel paketlenme modeline yapısal benzerliği nedeniyle, iri hacimli bir metalik cam yapıcı aşırı soğutulmuş bir sıvı doğal kolektif hareketlerin incelenmesi için ideal bir sistemi temsil eder.

Ancak kırılgenlik parametresinin sıvının camlaşma kabiliyetini tam olarak açıklaması beklenmez. Çünkü camlaşma kabiliyeti hem termodinamik hem de kinetik parametrelere bağlıdır (Banerjee et al. 2001, Stevenson and Wolynes, 2005, Xu 2005).

İri hacimli metalik camların üretimi için düşünülen ilk yaklaşımlar çoğunlukla deneyseldir. Ancak araştırmacılar 1-100 K/s kadar yavaş kritik soğutma hızları sergileyen amorf alaşımlara neden olan doğru elementel bileşim seçimini yavaş yavaş anlamaya başlamışlardır.



Şekil.2.12 İri hacimli metalik camların aşırı soğutulmuş sıvılarının yüksek kararlılığını gösteren şematik diyagram (Wang W.H. et al. 2004).

Yavaş soğutma hızları metalik camların iri parçalar halinde üretilebileceği anlamına gelmektedir. Yeni tipteki metalik cam alaşımlarında alaşımların kendine has faktörleri (bileşen elementlerin atomik boyutları ve sayısı, kompozisyon vb.) dış faktörlerin (soğutma hızı vb.) yerine anahtar rolü oynadığı görülmektedir. Genellikle

İHMC'lerdeki camlaşma kabiliyeti alaşıma ilave edilen bileşenlerin sayısı ile artış eğilimi göstermektedir (Suryanarayana 2001). Buna "karmaşa prensibi" adı verilmektedir (Gu et al. 2002).

Kısaca, alaşım sistemine ilave edilen bileşen sayısının artması, soğutma esnasında oluşabilecek kristal fazları kararsızlaştırmaktadır (Stefanescu 2008). Bu etki; kristal fazlara göre eriyiğin daha kararlı yapılmasıyla, alaşımın kristallenme eğilimini bozar. Inoue (2000) çok bileşenli alaşımlarda cam oluşumu için üç ampirik kural önermektedir (bkz. syf 39). Bu üç kuralı sağlayan alaşımlar sıvı halde ilgili kristal fazlardan farklı özel atomik konfigürasyonlara sahiptir. Buna göre atomik konfigürasyonlar mikroyapı gelişimi yanısıra termodinamik, kinetik açıdan cam oluşumunu desteklemektedir (Inoue 2000).

Yukarıda ifade edilenler ışığı altında itici güç (termodinamik faktör), difüzyon veya viskozite (kinetik faktör) ve konfigürasyon (yapısal faktör) çok bileşenli alaşımlardaki camlaşmanın anlaşılmasındaki can alıcı parametrelerdir.

### **2.3 Cam Geçişi Davranışı**

Belirli bir kimyasal kompozisyona sahip herhangi bir madde; örneğin H<sub>2</sub>O, hal adı verilen; özellikleriyle birbirinden ayrılabilen homojen formlarda bulunabilir. Maddenin bu üç hali (katı, sıvı ve gaz) yoğunluk, ısı kapasitesi gibi özellikleriyle birbirlerinden farklılıklar gösterir. Sıvı ve katı halin optik ve mekanik özellikleri de farklılıklar sergileyebilir. Bir buz numunesine yüksek basınçların (birkaç kilobar) uygulanması ile, buzun farklı kristal formlarına karşılık gelen birkaç çeşidi elde edilebilir. Böylece, katı suyun farklı kristal ve amorf çeşitliliklerine karşılık gelen birkaç buz fazı bulunur. Bazı sıvılar için ya izotropik faz veya sıvı kristal faz elde edilebilir. Bunların moleküllerinin düzenlenmesinde farklılıklar görülürken, optik özellikleriyle birbirinden ayrılırlar. Bu yolla, deneyler faz geçişi veya hal değişimlerini ortaya koymaktadır. Bunlara örnek olarak; bir maddenin sıvı halden katı hale geçişi (katılaşma), bir kristaldeki moleküler düzenlenmelerin bir basıncın uygulanmasıyla değişerek, bir kristal fazdan diğerine geçiş göstermesi verilebilir. Faz geçişleri uzun zamandır bilinen fiziksel bir olaydır.

Doğada veya günlük yaşantımızda çeşitli örneklerle karşılaşılabilir. Bulutlardaki suyun yoğunlaşarak damlalar haline gelmesi, nükleer tesislerdeki buhar jeneratörlerindeki suyun buharlaşması, metalurjik işlemlerdeki önemli bir aşama olan metallerin ergitilmesi ve sonrasındaki katılaşma işlemleri faz geçişlerine örnektir (Papon 2006).

Faz değişimlerinin, sıcaklık, basınç, manyetik veya elektrik alan gibi değişkenlerin değiştirilmesiyle başlatıldığına dikkat edilmelidir. Bununla birlikte faz geçişi mikroskobik ölçekte belirmeye başlamaktadır. Örneğin, 1 µm'den daha küçük çaplı sıvı damlacıklarının, sıvı hal olarak tamamen yoğunlaşması öncesinde buhar fazında görüldüğü bilinmektedir. Buna çekirdeklenme denir. Aynı şekilde, bir sıvının (eriyik metal) katılaşması, katılaşma sıcaklığının hemen üzerindeki mikrokristalitlerden ve katı fazın kristal çekirdeklerinden başlamaktadır. Polikristalin bir katı için, mekanik özellikler mikrokristalitlerin boyutuyla yakından ilişkilidir (Papon 2006).

Sıvı haldeki bazı malzemeler sistemin mekanik özelliklerinin modifikasyonu ile bir faz geçişine uğrarlar. Bu geçiş, ya difüzyona karşılık gelen serbestlik derecelerinin dondurulduğu ya da çözücülerıyla birlikte molekülleri içeren üç boyutlu latisin kurulduğu atomik veya moleküler hareketlerin engellenmesi ile başlamaktadır. Moleküllerin veya atomların uzun mesafede düzen eksikliği gösterdiği gayrimuntazam bir hale karşılık gelen yeni bir faz oluşur. Bu geçiş, verilen malzeme için sabit olmayan belirli bir  $T_g$  sıcaklığında meydana gelir. Oluşan bu yeni faz dengede değildir (Papon 2006).

Cam geçişi ise, soğutulduklarında viskoziteleri çok yüksek ( $\sim 10^{13}$  poise) (Busch and Johnson 1998, Debenedetti and Stillinger 2001) sıvı oluşturan maddelerde (elementler, organik ve inorganik bileşikler ve karışımlar) meydana gelir. Ergime noktalarının altında, ilk olarak yarı kararlı aşırı soğutulmuş hale geçerler ve sonra cam oluşturmak üzere yavaşça katılırlar. Cam geçiş sıcaklığına sahip çok sayıda seramik, polimerik veya metalik malzeme örnekleri verilebilir (Papon 2006).

Düzenlenme mesafesi gaz halinden kristale doğru artış gösterir (Çizelge.1.1). Bir bakıma cam, kristalden çok bir sıvıya daha yakın görünmektedir. Aslında camlar, karakteristik gevşeme süresinin gözlem süresini aştığı dereceye kadar atomik

hareketlerin yavaşlamış olduğu viskozitenin çok yüksek hale geldiği donmuş bir sıvı olarak kabul edilebilir. Camların birçok özelliği aslında sıvıya benzer yapısıyla ilişkilidir. Donma, camsı hal ve sıvı hal arasında bir sınır olan cam geçiş sıcaklığında meydana gelir (Bourhis 2006).

Çizelge.1.1 Düzenlenme mesafesinin bir fonksiyonu olarak maddenin halleri ( $r_0$ : atomlar arası mesafe). Kusursuz gaz molekülleri arasındaki etkileşimlerin ihmal edilebildiği durumdur. Kusursuz kristal ise tekrarlayan birim hücrelere sahip kristal yapısının ifade edildiği bir kavramdır. Aslında, tüm kristaller çeşitli hatalara sahiptir (Bourhis 2006).

		Düzen Mesafesi			
		0	3-10 $r_0$	$\gg 100 r_0$	$\infty$
Maddenin Halleri	Gaz	Mükemmel gaz			
	Sıvı	Sıvı			
	Katı	Cam	Kristal	Mükemmel kristal	
		Düzensiz	Kısa mesafede düzen	Uzun mesafede düzen	Mükemmel düzen

#### 2.4 Karakteristik Özellikler ve Camlaşma Kabiliyetini Etkileyen İç ve Dış Kaynaklı Parametreler

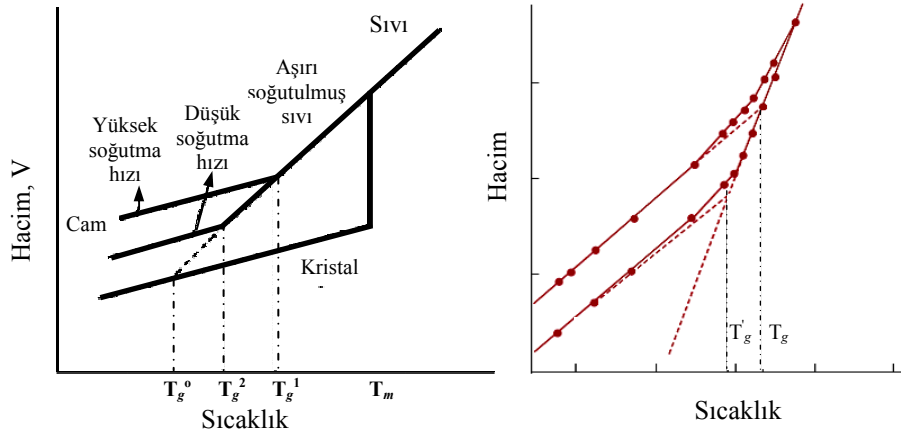
Camlaşma kabiliyeti kısaca, çekirdeklenme ve kristal büyümesinin önlenerek kolay cam oluşturabilme derecesi olarak tanımlanabilir. Camlaşma kabiliyeti (GFA) ölçülmesi zor olan kritik soğutma hızı ( $R_c$ ) ile karakterize edilir (Cahn and Haasen 1996.b).

Soğutma hızının, hızlı katılaşma yöntemleri kadar yüksek olmadığı geleneksel döküm yöntemleri ile camsı form eldesi amaçlandığında, alaşım sisteminin düşük bir kritik soğutma hızına sahip olması gerekmektedir. Buna göre  $R_c$  amorf formda ürün üretilen minimum soğutma hızı olarak tarif edilebilir (Abdelal 2004). Amorf formda elde edilebilen bir alaşımın maksimum kalınlığı ( $D_{KK}$ ) da camlaşma kabiliyetini sergileyen bir göstergedir.  $D_{KK}$ 'nın sistemin camlaşma davranışını daha kolay gösterebilen ve direkt olarak kıyas edilebilen bir parametre olduğu ortadadır. Aslında iri hacimli (geniş kesitli) amorf alaşım araştırmalarındaki çabaların hepsi, daha kalın kesite sahip camsı alaşımların üretilmesine yöneldiği görülmektedir. Kısacası alaşımların pratik olarak camlaşma kabiliyetleri dökülebilir maksimum kalınlıklarıyla kıyas edilerek karşılaştırılmaktadır.

#### 2.4.1 Cam Geçiş Sıcaklığı

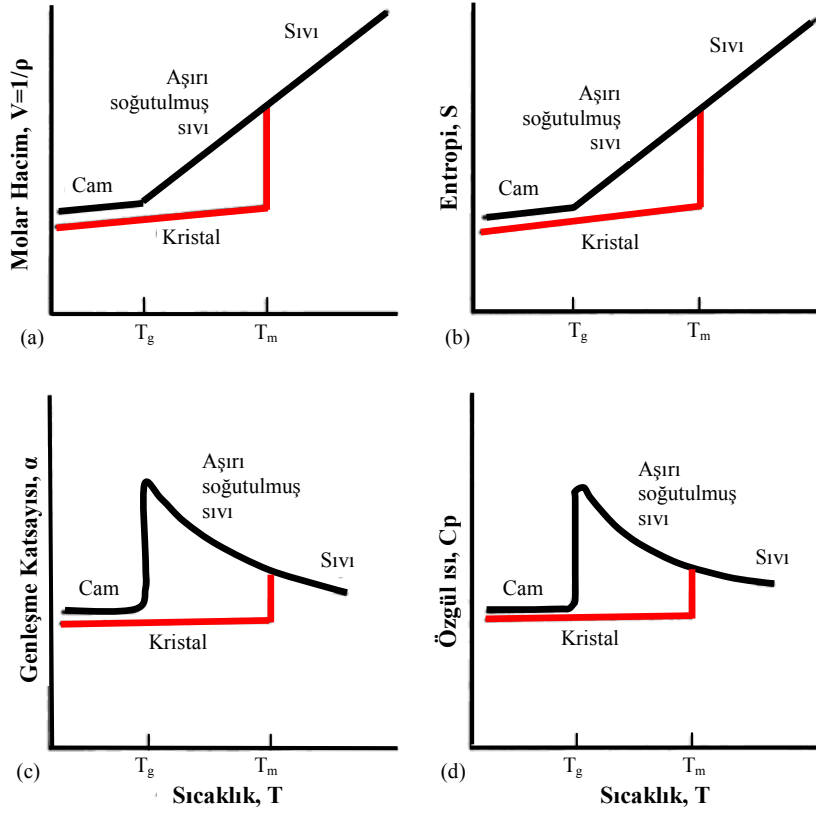
Amorf malzemeler katı olmasına rağmen, yüksek viskoziteli veya aşırı soğutulmuş sıvılar olarak sıkça ifade edilmektedirler. Ayrıca amorf malzemeler özelliklerindeki bazı süreksizlikleriyle de karakterize edilmektedirler (Woodman, R., 2004). Uzun mesafede düzen eksikliğinden başka, amorf yapıların (polimerler, camlar vb.) önemli bir özelliği de cam geçiş sıcaklığına sahip olmalarıdır.

Bir sıvının katılaşması esnasında iki farklı katılaşma yolu bulunmaktadır. Soğutma hızı yavaş olduğu zaman, ergime sıcaklığından ( $T_m$ ) sonra eriyik çoğunlukla kristal yolunu izler ve kristalleşir. Ergime noktasından ( $T_m$ ) sonra sıvı-katı geçişi meydana gelmesiyle birlikte ani hacim büzülmesi meydana gelir. Bu yolu izleyen süreç esnasında, belirli periyodikliğe sahip uzun mesafedeki düzen oluşur. Ancak soğutma hızı belirli bir kritik değerin üzerine çıktığı zaman (çok hızlı soğutma), çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları bastırılır. Bu nedenle sıvı-katı geçişi alternatif bir yol izlemeye başlar (Hlavac 1983). Bu değişimler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşırı soğutulmuş sıvının hacminin izlenmesiyle gözlenebilir ve Şekil.2.13a'daki tipik sonuç görülür (Martin et al. 1997). Kristallenme prosesi  $T_m$  sıcaklığında hacimdeki ani azalma ile açıkça gözlenirken, cam oluşumu ise eğimdeki belirgin (kademeli) bir kırılma ile karakterize edilir.

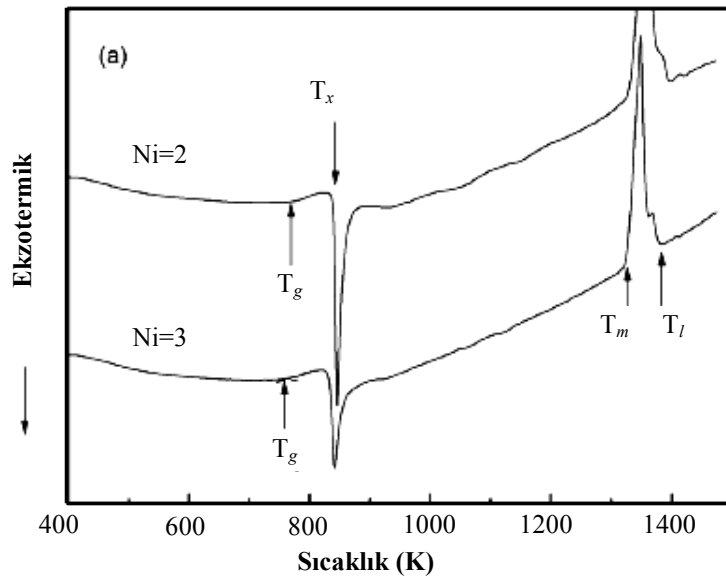


Şekil.2.13 (a) Sıvı-kristal katı ve sıvı-cam geçişleri (Martin et al. 1997), (b) Cam geçiş sıcaklığının soğutma hızına bağlı olarak değişimi ve ekstrapolasyonla bulunması (Woodman, R., 2004).

Kabaca eğim değişiminin meydana geldiği nokta cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) olarak tanımlanır (Elliot 1990, Rao 2002). Cam haline geçiş süreklidir. Kristal malzemelerin tam olarak belirlenebilen dönüşüm sıcaklıklarının (donma noktası, kaynama noktası vb.) aksine, cam geçiş sıcaklığı tam olarak tanımlanamayan bir noktadır (Woodman, R., 2004). Bu nokta sıvı ve cam eğrilerinin ekstrapolasyonlarının kesişim noktası olarak elde edilir (Şekil.2.13b). Aslında bu nokta kesin bir sıcaklık gibi görünmesine rağmen, aşırı soğutulmuş sıvının soğutma hızına da bağlıdır. Bu nedenle bir malzemenin cam geçiş sıcaklığı termal geçmişiyle bağlıdır. Tipik olarak daha yavaş soğutma hızları, daha düşük cam geçiş sıcaklığına neden olabilir (veya tersi de doğrudur) (Woodman, R., 2004). Benzer davranış entropi (S), entalpi (H) gibi termodinamik değişkenlerde de gözlemlenebilir (Şekil.2.14). Sıcaklık düştükçe sıvı ve kristal arasındaki hacim ( $\Delta V$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) farkı giderek azalır ve ideal cam geçiş sıcaklığı ( $T_g^0$ ) adı verilen bir sıcaklıkta sifira yaklaşır. Kauzman kristale göre daha yüksek yoğunluk ve düşük entropiye sahip amorf bir yapının imkansız olduğunu gösteren ilk bilim adamıdır. Bundan dolayı  $T_g^0$  son derece yavaş soğutma hızı şartlarına kıyasla, olası cam geçiş sıcaklıkları aralığındaki en düşük doğal limittir. Pratikte cam geçiş sıcaklığı, sıvı viskozitesinin  $10^{11}$  poise'e ulaştığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır (Bali 2005). Cam geçiş sıcaklığı Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılarak ölçülebilmektedir. Şekil.2.15'te cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), kristallenme sıcaklığı ( $T_x$ ), ergime sıcaklığı ( $T_m$ ) ve liküdü sıcaklığını ( $T_l$ ) gösteren tipik bir DSC analizi grafiği verilmektedir.



Şekil.2.14 (a) Molar hacim ( $V$ ), (b) entropi-sıcaklık ( $S$ ), (c) genleşme katsayısı ( $\alpha_{GK}$ ) ve (d) özgül ısı'nın sıcaklıkla ( $T$ ) ilişkisi (Martin 1997).



Şekil.2.15  $Fe_{61.5-x}Co_3Mo_{14}C_{15}B_6Er_{0.5}M_x$  ( $x = 2, 3$ ) alaşımının DSC grafikleri,  $M=Ni$  (Qui et al. 2008).

#### 2.4.2 Aşırı Soğutulmuş Sıvı Bölgesi

Cam geçiş sıcaklığı ve kristallizasyon arasındaki sıcaklık aralığı aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi olarak adlandırılır. Bu aralık alaşımın yeteri kadar düşük viskoziteye sahip olduğu ve kristallenme olmaksızın deforme edilebileceği ve çeşitli işlemlerle şekillendirilebileceği sıcaklık aralığını gösterir (Xing et al. 2004). Kristallenme öncesi aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi,  $\Delta T_x$ , aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (2.11)$$

$\Delta T_x$ 'in geniş olması bir çok araştırmacının ilgisini çeken bir durumdur. Örnek olarak,  $\Delta T_x$  aralığındaki sıcaklıklarda amorf alaşımların şekillendirilmesi gerçekleştirilebilmektedir. Bundan başka,  $\Delta T_x$ 'in camlaşma kabiliyetiyle direkt olarak ilişkisi olmamasına rağmen, geniş  $\Delta T_x$ 'e sahip bir alaşımın kristallenmeye karşı aşırı soğutulmuş sıvının direnci yüksektir. Bu da alaşımın yüksek camlaşma kabiliyetine işaret etmektedir (Yi et al. 2001.b). Geniş bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin varlığı aşırı soğutulmuş sıvının kristallenmeye karşı termal kararlılığının yüksek olduğunu gösterirken (Xi et al. 2004), GFA'nın da yüksek olduğunu belirtisidir. Camlaşma kabiliyeti yüksek (daha kalın dökülebilir veya kritik soğutma hızı düşük) alaşımlar üzerindeki deneysel çalışmalar hızla devam ederken, camlaşmanın gerçek sebebi henüz belirlenebilmiş değildir. Bununla birlikte kolay camlaşabilen kompozisyon sistemleri üzerinde yapılan çalışmalarda, deneysel bulgular ışığında bazı kriterler ortaya atılmıştır.

#### 2.4.3 Camlaşma Kabiliyeti ile ilgili Gösterge Parametreler

Günümüzde üretilmiş çok sayıdaki metalik cam sistemi başarılı bir şekilde geliştirilmiş ve ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1960'ta ilk defa Duwez tarafından metalik cam oluşumu rapor edilirken, Drehman ve arkadaşlarının Pd-Ni-P camı alaşımını üretene kadar (1984'e kadar) iri hacimli bir metalik cam elde edilememiştir (Busch et al. 1997). Kristal olmayan bu alaşımların kullanımlarındaki en büyük zorluklardan birisi, çoğu kompozisyon sisteminin çözölemeyen düşük camlaşma kabiliyetine sahip

olmasıdır. Cam oluşumunun doğası ve camlaşma kabiliyetinin anlaşılabilmesi, yeni iri hacimli metalik camların geliştirilebilmesi için anahtar durumundadır.

Metalik camlar genellikle camlaşma kabiliyetlerine göre şerit (ince levha) veya daha kalın olan çubuk şekilli olarak üretilebilmektedirler. Johnson ve arkadaşları (1996) çalışmalarında inceledikleri faz diyagramlarının çeşitli bölgelerindeki kompozisyonların daha iyi camlaşma kabiliyetleri olduğunu görmüşler ve bu çalışmalar esnasında şerit şekilli numuneleri üretirken, 1 mm ve üzerindeki kalınlıklarda elde edilen amorf numuneleri “*kalın metalik cam*” adıyla anmışlardır (Johnson 1996). Bu nedenle 1 mm ve üzeri kalınlıklarda camlaşabilen metalik camlar, literatürde “*iri hacimli metalik camlar*” adıyla ifade edilmektedir.

Devitrifikasyonun kolaylığı ile ilgili olarak camlaşma kabiliyeti, cam oluşumu için kritik soğutma ( $R_c$ ) veya maksimum kritik kalınlık ( $D_{KK}$ ) ile değerlendirilmektedir. Ancak  $R_c$ 'nin deneysel olarak ölçülmesi zordur.  $D_{KK}$  ise kullanılan üretim prosesine bağlı olarak değişebilmektedir. Buna örnek olarak, Park ve Kim bor nitrür kaplı grafit potadan konik bakır kalıp içerisine dökümü ile  $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$  alaşımının 15 mm kritik kalınlığında elde etmişlerdir (Park and Kim 2004). Ne var ki, Senkov ve Scott aynı kompozisyonlu alaşımı silika kroze ve plaka şekilli bakır kalıp kullanarak 6mm kalınlığında elde edebilmişlerdir (Senkov and Scott 2005).

Alternatif bir yaklaşım, camlaşmanın altında yatan fiziksel sezgi ve mekanizmalardan camlaşma için güvenilir kriterlerin kurulması ve daha sonra çeşitli alaşım sistemlerinin bağlı camlaşma kabiliyetini yansıtan basit kıstasların türetilmesidir. Geçmişte bu yaklaşımla büyük eforlar sarf edilmiştir. Yapısal modeller, yaklaşık serbest elektron teorisi, kimyasal faktörler (elektronegatiflik, elektron transferi, bağ mukavemeti ve iyonizasyon), faz diyagramlarının özellikleri, minimum hacim kriteri, atomik boyut kriteri, katı çözeltili modeli gibi yaklaşımlar metalik camların camlaşma kabiliyetini belirlemek için önerilmiştir. Ancak bu yaklaşımlar sadece, sıvı halden soğutulduğunda camın oluşup oluşmayacağını belirleyen yapısal ve termodinamik faktörlerin belirlenmesiyle ilgilidir ve cam oluşumunun kinetiği hesaba katılmamıştır. Ek olarak, bu kriterlerin pratikte ölçülmesi çok zordur ve bu nedenle en iyi cam oluşturan

kompozisyonların aranmasında kılavuz olarak kullanılamazlar. Bundan dolayı birkaç basit camlaşma kabiliyeti parametresi kinetik proseslerin üzerinde düşünülmesiyle ortaya çıkarılmıştır (kristal büyüme hızı, çekirdeklenme hızı veya transformasyon kinetikleri gibi). Yine de bu parametrelerin hiçbirisi tatmin edici değildir (Lu et al. 2008).

#### 2.4.3.1 Camlaşma Kabiliyeti ve Kararlılık Parametreleri

Amorf formda üretilebilen bir alaşımın maksimum kalınlığı  $D_{KK}$  terimi ile verilmektedir. Sistemin camlaşma davranışını açıklamak için bu terimin direkt olarak kıyas edilebilen parametre olduğu ortadadır. Aslında iri hacimli amorf alaşım araştırmalarındaki çabaların hepsi daha kalın kesite sahip sistemlerin üretilmesine ve iri hacimli formlarda üretilme kabiliyetine sahip yeni sistemlerin bulunmasına yönelmiştir. Kısacası alaşımların pratik olarak camlaşma kabiliyetleri dökülebilir maksimum kalınlıklarıyla kıyas edilerek karşılaştırılmaktadır (Lu and Liu 2004).

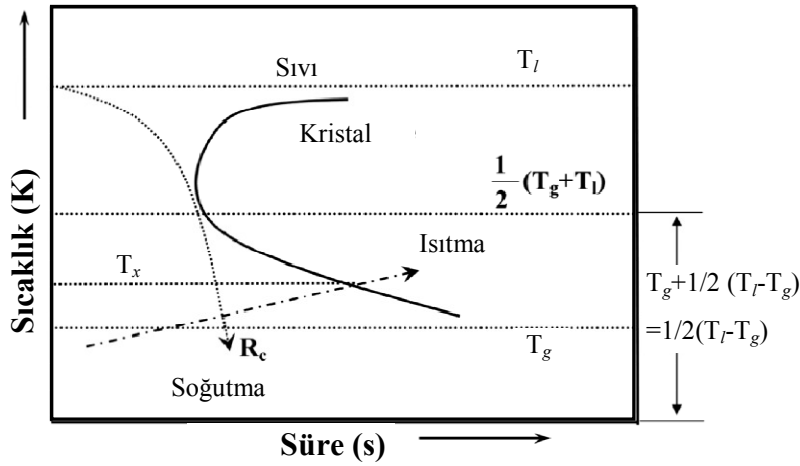
Metalik camların camlaşma kabiliyeti kriteri/ölçümü için yapılan bilimsel çalışmalar, ilk olarak Au-Si metalik camının aşırı soğutulmasıyla elde edildiği zamana kadar gitmektedir. Daha sonraları neden bazı sistemlerin camlaşabildiği ve bazılarının neden camlaşmadığını ve camların elde edilebildiği kompozisyon aralıklarını nelerin belirlediğini anlamak üzere çeşitli tasarımlar ileri sürülmüştür. Ancak bu yaklaşımların uygulamaya gelince ölçülmesinin hem çok zor olduğu hem de kinetik etkilerin göz önüne alınmadığı görülmüştür. Bu çalışmalara alternatif olarak karakteristik sıcaklıkları ve metalik camların diğer fiziksel özelliklerini temel alarak birkaç basit parametre önerilmiştir.

Camlaşma kabiliyeti ile ilgili en eski olmasına rağmen hala kullanılan bir parametre olarak “indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı” ( $T_{rg}=T_g/T_l$ ) karşımıza çıkmaktadır (Busch et al. 1997). İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı ilk olarak Turnbull tarafından ileri sürülmüştür. Bu gösterge cam geçiş sıcaklığının liküdü sıcaklığına oranı olarak ifade edilmektedir. Burada,  $T_{rg}$  göstergesinin mono atomik sistemlere dayalı olarak

geliştirildiği ve karmaşık çok bileşenli iri hacimli metalik camlara uygulanabilirliğinin sınırlı olduğuna dikkat edilmelidir. Bazı kaynaklarda  $T_{rg}$  oranının  $T_g/T_m$  olarak ifade edilmesine karşın (Li 1999, Oak et al. 2009, Bian and Inoue, 2007, Pang et al. 2002, Wang Y. et al. 2004), Lu ve arkadaşları  $T_g/T_l$  oranıyla yaptıkları incelemelerde,  $T_g/T_l$  oranının  $T_g/T_m$  oranı ile verilen ilişkiden daha iyi ilişki gösterdiğini doğrulamıştır (Lu et al. 2000.a, Lu et al. 2000.b). Ayrıca, birçok incelemede kolay camlaşan sistemler için kristallenme karşısında aşırı soğutulmuş sıvı kararlılığı üzerine kurulu başka bir camlaşma kabiliyeti göstergesi; aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) göstergesi, öne sürülmüştür. Bu yaklaşıma göre  $\Delta T_x$  aralığı geniş olan alaşımların kararlılığı yüksek olacağından, camlaşma kabiliyetinin de yüksek olması beklenmiştir (Hays 1999, Zhang and Inoue 2001, Louzguine-Luzgin et al. 2005, Ma 1998, Uriarte et al. 2003)

Hem  $\Delta T_x$  hem de  $T_g/T_l$  göstergeleri, iri hacimli metalik camların camlaşma kabiliyetininin belirtisi olarak kullanılmasına rağmen, bazı camsı alaşım sistemlerinin camlaşma kabiliyetlerinde çelişkili sonuçlar ortaya koymaktadır. Örnek olarak, Waniuk ve arkadaşları  $T_g/T_l$ 'nin Zr-Ti-Cu-Ni-Be alaşımlarındaki camlaşma kabiliyeti ile iyi bağdaştığını doğrularken,  $\Delta T_x$ 'nin ise camlaşma ile herhangi bir bağının olmadığını göstermişlerdir (Waniuk 2001). Inoue ve arkadaşları da Cu-Zr-Ti ve Cu-Hf-Ti üçlü sistemlerindeki camlaşma kabiliyetinin  $\Delta T_x$ 'den çok  $T_g/T_l$  ile yakından ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Çeşitli çalışmalarda kompozisyonları üzerindeki çalışmalarda  $T_g/T_l$  oranlarının artışıyla camlaşmanın iyileştiğini (Chen 2007),  $\Delta T_x$  değerlerinde ise çelişkilerin olduğunu tespit etmişlerdir (Yeng 2007). Diğer yandan bazı alaşım sistemlerinde bağıl camlaşma kabiliyetinin gösterilmesinde  $T_g/T_l$  oranının yeteri kadar güvenilir olmadığı bulunmuştur (Du and Huang 2008, Chen et al. 2005). Diğer yandan  $Pd_{40}Ni_{40-x}FexP_{20}$ , Fe-(Co,Cr,Mo,Ga,Sb)-P-B-C ve  $Mg_{65}Cu_{15}M_{10}Y_{10}$  (M=Ni, Al, Zn, Mn) alaşım sistemlerinde ise  $\Delta T_x$ 'in güvenilir olacağı ve iri hacimli cam oluşumunun optimizasyonunda kullanışlı bir ölçek olacağı iddia edilmiştir. Böylece, tüm bu gözlemler yeni iri hacimli metalik camların camlaşma kabiliyetinin efektif olarak yansıtıldığı daha iyi bir kritere acil olarak ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir (Lu et al. 2008).

Bu amaçla, Lu ve Liu daha güvenilir olduğunu iddia ettikleri yeni bir parametre öne sürmüşlerdir (Lu and Liu 2002, Lu and Liu 2004.b). Zaman-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) diyagramları camın oluşabilirliği ve kararlılığı hakkında bilgi vermektedir. Turnbull, Uhlman ve Davies'in çalışmalarıyla başlayan ve farklı alaşımların teorik olarak TTT diyagramlarının oluşturulmasıyla cam oluşum kinetiklerinin açıklanmaya çalışıldığı çok sayıda teşebbüs bulunmaktadır. Weinberg ve Clavaguera denge dışı kristallenme için bu kinetik işlemi modifiye etmişler ve kritik soğutma hızının hesaplanmasında "Burun Yöntemini" geliştirmişlerdir (Lu and Liu 2008). Ancak bu kinetik ifadenin uygulanmasında viskozite ve geniş bir aralıktaki ısı kapasitesi gibi deneysel olarak yorucu ve ölçülmesi zor olan fiziksel ve termal özelliklerin bilinmesini gerektirmektedir.



Şekil.2.16 Zaman-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) diyagramı (Lu and Liu 2008).

Amorf katı malzeme elde etmek için sıvının, ergime sıcaklığından cam geçiş sıcaklığına TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) eğrisini kesmeden yeterince hızlı soğutulması gerektiği kolayca anlaşılmaktadır. Cam oluşturma için minimum soğutma hızı (kritik soğutma hızı,  $R_c$ ) TTT eğrisinin burnunun bypass etmek için ihtiyaç duyulan soğutma hızıdır. Bu yüzden camlaşma kabiliyeti direkt olarak TTT eğrisinin pozisyonu ile ilişkilidir. Lu ve Liu  $\gamma$  parametresini türetirken, TTT eğrisine ortalama bir pozisyon seçmiştir (Şekil.2.16) (Lu and Liu 2004.b, Lu et al. 2008). Kristallenme  $T_l$  ve  $T_g$  arasında meydana gelmekte ve yeterince hızlı bir şekilde soğutulabildiğinde ( $R_c$  eğrisi)

önlenebilmektedir. Ayrıca bu diyagramda sabit bir ısıtma hızında ısıtıldığında kristallenmenin başladığı sıcaklık ( $T_x$ ) görülebilmektedir.

Fiziksel bakış açısıyla, sıvı fazın kararlılığı eriyik halin doğası olarak nitelendirilmelidir. Camlaşan sıvıların sıvı faz kararlılığı ise iki görüş içermelidir:

- (a) Dengedeki sıvının kararlılığı (kararlı durum)
- (b) Aşırı soğutma esnasındaki sıvının kararlılığı (yarı kararlı durum)

Eğer camlaşabilen iki sıvı aynı  $T_g$ 'ye, fakat farklı  $T_l$ 'ye sahipse, bağıl sıvı faz kararlılıkları bu sıvıların kararlı hallerinin (yani  $T_l$ 'nin değerleri ile) kararlılığı tarafından yönetilir.  $T_l$ 'nin düşük olması durumunda, daha yüksek sıvı faz kararlılığı görülecektir. Aynı  $T_l$ 'ye ve farklı  $T_g$ 'ye sahip iki sıvı durumunda ise, yarı kararlı hallerinin kararlılığı hakimdir (yani  $T_g$  değerleri).  $T_g$  ne kadar düşükse, sıvı faz kararlılığı o kadar yüksek olacaktır. Eğer iki sıvı farklı  $T_l$  ve  $T_g$ 'ye sahipse, bunların sıvı faz kararlılıkları denge ve yarı kararlı durumlardaki sıvıların ortalama kararlılığı olan  $(1/2)(T_g+T_l)$  ile ölçülmelidir.

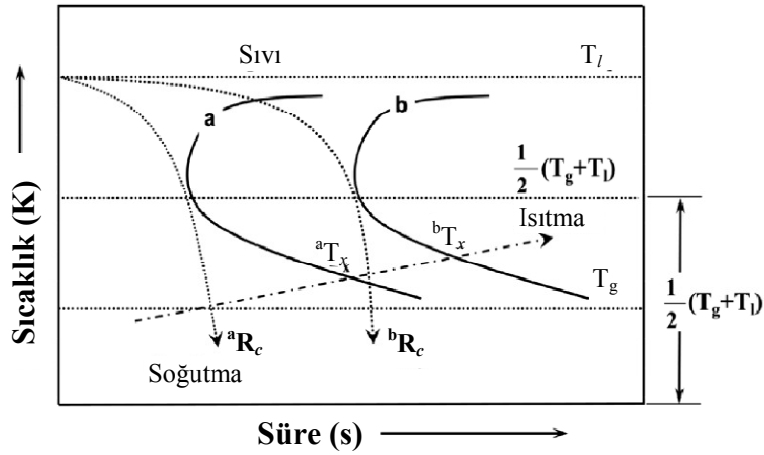
Genellikle düşük  $(1/2)(T_g+T_l)$  değerine sahip bir cam yapıcı sıvı, bağıl olarak yüksek sıvı faz kararlılığına sahip olmalıdır (Lu and Liu 2004.b, Lu et al. 2008). Amorf bir katı  $T_g$  altındaki sıcaklıklardan eş zamanlı olarak düşük ısıtma hızında ısıtıldığında, Şekil.2.17'de gösterildiği gibi  $T_x$  başlangıç sıcaklığında kristallenmeye başlayacaktır. Eğer bütün sıvılar aynı sıvı faz kararlılığına sahipse, bir sıvının GFA'sı Şekil.2.17'de gösterildiği gibi sadece  $T_x$ 'in büyüklüğü ile yansıtılabilir ( $T_x$ 'in GFA'ya etkisi).

Yüksek  $T_x$ 'e sahip malzemeler muhtemelen kristallenmeye karşı daha uzun başlangıç zamanı ve yüksek dirence sahiptirler. Sıvı "a"ya kıyasla sıvı "b" daha yüksek bir kristallenme başlangıç sıcaklığına ( $T_x^a < T_x^b$ ) ve daha uzun bir başlangıç zamanına sahiptir. Böylece bu nedenle daha düşük bir kritik soğutma hızına sahip olur ( $R_c^b < R_c^a$ ). Bundan dolayı yalnız başına kesintisiz tekrar ısıtma ile ölçülen kristallenme sıcaklığı ( $T_x$ ) aynı sıvı faz kararlılığına sahip sıvılar olduğu durumda GFA'yı değerlendirebilir. Ancak gerçek durumlarda cam yapıcı sistemler her zaman farklı sıvı faz kararlılığına sahiptirler. Buna göre bağıl GFA'yı ortaya koymak için, tüm sıvıların aynı kararlılığa

sahip olduğu durum gibi  $T_x$ 'in sıcaklık eksenini boyunca TTT eğrisinin ortalama pozisyonuna normalleştirilmelidir (yani  $(1/2)(T_g+T_l)$ ) (Lu and Liu 2004.b, Lu et al. 2008).

Buna göre normalleştirilmiş  $\gamma$  göstergesi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\gamma \propto T_x \left[ \frac{1}{2(T_g + T_l)} \right] \propto \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.12)$$



Şekil.2.17 Aynı  $T_l$  ve  $T_g$ 'ye sahip farklı sıvılar için  $T_x$ 'in etkisi (Lu et al. 2008).

Bununla birlikte Lu ve Liu  $\gamma$  parametresinin istatistiksel anlamda diğer parametrelere göre daha güvenilir sonuçlar verdiğini de göstermiştir (Lu and Liu, 2004.b). 2009 yılında Jindal ve arkadaşları  $\gamma$  parametresine bir ayar parametresi ( $W_g$ ) ekleyerek modifiye etmişlerdir.

$$\gamma^* = \frac{T_x}{W_g T_g + T_l} \quad (2.13)$$

$0 \leq W_g \ll 1$  ( $T_x/T_l$ ),  $W_g=1$  ( $T_x/(T_g+T_l)$ ) ve  $W_g \gg 1$  ( $T_x/T_g$ ) olan durumları için bu göstergenin güvenilirliğini istatistiksel olarak incelemiştir (Jindal et al. 2009).

Çizelge.2.1 Karakteristik sıcaklıklara bağlı olarak türetilen camlaşma kabiliyeti parametreleri (Jindal et al. 2009).

Camlaşma Kabiliyeti Göstergeleri	İfade	Yıl
$T_{rg}$	$\frac{Tg}{Tl} \frac{Tg}{Tm}$	1969, 2000
$K_{gl}$	$\frac{T_x - Tg}{Tm - T_x}$	1972
$\Delta T^*$	$\frac{T_m^{mix} - Tl}{T_m^{mix}}$	1978
$\Delta T_{xg}$	$T_x - Tg$	1993
$\gamma$	$\frac{T_x}{Tg + Tl}$	2002
$\delta$	$\frac{T_x}{Tl - Tg}$	2005
$\alpha$	$\frac{T_x}{Tl} = \frac{\Delta T_{xg}}{Tl} + \frac{Tg}{Tl}$	2005
$\beta$	$\frac{T_x}{Tg} + \frac{Tg}{Tl} \approx \frac{T_x}{Tg} + 1$	2005
$\alpha'$	$\frac{T_m^{mix}}{Tl}$	2007
$\Phi$	$\left(\frac{Tg}{Tl}\right) \left(\frac{T_x - Tg}{Tg}\right)^a$	2007
$\gamma_m$	$\frac{2T_x - Tg}{Tl}$	2007
$\beta$	$\left(\frac{Tg}{Tl - Tg}\right) \left(\frac{T_x}{Tl - Tg}\right)$	2008
$\zeta$	$\frac{\Delta T_{xg}}{T_x} + \frac{Tg}{Tl}$	2008

Buraya kadar ifade edilen anahtar parametreler iç kaynaklı (camın kendisine ait) faktörlerdir. Camlaşma kabiliyeti ve aşırı soğutulmuş sıvının kararlılığı ile ilgili çok sayıda gösterge öne sürülmüştür. Bu göstergeler ve kronolojik sıralamaları Çizelge.2.1’te verilmektedir.

### 2.4.3.2 Camlaşma Kabiliyetini Etkileyen Dış Kaynaklı Parametreler

Camlaşma kabiliyetini etkileyen tamamen dış kaynaklı faktörlerden ilk akla gelenler eriyik-kalıp ısı transfer katsayısını ( $h$ ) modifiye eden faktörlerdir. Bunlar, kalıp yüzey kalitesi ve temizliği, kalıp yüzey sıcaklığı, kalıbın termal iletkenliği, döküm sıcaklığı, döküm basıncı, vakum çemberi basıncı ve atmosferi ve döküm esnasındaki sıvı metal turbülansıdır. Bunların deneysel olarak kontrol edilmeleri ve ölçülmesi genellikle zordur. Bunlar birbirinden bağımsız olarak camlaşma kabiliyeti üzerinde önemli etkiye sahiptirler ve beraber kullanıldıklarında ise elde edilebilir maksimum amorf kalınlığını önemli derecede değiştirebilirler. Bu faktörler verilen bir metalik cam kompozisyonu için kritik kalınlığın zayıf tekrarlanabilirliğinde başrol oynamaktadır. Bu faktörlerin etkisi kantitatif olarak bilinmemekle birlikte, kalitatif olarak tartışılmaktadır (Louzguine-Luzgin et al. 2008).

Eriyik-kalıp ısı transfer katsayısı ( $h$ ) yüzey temizliği ve pürüzlüğüne hassasiyetle bağlıdır. Buna göre de Biot sayısı ( $Bi=hL/\lambda$ ) etkilenmektedir. Biot sayısı; eriyik ve katı arasındaki ısı transferini karakterize eden boyutsuz bir sayıdır (CPPM 1985).

Başlangıç termal gradyanı direkt olarak metal kalıp sıcaklığı ve eriyik metalin sıcaklığına bağlıdır. Döküm prosesindeki sıvı metalin ve kalıbın bağıl kütleleri de önemlidir. Çözünen-merkezli kümecikler  $T_l$ 'nin hemen üzerinde sıvı içerisinde mevcuttur ve sıcaklık arttıkça bunlar giderek azalır. Aynı çözünen-merkezli kümeciklerin metalik cam yapısının önemli bileşenleri olduğu için,  $T_l$ 'nin hemen üzerindeki sıcaklıklarda yapılan dökümün camlaşma kabiliyetini artırdığı düşünülmektedir (Louzguine-Luzgin et al. 2008).

Kalıp ve nozül tasarımı ve enjeksiyon basıncı enjeksiyon döküm işlemi esnasında sıvıdaki turbülans etkiler. Bu turbülansın tipik deneysel döküm ekipmanlarında ölçülmesi zordur. Diğer durumlarda, sıvı metal vakumlanarak sızdırmaz olarak kapatılmış cam tüpler içerisinde ve bu işlemlerde kuvars tüp içerisindeki eriyik metal turbülans olmadan soğutma banyosu içerisine düşürülür. Turbülansın varlığı/yokluğu ve turbülansın derecesi, ısı transferi ve camlaşma kabiliyeti üzerinde önemli etkiye sahiptir (Louzguine-Luzgin et al. 2008).

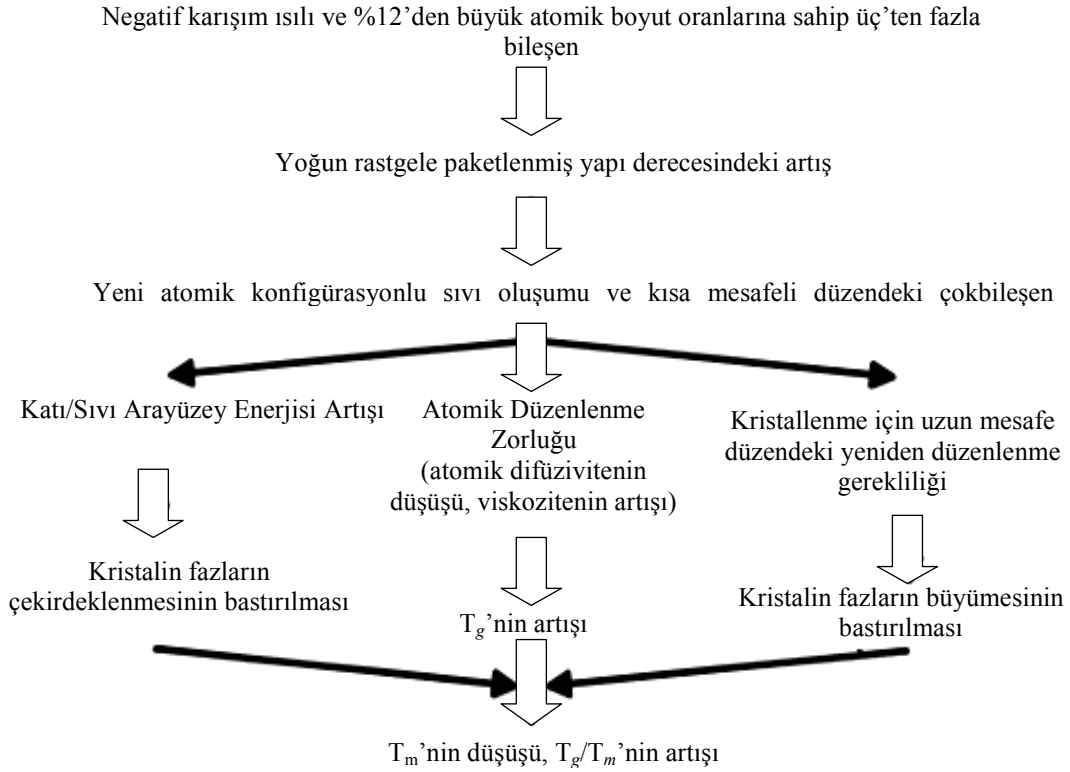
İkinci gruptaki faktörler ise, camlaşma kabiliyetini önemli derecede azaltıcı heterojen çekirdeklenmeyi göz önünde bulundurmaktadırlar. Olası heterojen çekirdeklenme kaynakları kalıp bozuklukları ve eriyik temizliğidir. İmpürite ve kalıntılar ile oluşan kontaminasyonlar flaks işlemi (oksitlenmeyi engelleyici ve giderici) ile giderilebilir (Louzguine-Luzgin et al. 2008, Schroers et al. 2002). Bazı alaşımların camlaşma kabiliyeti flaks işlemi ile önemli derecede artırılabilirdiği için, uygun bir flaks (örnek:  $B_2O_3$ ) bulunabilirse daha iyi camlaşma kabiliyetli metalik camlar elde edilebilir (Chen 2007, Schroers 2002, Schroers and Johnson, 2004.a). Kalıp malzemesi ve eriyik arasındaki arayüzey enerjisi de heterojen çekirdeklenme olayını etkileyebilir.

İri hacimli cam oluşumu için iç ve dış kaynaklı faktörlerin ikisi de göz önünde bulundurulmalıdır. Örnek olarak, kendi özelliklerinden dolayı yüksek camlaşma kabiliyetine sahip bir alaşım, kullanılan yöntem ve alaşım elementlerinin saflığı ile ilgili dış kaynaklı camlaşma kabiliyeti parametrelerin sınırlayıcı etkisine bağlı olarak tamamen amorf olarak elde edilemeyebilir. Bu, hafif farklı koşullar kullanılarak hazırlanan eş kompozisyonlu döküm numunelerinin farklı camlaşma kabiliyeti sergilemesini açıklamaktadır (Louzguine-Luzgin et al. 2008). Camlaşma kabiliyetinin gerçek göstergesi (iç ve dış kaynaklı faktörlerin ikisini de dikkate alan) camsı numunenin kritik çapı veya logaritması olarak değerlendirilebilir. Sürekli soğutma dönüşüm (CCT) eğrisinin burnundaki kritik soğutma hızı ( $R_c$ ) camlaşma kabiliyetinin diğer bir göstergesidir. Ancak, iç kaynaklı faktörler dışında soğutma hızı heterojen çekirdeklenmeyi göz önünde bulunduran dış kaynaklı faktörlere bağlıdır (Louzguine-Luzgin et al. 2008). Bunlara ek olarak, Inoue iyi bir camlaşma kabiliyeti için iç kaynaklı koşullar olarak üç prensip öne sürmüştür. Bunlar kısaca (Inoue 2000);

- Kompozisyonun üç veya daha fazla elementten oluşması
- Ana üç bileşen arasındaki atomik boyut farkının yüksek olması (>%12)
- Ana üç bileşen arasında negatif karışım entalpisi

Inoue Çizelge.2.2'deki gibi bu üç ampirik kuralın yüksek camlaşma kabiliyeti ve aşırı soğutulmuş sıvının kararlılaştırılmasındaki mekanizmaları ifade etmiştir (Inoue 2000, Suryanarayana et al. 2009).

Çizelge.2.2 Çok bileşenli alaşımlarda aşırı soğutulmuş sıvının kararlılaştırılması ve yüksek camlaşma kabiliyetindeki mekanizmalar (Inoue 2000).



## 2.5. Minör Katkılar ve Camlaşmaya Olan Etkileri

Minör ilavesi; malzemenin içerisine kasıtlı olarak impürütelerin eklenmesi, çeşitli malzemelerin elde edilmesi, üretimi ve özelliklerinin kontrolünde temel bir işlem olarak geçmektedir. Çünkü kristal fazların çekirdeklenmesi katılma ile ilgilidir ve minör katkıların kullanılması çekirdeklenmenin kontrolünde etkili bir yoldur (Wang 2007). Malzeme üretiminin tüm alanlarında minör ilaveleri sayesinde malzemelerin özellikleri uygun şekilde ayarlanabilmektedir (Maziasz 1988). Minör ilavesi veya mikro alaşımlama tekniği metalurjik uygulamaların anahtarı olmakla birlikte, 20. yüzyılda yeni metalik kristal malzemelerin geliştirilmesinde baskın konular arasında bulunmaktadır. Ancak bu teknolojilerin altında yatan prensipler teorik bakış açılarından incelenmiş, fakat mikro alaşımlama davranışının esas mekanizmaları üzerine hala cevaplanamayan sorular bulunmaktadır (Wang 2007).

Literatürdeki iri hacimli metalik camların üretimi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, camlaşma kabiliyetinin ve termal kararlılığın kompozisyona önemli derecede bağlı olduğu görülmektedir (Baser and Baricco 2008, Zhang et al. 2008, Zhixin et al. 2007, Chen et al. 2009). Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda belirli elementlerle yapılan mikro alaşımlamaların bazı problemleri azalttığı görülmüştür. Örnek olarak, oksijen impüritesinin Zr-esaslı metalik camların camlaşma kabiliyetini azalttığı ve bu alaşımı gevrekleştirdiği bilinmektedir. (% 0,1 B + % 0,2 Si +% 0,1 Pb) kombinasyonunun bu konunun aşılmasında son derece etkili olduğu bulunmuştur. Ancak bu mekanizmanın altında yatan prensipler hala kesin olarak bilinmemektedir (Liu et al. 2002, Lu and Liu 2004.a). Bundan dolayı camlaşma kabiliyetini geliştirmede kullanılacak potansiyel elementlerin optimum miktarlarının tanımlanması zordur.

Bu katkılar genellikle üç grupta sınıflandırılmaktadır (Lu and Liu 2004.a):

- (a) Küçük metaloid elementler (C, B, Si gibi)
- (b) Geçiş metalleri (Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Zn, Nb, Ta, Ti gibi)
- (c) Büyük elementler (Zr, Sn, Sc, Sb, Y, La, Ca gibi)

Metalik camlarda minör katkıların uygulamaları çeşitli amaçlar güdülerek yapılmaktadır. Bunlardan bazıları Çizelge.2.3'te verilemektedir.

Çizelge.2.3 Metalik cam kompozisyonlarının minör katkı uygulamaları (Wang 2007).

• Camlaşma kabiliyetinin artırılması
• Yeni iri hacimli metalik camların aranması
• Bileşenler ve ortamdaki oksijenin yakalanması
• Ergitme esnasında elementlerin saflaştırılması: dökülebilirliğin geliştirilmesi
• İri hacimli metalik cam esaslı kompozitlerin elde edilmesi
• Termal kararlılığın geliştirilmesi
• İri hacimli metalik camın kuvvetlendirilmesi
• Sünekliliğin geliştirilmesi
• Manyetik özelliklerin geliştirilmesi
• Belirli fiziksel özelliklerin ayarlanması

Minör alaşımlama yöntemi genellikle aşağıdaki prosedürlere uygun şekilde yapılmaktadır (Wang 2007):

- (i) Matris alaşım homojen bir şekilde bileşen elementlerin yüksek saflıktaki argon atmosferinde ark ergitme işlemi ile hazırlanır.
- (ii) Metal veya metaloid element katkıları için, uygun miktardaki ilave element matris alaşımı ile birlikte direkt olarak ark altında ergitilebilir. Karışımın argon atmosferindeki tekrarlanan ergitme işlemleriyle homojenliğı sağlanır. Homojen eriyik daha sonra su soğutmalı bakır kalıp içerisine emilir veya dökölür. İlave element ve bileşenler (veya matris) arasındaki reaksiyondan (eriyiğın kristallenmesini tetikleyebilen ve GFA'yı azaltan) kaçınmak için, karışımın ergitme sıcaklığının çok üzerindeki bir sıcaklıkta ergitilmelidir.
- (iii) Aralarında yüksek yoğunluk ve ergitme sıcaklık farkı olduğunda, anahtar adım; katkılı matris alaşımın homojen karışımını elde etmektir. Katkı elementinin agregasyonu gibi durumlar GFA üzerindeki pozitif etkiyi önemli derecede azaltabilir.
  - (a) Yüksek yoğunluk ve ergitme sıcaklığı farkına sahip ancak matrisle düşük etkileşimli ilave malzemeler için anahtar prosedür matris ve katkı malzemelerinin homojen olarak karışması ve kompozisyon çökmesi ve agregasyonundan kaçınılmasıdır. Master alaşımlar ve ilave malzemeler levitasyon (manyetik alan yardımı ile pota olmaksızın, havada asılı durma) ergitme ve karıştırmaya tabi tutulduktan sonra bakır kalıba dökülebilir.
  - (b) Yüksek yoğunluk ve ergitme noktası farklılığına ve matrisle yüksek etkileşime sahip katkı malzemelerinde ise, master alaşımlar ve katkı malzemeleri öncelikle 100-400 µm civarı boyutlara sahip ince tozlar halinde üretilebilir. İki toz homojen olarak karıştırılıp beraberce preslenir. Karışım daha sonra hızlı bir şekilde tekrar ergitilir ve bakır kalıba dökülebilir. İlave yöntemi kullanılarak sentezlenen camsı kompozitler, bazen optimal kompozisyondan camsı matrisin

kompozisyonunu değiştirmesiyle GFA'yı azaltır. Böylece yerinde elde edilen ikinci fazın kompozisyon yüzdesinin kontrol altında tutulması önemlidir. Katkı elementleri ve İHMC matris arasındaki ilgi dikkatli bir şekilde göz önünde bulundurulmalıdır. Katkıların doğru kombinasyonları, optimum miktar ve proses seçimi ile, istenilen GFA kombinasyonu ve kristallenme elde edilebilir. Böylece İHMC veya İHMC esaslı kompozitler elde edilebilir.

### **2.5.1 Küçük Boyutlu Atomların İlavesi**

Yüksek oksijen konsantrasyonunun cam oluşumuna bozucu etkiye sahip olduğuna şüphe yoktur. Lin ve arkadaşları Zr-esaslı alaşımlarda oksijen ilavesinin cam oluşumunda kritik soğutma hızını önemli derecede etkilediğini göstermişlerdir. Bazı Zr-esaslı alaşımlarda az miktardaki B elementi oksijenin bozucu etkisini azaltmaktadır (Jang et al. 2004, Lu and Liu 2004.a). Fe-esaslı metalik camlarda B elementinin sisteme girmesi camlaşmayı artırmaktadır (Inoue and Wang 2000). Zr-esaslı alaşımlar bor ilavelerine son derece hassastırlar. Örnek olarak %0,2 civarındaki B ilavesi ile oksijenin zararlı etkilerinin üstesinden gelinebilmektedir (Liu et al. 2002). Ancak bor miktarı %1'i aştığında Zr-borürlerin oluşumuyla camlaşma kabiliyeti çok düşmektedir. Bununla birlikte yüksek bor konsantrasyonları termal kararlılığın artırılmasında kullanılabilir (Lu and Liu 2004.a). Silisyum ise Fe- (Mizushima and Makino 1997) ve Ni-esaslı (Yi et al. 2001.a) alaşımlarda cam oluşumunu desteklemektedir.

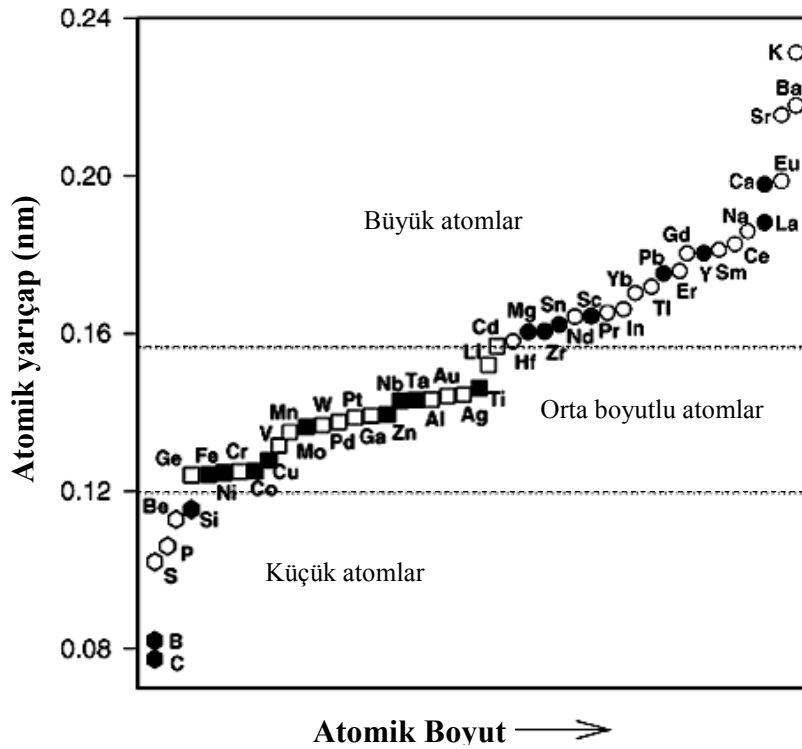
### **2.5.2. Orta Boyutlu Atomların İlavesi**

Orta atomik boyutlardaki geçiş metalleri (Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Zn, Nb, Ta, Ti) çeşitli sistemlerde denenmiş ve çoğunlukla cam oluşumuna zararlı oldukları görülmüştür. Sadece %3'ü aşan miktarları ve ana bileşen olmaları durumunda iri hacimli cam oluşturdukları gözlenmiştir (Lu and Liu 2004.a).

### 2.5.3 Büyük Boyutlu Atomların İlavesi

Zr, Sn, Sc, Y ve Pb gibi büyük atomlar cam oluşumu açısından faydalıdır. Örnek olarak, at.%2 Y'nin Zr- ve Fe-esaslı alaşımlara ilavesi ile bu alaşımların kritik kalınlıklarında artış görülmektedir (düşük saflıktaki hammaddeler kullanılsa bile). Benzer bir ilişki  $Zr_{52,5}Al_{10}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}$  alaşımının camlaşma kabiliyetinin 300-600 ppm civarındaki Sc ilavesi ile 4,5 mm'den 12 mm'ye artırılmasında görülmektedir. Kalay elementi de refrakter-element-esaslı alaşımların camlaşmasında son derece etkilidir (Lu and Liu 2004.a).

Şekil.2.18'de genel olarak üç grupta sınıflandırılan bu katkı elementlerinin atomik boyutlarına göre kıyaslamaları verilmiştir.



Şekil.2.18 İri hacimli metalik camların mikro alaşımlanmasında kullanılan elementlerin atomik yarıçapları (Lu and Liu 2004.a).

#### 2.5.4 Camlaşma Kabiliyetinin Artırılmasında Kullanılan Ampirik Kriterler

Minör ilave teknolojisi açısından, deneysel sonuçlar baz alındığında cam yapıcı alaşımların camlaşma kabiliyeti aşağıdaki düşünceler sayesinde geliştirilebilmektedir (Wang 2007):

- (a) Seçilen katkı elementlerinin alaşımın ana bileşenleri ile büyük negatif karışım ısısına sahip olması. Katkı elementlerinin bileşik oluşturmaya yüksek eğilimi cam oluşumu esnasında birincil kristal fazları bastırabilir.
- (b) Seçilen elementler oksijen ve cam oluşumuna zararlı diğer impüriterlerle yüksek etkileşime sahip ve oluşan bileşiklerin birincil kristal fazın yapısından farklı yapılarda olması. (Böylece minör katkısı oksijen impüritesini azaltabilir ve zararsız oksitler oluşturmak üzere cam yapıcı alaşımı saflaştırabilir)
- (c) Seçilen elementler cam yapıcı alaşımın ergime sıcaklığını bastırabilir veya derin ötektiğe yakın kompozisyon ayarlayabilir.
- (d) Seçilen katkı elementleri cam yapıcı alaşımın ana bileşenleri ile yüksek derecede atomik boyut uyumsuzluğuna sahiptir.
- (e) Minör katkı elementi ve ana bileşenler arasında optimum elektronegatiflik farkı GFA'yı artırabilir. Çünkü uygun elektronegatiflik farkı, katkı elementi ve bileşenler arasında kovalent-benzeri oluşuma neden olur.
- (f) Seçilen element cam yapıcı sıvıyı daha kuvvetli yapabilir veya (kırılganlık) değerini ( $m$ ) azaltabilir.
- (g) Seçilen katkı elementlerinin cam yapıcı alaşımda yüksek çözünürlüğe sahiptir (homojen mikro alaşımlama prosesi)

#### 2.6 Metalik Camların Özellikleri

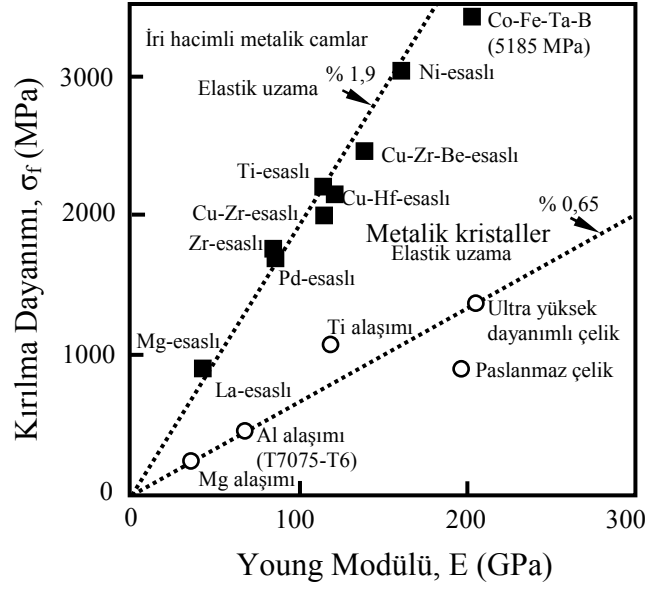
Genellikle geleneksel kristalin metaller sünek davranış gösterirler (Stoker 2009). Bazı uygulamalarda bu malzemelerin mukavemeti yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar geleneksel malzemelerin dayanımını artırmak için çeşitli yöntemler

üzerinde çalışmaktadırlar. Bu çalışmalar genellikle hata yoğunluğunun veya tane boyutunun kontrol edilmesi ile malzemenin mukavemetinin artırılması şeklinde devam etmektedir. Bu anlayışla ultra ince taneli ve nano yapılı malzemeler üretilmiştir (Fan et al. 2008). Diğer yandan birçok araştırmacı kayma deformasyonunun oluşumunu azaltmak için kristal yapının düzensizleştirilmesi ile yüksek mukavemete sahip yeni alaşımlar üretilmesi yoluna başvurmuşlardır. Bu yaklaşım amorf alaşımların veya metalik camların ortaya çıkmasına neden olmuştur (Fan et al. 2008).

Her ne kadar kristal karşılıklarına göre üstün özellikler sergilese de, iri hacimli metalik camların mühendislik malzemesi olarak uygulamalarının sınırlı kalmasının diğer bir nedeni de yük altında gevrek deformasyon davranışı göstermesidir. Yapısal malzemeler için sünekliğin mühendislik tasarımlarında ve uygulamalarında istenen bir özellik olduğu bilinmektedir. Ani kırılmalardan kaçınmak için belirli bir süneklik ve işleme sertleşmesine (pekleşme) sahip malzemelere ihtiyaç duyulur. Bunların eksikliği metalik camların uygulama alanlarını kısıtlamaktadır (Li and Li 2006).

İri hacimli metalik camlar yüksek mukavemet (Tao et al. 2008) ve elastik gerinim ve düşük Young's modülü gibi mekanik özellikleri üzerinde toplamaktadır. (Eckert 2007). Şekil.2.19 tipik camsı alaşımların çekme mukavemeti ve Young's Modülleri arasındaki ilişkiyi kristal haldeki alaşımlarla birlikte vermektedir. Kristalin alaşımlarla kıyaslandığında metalik camların mekanik özellikleri aşağıda listelendiği gibi farklılıklar göstermektedir (Inoue et al. 2008.a):

- (a) İri hacimli camsı alaşımların çekme mukavemeti kristal alaşımlarınkine göre yaklaşık 3 kat daha yüksektir (aynı Young's modülü durumunda).
- (b) Camsı alaşımların Young's Modülleri kristal alaşımlara kıyasla üçte biridir (aynı mukavemet değerleri için)
- (c) Çekme mukavemeti ve Young's Modülü arasında tam lineer ilişki mevcuttur ve bu doğrusal ilişkinin eğimi elastik uzama limitine karşılık gelir. Bu limit yaklaşık %2 olarak ölçülür (Liu 2005, Li and Li 2006). Bu değer yaklaşık olarak kristalin alaşımlarınkinden (~% 0,65) üç kat daha büyüktür.



Şekil.2.19 Tipik geçiş metalik esaslı iri hacimli camsı ve kristal alaşımların çekme mukavemeti ve Young's Modülü arasındaki ilişki (Inoue et al. 2008.a).

Metalik camlar, yüksek sıcaklık (özellikle aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde) ve düşük gerilimde homojen mekanik davranış ve önemli derecede plastiklik gösterirler. (Tang et al. 2004). Oda sıcaklığında ve yüksek gerilimde iken, homojen olmayan bir davranış gözlenir ve plastik deformasyon kayma bantları adı verilen, çok dar bölgelerde yoğunlaşma eğilimindedir (Li et al. 2002, Conner et al. 2003). Bu bantlar hızlı bant yayılmasına neden olur ve çekme gerilimi altında makroskobik plastiklik gözlenmeden (Li et al. 2002) yıkıcı-ani kırılma meydana gelir (Tang et al. 2004). Gerilim-gerinim eğrileri seramik ve pencere camları gibi gevrek malzemeler ile benzerdir (Tang et al. 2004, Li and Li 2006).

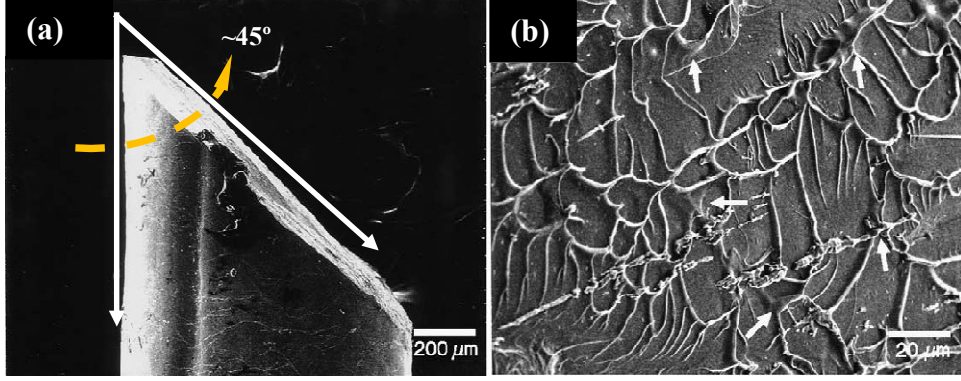
Literatür sonuçlarına göre, eş eksenli çekme yüklemesi altındaki numunelerde ilk kayma bandı oluşumundan hemen sonra çatlak başlangıcı ve ilerlemesi meydana gelmektedir. Hemen hemen tüm amorf metaller kayma bantları boyunca deforme olur ve bunun sonucu olarak kırılır (Li and Li 2006). Sonuç olarak çekme altında test edilen metalik camlar kırılma öncesi sıfır plastik deformasyon gösterir (Sergueeva et al. 2005). Mekanik zorlama yoluyla (eşeksenli basma, eğme, haddeleme vb.) ani kırılma kararsızlığından kaçınıldığında, çoklu kayma bantları gözlenir. 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)

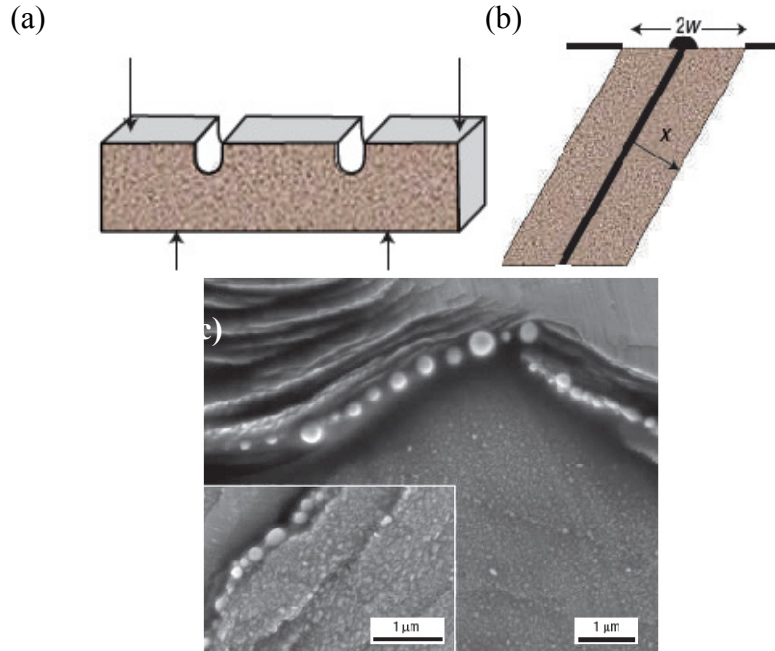
Genel olarak bilinmektedir ki,  $T_g$  bileşenler arasındaki bağlanma kuvvetinin hükmü altındadır. Sonuç olarak metalik camların yüksek mekanik mukavemeti de bileşenler arasındaki güçlü bağlanma kuvvetinden gelmektedir (Wang 2005). Wang, mukavemet ve E arasındaki kıyaslamayı  $T_g$  açısından incelemiştir. Buna göre, yüksek  $T_g$ 'ye sahip alaşımların yüksek mukavemet sergilediğini, ya da  $T_g$ 'nin artmasıyla mukavemetin artış eğiliminde olduğunu bildirmiştir (Wang 2005). Çekme şartları altındaki kırılma genellikle yüklemeye doğrultusuna yaklaşık  $45^\circ$ 'deki bir açıda meydana gelir (Şekil.2.20.a). Metalik camların kırılma yüzeyleri incelendiğinde damarlı desenler (vein patterns) gözlenir (Fu et al. 2007). Bu desenler (Şekil.2.20.b) (Kim et al. 2004), arasında vazelin olan (vizkoz bir tabaka) iki plakanın birbirinden ayrıldığında ortaya çıkan görüntüye benzemektedir (Siegrist 2007). Damarlı yapı lokal yumuşamaların meydana geldiğinin bir kanıtı olarak görülmektedir (Kim et al. 2004, Xu et al. 2005).

Tartışmalar deformasyon esnasında kayma bantlarındaki adyabatik sıcaklık yükselişi (Spaepen 2006, Lewandowski and Greer 2006) üzerine devam etmektedir. Kayma bantları metalik camlarda çekmede plastik kararsızlığa neden olan işleme yumuşaması ile ilgilidir (Lewandowski and Greer 2006). Bu da metalik camların yapısal malzemeler olarak kullanım potansiyelini sınırlamaktadır. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) çalışmaları kayma bantlarının çok küçük (10-20 nm) olduğunu göstermektedir (Hufnagel 2003). Öne sürülen modeller bantlardaki sıcaklık artışı veya yapısal değişim açısından kaymanın lokalleşmesini açıklamak üzere yarışmaktadır. Bu modellere göre sıcaklıkla birlikte lokal viskozite düşmekte ve damarlı yapı oluşumuna neden olmaktadır. Böylece kırılma yüzeylerinde sıvı benzeri damlaların görülmesine sebep olmaktadır (Lewandowski and Greer 2006, Pan et al. 2007). Şekil.2.21'de Lewandowski ve Greer'in kalay kaplı metalik camın eğme testi sonucunda elde ettikleri SEM görüntüleri verilmektedir (Lewandowski and Greer 2006). (Şekil.2.21.a) Kırılma sonrasında, kalay kaplamanın çentik uçları civarında oluşan kayma bantlarında ergiyerek, damlalar oluşturduklarını gözlemişlerdir (Şekil.2.21.c).

İri hacimli camların gevrek özelliğinden dolayı, cam matris içerisine dışarıdan ilaveler (sünek metal veya refrakter seramik partikülleri) ve/veya doğal takviyeler (sünek dendritik fazlar) kullanılarak metalik camların güçlendirilmesi (Xu and Xu 2003) veya sünekleştirilmesine çalışılmaktadır (Jang et al. 2009, Sun et al. 2006).

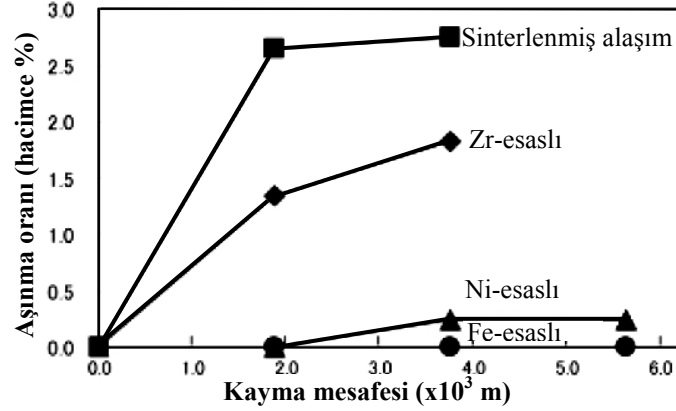


Şekil.2.20 (a) Kırılan TiCuNiSnBeZr iri hacimli metalik cam numunesinin dış ve (b) kırık yüzey SEM görüntüleri (Kim et al. 2004).

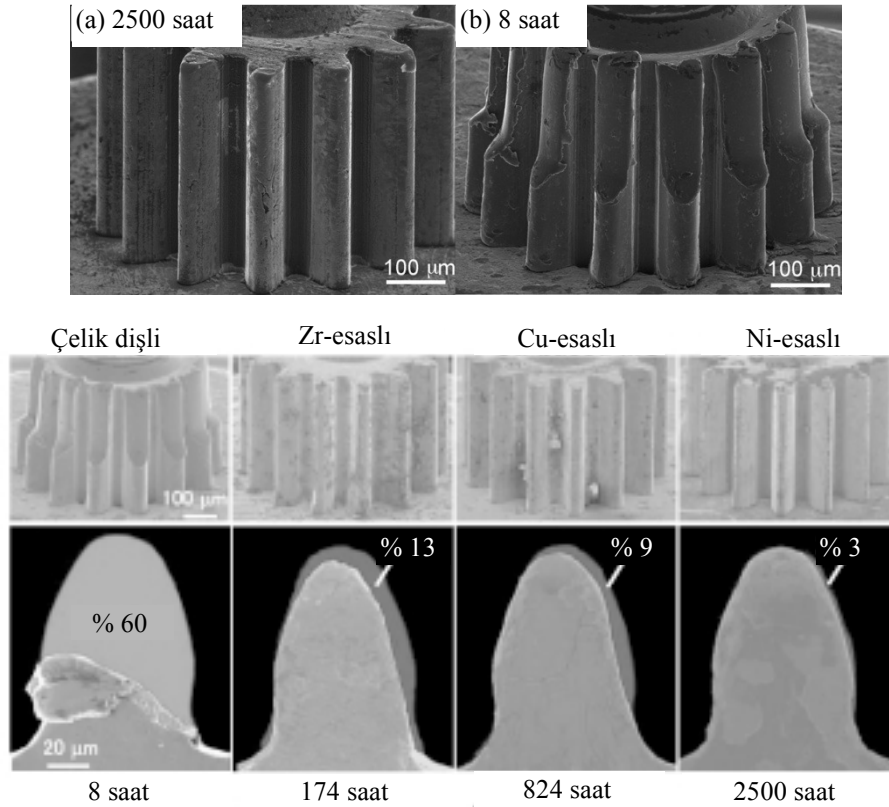


Şekil.2.21 (a) Yüzeyi kalay kaplı eğme test numunesi, (b) Kayma bandı ve üzerindeki kalay damlacığı (c) ergimiş kalay kaplama damlacıkları (Lewandowski and Greer 2006).

Togashi ve arkadaşları (Togashi et al. 2008) Zr-, Ni-, ve Fe-esaslı metalik camların aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Buna göre Fe-esaslı metalik camların aşınma dayanımının diğerlerine göre çok üstün olduğunu belirlemişlerdir (Şekil.2.22) (Togashi et al. 2008). Bu sonuç, Fe-esaslı metalik camların sertlik değerlerinin yüksek olması ile de desteklenmektedir. Şekil.2.23'te ise dişli şeklindeki malzemelerin aşınma dereceleri



Şekil.2.22 Zr, Ni ve Fe esaslı metalik camların aşınma kayıpları (Togashi et al.2008)



Şekil.2.23 Farklı kompozisyonlara sahip mikro dişlilerin kullanım sonrası sergiledikleri aşınma oranları (Ishida et al. 2007, Inoue et al. 2008.a).

zamana göre karşılaştırılmaktadır. Buna göre, çelik dişli 8 saat içerisinde %60 deforme olurken, Ni-esaslı metalik camdan yapılan dişli 2500 saat çalışmasına rağmen sadece %3'lük bir aşınmaya uğramıştır. Bu örnek, metalik cam malzemelerin aşınma direncinin üstünlüğünü açıkça ortaya koymaktadır.

Metalik camların bir diğer üstünlüğü ise kristal karıştlarına göre korozyon dirençlerinin yüksek olmasıdır. Shen ve arkadaşları,  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  iri hacimli metalik cam alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. Korozyon testlerinin sonunda bu alaşım %3 NaCl çözeltisinde  $5,6 \cdot 10^{-3}$  mm/yıl, 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde  $8,3 \cdot 10^{-3}$  mm/yıl ve 1N HCl çözeltisinde ise  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mm/yıl civarındaki korozyon hızlarını tespit etmişlerdir (Shen et al. 2008).

Metalik camların yüksek mukavemet ve korozyon direnci ile birleşen yüksek sertlikleri tribolojik uygulamalardaki potansiyelini ortaya koymaktadır. Buna göre, metalik cam malzemeler ses/video kayıt kafaları, elektrikli ustura ve jilet bıçakları gibi uygulamalar için potansiyel malzeme olarak görülmektedir (Prakash 2005). Bazı metalik cam kompozisyonları ise gösterdiği sertlik değerleri ile dikkat çekmektedir (Çizelge.2.4).

## **2.7 İri Hacimli Metalik Camların Karakterizasyonu**

Alaşımın amorflik derecesi XRD, DSC ve SEM (veya TEM) ile araştırılır. İri hacimli ve ince şerit halinde elde edilmiş aynı kompozisyona sahip iki farklı numune, karşılaştırılmak üzere DSC analizi incelemesine alınır. İri hacimli numunenin cam geçiş sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı ve ergime sıcaklığı gibi karakteristik sıcaklıkları ince şerit halinde elde edilen numunenin aynı karakteristik sıcaklıklarıyla kıyaslanır. İncelenen karakteristik sıcaklıklar birbirleriyle uyumlu olması gerekmektedir. Böylece kalınlıkları farklı olmasına rağmen iki aşırı soğutulmuş sıvının düzensiz yapı ve termal kararlılıkları arasında fark olup olmadığı incelenmiş olur. Benzer şekilde iki farklı kalınlıkta elde edilen numunelerin XRD incelemelerinde kırınım desenleri sadece geniş bir patern içeriyorsa amorf yapının oluşumu doğrulanmış olur (keskin pikler ise kristallenmenin işaretidir). Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) incelemelerinde

numunenin merkez bölgesinde bile çökelmiş kristal fazları ifade eden kontrast farklılığı fark edilemiyorsa elde edilen malzeme metalik camdır. (Cantor and Reilly 2003). Bunların elektron difraksiyon desenleri genellikle bir veya iki difüz halesinden ibarettir.

Çizelge.2.4 Metalik cam kompozisyonlarına göre sertlik (Hv) ve kristallenme sıcaklığı değerleri (Prakash 2005, Prakash and Hiratsuka 2000)

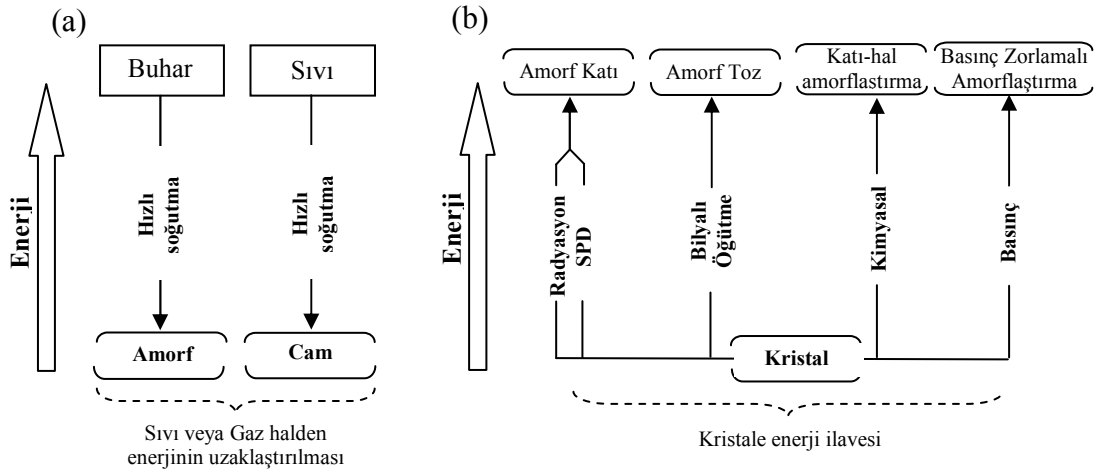
Kompozisyon	(at.%)	T <sub>x</sub> (°C)	Hv (100g'da)	Kalınlık (mm)	Kaynak
Fe <sub>81</sub> B <sub>13.5</sub> Si <sub>3.5</sub> C <sub>2</sub>		T <sub>g</sub> :~450 T <sub>x</sub> :480	858	İnce şerit	Minic 2009 Prakash 2005
Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>		T <sub>g</sub> :600 T <sub>x</sub> :540	851	İnce şerit	Qin et al. 2009 Niu et al. 2004
Fe <sub>40</sub> Ni <sub>38</sub> Mo <sub>4</sub> B <sub>18</sub>		T <sub>x</sub> :410	885	İnce şerit	Prakash 2005
Fe <sub>77</sub> Cr <sub>2</sub> B <sub>16</sub> Si <sub>5</sub>		T <sub>x</sub> :535	858	İnce şerit	Prakash 2005
Fe <sub>66</sub> Co <sub>18</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>1</sub>		T <sub>x</sub> :430	825	İnce şerit	Prakash 2005
Fe <sub>66</sub> Nb <sub>4</sub> B <sub>30</sub>		T <sub>g</sub> : 572 T <sub>x</sub> :603	1200 (300g)	2mm	Stoica et al. 2006
Co <sub>66</sub> Fe <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> B <sub>14</sub> Si <sub>15</sub>		T <sub>g</sub> : 550	888		Prakash 2005
Ni <sub>72.5</sub> Cr <sub>18.5</sub> Si <sub>7.5</sub> B <sub>1.5</sub>		-	790	İnce şerit	Prakash 2005
Ni <sub>53</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>8</sub> Co <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub>		-	750-800	2mm	Togashi et al. 2008
Ni <sub>91</sub> Si <sub>7</sub> B <sub>2</sub>		-	776	İnce şerit	Prakash 2005
Fe <sub>36</sub> Co <sub>36</sub> B <sub>19.2</sub> Si <sub>4.8</sub> Nb <sub>4</sub>		T <sub>g</sub> :547 T <sub>x</sub> :597	~1220	5mm	Prakash 2005
Co <sub>43</sub> Fe <sub>20</sub> Ta <sub>5.5</sub> B <sub>31.5</sub>		T <sub>g</sub> :637 T <sub>x</sub> :619	1455	2mm	Inoue et al. 2006
AISI304 Paslanmaz Çelik		-	520	-	Prakash 2005
Yatak çeliği AISI 52100		-	1030	İnce şerit	Prakash 2005

METALİK CAM MALZEMELER

## 2.8 Metalik Camların Üretim Yöntemleri

İlk demircinin silah ve takımları, katı çözelti veya deformasyon sertleşmesi ile kuvvetlendirilen çelikten ve diğer alaşımlardan yapmasından bu yana, metallerin suya daldırılarak hızlı soğutulması yaklaşık iki bin yıllık bilinen bir prosestir. Günümüzde de hızlı soğutma işlemi hala üretim teknolojisindeki başlıca tekniklerdendir ve soğutma hızı bileşenler ve uygulanan tekniğe önemli derecede bağlıdır (Groza et al. 2007).

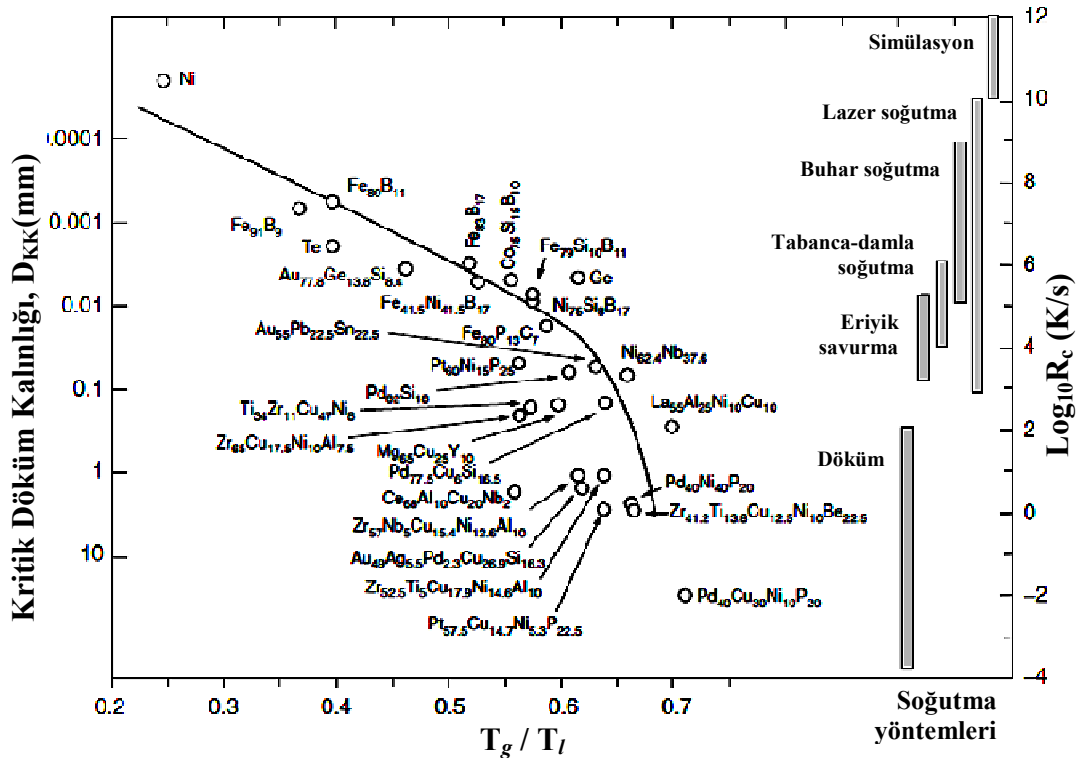
Bununla ilgili olarak Şekil.2.24'te amorflaştırma teknikleri enerjinin alınması veya enerjinin verilmesi açısından gösterilmektedir. Şekil.2.24.a'da gaz veya sıvı halden enerjinin hızlı bir şekilde alınması, Şekil.2.24.b'de ise katı sisteme (kristal) enerji ilavesinin ifade edildiği görülmektedir. Son durumda (Şekil.2.24.b) enerji kristale kimyasal reaksiyonların bir formu (katı hal amorflaştırması), radyasyon (yüksek enerjili nötron, proton, ağır iyon veya elektronlar ile amorflaştırma), basınç (basınçla uyarılmış amorflaştırma), deformasyon ve soğuk kaynak (mekanik öğütme) veya kayma (çeşitli plastik deformasyon) ile sağlanmaktadır.



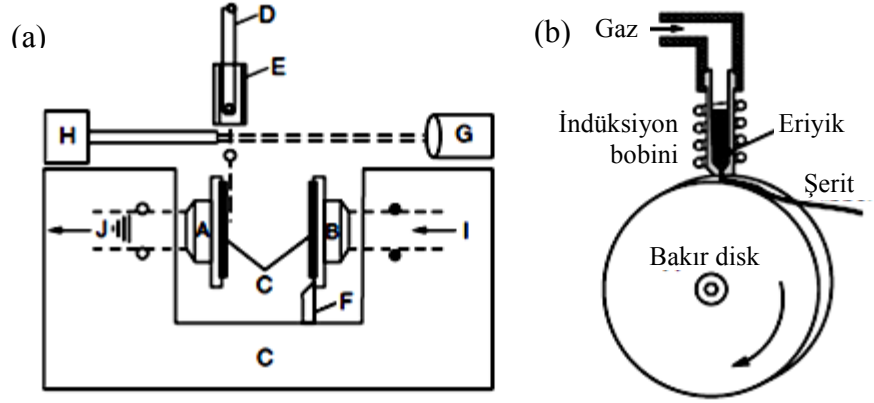
Şekil.2.24 Çeşitli amorflaştırma yöntemleri (Groza et al. 2007)

Şekil.2.25'te de görüldüğü gibi metalik cam oluşturabilen alaşımlar indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kritik soğuma hızlarına göre bir grafikte dizilmişlerdir. Bununla birlikte amorflaştırma tekniklerinin de kıyaslaması

yapılmaktadır. En yüksek deneysel soğutma hızı lazer soğutma kullanılarak elde edilebilmesine rağmen, bu teknik sadece küçük damlacıklarda kullanılabilmiştir. Bununla birlikte buhar soğutma veya gaz yoğunlaştırma tekniklerinde ise amorf metal filmlerin yoğunlaştırılması yapılmaktadır. Tabanca-damla fırlatma soğutma (gun-splat quenching) ve eriyik savurma (melt spinning) işlemleri de ince şerit veya plaka haline getirme işlemleriyle sınırlıdır. Döküm yöntemlerinde ise daha kalın ürünler elde edilebilmektedir (Groza et al. 2007). Şekil.2.26'da bu iki teknik şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.25 Kritik döküm kalınlığı, kritik soğutma hızı, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı ve soğutma yöntemleri karşılaştırmaları (Groza et al. 2007).



Şekil.2.26 (a) Damlacık soğutma (Piston ve örs yöntemi) (b) eriyiğin döndürülerek şerit halde elde edildiği melt spinning yöntemi (Groza et al. 2007).

Damlacık soğutma (splat quenching) yönteminde 1-4cm çapında, 50µm kalınlığında disk numuneler elde edilebilmektedir. Bu yöntemde, küçük kütleli bir alaşım numunesi indüksiyon bobini arasında yüksek frekanslı akım kullanılarak askıda ergitilir. Elektrik akımı kesildiği anda, eriyik damlacığı düşer ve sensörlü pnömatik veya elektromanyetik olarak hareket ettirilen iki düz piston arasında çok hızlı bir şekilde ezilerek soğutulur (Groza et al. 2007).

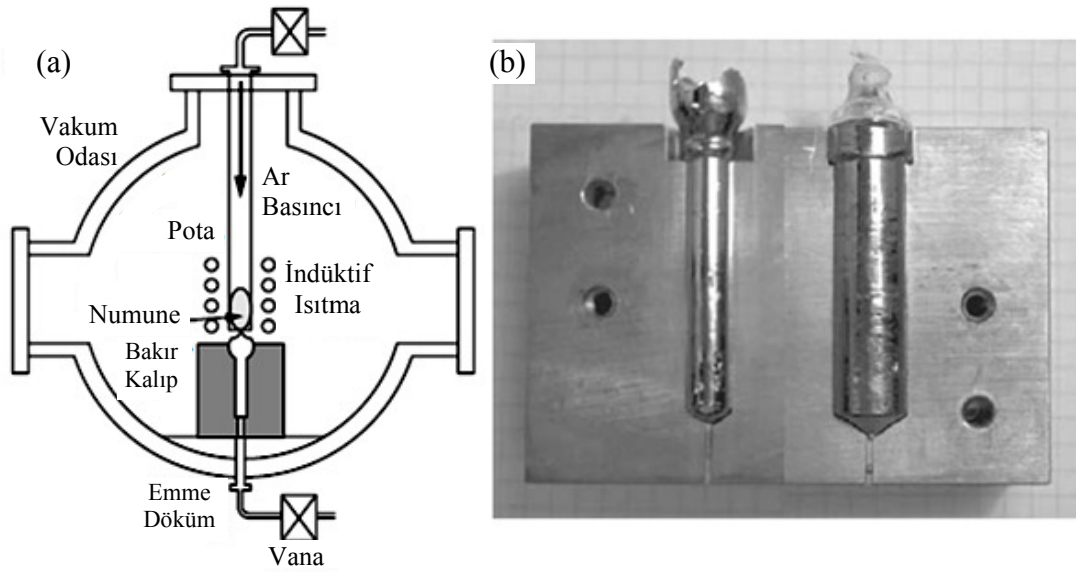
Sıvı haldeki damlacık iki piston arasında folyo halinde katlaşır (Groza et al. 2007). İnce şerit halinde ürün elde edebilen diğer bir yöntem ise eriyik savurma (melt spinning) yoludur. Yüksek saflıktaki Ar gazı atmosferli kuvars tüp içerisinde ergitilen alaşım tüp içerisindeki basıncın artırılmasıyla su ile soğutulan dönen disk üzerine akıtılır. Bu şekilde eriyik şerit halinde katlaşarak amorf hale ulaşır. Bu yöntemde amorf ürünün eldesi kolay olmasına rağmen, şerit şekilli ürünlerin uygulama alanı bulması da zor olmaktadır (Groza et al. 2007)

### 2.8.1 Vakumla Emme veya Enjeksiyonla Döküm

1990'ların başında düşük kritik soğuma hızlarına sahip çok bileşenli metalik camların geliştirilmesi bilimsel ve ticari teşebbüslere kesintisiz bir itici güç sağlamış ve bu

alanda denenecek yeni kompozisyonlara ve uygulamalarının araştırılmasına neden olmuştur. Günümüzde inert gaz plazma ark ısıtma veya indüktif (radyo frekansı, RF) ile ısıtma ile büyük bakır kalıplar kullanılarak iri hacimlere sahip metalik camların soğutulurak dökülebilmesi imkanı bulunmaktadır. Bu işlemler uygulanırken, sıvının kalıp içerisine itilmesi için iki temel teknik kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi, eriyiğin inert gaz basınç farkı ile (gaz basıncı enjeksiyonu veya vakum emme) kalıba akıtılması işlemidir. İkinci seçenek ise, itme veya çekme görevi gören bir piston sayesinde eriyiğin bakır kalıp içerisine çekilmesidir. Bunlarla ilgili çeşitli özelliklere sahip düzenekler denenmiştir (Groza et al. 2007).

Şekil.2.27.a'da indüksiyon ısıtma yöntemi ile pota içerisinde ergitilen alaşımın Ar gazının basıncının artırılması ile bakır kalıp içerisine katılaştırma işleminin yapıldığı bir düzenek görülmektedir.



Şekil.2.27 (a) İndüksiyon ile ısıtılan ve bakır kalıpta şekillendirme işleminin yapıldığı döküm haznesinin şematik gösterimi. Eriyik haldeki malzeme vakumla hızlı bir şekilde emilerek (b) bakır kalıp içerisine gönderilmektedir (Groza et al. 2007).

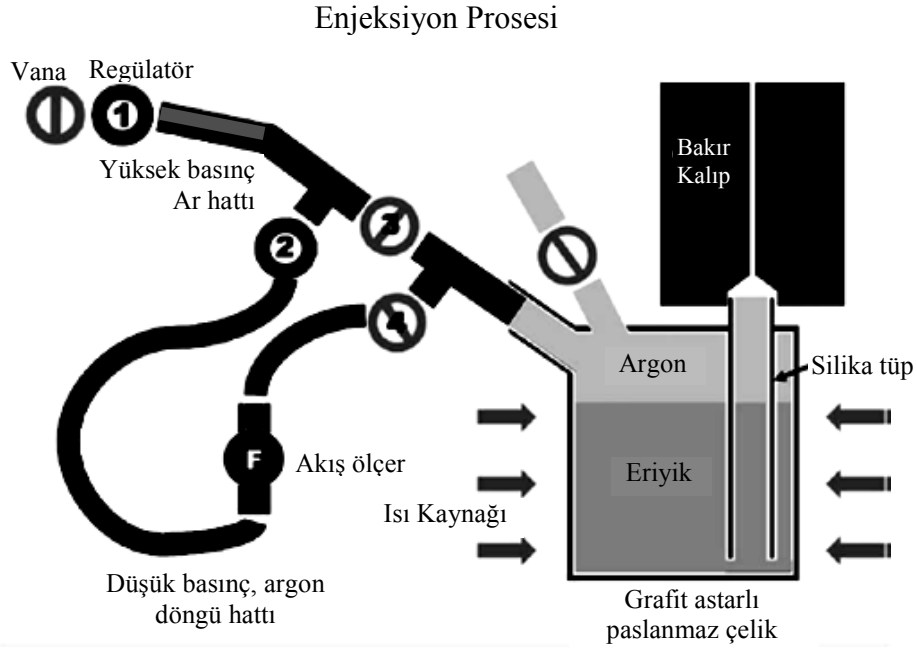
Bu işlem tüm düzeneğin vakum çemberi içerisinde olduğu ve oksitlenmenin minimuma indirileceği koşullar altında yapılmaktadır. Böylelikle Şekil.2.27.b’de görülen döküm ürünleri elde edilmektedir (Groza et al. 2007). Burada sınırlayıcı faktörlerden birisi, yüksek ergime sıcaklığına sahip bir alaşım kompozisyonunun yeterli sıcaklıklara çıkılarak tam ergimesinin sağlanmasıdır. Bu nedenle, indüksiyon ergitme yerine, inert gaz atmosferi altında elektrik arkı ile ergitme tercih edilmektedir. Bu yöntem araştırmacıya çok yüksek sıcaklıklara çıkma imkanı sunabilmektedir. Elektrik ark ile ergitme işlemlerinde elektrik arkının oluşturulabilmesi için ergitme haznesi olarak metal malzemelerin kullanılması zorunludur. Tüm bu anlatılanlar çerçevesinde, yukarıda ifade edilen üretim yöntemlerinin çeşitli avantaj ve dezavantajlarına bakılarak ergitme işleminin hangisinin seçileceğine karar verilmelidir.

Şekil.2.28’de metal eriyiğin belirli bir basınç değeri kullanılarak bakır kalıp içerisine beslendiği bir örnek sistem görülmektedir. Bu sistemde düşük basınçlar kullanıldığı için, ergime sıcaklığı nispeten düşük olan alaşımlar şekillendirilmektedir. Şekil.2.28’de verilen sistemde, rezistans ısıtma ile ısıtılan grafit kaplı paslanmaz çelik hazne içerisinde ergitme işlemi gerçekleştirilmektedir. Oksitlenmenin engellenmesi için yüksek saflıktaki Ar gazı sızdırmaz hazne içerisine beslenmektedir. İstenilen sıcaklıkta ergime işlemi tamamlandığında gaz basıncı (0,3-1 bar) ile itici güç oluşturularak eriyiğin kuvars tüp içerisinde ilerlemesi sağlanır ve bakır kalıp içerisine enjekte edilir (Laws et al. 2006). Buna benzer şekilde, metalik camların üretiminde kullanılan çeşitli özelliklere sahip daha farklı döküm sistemleri de mevcuttur.

## **2.8.2 Üfleme (Şişirme) Yöntemi**

Yumuşama sıcaklığının üzerine ısıtıldığında insan nefesiyle elde edilebilen şekillendirme basıncı altında bir camın şekillendirilebildiği yaklaşık 2000 yıl önce keşfedilmiştir (İnt.Kyn.8, İnt.Kyn.9, Anonymous 1945). Yaklaşık 40 yıl önce, sentetik olarak geliştirilmiş plastiklerin benzer bir yol kullanılarak işlenebildiği farkedilmiştir. Büyük en/boy oranına sahip ince kesitli karmaşık şekillerin net-şekillendirilmesine imkan veren üfleme ile şekillendirme, plastik prosesler için teknik bir terim haline gelmiştir (Schroers et al. 2007). Elde edilebilir geometriye sahip İHMC’lerin üretimi

günümüzde sınırlıdır. İri hacimli metalik camların üretiminde genellikle eriyiğin aynı anda kalıba doldurulması ve kristallenmenin önlenmesi için hızlı bir şekilde soğutulduğu döküm yöntemi kullanılmaktadır. Bu, yüksek en/boy oranına sahip ince kesitlerin üretimini özellikle ilgi çekici kılmaktadır. Sadece çok hassas dengeye sahip proses parametreleri bu prosesi ticari olarak bazı geometriler için faydalı kılmaktadır.

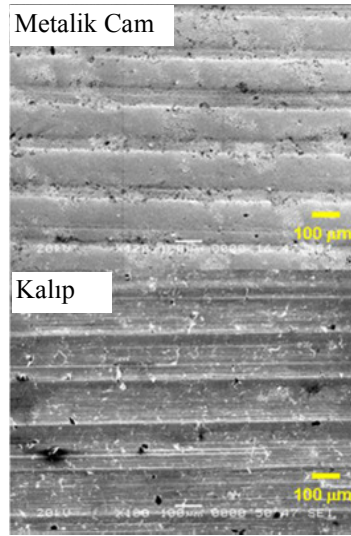


Şekil.2.28 Metalik camların üretiminde kullanılan düşük basınçlı döküm düzeneğinin şematik gösterimi (Laws et al. 2006).

İHMC'lerdeki ağır işleyen kristallenme kinetiği mükemmel bir şekillendirme fırsatı sunmaktadır. Isıtma esnasında, amorf İHMC olası kristallenme öncesinde ilk olarak cam geçiş sıcaklığında aşırı soğutulmuş yarı kararlı sıvı haline gevşemektedir. (İHMC'nin aşırı soğutulmuş sıvı olarak var olduğu bölgeye aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi adı verilmektedir.) Bu bölgede  $10^5$  Pa s altındaki viskoziteler ölçülebilir. Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesin yarı kararlı olduğu halde, dakikalardan saatlere kadar uzayabilen (kristallenme olmadan) şekillendirilebilme kapasitesi mevcuttur (Schroers et al. 2007). Bazı İHMC'ler için plastik şekillendirmedeki akma gerilimini belirleyen viskozite ve işlem sıcaklığı plastiklere benzemektedir. Bu da benzer bir prosesin uygulanabileceğini akla getirmektedir. İHMC'lerin aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde plastik olarak şekillendirilebilmesi, süperplastik şekillendirme, termoplastik



Şekil.2.30’da düşük şekillendirme basıncının istendiği üfleme tekniği ile üretilen amorf malzeme görülmektedir. Böylelikle 460 °C işlem sıcaklığında 0,8 mm et kalınlığına sahip yarım küre şekilli ürün elde edilmiş olmaktadır (Schroers et al. 2007). Şekil.2.31’de ise üfleme metodunun kullanıldığı mikro şekillendirilebilirlik örneği verilmektedir. Bu yöntemle kalıp yüzeyinde mevcut olan mikro desenler metalik cam yüzeyine kopyalanmış olur. Şekil.2.31’de üfleme metodunun kullanıldığı mikro şekillendirilebilirlik örneği görülmektedir. Bu yöntemle kalıp yüzeyinde mevcut olan mikro desenler metalik cam yüzeyine kopyalanmış olur (Schroers et al. 2007).



Şekil.2.31 Üfleme yöntemi ile mikro şekillendirilebilirlik (Schroers et al. 2007).

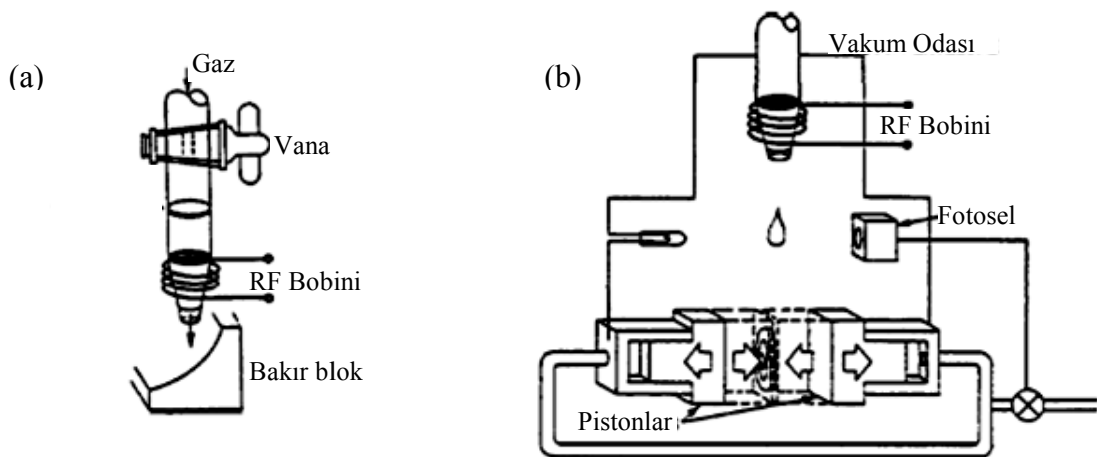
### 2.8.3 Levitasyon Ergitme ve Döküm

Literatürde, belirli bir konteyner (ergitme haznesi veya pota) kullanılarak yapılan ergitme işlemlerinde heterojen çekirdeklenme meydana gelebileceği ihtimalinden bahsedilmektedir. Bundan dolayı, birçok araştırmacı gerekli kritik soğuma hızını ve kristallenme kinetiklerini incelemek üzere herhangi bir ergitme kabı kullanılmadan gerçekleştirilebilen teknikler araştırmışlardır. Bununla ilgili olarak Kim, Bush ve Johnson aşırı soğutulmuş sıvının kritik soğutma hızı ve kristallenme kinetiklerini daha kalitatif incelemek için elektrostatik levitasyon (temas olmadan boşlukta yükseltme) prosesi uygulamışlardır. Bu işlem de diğer yöntemler gibi ultra yüksek vakum şartları

altında yapılmaktadır. Numunenin ısıtılması ve ergitilmesi kuvars ampul veya lazer ısıtma kaynağı ile yapılmaktadır. Numune sıcaklığı numuneye temasın olmadığı bir pirometre sayesinde ölçülmektedir. Daha sonra eriyik haldeki damla bakır kalıp içerisine yerçekiminin etkisiyle düşürülmektedir (Johnson 1996). Bu yöntemde de ergitilen malzemenin ağırlığı sınırlıdır.

#### 2.8.4 Damlatma (Splat) ve Piston/Örs Tekniği

Camsı Au-Si camsı alaşımının elde edilmesinde kullanılan orijinal yöntem tabanca tekniği veya splat (damlatma) soğutmadır (Şekil.2.32.a). Bu yöntemde, küçük bir sıvı damlacığının bir tüp vasıtasıyla itilmesi ve bakır altlık üzerine ince bir film halinde spreyleneceğiyle gerçekleştirilmektedir. Bakır altlığın belirli bir eğriliğe sahip olmasından dolayı, santifüj kuvveti sıvı tabaka ve altlık arasındaki termal iletkenliği desteklemektedir. Bu yöntem ısının eriyikten tek taraflı transferini sağlamaktadır. Bundan dolayı, daha ileri bir teknik olarak sıvı damlacığının hızlı hareket eden piston ve örs arasında aniden sıkıştırılarak ezilmesi yöntemi geliştirilmiştir (Şekil.2.32.b). Bu yöntemlerin ikisi de laboratuvar ölçekli metalik cam üretiminde tatmin edici sonuçlar vermiştir. Bu iki yol sayesinde şerit şekilli ince metalik cam numuneleri hazırlamak mümkündür (Chen, 1990).



Şekil2.32 (a) Damlatma (splat) soğutma ve (b) Piston/Örs yöntemlerinin şematik gösterimi (Chen 1990)

## 2.9. Metalik Camların Potansiyel Uygulama Alanları

Benzersiz ve geleneksel olmayan karakteristiklere sahip İHMC malzemeler çeşitli alanlardaki uygulamalara adapte edilerek kullanılmaya başlamıştır. Günümüz iri hacimli metalik camlarının üstün çekme mukavemeti ( $\approx 2$  Gpa), yüksek akma gerinimi ( $\approx 2\%$ ), yüksek kırılma tokluğu ( $\approx 15-25$  Mpa $\sqrt{m}$ ) ve korozyon direnci özellikleriyle bunu sağlamaktadır (Wang W.H. et al. 2004, Anand and Su 2005).

İHMC'lerin en önemli avantajlarından birisi de karmaşık şekilli ürünlerin elde edilebilme kolaylığıdır. Bugüne kadar İHMC'ler kalıp malzemelerinde (Pd-Cu-Ni-P İHMC), spor malzemelerinde (ZrTiCuNiBe ve ZrTiNiCu İHMC'leri) ve elektrot malzemelerinde (PdCuSiP İHMC) kullanılmaktaydı. Fe-esaslı İHMC'lerin geliştirilmesiyle ortak mod kısma bobinlerinde (common mode choke coils) soft manyetik malzemeler olarak nihai uygulama basamağına ulaşmış oldu. Bu alandaki başarı mühendislikteki İHMC'lerin artan önemiyle sonuçlanacaktır. Çizelge.2.5 İHMC'lerin mevcut ve gelecek uygulama potansiyellerini özetlemektedir (Wang W.H. et al. 2004)

Pazardaki malzemelerin yeni üyesinin ilk uygulaması golf sopası malzemesi olarak girmiştir. Düşük yoğunluk ve yüksek mukavemet/ağırlık oranı gibi değerlerine ek olarak, düşük elastik modülü ve düşük titreşim tepkisi gibi diğer özellikleri de bir golfçünün topa vurduğunda daha iyi kontrol için yumuşak ve daha masif hissetmesini sağlamaktadır. (Wang W.H. et al. 2004). İHMC'nin ihmal edilebilir histerisiz kaybı, darbe esnasında golf sopasının baş kısmında daha az enerji absorbe edildiği ve böylelikle daha fazla enerjinin topa transfer edilebilmesi anlamına gelmektedir. İHMC golf tabaka üreticisinin verdiği bilgiye göre, çelik golf başlıkları verilen enerjinin %60'ını, titanyum başlıklar ise yaklaşık %70'ini topa transfer ederken, metalik cam malzeme yaklaşık % 99'unu transfer etmektedir(Wang W.H. et al. 2004). Böylesi uygun özelliklerle, İHMC'ler tenis raketi, baseball sopası, bisiklet iskeletleri, avcı yayları gibi diğer uygulamalarda da tercih edilebilmektedir. Diğer yandan, ince kesitli bileşenlerin kalıplanması imkanı, İHMC'leri elektronik cihaz pazarına da davet etmiştir (Wang W.H. et al. 2004).

Çizelge.2.5 İri hacimli metalik camların olası kullanım alanları (Wang et al. 2004)

<b>ÖZELLİK</b>	<b>UYGULAMA ALANI</b>
Yüksek mukavemet	Makine yapısal malzemeleri
Yüksek sertlik	Kesici malzemeler
Yüksek kırılma tokluğu	Kalıp malzemeleri
Yüksek darbe kırılma enerjisi	Takım malzemeleri
Yüksek yorulma mukavemeti	Bağlayıcı malzemeler
Yüksek elastik enerji	Spor aletleri
Yüksek korozyon direnci	Korozyon dirençli malzemeler
Yüksek aşınma direnci	Yazım cihaz malzemesi
Yüksek yansımaya oranı	Optik hassasiyet malzemeleri
Yüksek hidrojen depolama	Hidrojen depolayıcı malzemeler
Soft manyetiklik	Soft manyetik malzeme
Yüksek frekans geçirgenliği	Magnetostriktif malzemeler
Verimli elektrot	Elektrot malzemesi
Yüksek viskoz akabilirlik	Kompozit malzeme
Yüksek akustik zayıflatma	Akustik emici malzeme
Kendini keskinleştirme özelliği	Delici malzemeler
Yüksek aşınma direnci ve üretilebilirliği	Tıbbi cihaz malzemeleri
Biyo uyumluluk	Protez Malzemeleri



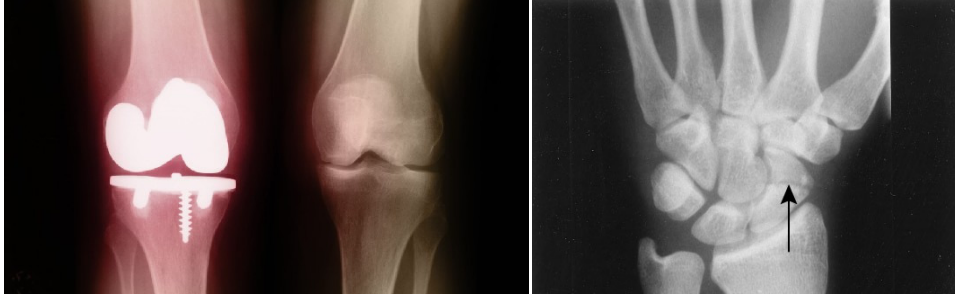
Şekil.2.33 Metalik camdan üretilmiş bir golf sopası başlığı, cep telefonu, mp3 çalar/USB bellek ürünleri, kol düğmeleri (İnt.Kyn.10).

MP3 çalar ve PDA'lar gibi kişisel elektronik cihazların minyatürleştirilmesi modasıyla, yeterli mekanik mukavemetteki koruyucu ince kasalara da ihtiyaç duyulmaktadır. İHMC kasalara sahip mobil telefon ve dijital kameralar üretilmekte ve piyasaya sürülmektedir. Bunlara örnek olarak metalik cam kaplamalı olarak piyasaya sürülen bazı cihazlar Şekil.2.33'te verilmiştir (Wang W.H. et al. 2004).

Bunlara ek olarak, Amerikan Askeri Araştırma Ofisi çalışmaları içerisinde biyolojik toksin tehlikesi olan uranyum zırh delicileri yerine metalik cam tank zırh delicileri teknolojisi üzerinde yapılan çalışmalar da bulunmaktadır. Ayrıca bazı zırh delici malzemelerin yerine de metalik cam malzemelerin tasarlandığı da bilinmektedir. İHMC'lerin yüksek mukavemet ve hafifliği askeri bileşenlerin tasarımında güvenilirlikten fedakarlık etmeden minyatürleştirme ve ağırlık azaltımına imkan vermektedir. Bunlara örnek olarak, mühimmat bileşenleri, elektroniklerdeki ince duvarlı kaplama ve bileşenler verilebilir (Wang W.H. et al. 2004).

Ticari ilginin odaklandığı başka bir alan ise prostetik implantlar ve cerrahi aletler gibi tıbbi bileşenlerde yüksek biyo-uyumluluk ve alerjik olmayan camsı malzemelerdir. Bazı İHMC'lerin ortopedik uygulamalar için eşsiz özellikleri arasında (1) biyo-uyumluluk, (2) mükemmel aşınma direnci, (3) titanyum ve/veya paslanmaz çeliğe kıyasla yüksek mukavemet/ağırlık oranı, (4) titanyum ve paslanmaz çeliğe kıyasla iki kattan daha fazla mukavemet, (5) istenilen yüzey dokusuna sahip hassas net şekilli

dökümlerin elde edilebilmesi verilebilir (Wang et al. 2004). 2002’de tıbbi malzeme üreticisi bir firma oftalmik (göz) bistüri bıçaklarını Vitreloy alaşımını kullanarak üretmeye başlamıştır. Yüksek kalitedeki bu ürün, elmasan daha ekonomik, çelikten daha keskin ve uzun servis süreli, ayrıca mikro ölçekli döküm hassasiyetiyle tek bir kalıpla üretilebilmesinden dolayı üretime daha uyumludur. Bıçak ve jilet uygulamalarını da içeren çeşitli fonksiyonlarla da üretilebilmektedir (Telford 2004). Bundan başka, Şekil.2.34’te hem biyo-uyumlu hem de biyo-bozunabilir (biodegradable) implant olarak düşünülen MgZnCa-esaslı metalik cam uygulamasına bir örnek verilmiştir. Bu malzeme ile ilgili ilk hayvan çalışmalarında, vücut içerisinden hidrojen kabarcıklarının oluşmaması, araştırmacıları bu konuda oldukça ümitlendirmektedir (İnt.Kyn.11).



Şekil.2.34 Biyo-uyumlu ve biyo-bozunabilir MgZnCa-esaslı metalik cam implantlar (İnt.Kyn.11, İnt.Kyn. 12).

NASA’nın son üretmiş olduğu Genesis uzay aracı, bilim adamlarına Güneş’in karakteristik özelliklerinin temel tanımlarını açıklamada yardım edecektir. 2000 yılında Genesis son bilimsel tachizatını da almıştır. Bu techizat yeni bir İHMC kompozisyonundan üretilmiş güneş panelidir (solar wind collector). Uzay aracı üzerindeki İHMC kollektör ve diğer toplayıcı kollektör karolar, uzay aracı güneş akıntısında hareket ederken güneş rüzgarlarındaki (solar wind) ilk numunelerini toplayacaktır. Genesis oksijen ve azotun izotopları gibi güneş plazmasının elementlerini toplayacaktır (Şekil.2.35) (Wang W.H. et al. 2004, İnt.Kyn.13).

En son endüstriyel yönelimlerden birisi de parlak mücevher endüstrisidir. Mücevher yapımcılarının dikkatini çeken özellik ise İHMC’lerde harika yüzey parlaklığı ile elde

edebilmesidir. Sertliğinin ve çizilme dayanımının yüksek olması da bu ilgiyi artırmaktadır. Yakın gelecekte, İHMC malzemeler, bu alanın bilim ve teknolojisinde daha ileri gelişmeler geçirdikçe, araştırma ve uygulamalar için daha önemli hale gelecektir (Wang W.H. et al. 2004)



Şekil.2.35 (a) Genesis uzay aracı ve (b) Genesis kolektör tepsi (Telford 2004)

Vitreloy adıyla anılan amorf alaşım ise, kol saatlerinin muhafazalarında kullanılan ve alerjik reaksiyonlara neden olabilen Ni ve diğer metallerin yerine de kullanılabilir. Bununla ilgili olarak yüksek parlaklığa, çizilme ve yamulma direncine sahip kol saati fonksiyonlu mücevher takılar üretilmektedir (Telford 2004)

Yukarıda ifade edilen potansiyel kullanım alanlarının yanında metalik camların akustik dalga cihazlarında, yüksek yoğunluklu kayıt ortamlarında yazıcı kafa malzemesi olarak, anahtar modu güç kaynaklarında kullanımı da düşünülmektedir (Hilziner 1985).

Bazı metalik camların temel özellikleri aşağıdaki çizelgede özetlenmektedir. Bu eşsiz özelliklerin kombinasyonu sayesinde İHMC'ler çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Çizelge.2.6) (Inoue et al. 2008.b)

Çizelge.2.6 İHMC'lerin temel özellikleri ( Inoue et al. 2008.b)

<b>Fe-esash</b>	- Yumuşak manyetiklik (cam, nanokristal)
	- Sert manyetiklik (nanokristal)
	- Yüksek korozyon direnci
	- Döngülü darbe deformasyonuna karşı yüksek dayanım
<b>Co-esash</b>	- Yumuşak manyetiklik (cam, nanokristal)
	- Sert manyetiklik (nanokristal)
	- Yüksek korozyon direnci
	- Döngülü darbe deformasyonuna karşı yüksek dayanım
<b>Ni-esash</b>	- Yüksek mukavemet, yüksek süneklik
	- Yüksek korozyon direnci
	- Yüksek hidrojen geçirgenliği
<b>Cu-esash</b>	- Yüksek mukavemet, yüksek süneklik (cam, nanokristal)
	- Yüksek kırılma tokluğu, yüksek yorulma mukavemeti
	- Yüksek korozyon direnci
<b>Pd-esash</b>	- Yüksek mukavemet
	- Yüksek yorulma mukavemeti, yüksek kırılma tokluğu
	- Yüksek korozyon direnci
<b>Pt-esash</b>	- Çok düşük $T_g$
	- Çok düşük $T_l$
	- Yüksek GFA
	- Yüksek korozyon direnci
	- İyi nano baskı kabiliyeti

*“Camsı malzeme cam geçiş sıcaklığı sergileyen amorf bir katıdır. Böylece, tanım ile, bütün camlar amorf tur, ama bütün amorf katılar camsı olmak zorunda değildir. Cam geçişi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ya ekstensif termodinamik büyüklüklerin (hacim veya entropi gibi) eğimlerdeki değişim ile veya benzer şekilde, türev büyüklüklerdeki (zgl ısı, termal genleşme gibi) süreksizlik olarak ifade edilir.”*  
(İnt.Kyn.16 )

*Stephen Richard Elliot, 1990*

### 3. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler, üretim ekipmanları ve üretilen alaşımların karakterizasyon teknikleri hakkında bilgiler verilmiştir. Deneysel çalışmalara ön hazırlık çalışmaları ile başlanılmış ve buradan elde edilen sonuçlara göre metalik cam numunelerin üretimi için uygun koşullar belirlenmiştir. Ayrıca 104M124 no'lu TÜBİTAK projesi ve bu tez çalışması kapsamında tasarlanan vakum ark ergitme ve döküm cihazı hakkında bilgilere yer verilmiştir.

#### 3.1 Kullanılan Hammaddeler ve Diğer Sarf Malzemeleri

Kompozisyonlar yüksek saflıktaki alaşım elementleri kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan hammaddeler ince toz boyutunda olup, özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Bor elementinin kimyasal reaktivitesi borun durumuna bağlı olarak değişim gösterir. Kristal hali amorf haline göre daha az reaktiftir. Örnek olarak, amorf toz oda sıcaklığında yavaşça okside olur ve yüksek sıcaklıklarda ise oksit oluşturmak üzere spontane tutuşur. Kristal hali ise yüksek sıcaklıklarda bile sadece yavaşça oksitlenir (İnt.Kyn.14). Bu çalışmada kristal haldeki bor elementi kullanılmıştır.

Üretim işlemleri esnasında koruyucu atmosfer yüksek saflıkta Argon gazı kullanılarak sağlanmıştır. Böylece ergitme ve döküm işlemlerinde oluşabilecek oksitlenme problemi minimuma indirilmiştir. Argon gazının spesifikasyonları Çizelge.3.2'de verilmiştir.

Döküm işlemlerinde bakır kalıplar kullanılmıştır. Elektrolitik bakır bloklardan (%99,8 Cu) üretilen bakır kalıpların iç yüzeyleri ve döküm boşlukları torna ve elektro-erozyon yöntemleri ile işlenmiştir. Son olarak, bakır kalıpların döküm boşlukları alumina süspansiyonu (3000-200 Å) ile parlatılmıştır.

Çizelge.3.1 Alaşım kompozisyonlarında kullanılan elementlerin özellikleri

Alaşım elementleri	Tane Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Safılık Derecesi (ağ.%)	Atomik yarıçap ( $r_a$ ) (nm)	Atom Numarası (Z)
Kobalt (Co)	<2	99,8	0,12510	27
Demir (Fe)	<10	99,9	0,12412	26
Tantal (Ta)	<44	99,9	0,14300	73
Niobyum (Nb)	1-5	99,8	0,14290	41
Bakır (Cu)	3	99,7	0,12780	29
Bor (B)	<44	98,0	0,08200	5
Silisyum (Si)	<149	99,9	0,11530	14

Atomik yarıçaplar (Senkov and Miracle 2001)

Çizelge.3.2 Kullanılan Argon gazının spesifikasyonları

Yüksek Saflıkta Ar gazı	%99,999
Oksijen (ppm)	1,2
Nem (ppm)	1,1
Azot (ppm)	1,8

Çizelge.3.3'te belirtilen kompozisyonlarda kullanılan modifikasyon elementleri (Cu, Si ve Nb), yerine kullanıldıkları elementlerin atomik boyutlarına yakın olacak şekilde seçilmiştir. Böylece katkı olarak kullanılan elementler “*ana bileşen elementler arasındaki boyut farkı %12'den büyük olmalıdır*” kuralını da bozmamış olacaktır (Inoue 2000, Stoica et al. 2008). Ayrıca bu elementlerin camlaşmayı artırıcı etkiye sahip oldukları literatürde belirtilmektedir (Lesz et al. 2009, Shen et al. 2007).

### 3.2 Hazırlanan Kompozisyonlar

Bu çalışmada genel amaç olarak  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  kompozisyonuna sahip metalik cam alaşımının özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla baz alaşım kompozisyonu Cu, Si ve Nb elementleri ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan kompozisyonlarda kobalt ( $r_a^{\text{Co}}$ : 0,12510 nm) elementi yerine bakır ( $r_a^{\text{Cu}}$ : 0,12780 nm) sistematik olarak ilave edilmiştir. Böylece ilk kompozisyon grupları ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra aynı kompozisyonlar kullanılarak bor ( $r_a^{\text{B}}$ : 0,08200 nm) yerine silisyum ( $r_a^{\text{Si}}$ : 0,11530 nm) elementi kullanılmıştır. Son olarak Tantal ( $r_a^{\text{Ta}}$ : 0,14300 nm) elementi yerine Niobyum ( $r_a^{\text{Nb}}$ : 0,14290 nm) ilave edilerek son kompozisyon elde edilmiştir. Bu amaçla hazırlanan alaşım kompozisyonları Çizelge.3.3'teki gibidir.

Kompozisyonlar hassas terazi ile tartıldıktan sonra, belirli bir süre mekanik olarak karıştırılarak homojen karışımlar elde edilmiştir. Homojen şekilde karıştırılan toz haldeki karışımlar, ergitme esnasında oluşabilecek kayıpların engellenmesi amacı ile tek eksenli hidrolik pres kullanılarak tablet haline getirilmiştir. Bu işlem çelik kalıp içerisinde ve 80 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir (Resim.3.1). Buraya kadar yapılan toz karıştırma ve presleme koşulları deneysel çalışmalarda üretilen bütün numuneler için aynıdır.

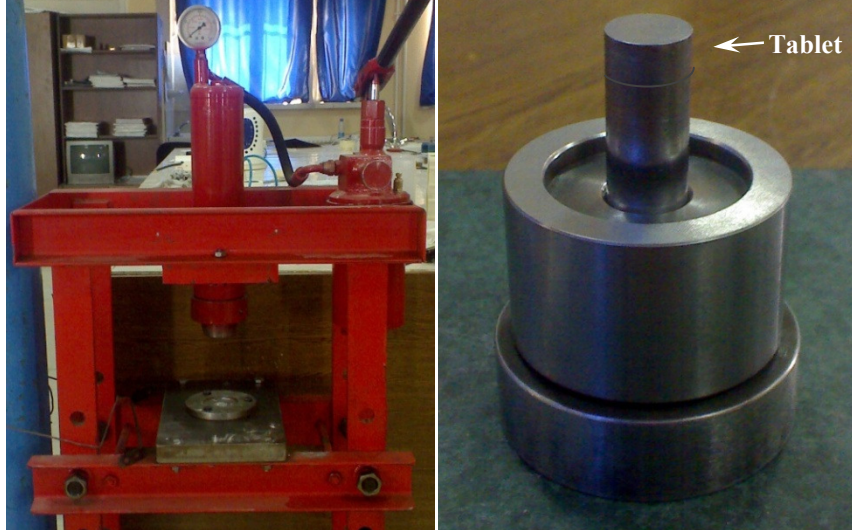
Çizelge.3.3'te ifade edilen kompozisyon uyarlamalarının bazıları, yapılan ön hazırlık çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda yeniden şekillendirilmiştir. Kısaca ifade etmek gerekirse, camlaşma kabiliyetinde gelişme görülen kompozisyona modifikasyon elementi ilave edilmiş veya zaten varsa miktarı biraz daha artırılmıştır.

Çizelge.3.3 Deneysel çalışmalarda hazırlanan kompozisyonlar

	Kompozisyon (% atomik)	Yapılan uyarlamalar
<b>I. Grup</b>	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$	Baz Alaşım
	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$	%0,5 Cu ilavesi (Co yerine)
	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$	%1 Cu ilavesi (Co yerine)
	$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$	%1,5 Cu ilavesi (Co yerine)
<b>II. Grup</b>	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$	%10 Si (B yerine)
	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$	%0,5 Cu (Co yerine)+%10 Si (B yerine)
	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$	(IV Grup'ta tekrarlandı)
	$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$	(IV Grup'ta tekrarlandı)
<b>III. Grup</b>	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{11,5}Si_{20}$	%20 Si (B yerine)
	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{11,5}Si_{20}$	%0,5 Cu (Co yerine)+%20 Si (B yerine)
	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{11,5}Si_{20}$	%1 Cu (Co yerine)+%20 Si (B yerine)
	$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{11,5}Si_{20}$	%1,5 Cu (Co yerine)+%20 Si (B yerine)
<b>IV. Grup</b>	$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	% 5 Si ilavesi (B yerine)
	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	%0,5 Cu (Co yerine)+%5 Si (B yerine)
	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	%1 Cu (Co yerine)+%5 Si (B yerine)
	$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	%1,5 Cu (Co yerine)+%5 Si (B yerine)
	$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$	%0,5 Cu (Co yerine)+%10 Si (B yerine)
	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{21,5}Si_{10}$	%1 Cu (Co yerine)+%10 Si (B yerine)
<b>V. Grup</b>	$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$	%1Cu (Co yerine)+%5 Si (B yerine)+%2,75 Nb (Ta yerine)

Camlaşma kabiliyetinde bozulma gözlenen kompozisyonlar ise inceleme dışı bırakılmış veya modifikasyon elementinin miktarı azaltılmıştır. Böylece en iyi camlaşma kabiliyetli kompozisyona(lara) ulaşılmıştır.

I. Grup, II. Grup ve III. Grup kompozisyonları ön hazırlık çalışmalarında incelenen kompozisyonlardır. Daha sonra bu kompozisyonlar arasında camlaşma kabiliyetleri en iyi olanlar seçilerek, ikinci aşama çalışmalarında tekrar incelenmişlerdir. Böylece bu sistem içerisindeki camlaşma kabiliyeti en iyi olan durum belirlenmeye çalışılmıştır. Camlaşma kabiliyetinde önemli derecede gelişme görülen kompozisyonlar ise IV.Grup ve V.Grup kompozisyonlarıdır.



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

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

Kimyasal kompozisyondan sapmanın engellenmesi amacıyla homojen karıştırılan ve tablet haline getirilen tozlar bir ark ocağı yardımıyla ön ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Tablet halindeki numuneler ön ergitme işlemi ile yaklaşık 30-60gr'lık bilyeler haline getirilmiştir (bilyeler bundan sonra “master alaşım” olarak anılacaktır).

Üretilen master alaşımlardan uygun miktarda parçalar alınarak indüksiyon ve ark fırınlarında kullanılmıştır. Ancak indüksiyon ve ark döküm sistemleri için hazırlanan

master alaşımların ark ergitme atmosferleri farklıdır. Farklı oksijen seviyesine sahip ark ergitme atmosferinden ilki, düşük vakum atmosferli ( $P_{\text{vakum}} \sim 100$  mbar) ark ergitme işlemidir. Buradan elde edilen numuneler indüksiyon fırının kullanıldığı deneysel ön hazırlık çalışmalarında kullanılmıştır.

Ergitme odası vakuma alındıktan ( $P_{\text{vakum}} \approx 100$  mbar) sonra Ar gazı ile tekrar doldurulmuştur ( $P_{\text{Ar}} \geq 1$  atm). Ayrıca ergitme işlemi esnasında numune üzerine Ar gazı üflenmeye devam edilmiştir. Ön hazırlık çalışmalarında kullanılan atmosfer şartları bağıl olarak yüksek oksijen konsantrasyonuna sahiptir.

Üretilen master alaşım numunelerinden uygun miktarlarda parçalar alınarak, indüksiyon fırınında ergitildikten sonra kama ve silindirik şekilli bakır kalıplara dökülmüştür. Kama şekilli olan numuneler ön hazırlık çalışmaları esnasında camlaşma kalınlıklarının kıyaslamasında kullanılmıştır. Böylece Cu ve Si elementlerinin camlaşma kabiliyetine olan etkisi hızlı bir şekilde kıyaslanmıştır. Buna ek olarak, ön hazırlık aşamasından elde edilen sonuçlar, daha kolay sağlanabilir koşullar altında camlaşma kalınlığının ne kadar gerilediğı konusunda da bir bilgi vermiştir.

İkinci tip ön ergitme işlemi ise orta seviyeli vakum atmosferine sahip ( $P_{\text{vakum}} \leq 10^{-1}$  mbar) ark ergitme işlemleridir. Tablet halindeki numuneler, metalik cam üretimi için özel olarak tasarlanan vakum ark fırınında (Hitit ve diğeri 2010) ergitilerek master alaşımlar (30-60 gr) haline getirilmiştir. Ergitme işlemine başlamadan önce ergitme odası, vakum pompası vasıtasıyla vakuma alındıktan ( $\sim 10^{-1}$  mbar) sonra Ar gazı ile tekrar doldurulmuştur ( $P_{\text{Ar}} \geq 1$  atm). Ergitme odası atmosferi inert gazdan oluşmasına rağmen, ergitme işlemine başlamadan önce titanyum çubuklar ısıtılmıştır (3-4 kere). Böylece ergitme odası içerisindeki bulunabilecek çok az miktardaki oksijenin de titanyum tarafından tutulması düşünülmüştür. Orta seviyeli vakum atmosferine sahip ön ergitme işlemi ise bağıl olarak daha düşük oksijen konsantrasyonuna sahip olacaktır. Buradan elde edilen numuneler ise, vakum ark ergitme ve döküm işlemlerinde kullanılmıştır. Master alaşım numuneleri, kimyasal homojenliğin sağlanması için, her ergitme sonrasında ters çevrilerek en az 3 kez ergitilmiştir (Vishwanadh et al. 2008, Cheng et al. 2008, Na et al. 2007). Resim.3.2'de ön ergitme işlemi tamamlanmış ve bilye halindeki master alaşıma bir örnek verilmiştir.



Resim.3.2 Ön ergitme işlemi tamamlanmış master alaşım numunesi (30-60gr)

Master alaşımlar hazırlanırken ergitme haznesi olarak bakır hazne kullanılmıştır. Ergitme sonrası bakır ergitme haznesi ve master alaşımlar arasında herhangi bir etkileşim gözlenmemiştir.

### 3.4. Döküm İşlemleri

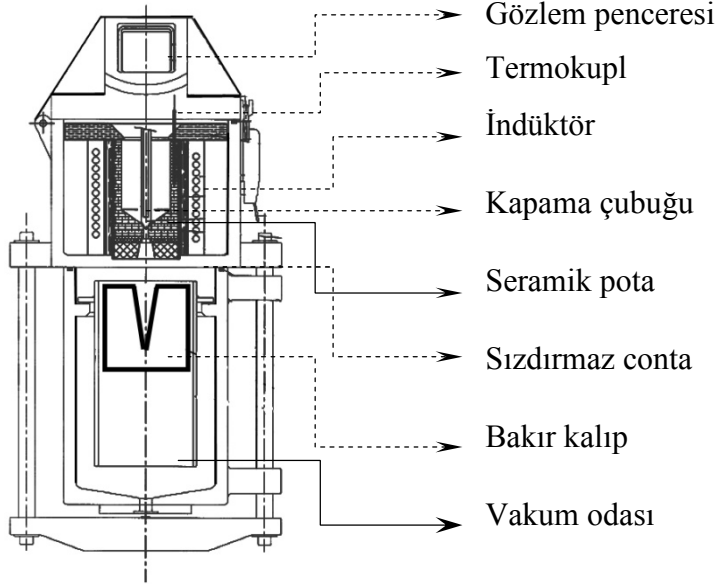
Bu bölümde, indüksiyon ergitme/döküm işlemleri ve vakumlu ark ergitme/döküm işlemleri ile ilgili bilgiler verilmiştir. Ayrıca TÜBİTAK 104M124 no'lu proje ve bu çalışma kapsamında tasarlanan vakumlu ark ergitme ve döküm sistemi ile ilgili bilgilere de yer verilmiştir.

#### 3.4.1. İndüksiyon Ergitme ve Döküm Süreci

Deneysel çalışmalara bazı ön hazırlık çalışmaları ile başlanmıştır. Ön çalışmalarda indüksiyon fırınında yapılacak olan çalışmaların hangi koşullar altında yapılması gerektiği belirlenmiştir. Uygun koşullar belirlendikten sonra, vakumlu indüksiyon fırın (Indutherm-VC-500 D) (Şekil.3.3) kullanılarak Grup-I, Grup-II ve Grup-III kompozisyonlarının camlaşma kalınlıkları incelenmiştir. Bunun için kama şeklinde döküm boşluğuna (Şekil.3.4) sahip bir bakır kalıptan yararlanılmıştır. Her kesitin tek seferde incelenebilmesine imkan vermesi açısından, kama şekilli numuneler avantaj sağlamaktadır (Perepezko and Hildal 2006). Böylece kama şekilli dökülen her numunenin boyuna kesiti alınarak camsı fazın hangi kalınlıklara kadar elde edilebildiği araştırılmıştır.

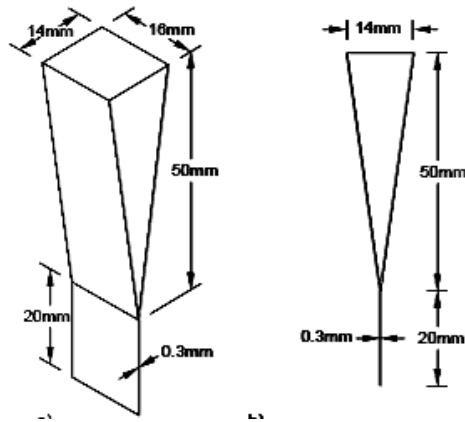


(a)



(b)

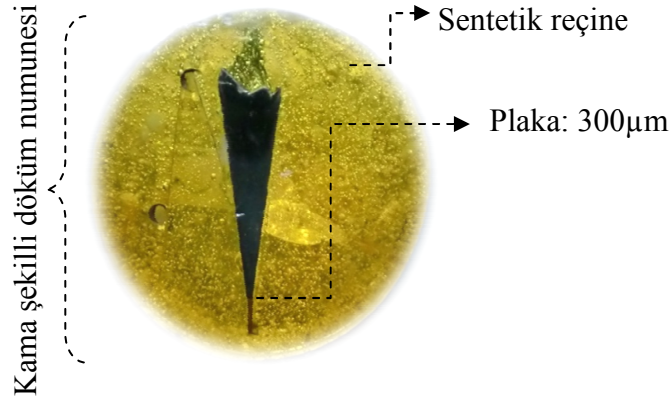
Şekil.3.3 (a) Vakum indüksiyon fırını ve (b) fırının kesit görünümü



Şekil.3.4 Kama şekilli kalıp boşluğunun boyutları

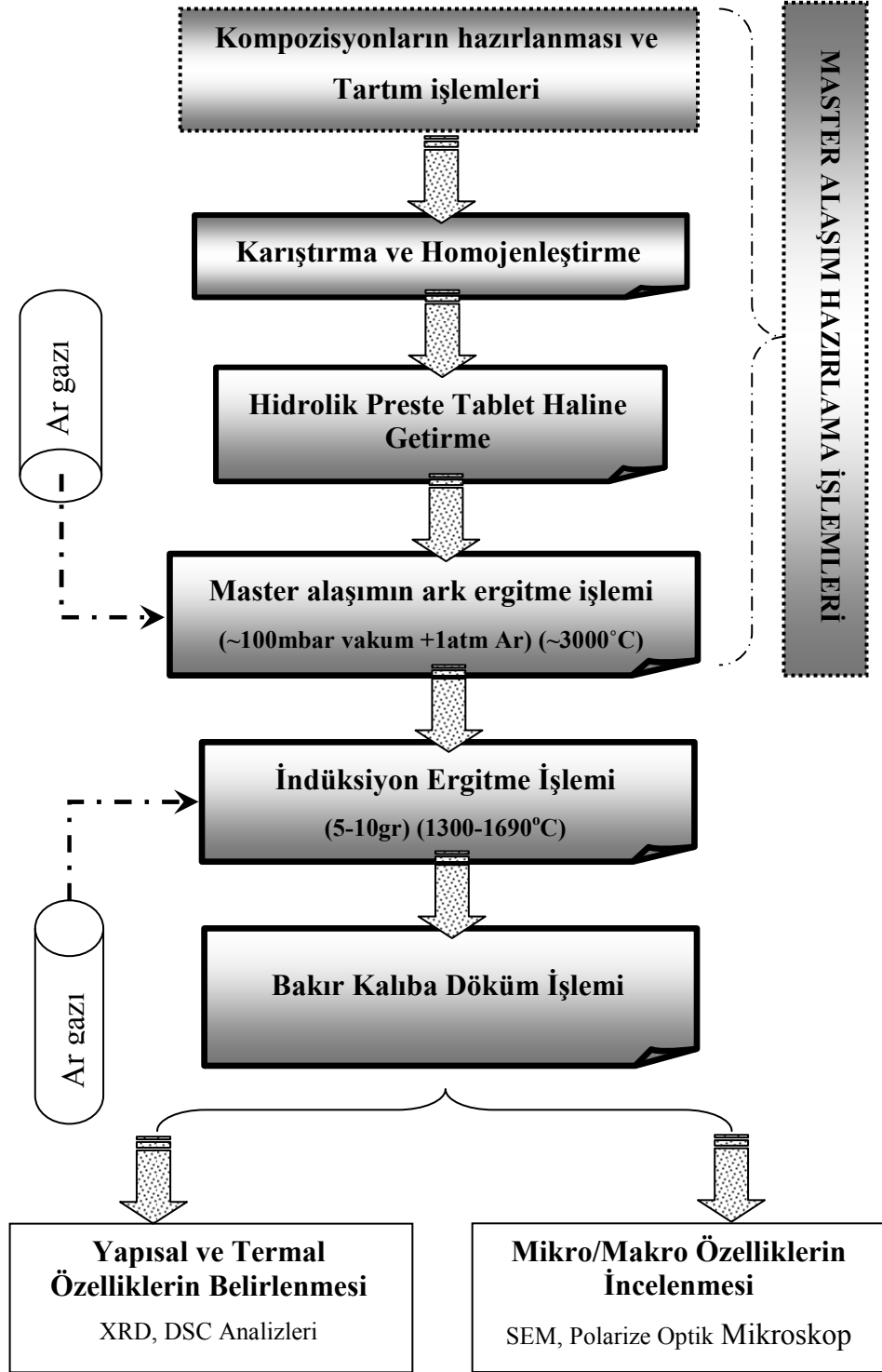
Koruyucu gaz atmosferi (Argon) altındaki vakum indüksiyon fırınındaki ergitme işlemleri  $Al_2O_3$  pota içerisinde yapılmıştır. İndüktif ısıtmanın avantajı kullanılarak arzu edilen işlem sıcaklığına hızlı bir şekilde ulaşılabilmektedir. Diğer bir avantaj ise, pota içerisindeki eriyik metalin manyetik alan sayesinde homojen bir şekilde karışabilmesidir. Ayrıca pota içerisindeki termokupl sayesinde işlem sıcaklığı kesin bir şekilde ölçülebilmektedir.

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımının ergime sıcaklığı literatürde  $1243^{\circ}\text{C}$  olarak verilmektedir (Inoue et al. 2006). Bu nedenle indüksiyon fırınında yapılan döküm işlemlerine alaşımın ergime sıcaklığının üzerindeki  $1320^{\circ}\text{C}$  sıcaklığı ile başlanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre döküm sıcaklığı kademeli olarak artırılmıştır. İndüksiyon fırınında gerçekteştirilen döküm işlemlerinin tamamı Őekil.3.6'da verilen akım Őemasına göre yapılmıştır. Uygun miktarda ergitilen master alaşım, ergitme ve döküm hazneleri arasında oluşturulan basınç farkı ( $\Delta P=200-300$  mbar) sayesinde kalıp boşluğu iğerisine dūřürölerek döküm işlemleri tamamlanmıştır. Böylece eriyiğin bakır kalıp iğerisinde hızlı bir Őekilde katılaşması sağlanmıştır. Üretilen numuneler sentetik reğine iğerisine alındıktan sonra, numune kesit yüzeyleri çeşitli boyutlardaki zımpara kağıtları (P240-P1200) ve alumina süspansiyonu ( $200\text{Å}$ ) ile parlatılmıştır. Böylece numune yüzeyleri optik ve elektron mikroskoplarında inceleyebilir hale getirilmıştir. Optik ve elektron mikroskobu incelemelerinde kullanılan kama Őekilli numuneler Őekil.3.5'teki gibidir. Kama Őekilli numunenin en ince kısmı yaklaşık  $300\ \mu\text{m}$  kalınlığındadır. İnce kısımdan daha kalın bölgelere doğru inceleme yapılarak camsı kalınlığın bittiği bölgeye kadar tarama yapılmıştır. Böylece optik mikroskop ve elektron mikroskobu ile bütün numunelerin camlaşma kalınlıkları belirlenmiştir.



Şekil.3.5 Reçine içerisine alınmış ve yüzeyi parlatılmış kama Şekilli numune

Camlaşma kabiliyeti genellikle silindirik numuneler kullanılarak belirlenmektedir. Bu amaçla 2, 3 ve 4 mm'lik silindirik kalıplar kullanılarak alaşımların camlaşma kabiliyetleri incelenmiştir. Hazırlanan numunelere ait inceleme sonuçları Deneysel Bulgular bölümünde değerlendirilmıştir.



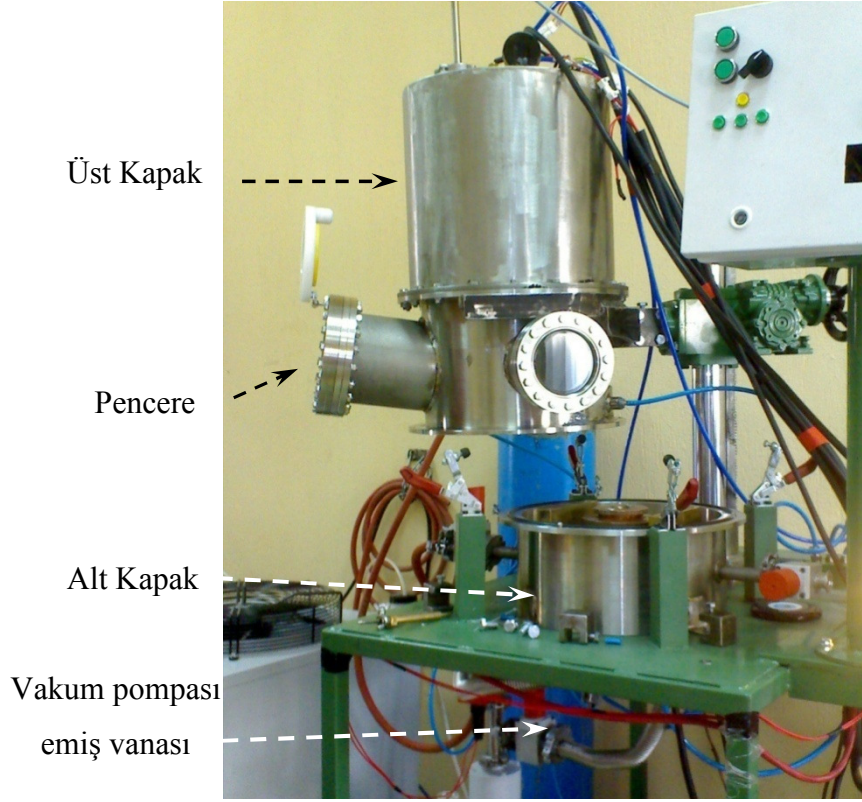
Şekil.3.6 Master alaşım hazırlama ve induksiyon ergitme/döküm akım şeması

### 3.4.2 Vakum Ark Ergitme ve Döküm Fırını

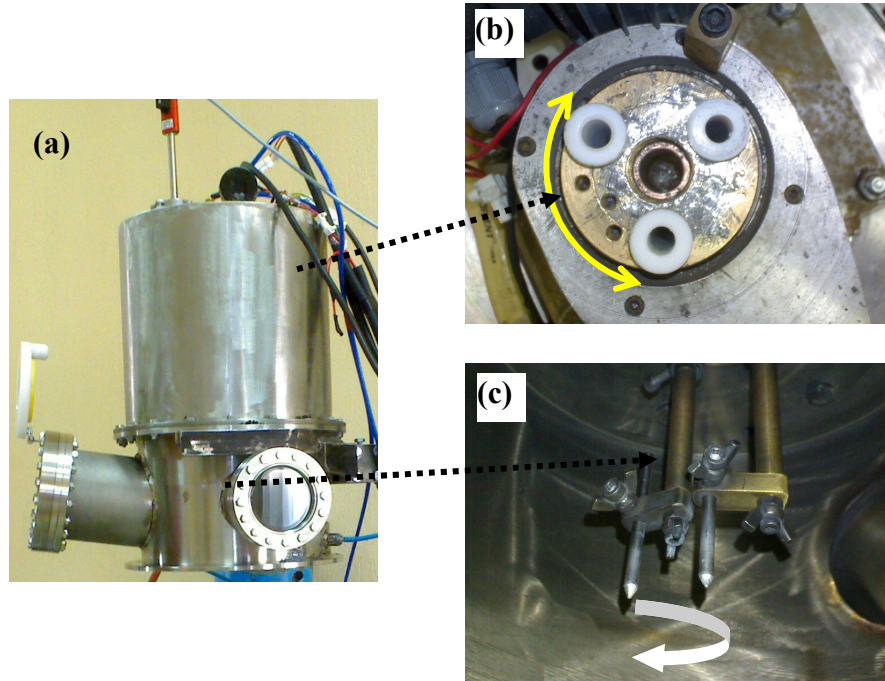
Metalik camların üretiminde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En sık başvurulan yöntemlerden birisi de vakum emmeli döküm işlemidir (vacuum suction casting). Alaşım kompozisyonlarının ergitilmesinde kullanılan ergitme fırınının tamamlanmış hali Resim.3.7’de verilmiştir. Sistemin tamamı kısaca, tungsten uçların düşey eksendeki aşağı/yukarı ve yatay ekseninde dönme hareketi sağlayan motorları içeren üst kısım, pencerelerin bulunduğu ve üst kapağa flanş ile kapatılan orta kısım ve ergitme/döküm kalıbının bulunduğu alt kısımdan oluşmaktadır. Bununla birlikte tüm ısınan parçaların soğutulmasında kullanılan soğutma sistemi, 2 adet güç kaynağı, yüksek saflıktaki Ar gazı tüpleri de cihaz ile beraber kullanılmaktadır. Resim.3.7’de numunenin yerleştirilmesi esnasında hareketli kısmın yukarı kaldırılarak, vakum çemberinin açıldığı durum gösterilmiştir. Resim.3.8.a’da ergitici tungsten uçların hareketini sağlayan motorların ve soğutma elemanlarının bulunduğu hareketli kısım verilmektedir. Bu kısımda 2 adet motor kullanılarak tungsten uçların ~130°lik dairesel dönüşü ve düşey ekseninde aşağı ve yukarı hareketi sağlanmıştır. Bu sayede ergitme işlemi esnasında elektrik arkının numune üzerinde hareket edebilme kabiliyeti elde edilmiştir. Diğer bir motor vasıtasıyla düşey ekseninde hareket elde edilerek, tungsten uçların numuneye değmeden yaklaştırılarak ergitmenin yapılabilmesi sağlanmıştır. Böylece elektrik arkı numuneye dokunmadan atlayabilmekte ve numune üzerinde kararlı bir ergitme işlemi yapılabilmektedir. Numuneye temas etmeden ergitme yapılabilmesi, kimyasal açıdan kirlenmeyi ve numune miktarındaki kayıpları engellemektedir.

Resim.3.8.c’de ise 2 adet tungsten ucun kullanıldığı durum görülmektedir. Tablet haldeki toz numunelerin ergitilmesi esnasında 3 adet tungsten uç kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi oksijen tutucu titanyumu ergitirken, diğer ikisi ise preslenmiş toz numuneyi ergitmek için kullanılmaktadır. Döküm işleminde 2 adet tungsten uç yeterli olmaktadır.

Numune miktarı artırıldığında homojen ergitme için tek bir tungsten uç yetmeyeceği için, gerekli olduğu durumlarda diğer tungsten uçlar da takılabilmektedir. Tungsten



Resim.3.7 Vakum ark ergitme ve döküm fırınının genel görünümü



Resim.3.8 (a)Hareketli kapak kısmı; (b) tungsten uçların dönmesini ve düşey ekseninde hareketini sağlayan kısım (c) tungsten uçlar

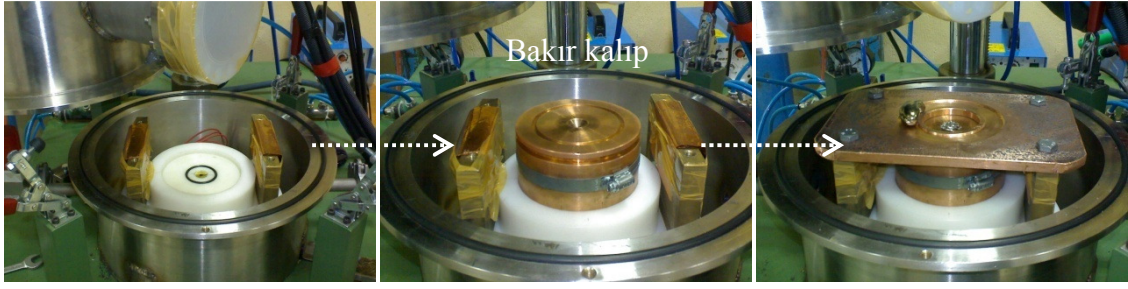
uçların bağlı olduğu parçalar su soğutmalı bloğun içerisinden geçmekte ve sıcaklığın üst bölgelerdeki parçalara zarar vermesi engellenmektedir.

İki adet pencere sayesinde ergitme odasının içi rahatlıkla görülebilmektedir. Ergitme işlemi esnasında gövde ve pencerelerin ısınmasını engellemek için, paslanmaz çelik gövdeye bir su ceketini kaynaklanmıştır. Soğutma işlemi yaklaşık 10-14°C arasında sıcaklığa sahip su ile sağlanmaktadır.

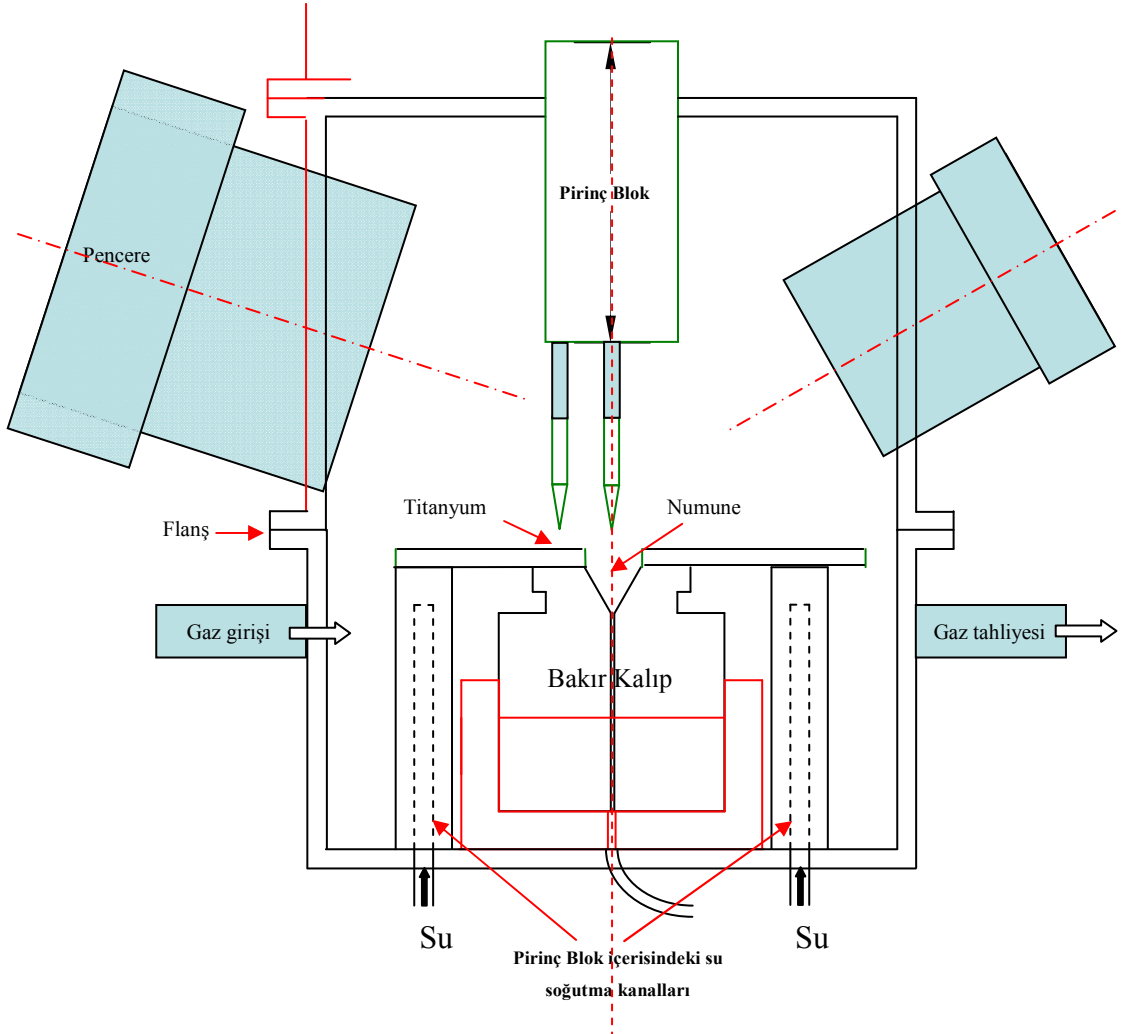
Hareketli pencereli kısmın hemen altında, tezgaha sabitlenmiş hareketsiz flanşlı bölüm bulunmaktadır. Flanşlar, aralarındaki 4 mm'lik contayı sıkıştırarak şekilde, sızdırmazlık sağlamaktadır. Böylelikle ergitme odası tamamen kapanmakta ve manuel olarak kontrol edilen vanalar sayesinde oda atmosferi kontrol edilebilmektedir. Ayrıca işlem sonunda bu vanalar kullanılarak vakum odasının boşaltılması sağlanabilmektedir.

Eriyiğin kalıba emilmesinde elektro pinomatik bir vana kullanılarak vakum emme yeteneği oluşturulmuştur. Bu vana ani ve tam olarak açılarak, basınçları farklı olan iki hazneyi birleştirmektedir. Böylece, ergitilen malzemenin ani olarak kalıp içerisine emilmesi sağlanmıştır.

Resim.3.9'da tezgaha sabitlenmiş alt kısım görülmektedir. Burada hem ergitme hem de döküm işlemleri sırasıyla yapılabilmektedir. Yalıtkan malzeme üzerine oturan bakır kalıbın her iki yanında bulunan pirinç bloklar üzerine, ortasında bakır kalıbın görülebildiği bir dairesel boşluğa sahip bir plaka vidalanmıştır. Bu plaka soğuk pirinç bloklar sayesinde dolaylı olarak soğumaktadır. Pirinç bloklar ana soğutma sistemine bağlı olup, içerisinden sıcaklığı kontrol altında tutulan soğuk su geçmektedir. Bakır plaka ise bu soğutucu bloklar üzerine civatarlarla oturmakta ve soğutulabilmektedir. Böylelikle gerektiğinde hem kalıp soğutulmakta, hem de titanyum bu plaka üzerinde ergitilebilmektedir. Titanyum daha önce de belirtildiği gibi, ergitme odası içerisindeki kalıntı oksijenin tutulması amacıyla en az üç kere ergitilmektedir.



Resim.3.9 Ergitme ve döküm işleminin gerçekleştirildiği alt kısım



Şekil.3.10 Ergitme işleminin yapıldığı kapalı ergitme odası kesit görünümü

Şekil.3.10'da kapak ile sabit alt haznenin flanşlar ile kapatıldığı durum verilmiştir. Burada tungsten uçların durumu, ergitme haznesi, döküm kalıbı ve soğutucu elemanlar ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bakır kalıp üzerinde ergitme yapılırken, eriyik malzeme haznenin alt kısmındaki vakum pompası ile kalıp içerisine çekilebilmektedir. Böylece sistem, vakum emmeli döküm sistemi (vacuum suction casting) haline getirilmiştir.

Sıvı hale gelen alaşım numuneleri az miktardaki bir vakum değeri ile bile kalıp içerisine çekilebilmektedir. Ergitme esnasında ergitme odasındaki basınç, vananın diğer tarafındaki vakum haznesinin basıncından yüksektir. Kalıbın üst kısmı ve alt kısmı arasında oluşturulan bu basınç farkı sayesinde döküm işlemi gerçekleştirilmektedir.

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

Pirinç bloklarla soğutulan bakır plaka, bakır kalıba temas ettiği için kalıbı da soğutmaktadır. Kalıp sıcaklığı işlem sonrasında önemsiz miktarda ısınmaktadır. Kalıptaki ısınma miktarı genellikle 35-40 °C'yi geçmemektedir.

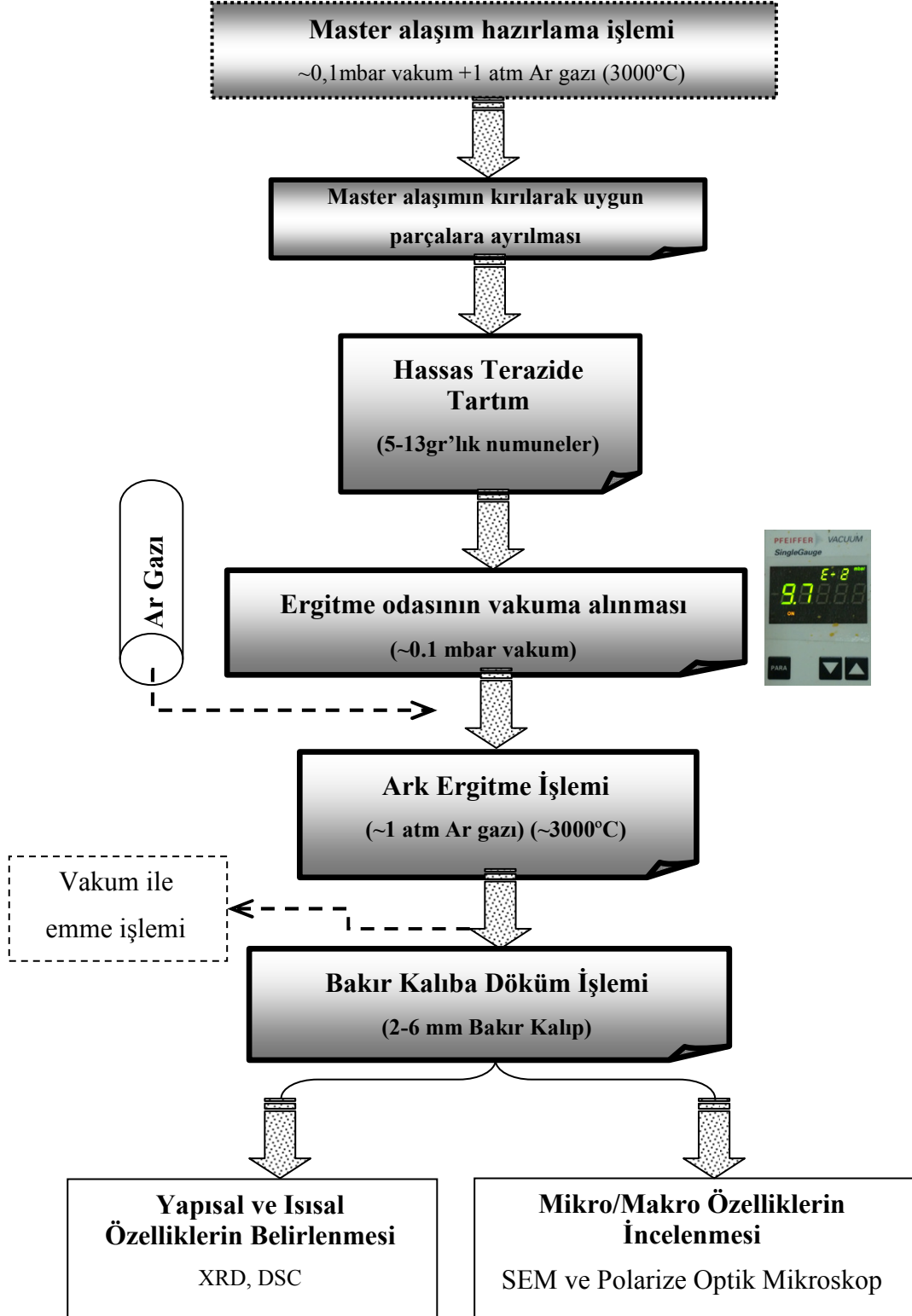
### **3.4.3 Vakum Ark Ergitme ve Döküm İşlemleri**

Genel bilgiler bölümünde metalik cam malzemelerin üretiminde kullanılan üretim yöntemleri anlatılmıştır. İri hacimli metalik camların en çok başvurulan üretim yöntemlerinden birisi de vakumlu döküm işlemidir. Bu yöntem metalik camların iri hacimli olarak üretilmesine imkan vermektedir. Ayrıca bu yöntem sayesinde numuneler

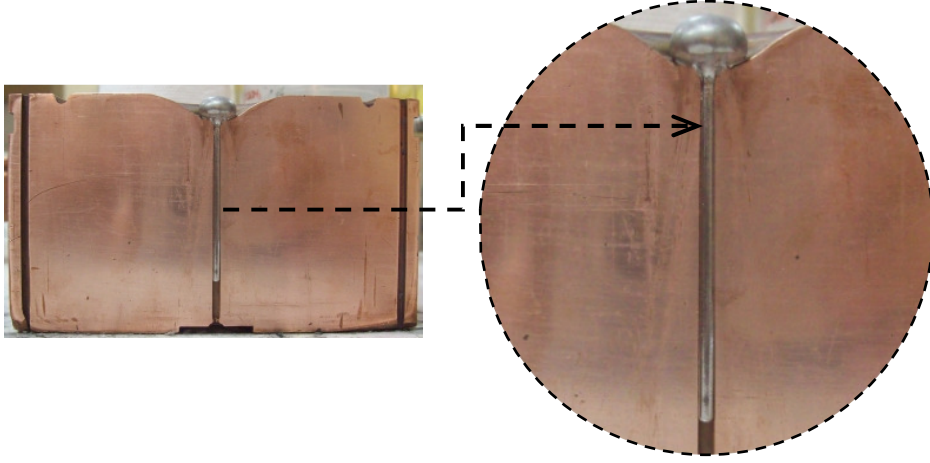
çubuk şeklinde üretilmektedir (Pawlik et al. 2008). Bununla birlikte, arzu edildiğinde numune miktarı ve basınç farkı ayarlanarak boru şekilli ve kompleks şekilli numuneler de elde edilebilir. Bu nedenle, vakumlu döküm işlemi doktora tez çalışması için numune üretim yöntemi olarak seçilmiştir.

Çalışmalara indüksiyon ergitme ile elde edilen kama şekilli numunelerin camlaşma kalınlıklarının karşılaştırılması ile başlanmıştır (bk. Deneysel Bulgular). İncelemeler sonucunda camlaşma kabiliyetinde gelişme görülen kompozisyonlar, Şekil.3.11'deki ark ergitme/vakumlu döküm akım şemasına uygun şekilde tekrar hazırlanmıştır. Bu işlemler esnasında 2-6 mm çaplı silindirik çubuk şekilli bakır kalıplar kullanılmıştır. Kullanılan kalıpların döküm boşlukları farklı hacimlere sahiptir. Bu nedenle, farklı kalıp hacimlerini doldurabilecek uygun miktardaki numuneler ergitilerek döküm işlemleri yapılmıştır.

Ergitme işlemi öncesinde hazne basıncının  $\sim 0,1$  mbar'lık vakum değerine inmesi sağlanmıştır. Daha sonra vakum haznesi Ar gazı ile tekrar doldurulmuştur. (Bu vakum değerindeki ergitme atmosferi, ön hazırlık çalışmaları ve indüksiyon fırın çalışmaları koşullarına göre daha düşük oksijen seviyesine sahiptir.) Ergitme atmosferi ayarlandıktan sonra ergitme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için, güç kaynaklarından sağlanan yaklaşık 150-300 A'lık elektrik arkı altında ergitme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tungsten uçlar ark ergitme işleminde numuneye temas etmemektedir. Akışkan, sıvı hale gelen eriyik, ergitme haznesi ve vana arkasındaki yardımcı hazne (sürekli vakum halinde bulunan) arasındaki basınç farkı yardımıyla, hızlı bir şekilde kalıp içerisine emdirilmiştir (Resim.3.12) (Yanqing et al. 2009). Eriyiğin emilişi esnasında viskozite, basınç ve soğuma hızı (kalıp çapı) gibi parametreler ürünün camlaşması açısından önemlidir. Bu parametreler aynı zamanda nihai ürünün döküm kalitesini de belirlemektedir (Ma et al. 2005). Örnek olarak; eriyik viskozitesinin yüksek olması (düşük amperdeki ergitmeler) durumunda, eriyik halindeki malzeme kalıbı dolduramadan katılaşabilmektedir. (Fargas 2007, Steenberge 2008). Eriyik çok kısa sürede katılaşan metalik bir malzeme olması nedeniyle, hızlı bir şekilde kalıp boşluğuna hareket ettirilmelidir.



şekil.3.11 Vakum ark döküm işlemi akım şeması



Resim.3.12 Kalıbın tam olarak doldurulduğu döküm örneği (R=2mm)

### 3.5 Karakterizasyon Çalışmaları

Bu bölümde, üretilen metalik cam numunelerinin incelenmesi esnasında başvurulan hazırlama teknikleri ve karakterizasyon yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

#### 3.5.1 Kimyasal Analiz (ICP-MS)

Ergitilen numunelerin kompozisyonlarında ergitme sonrası oluşabilecek sapmalar kimyasal analizler yapılarak kontrol edilmiştir. Bunun için Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) (Perkin Elmer DRC II model) analizleri yaptırılmıştır.

#### 3.5.2 Metalografik Hazırlama İşlemleri

Optik ve elektron mikroskobu incelemeleri için yüzey zımparalama ve parlatma işlemleri yapılmıştır. Bunun için P240-P1200'lük zımparaların kullanıldığı, metalografik numune zımparalama ve parlatma cihazı kullanılmıştır (Resim.3.13).

Parlatma işlemleri ise çuha üzerinde 200Å boyutundaki alumina toz içeren süspansiyon ile yapılmıştır.



Resim.3.13 Metallografik zımparalama ve parlatma cihazı

### 3.5.3 Mikroyapı Analizleri (Optik Mikroskop ve SEM)

Parlatma işlemi tamamlanan numuneler camsı faz ve kristal yapıların varlığının tespiti için ilk olarak polarize optik mikroskopta (POM) incelenmiştir. Çalışmalarda Olympus marka BX51M model 5MP kameralı ve basit polarize filtrelili optik mikroskop kullanılmıştır (Resim.3.14). Üstten aydınlatmalı ve 50X-1000X arası büyütme kapasitesine sahip bu mikroskopta çekilen görüntüler bilgisayar ortamına alındıktan sonra detaylı olarak incelenmiştir.



Resim.3.14 Basit polarize filtrelili optik mikroskop

Optik mikroskop incelemeleri, üretilen numunenin hemen incelenebilmesi açısından avantajlıdır. Bu avantaj, anizotropik yüzey özelliklerine sahip numunelerde polarize filtre sayesinde maksimuma çıkarılabilmektedir. Amorf malzemeler genel olarak

izotropik özellik gösterdiği için, içerisinde bulunabilecek kristal yapılar ışığı farkı şekilde kırarak farklı kontrast vermelerine neden olur. Böylece amorf ve kristalleşmiş bölgeler rahatlıkla ayırt edilebilmektedir. Fakat bu durum bazı istisnai durumlarda yanıltıcı sonuçlar verebilmektedir. Örneğin; amorf malzemeler ve kübik sistemdeki kristaller tek kırınım indisine sahip olduklarından dolayı, çift kırınımları sıfırdır (Delly 2008). Bu nedenle numunelerin incelenmesinde elektron mikroskobu ile değerlendirme yapılması gerekmektedir. Elektron mikroskobu analizleri LEO 1430 VP marka taramalı elektron mikroskobunda (Resim.3.15) geri saçınımli elektron modunda (BSE) (Liu et al. 2002, Duhamel 2008, Vierke 2008, Fu et al. 2001) gerçekleştirilmiştir.



Resim.3.15 Taramalı elektron mikroskobu

Eğer incelenen numune kesiti içerisinde (parlatılmış yüzeyde) kristal yapılar bulunmuyorsa, yapı tamamen amorf olduğu için kontrast farkı oluşturacak bir durum olmayacaktır. Eğer yapıda kristaller bulunuyorsa, bunların kompozisyonları amorf yapı kompozisyonundan daha farklı olacaktır. Böylece geri saçınım modu kullanıldığında camsı yapı ve kristal yapıları birbirinden ayırt etmek mümkün olmaktadır.

#### **3.5.4. Yapısal Analiz (X-Işınları Difraksiyonu)**

Amorf bir malzemenin varlığını teyit etmek için belirli sabit bir kriter mevcut değildir. Ancak x-ışınları difraksiyon yöntemi (XRD) malzemenin amorf olup olmadığına karar vermenin en basit yoludur (Kobayashi and Takeda 1993).

Kristal malzemeler XRD analizlerinde keskin ve dar karakteristik pikler sergiler. Amorf malzemeler ise x-ışınlarına karşı karakteristik pikler yerine, geniş difraksiyon deseni ile kendini belli eder (Kobayashi and Takeda 1993, Hu et al. 2009). Amorf malzemenin varlığı x-ışınları difraksiyon analizinin çözünürlük sınırları içerisinde ispatlanabilmektedir (Wang et al. 2003, Zhang et al. 2004). Bu amaçla, Shimadzu 6000 XRD cihazında Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,544\text{\AA}$ ) radyasyonu ile x-ışını difraksiyon analizleri yapılmıştır. Bunun için incelenecek olan iri hacimli numuneler öğütülerek ince toz boyutuna indirilmiştir (Pawlik and Davies 2003). Difraksiyon tarama işlemi 10-90° (2 $\theta$ ) arasında 0,02°'lik basamak ve 0,6 sn/adım hızıyla yapılmıştır.

### 3.5.5 Termal Analiz (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

Elektron ve optik mikroskoplar ile mikroyapısal özellikler, XRD analizi ile yapısal özellikler belirlenerek, camsı yapıların varlığı incelenmiştir. Bununla birlikte, üretilen amorf numunelerin ısısal özelliklerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Yani, cam geçiş sıcaklığı gibi camlara has bir özelliğin de varlığının tespiti gerekmektedir. Bu amaçla, üretilen metalik cam numunelerinin karakteristik termal özellikleri Netzsch STA 409 Pc/Pg model DSC cihazı ile tespit edilmiştir. Analizler Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krozede (O'Connor et al. 2000) 20 K/dk ısıtma hızlarında yapılmıştır. Analizler sonucunda cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>), kristallenme sıcaklığı (T<sub>x</sub>) ve ergime sıcaklığı (T<sub>m</sub>) ve liküdü sıcaklığı (T<sub>l</sub>) gibi termal özellikler belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak üretilen her kompozisyon için literatürde kullanılan çeşitli parametreler hesaplanmıştır. Bunlar kısaca aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır:

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

Yukarıda ifade edilen parametreler camlaşma kabiliyetinin ön habercileri olarak bildirilmektedir. Bu parametreler literatür bilgileri kısmında daha detaylı olarak açıklanmıştır.

### **3.5.6. Mekanik Özellikler**

#### **3.5.6.1 Mikrosertlik Testi (Vickers)**

Üretilen alaşım numunelerinin sertlikleri (Vickers) Shimadzu HMV-2L model mikrosertli cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm sırasında 300 g (2,94 N) yük 15 s süre ile uygulanmıştır. Ölçüm yapılan numunelerin her birinden en az 15 adet ölçüm alınmış ve ölçüm sonuçlarının ortalamaları hesaplanmıştır.

*“[...] camlar denge dışı sistemlerde katılaşırlar. Denge dışı sistemler klasik termodinamiklerin çerçevesinde açıklanamazlar [...]” (İnt.Kyn. 16)*

*Iwan Gutzow, Jörn Schmelzer, 1995*

## 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

### 4.1 Kimyasal Analiz Sonuçları

Farklı oksijen içeriğine sahip iki ayrı koşulda hazırlanmış numunelerin kimyasal açıdan karşılaştırılması için kimyasal analizler yapılarak, üretilen master alaşımların kimyasal kompozisyonları kontrol edilmiştir. Buna göre, düşük vakuma (~100 mbar) alınarak ön ergitmesi yapılan master alaşımlarda bir miktar bor kaybı olduğu gözlenmiştir (Çizelge.4.1). Bununla birlikte, orta dereceli vakuma (~0,1 mbar) alınarak ön ergitme işlemi yapılmış alaşımların kimyasal analizleri nominal kompozisyonlara çok yakın sonuçlar vermiştir. Buna göre, ~100 mbar vakum altında hazırlanan numune artık nominal kompozisyondan uzaklaşmıştır.

Çizelge.4.1 Düşük vakum altında (~100 mbar) ark ile ergitilen  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  kompozisyonlu numunenin kimyasal analiz (ICP) sonuçları

% Atomik	Co	Fe	Ta	B
Nominal Kompozisyon	43	20	5.5	<b>31.5</b>
ICP Analiz Kompozisyonu	47.18	20.30	5.1	<b><u>27.42</u></b>

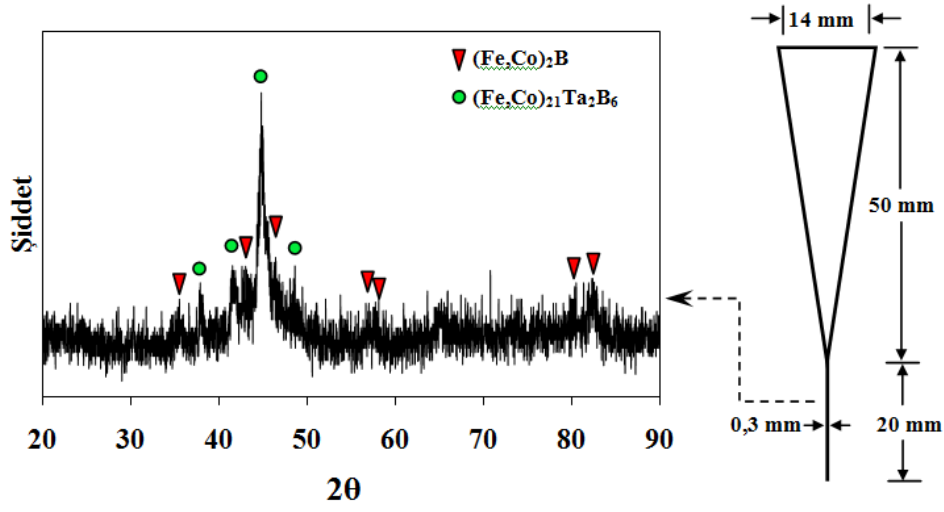
Çizelge.4.2’de ise farklı koşullar altında üretilen  $\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  kompozisyonlu numunelerin kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre ~0,1 mbar vakuma alınmış ve sonra ~1 atm Ar gazı ile doldurulan atmosfer koşulları altında ergitilen alaşım numunelerinin kompozisyonları nominal kompozisyona çok yakındır. Kısacası, daha düşük oksijen seviyeli atmosfer koşullarında ergitilen numunelerde kayıp miktarı kabul edilebilir derecededir. Çizelge.4.2’de analiz sonuçları verilen kompozisyonlar birbirine özdeş kompozisyonlar olmasına rağmen, ergitme sonrasında meydana gelen kayıplar nedeniyle bu özdeşlikten sapmışlardır.

Çizelge.4.2 Düşük vakum (~100 mbar) ve orta dereceli vakum (~0.1 mbar) şartlarında ergitilen  $\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımı için yapılan ICP analizi sonucu

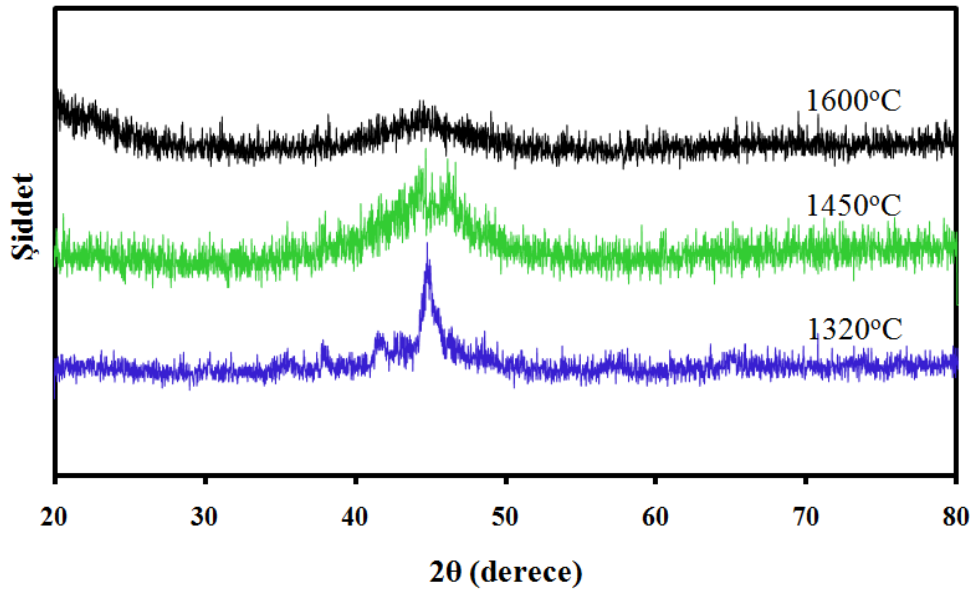
$P_{\text{vakum}}$	% Atomik	Co	Fe	Ta	B	Cu
	Nominal Kompozisyon	42.5	20	5.5	<b>31.5</b>	0.5
~100 mbar	ICP Analiz Kompozisyonu	46.391	22.206	4.776	<b><u>26.137</u></b>	0.510
~0.1 mbar	ICP Analiz Kompozisyonu	42.371	20.245	5.348	<b><u>31.694</u></b>	0.343

#### 4.2 Hazırlık Aşaması Sonuçları

Deneysel çalışmalar öncesi yapılan hazırlık çalışmalarında, alaşımların indüksiyon ergitme işlemiyle hangi sıcaklıkta ergitilmesi gerektiği araştırılmıştır.  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  camsı alaşımının ergime sıcaklığı literatürde 1243 °C olarak verilmektedir (Inoue et al. 2006). Bu nedenle indüksiyon fırını ile yapılan döküm çalışmalarına ergime sıcaklığının üzerindeki ~1320 °C sıcaklığı seçilerek başlandı. Bu sıcaklıkta belirli bir süre beklenildikten sonra, eriyik haldeki alaşım kama şekilli kalıba dökülmüştür. Numuneler incelendiğinde kama şekilli numunenin neredeyse tamamının kristallendiği görülmüştür. Ayrıca kama şekilli numunenin en hızlı soğuyabilen en ince kısmı (~300µm) incelenmesine rağmen, camsı matriks içerisinde kristal fazların mevcut olduğu gözlenmiştir. Şekil.4.1’de kristal fazların varlığı keskin Bragg pikleri ile açıkça görülmektedir. 1320 °C’de gerçekleştirilen döküm işlemlerinde camsı fazın çok az miktarda elde edilmesi, işlem sıcaklığının yetersiz olabileceğini akla getirmektedir. Bu nedenle, indüksiyon fırınındaki işlem sıcaklığı kademeli olarak artırılmıştır. Bu düşünce ile 1450 °C’de üretilen kama şekilli numunenin en ince kısmının XRD analizinde, camsı fazın büyük oranda artış gösterdiği ve az miktarda kristal fazın da çökeldiği gözlenmiştir. Sıcaklığın 1600°C’ye çıkarılmasıyla yapılan döküm işlemlerinde bu kristal piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil.4.2).



Şekil.4.1 1320 °C’de dökülen  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  kompozisyonlu alaşımın plakasından (300µm) elde edilen XRD analiz sonucu



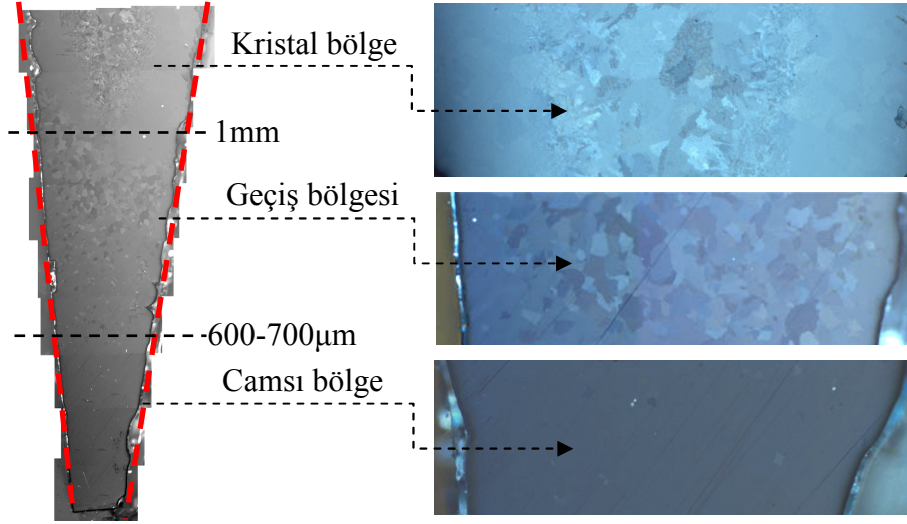
Şekil.4.2  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımına ait 1320 °C, 1450 °C ve 1600 °C’de dökülen numunelerin 300µm kalınlığındaki plakalarının XRD analizleri

Şekil.4.2’de proses sıcaklığın artırılması ile keskin kristal piklerinin kademeli olarak azalışı açıkça gözlenmektedir. Kısaca, döküm sıcaklığının artması ile camlaşmada artış meydana gelmiştir. Buna benzer şekilde, Zhao ve arkadaşları  $Cu_{36}Zr_{48}Ag_8Al_8$  metalik camını 6-10 kV döküm voltajları arasında üreterek, farklı döküm voltajlarında elde edilen camsı numuneler için belirli bir aşırı-ısıtma eşiğinin bulunduğu bahsetmişlerdir (Zhao et al. 2010). Bu sonuçlara dayanarak indüksiyon fırın döküm işlemlerinde 1600 °C’nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılmıştır. Ancak mevcut indüksiyon fırınının maksimum işlem sıcaklığı 1690 °C ile sınırlıdır. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklara çıkılamamıştır.

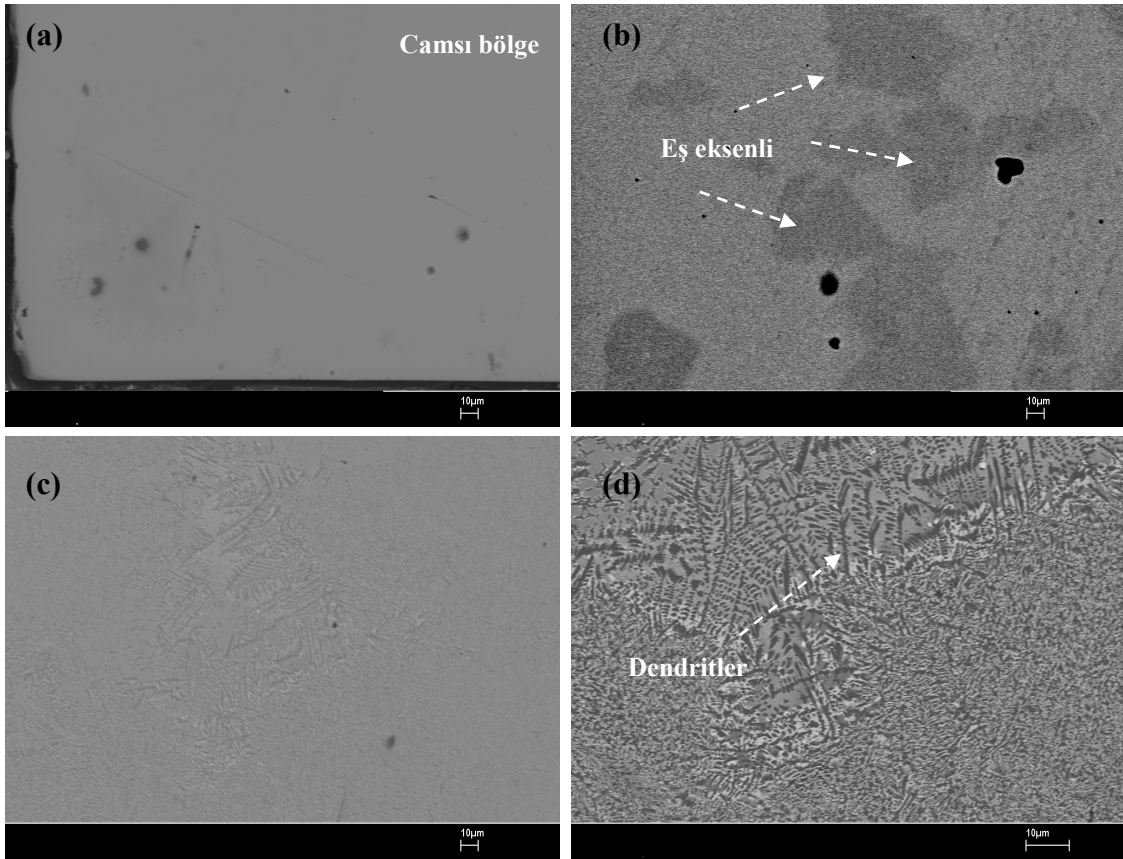
#### **4.2.1 İndüksiyon Fırın Koşullarındaki Camlaşma Kalınlıkları ve Camlaşma Kabiliyetinde Gelişme Görülen Kompozisyonların Seçilmesi**

Çizelge.3.3’te belirtilen I.Grup, II.Grup ve III.Grup alaşımları indüksiyon fırını atmosferinde kama şekilli kalıplara dökülmüştür. Bu bölümde,  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$  kompozisyonu ilk aşamada Cu, daha sonra Si elementi ile modifiye edilerek, katkı oranlarına göre camlaşma kabiliyetindeki değişimler gözlenmiştir. Böylece hangi katkı elementinin camlaşmayı hangi oranda etkilediği belirlenmiştir. Buradaki diğer amaç ise, pahalı olan bor elementinin yerine daha ucuz ve kolay bulunan silisyum elementinin katılmasıdır.

Resim.4.3’te  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$  alaşımının kama şekilli numunesinin optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Resim.4.3’te fotoğraflarda üç bölge gözlenmektedir. Bu üç bölgeden en alttaki ince kısım hariç, diğer ikisinde camsı faz neredeyse yoktur veya çok azdır. Bu bölgelerde genellikle dendritik katılma gözlenmektedir. Kama şekilli numunenin en alt ve en ince kısmında ise polarize optik mikroskopta kontrast vermeyen camsı bölge bulunmaktadır. Amorf bölgenin kalınlığı kontrast farklılığının olmadığı sınıra kadar ölçülmüştür. Buna göre, tamamen amorf durumdaki en kalın kesitin kalınlığı optik mikroskop incelemelerine göre yaklaşık 600 µm civarındadır. Resim.4.4’te aynı numunenin SEM incelemeleri sonucunda elde edilen mikroyapı fotoğrafları verilmektedir. Tamamen amorf olarak katılan bölgenin kalınlığı yaklaşık olarak 500-600 µm civarındadır.



Resim.4.3  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  kompozisyonlu kama şekilli numunenin polarize mikroskop altındaki kesit incelemesi (100X) (indüksiyon fırın;1595 °C)



Resim.4.4  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımının SEM mikroyapısı. (a) Kama şekilli numunenin en ince kısmından (1000x), (b) ~1mm (1000x) ve (c) ~1,5mm (1000x) ve (d) 1,5mm'lik kalınlıktan (2500x) alınan görüntüler

İncelemeler sonunda SEM ve polarize optik mikroskop sonuçları yaklaşık olarak birbirleriyle uyumaktadır. Daha kalın bölgelere çıkıldıkça eş eksenli kristal kümelerin 1 mm kalınlığındaki bölgelere kadar devam ettiği gözlenmiştir. En kalın bölgelerdeki kristalleşme ise bloklar halindeki klasik döküm yapısıdır.

Resim.4.4.a'da ~500 µm kalınlığındaki bölgeden alınan SEM fotoğrafı verilmiştir. Burada kontrast farklılığı oluşturan herhangi bir kristal yapı bulunmamaktadır. Bu durum optik mikroskop görüntüleriyle de uyumaktadır. Dolayısıyla amorf bölgelerin kalınlığı 500-600 µm civarındadır. 600 µm-1 mm arasında ise yaklaşık 40-50 µm boyutundaki eşeksenli kristallerin olduğu gözlenmiştir (Resim.4.4.b). Bu yapıların boyutları ve sayıları numunenin daha kalın bölgelerine doğru gidildikçe artış göstermektedir. 1 mm'den daha kalın bölgelerde ise belirgin bir şekilde dendritlerin büyüdüğü gözlenmiştir (Resim.4.4.d). Bununla birlikte dendritler arası ve dendrit kolları arasında camsı matriksin de olduğu mikroskop incelemeleri sonucunda ortaya çıkmıştır. Böylece optik ve SEM fotoğraflarında gözlenen kontrast farklılıklarının varlığına bağlı olarak, amorf fazın yaklaşık olarak hangi kalınlıklara kadar ilerlediği belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre, indüksiyon fırını şartlarında hazırlanan  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$  alaşımının kritik döküm kalınlığı yaklaşık 600 µm olarak belirlenmiştir. Ancak bu kalınlık literatürde belirtilen kritik kalınlıktan çok daha düşüktür. Bunun nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Master alaşım hazırlama esnasında meydana gelen kimyasal kompozisyondan sapma
- İndüksiyon ergitme esnasındaki düşük vakum seviyeleri (yüksek oksijen seviyesi)
- Kritik soğutma hızının yetersiz olması (camlaşmayan bölgelerin üzerindeki bağıl olarak daha geç soğuyan aşırı kütle)

İndüksiyon ergitme için hazırlanan master alaşımlardaki bor kaybı kimyasal analizlerle ortaya çıkarılmıştı. Kimyasal kompozisyondaki değişiklikler camlaşma kabiliyetinde

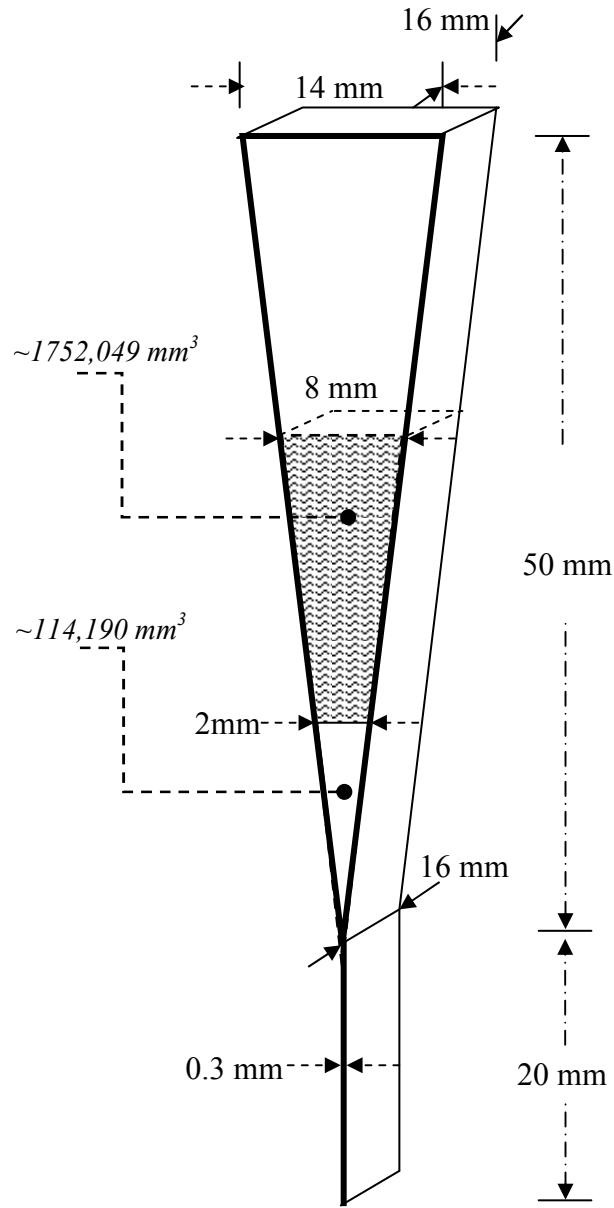
önemli farklılıklara neden olabilmektedir (Zheng et al. 2007, Zhang, 2006). Dolayısıyla camlaşma kabiliyeti bu nedenle düşmüş olabilir.

İndüksiyon ergitme esnasında kullanılan atmosfer, haznenin yaklaşık 100 mbar vakuma alındıktan sonra Ar gazı ile doldurulmasıyla elde edilen bir atmosferdir. Oksijen miktarı ile ilgili kantitatif bir ölçüm yapılmamıştır. Fakat literatürde çoğu Fe-esaslı metalik camların yüksek saflıktaki hammadde ve yüksek vakum şartları altında ( $10^{-3}\text{Pa} = 10^{-5}$  mbar) hazırlandığı belirtilmektedir (Guo et al. 2009). Metalik camların üretimi esnasında kritik oksijen miktarının üzerindeki durumlarda camlaşma kabiliyetinin bozulduğu (İnt.Kyn.15, Sordelet et al. 2004) ve kristallenmenin kolaylaştığı zaten bilinmektedir (Ping et al. 1999, Liu et al. 2002). Bu nedenle düşük vakum nedeniyle oksijenin fazla olması ve camlaşma kabiliyetinin düştüğü de olası nedenler arasındadır.

Diğer bir neden ise, katılaşma esnasındaki soğutma hızının kamanın şekli ve dökülen alaşımın kütlesine bağlı olarak yetersiz kalmasıdır. Kama şekilli numunelerin tamamı Şekil.4.5'teki gibi en kalın bölgesi ~8 mm olacak şekilde dökülmüştür. Bu kalınlıktaki kama şekilli numunenin hacmi hesaplanırsa;

$$V_{\text{kama}} = \left[ \left( \frac{\text{Uzun kenar} + \text{Kısa Kenar}}{2} \right) \times \text{Yükseklik} \right] \times \text{Uzunluk}$$

$$\left. \begin{array}{l} V_{2\text{mm}} = \left[ \left( \frac{2+0.3}{2} \right) \times 6.206 \right] \times 16 \\ V_{2\text{mm}} = 114,190 \text{ mm}^3 \\ \\ V_{8\text{mm}} = \left[ \left( \frac{8+0.3}{2} \right) \times 28.106 \right] \times 16 \\ V_{8\text{mm}} = 1866,239 \text{ mm}^3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} V_{\text{ekstra}} = 1866,239 - 114,190 = 1752,049 \text{ mm}^3; \\ \Rightarrow \frac{1752,049}{114,190} \cong 15 \text{ kat ekstra malzeme} \end{array}$$



Şekil.4.5 Kama şekilli dökülen numune ve boyutları

Yukarıda, en kalın kısmı 2 ve 8 mm olan iki ayrı kama için yapılan hacim farkı hesaplaması verilmiştir. Bu hesaplama göre, en kalın bölgesi 8 mm olan bir kamanın hacmi, en kalın kısmı 2 mm olan diğer kamadan yaklaşık 15 kat daha fazla hacme sahiptir. Bu ekstra hacme sahip eriyik sahip olduğu ısının bir kısmını bakır kalıba transfer ederken, önemli bir kısmını da daha alt kısımlardaki camlaşabilecek bölgelere iletacaktır. Üst kısımdaki ekstra malzemenin sıcaklığının daha yavaş düşmesi (daha kalın bölgelerde daha yavaş soğuma) nedeniyle, camlaşması beklenen bölgelerin kristallenmesine veya cam+kristalli yapının birlikte oluşmasına neden olabilecektir. Kısaca, kalıba dökülen eriyiğin geometrisi nedeniyle, kritik camlaşma kalınlıkları dökülen malzeme miktarına bağlı olarak değişebilecektir.

Bu çalışmada hazırlanan kama şekilli numunelerin hepsi aynı şartlarda ve eşit ağırlıklarda (hacim) hazırlandığı için, biribiri ile kıyaslanmasında bir sakınca yoktur. Zaten bu aşamadaki esas amaç, kritik camlaşma kalınlıklarının kantitatif olarak belirlenmesi değil, katkı elementlerinin baz alaşım kompozisyonuna kıyasla yaptıkları etkilerin belirlenmesi ve camlaşma kabiliyeti üstün olan kompozisyonların seçilmesidir.

#### **4.2.2 Kompozisyonların Camlaşma Kabiliyetlerinin Değerlendirilmesi**

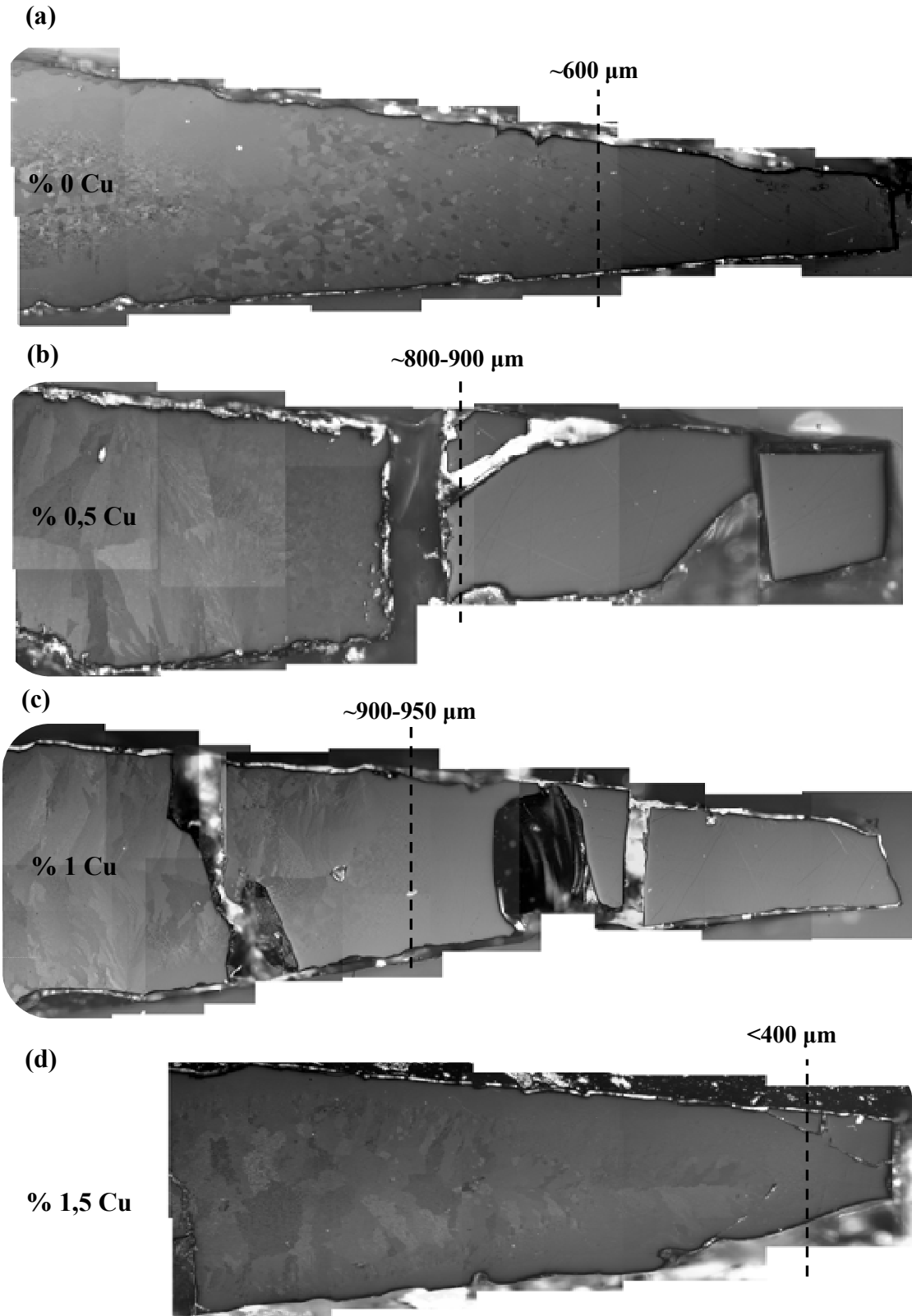
Bu başlık altında indüksiyon ergitme şartları altında yapılan minör Cu ve Si ilavelerinin  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  baz alaşımının camlaşma kabiliyeti üzerindeki etkisi incelenmiştir. Düşük oranlardaki bakır ilavelerinin alaşımların camlaşma kabiliyetinde olumlu etkiye sahip olduğu literatürde bildirilmektedir (Jia et al. 2007). Ancak, bakırın çözünürlüğü kobalt ve demir içerisinde azdır (Durand-Charre 2004). Yüksek miktarlarda (>% 0,5) ilave edilen bakır katkısı genellikle kompozit yapıya (cam+kristal) neden olmaktadır (Stoica et al. 2010, Shen et al. 2006). Bu nedenle bazı kaynaklarda bakır ilavelerinin camlaşma kabiliyetini düşürdüğünden de bahsedilmektedir (Li et al. 2009).

İlk olarak,  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  baz alaşımındaki kobalt yerine % 0,5 bakır elementinin ilave edilmesiyle  $\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımı sentezlenmiştir. Ergitme işlemi

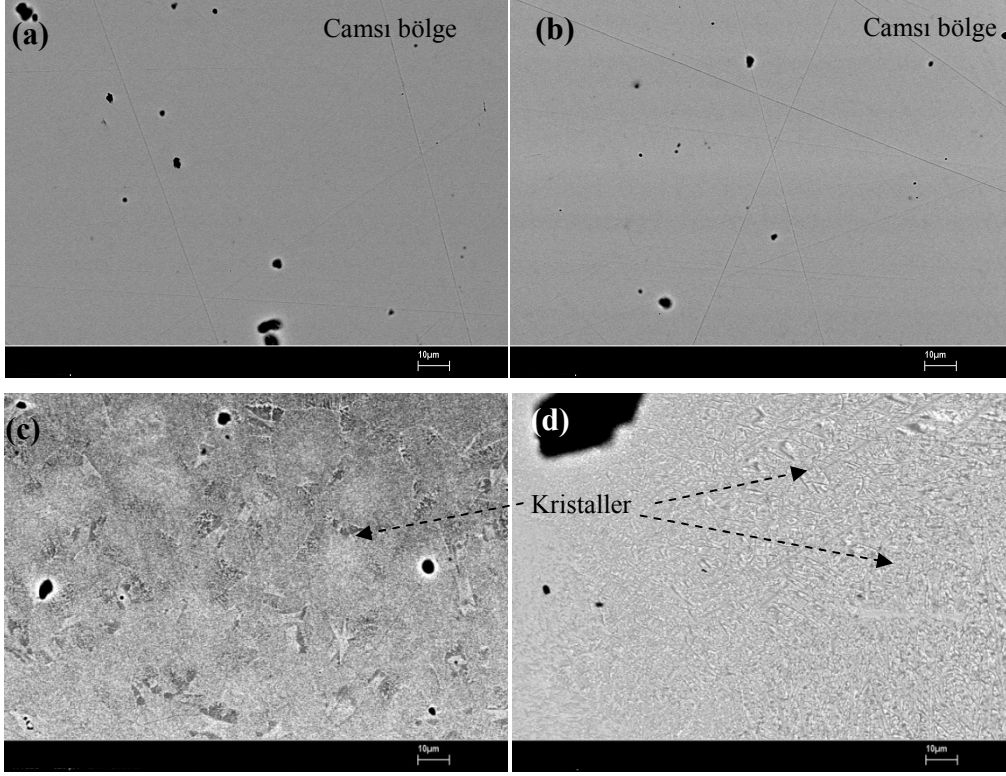
1625°C’de gerçekleştirilmiştir. Ergitme işleminden sonra bakır kalıba dökülen % 0,5 bakır katkılı  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının polarize mikroskop görüntüleri (100X) Resim.4.6.b’de verilmiştir. Polarize mikroskop incelemelerinde  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının camsı olan bölgesinin yaklaşık olarak 800–900 µm kalınlığına kadar arttığı gözlenmiştir. Bu bölgenin camsı olup olmadığı taramalı elektron mikroskobu ile de kontrol edilmiştir.  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının SEM fotoğraflarında camsı bölgenin maksimum kalınlığı 780 µm civarında ölçülmüştür (Resim.4.7.b). Bu bölgenin hemen üzerinde ise eşeksenli kristal oluşumlarının bulunduğu geçiş bölgesi bulunmaktadır (Resim.4.7.c).

Numunelerin ince kısımları hızlı katılaşıırken, üst kısımda bulunan daha kalın bölgeler daha geç soğumaktadır. Buna bağlı olarak alt bölgeler tamamen katılaştıktan sonra, kalın bölgelerde hala mevcut olan yüksek sıcaklık nedeniyle bazı numuneler kırıklı çıkmaktadır. Böyle numuneler, şekilleri ve parçaların yeri bozulmadan, bir bant yardımı ile kalıptan çıkarılmıştır. Böylece kama şekli korunarak reçine içerisine alınmıştır. Fakat döküm sonrası numunelerin kırıklı olarak elde edilmesi nedeniyle, kalınlıkları yaklaşık olarak ölçülmüştür. Numunelerde gözlenen kırılma ve çatlamlar yoğun uğraşlara rağmen çözülememiştir.

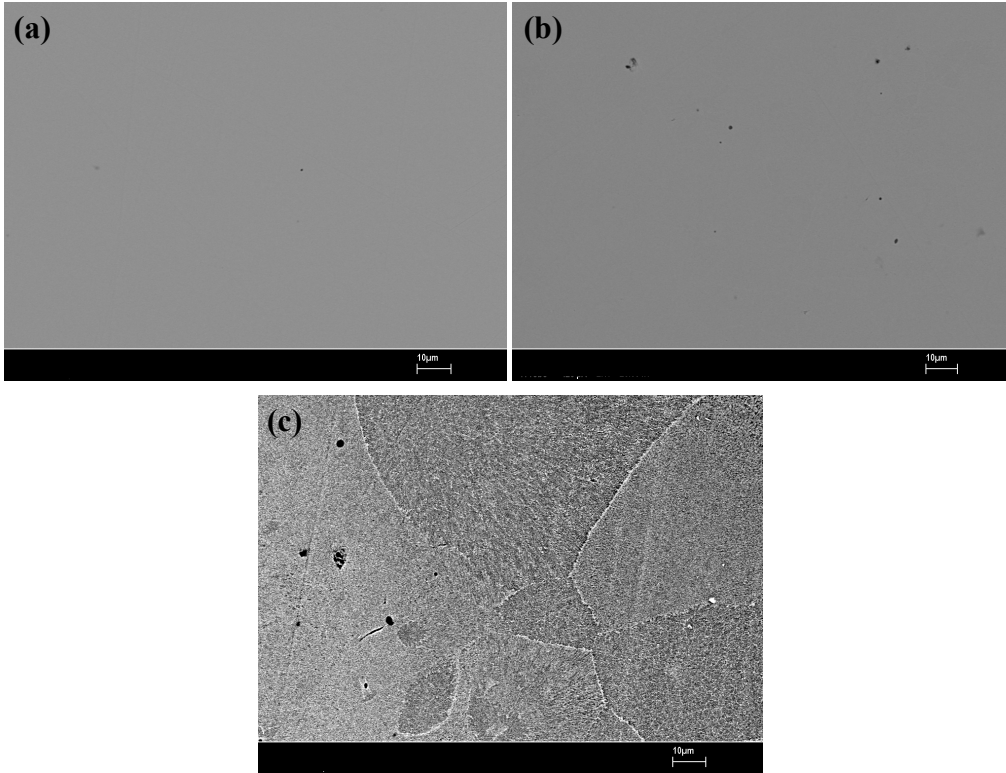
Mikroyapı incelemelerine göre % 0,5 bakır ilavesinin  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  baz alaşımının camlaşma kabiliyetini artırdığı görülmüştür. Bu nedenle baz alaşım kompozisyonundaki kobalt yerine ilave edilen bakırın miktarı artırılarak % 1’e çıkarılmıştır. Hazırlanan  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  nominal kompozisyonlu alaşım 1625°C’deki indüksiyon ergitme işleminden sonra bakır kalıba dökülmüştür. Resim.4.6.c’de verilen görüntülere göre, yaklaşık 900-950 µm kalınlıklarına kadar devam eden camsı yapıya ve daha kalın bölgelere ise eşeksenli kristal kümelerin eşlik ettiği görülmektedir. Yaklaşık 1–1,1 mm kalınlığındaki bölgelerde ise yoğun kristal oluşumları gözlenmiştir. Resim.4.8’de ise  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımına ait camlaşan ve kristallenen bölgelerin SEM fotoğrafları verilmektedir.



Resim.4.6 Minör Cu katkısının baz alaşımın camlaşma kabiliyeti üzerindeki etkileri (100X)



Resim.4.7  $\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımı (a)  $\sim 590\mu\text{m}$ , (b)  $\sim 780\mu\text{m}$ , (c)  $\sim 820\mu\text{m}$  ve (d)  $\sim 980\mu\text{m}$  kalınlığındaki bölgelerin mikroyapısı (2000x)



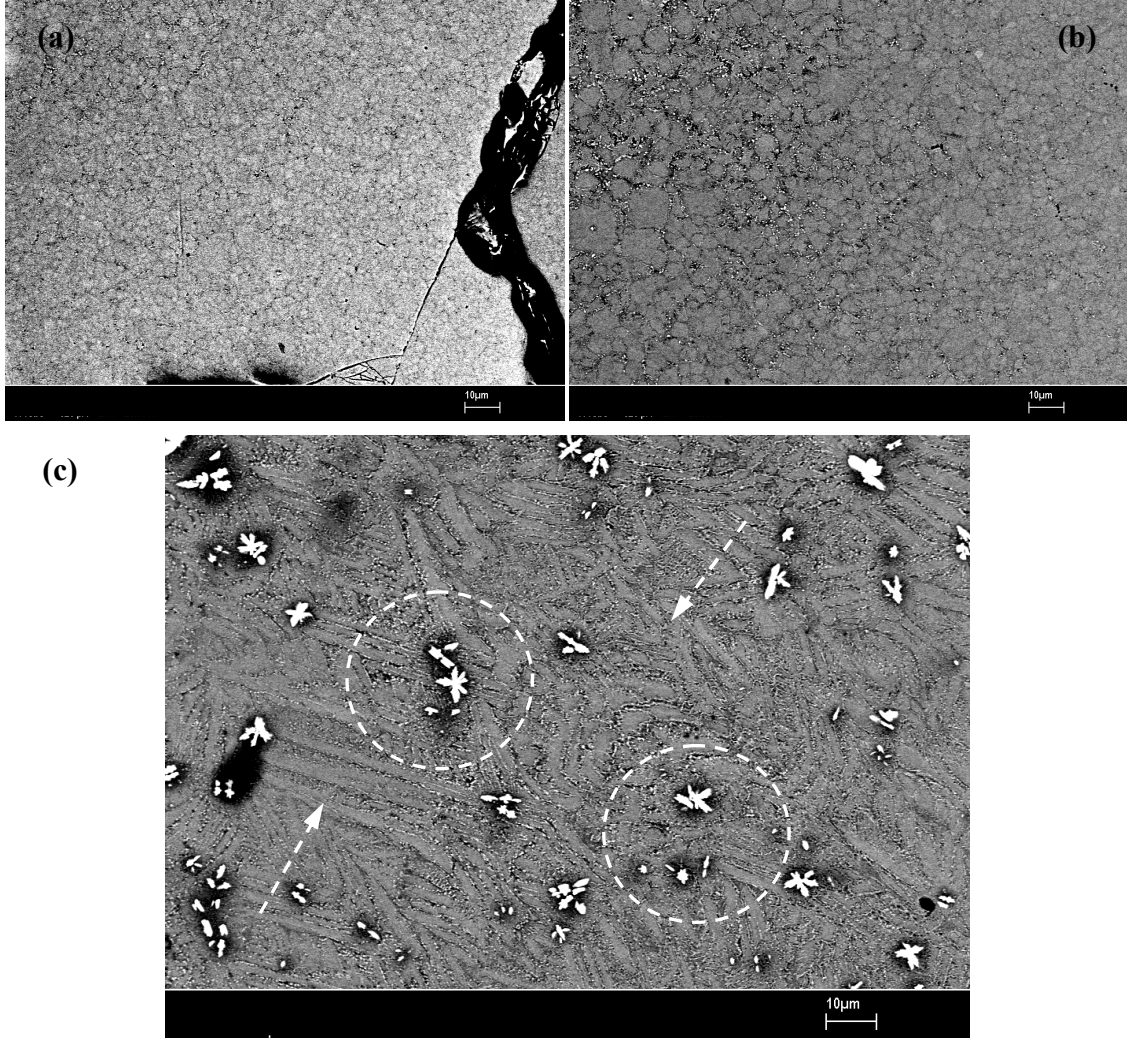
Resim.4.8  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımı (a)  $425\mu\text{m}$ , (b)  $\sim 900\mu\text{m}$  ve (c)  $1140\mu\text{m}$  civarından alınan mikroyapı fotoğrafları (2000x)

SEM görüntülerine göre, camlaşan bölgenin kalınlığının yaklaşık 1 mm'ye (Resim.4.8.b) kadar arttığı görülmüştür. Bu bölgenin hemen üzerinde ise kristallenme geçiş bölgesi bulunmaktadır. Elektron mikroskobu görüntülerinde de bu geçiş belirgin şekilde fark edilmiştir. Ancak keskin bir şekilde gözlenen bu sınırın altında (1000 µm) Resim.4.8.b'de görülemeyen, sadece SEM incelemesi esnasında fark edilebilen bazı oluşumlar bulunmaktadır. Bunların nano boyutlu kristal olma olasılığı göz önünde bulundurularak ölçümler yaklaşık olarak yapılmıştır. Resim.4.8.c'de ise belirgin geçiş bölgesindeki eş eksenli olarak kristalleşen bölgelerin görüntüsü verilmiştir. Bu sonuçlara göre  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımındaki kobalt yerine % 1 bakır ilavesinin camlaşmayı yaklaşık 900µm civarındaki kalınlıklara taşıdığı belirlenmiştir.

Artan bakır katkısının camlaşmaya olan pozitif etkisi nedeniyle,  $Co_{43,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımındaki bakır miktarı artırılarak % 1,5'a çıkarılmıştır. Alaşım 1632°C sıcaklığında ergitilerek kama şekilli kalıba dökülmüştür. Elde edilen döküm numunesinin polarize optik mikroskop fotoğrafları Resim.4.6.d'de verilmiştir. Camsı bölgenin kalınlığı yaklaşık olarak 500 µm olarak ölçülmüştür. Buna göre % 1,5 bakır ilavesi  $Co_{43,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  kompozisyonunun daha ince bölgelerde bile kristallenmesine neden olmaktadır. Kısaca % 1,5 bakır ilavesinin camlaşmayı olumsuz olarak etkilediği belirlenmiştir.

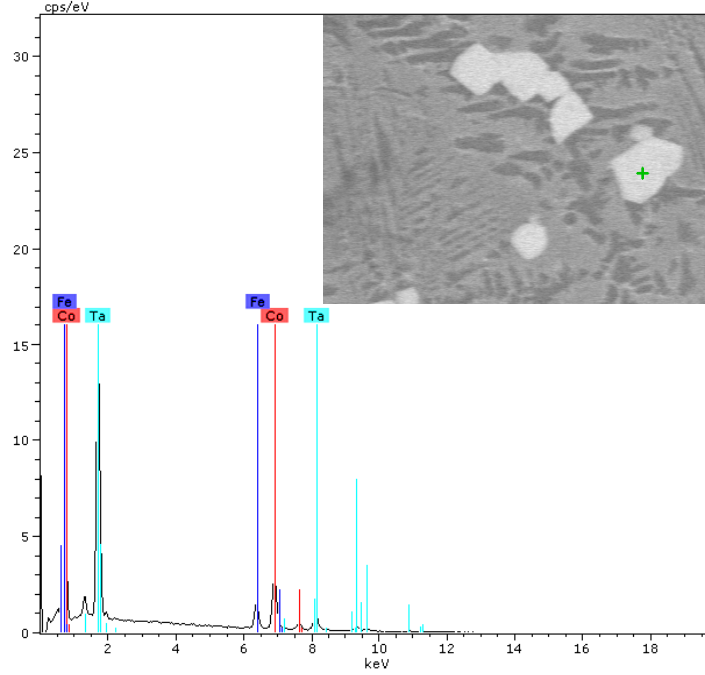
Resim.4.9'da  $Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımının SEM fotoğrafları verilmektedir. Yaklaşık 500 µm'luk (Resim.4.9.a) ve 600 µm'luk kalınlıktan (Resim.4.9.b) alınan görüntülerde kristal bölgelerin olduğu açıkça gözlenmektedir. Tamamen cam olan kalınlığın daha aşağılardaki kalınlıklarda olduğu tahmin edilmektedir. Numunenin alt kısımları kırıldığı için, bu bölgelerin incelemesi yapılamamıştır. Bununla birlikte Resim.4.9.c'de verilen görüntülerde daire içerisine alınarak gösterilen beyaz kristallerin de olduğu görülmektedir. Bu beyaz renkli görülen kristallerin, uzamış dendritik kristallerin arasında homojen bir şekilde dağılması dikkat çekicidir. Matriks içerisinde dendritik kristalleşen yapılardan farklı olan bu kristallerin, tantal elementince daha zengin olduğu belirlenmiştir (Şekil.4.10). Bu kristallere, hazırlık çalışmaları esnasında düşük sıcaklıklarda üretilen (1300-1400 °C) döküm numunelerinde de rastlanılmıştır.

Yukarıda ayrıntılı olarak incelenen I.Grup kompozisyonlarının yanında, II.Grup ve III.Grup alaşım sistemlerinin de (Çizelge.3.3) camlaşma kalınlıkları benzer yöntemle belirlenmiştir. II.Grup ve III.Grup alaşımlarında bor bileşeni yerine silisyum eklenerek bakır ve silisyum elementlerinin etkisi beraberce incelenmiştir. Tüm alaşım kompozisyonları için elde edilen camsı döküm kalınlıkları Çizelge.4.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, % 20 silisyum ilavelerinin camlaşma kabiliyetini önemli miktarda düşürdüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte % 0 bakır ve % 10 silisyum katkılı kompozisyonun ( $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$ ) camlaşma kabiliyetinde önemli bir değişiklik olmamıştır.



Resim.4.9  $\text{Co}_{41.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımı (a)  $\sim 500\mu\text{m}$ , (b)  $\sim 650\mu\text{m}$  ve (c)  $\sim 750\mu\text{m}$  kalınlıklarından alınan SEM görüntüleri (2000x)

Ancak,  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{20}\text{Si}_{10}$  ve  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{20}\text{Si}_{10}$  kompozisyonlu alaşımların camlaşma kabiliyetinde az da olsa gelişme olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, %10 silisyum katkılı numuneler kendi aralarında; bakır ilavesine göre, kıyaslandığında, sadece bakır katkılı (% 0,5-1 Cu, % 0 Si) numunelerdeki sonuçlarla uyum gösterdiği; kristallenmeyi benzer trendle bastırıldığı görülmüştür.



#### Beyaz Kristal

	ağ. %	at. %
Fe:	11,53	19,24
Co:	33,00	52,19
Ta:	55,47	<b>28,57</b>

Şekil.4.10 Döküm işlemi 1355 °C’de yapılan baz alaşımın EDX analizi.

Çizelge.4.3’te belirtilen kalınlıklar amorf yapının elde edilebildiği döküm kalınlıklarıdır. Kalınlık ölçümleri yapılırken çok ince kristal dendritlerini içeren geçiş bölgeleri dahil edilmemiştir. Ancak, alaşımların bünyesinde optik mikroskop ve SEM analizlerinde görüntülenemeyen nano boyutlu kristallerin bulunması da mümkündür.

II.Grup alaşımlarındaki % 30 bor yerine (% 20 B + % 10 Si) kullanılması sonucunda ölçülen kritik döküm kalınlıklarının katkısız baz alaşım için elde edilen kritik döküm

kalınlığından daha iyi olduğu söylenebilir. Bu durum bor elementinin yüksek maliyeti açısından düşünüldüğünde cazip durumlar oluşturabilir.

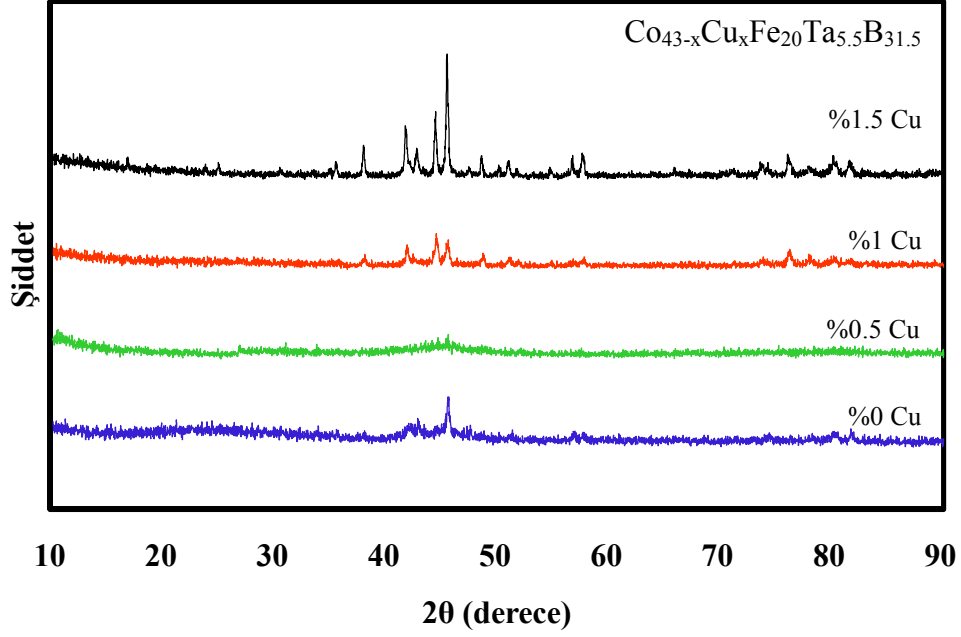
Çizelge.4.3 İndüksiyon fırınında sentezlenen camsı alaşımlar ve ölçülen kritik döküm kalınlıkları

	Kompozisyon	Kritik Döküm Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	
		P.O.M	SEM
I.Grup	$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$	600	600
	$\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$	900	800
	$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$	~1000	900
	$\text{Co}_{41.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$	500	<400
II.Grup	$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{21.5}\text{Si}_{10}$	650	650
	$\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{20}\text{Si}_{10}$	900	800
	$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{20}\text{Si}_{10}$	900	560
	$\text{Co}_{41.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{20}\text{Si}_{10}$	1270	650
III.Grup	$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{10}\text{Si}_{20}$	<300	-
	$\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{10}\text{Si}_{20}$	<300	-
	$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{10}\text{Si}_{20}$	<300	-
	$\text{Co}_{41.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_5\text{B}_{10}\text{Si}_{20}$	<300	-

III.Grup alaşımlarındaki % 30 bor yerine (% 10 B + % 20 Si) kullanılması ile elde edile kompozisyonların kritik döküm kalınlıklarının baz alaşımın kritik döküm kalınlığından daha düşük çıktığı görülmüştür. Silisyum oranının % 20'lere çıkarılması ile alaşımların camlaşma kabiliyeti düşmüştür.

Genellikle kritik döküm kalınlığı, silindirik çubuk şeklinde dökülen numunelerin XRD analizi ile kristalleşmenin görülmediği en büyük kalınlık olarak rapor edilmektedir. Bu nedenle silindirik kalıba dökülen numunelerdeki bakır ilavesinin etkisini görmek amacıyla, I.Grup alaşımları indüksiyon fırınında tekrar hazırlanarak 2, 3 ve 4 mm'lik

kalıplara dökülmüştür. Üretilen silindirik numunelerden alınan parçalar toz haline getirildikten sonra XRD incelemesi yapılmıştır. Şekil.4.11’de katkısız ve sadece bakır katkılı kompozisyonların 2 mm kalınlığındaki numunelerine ait XRD analizleri verilmiştir.

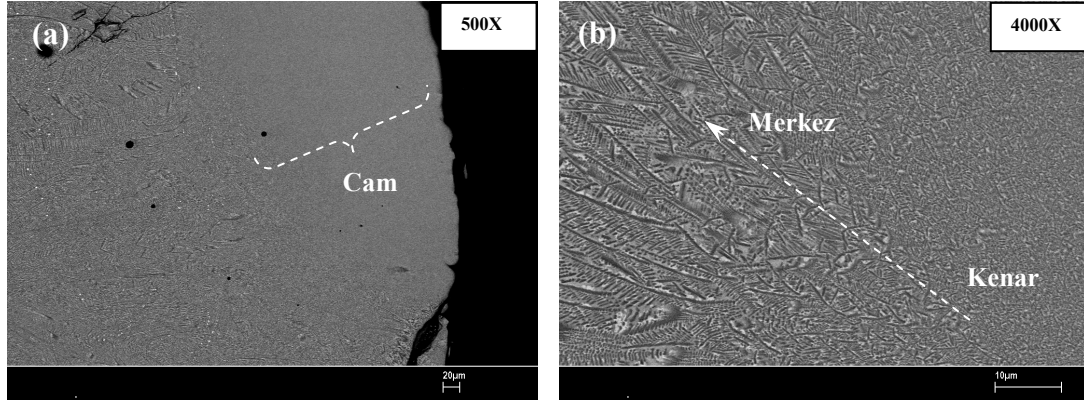


Şekil.4.11  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  ( $x=0-1,5$ ) alaşımının 2 mm kalınlığındaki numunelerinin XRD desenleri

Şekil.4.11’de indüksiyon fırın ortamında üretilen numunelerde bakır katkısının % 0,5-1 aralığında camlaşmaya olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Özellikle % 0,5 bakır katkılı  $\text{Co}_{42.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  kompozisyonunun camlaşma kalınlığı neredeyse 2 mm’ye ulaşmıştır. Fakat baz alaşımının 2 mm kalınlığındaki numunesinin ise amorf+kristal yapıya sahip olduğu, yani camlaşma kabiliyetinin 2 mm’nin altında olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte bakır miktarının %1’den daha fazla olduğu durumlarda bünyede oluşan kristal miktarının arttığı söylenebilir.

Katkısız baz alaşım kompozisyonuna ait 3 mm kalınlığında dökülen numunenin mikroyapı görüntüleri Resim.4.12’de verilmiştir. Normal olarak silindirik bir

numunenin merkez bölgesi en yavaş soğuma davranışı göstereceği için, camlaşma kabiliyetini belirleyen bölge aslında dairesel kesitin merkez bölgesidir.

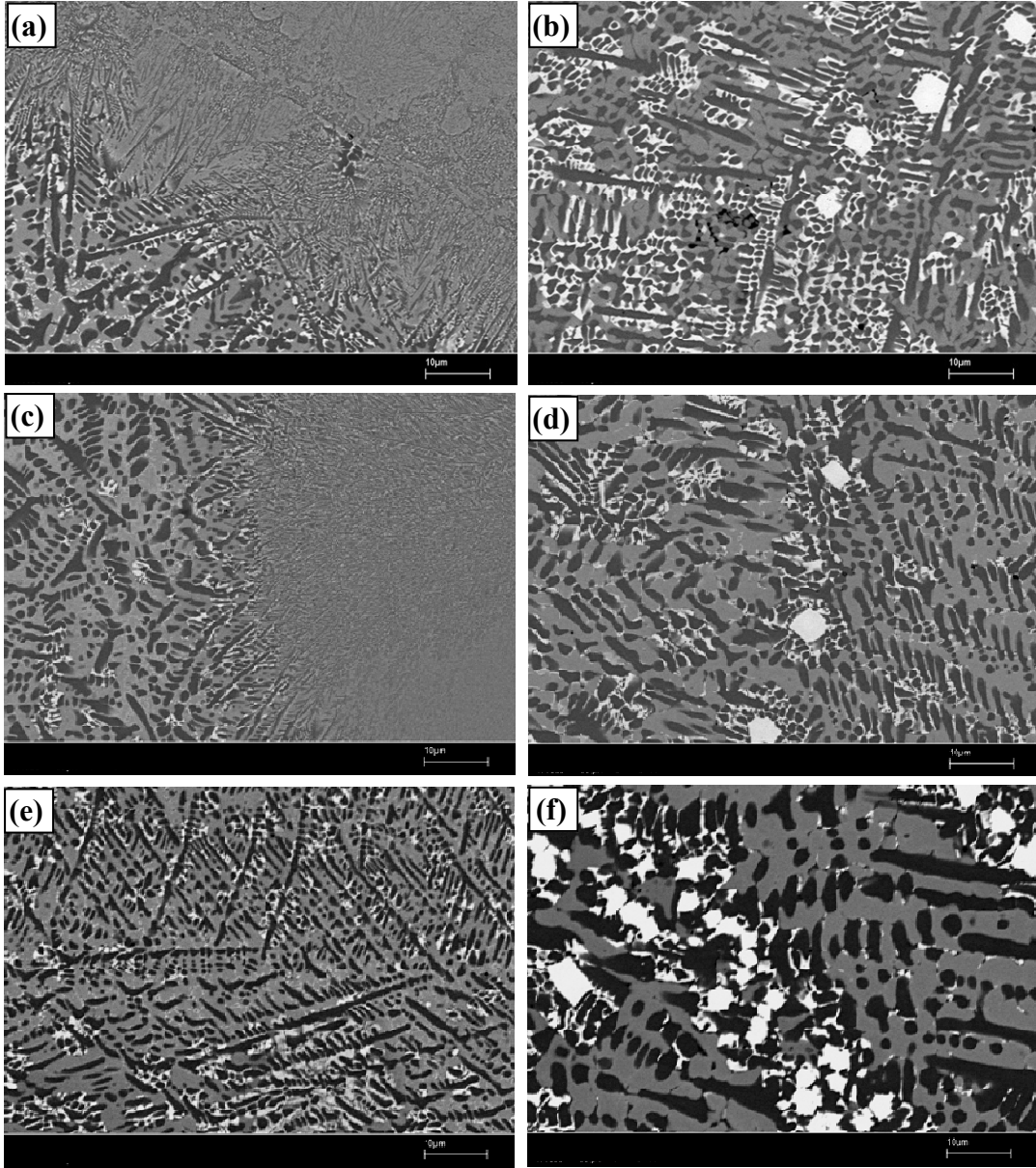


Resim.4.12 3 mm çaplı baz alaşım numunesinin (a) kenar ve (b) merkez bölgeleri

Silindirik numunelerin dış yüzeyleri bakır kalıba ilk değen kısımlar olduğu için, camlaşma bu bölgelerde daha fazladır. Dairesel kesitin merkezine doğru gidildikçe, soğuma hızı düşmekte ve kristal fazların boyutları kademeli olarak büyümektedir (Resim.4.12.b). Silindir merkezinde ise bu kristaller en büyük halini almaktadır. Bu davranış genellikle camlaşma kabiliyetinin sınırına ulaşılması durumunda ortaya çıkmaktadır. Yani maksimum camlaşma kalınlığından daha kalın bir numunede kalıba değen kısımlar camlaşırken, mikroyapı kenardan merkeze doğru sürekli büyüme eğilimindeki kristallerle kaplı mikroyapı sergiler.

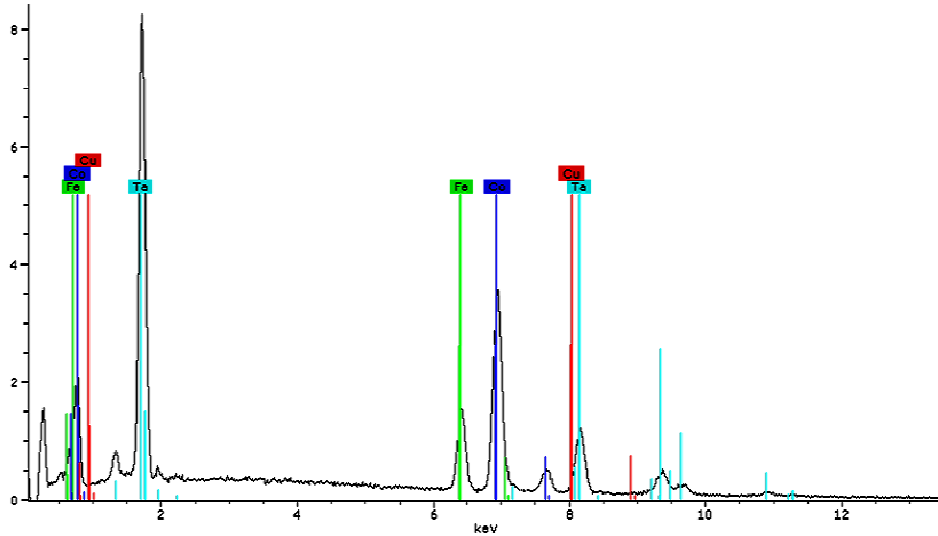
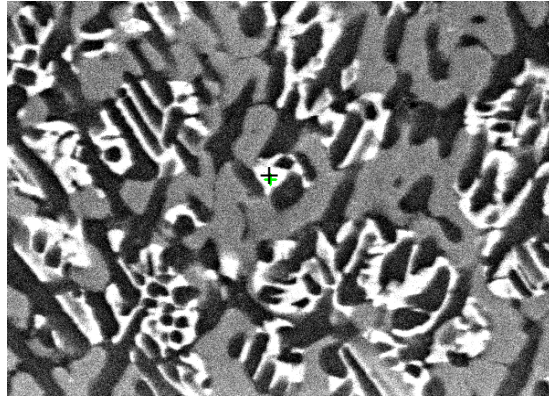
Resim.4.13'te % 0,5, % 1 ve % 1,5 bakır katkılı kompozisyonların 3 ve 4 mm çaplı silindirik numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere göre 3 ve 4 mm çaplı numunelerin hepsi kristal fazlar içermektedir ve tamamen cam değildirler. Bakır katkısının artması ile birlikte, oluşan dendritlerin boyutlarında artış görülmektedir. Bu durum özellikle Resim.4.13.b, d ve f'de verilen 4 mm kalınlığındaki numunelerdeki siyah renkli dendrit boyutları arasında belirgin olarak gözlenmiştir. En ince dendrit kolu boyutu, % 0,5 bakır katkılı numunede elde edilmiştir.

Şekil.4.14'te kristal bölgeler üzerinde yapılan EDX analizi sonuçları verilmektedir. Verilen mikroyapı görüntüsünde kompozisyon açısından farklılık gösteren üç bölge bulunmaktadır.



Resim.4.13 Farklı numune çaplarında bakır katkısının etkisi. (a) % 0,5 Cu; 3mm, (b) % 0,5 Cu; 4mm, (c) % 1 Cu; 3mm (d) % 1 Cu; 4 mm, (e) % 1,5 Cu; 3mm, (f) % 1,5; Cu; 4mm

Noktasal analiz sonuçlarına göre, beyaz renkli görülen fazların tantal oranı daha yüksektir. Beyazdan siyaha doğru gidildikçe Ta elementinin oranında azalma meydana gelmektedir. Bu fazlar ile ilgili daha ayrıntılı bilgiler XRD analizleri bölümünde verilmiştir.



	Beyaz Bölgeler		Gri Bölgeler		Siyah Bölgeler	
	ağ. %	at. %	ağ. %	at. %	ağ. %	at. %
<b>Fe:</b>	13,31	21,17	23,75	27,93	31,45	34,59
<b>Co:</b>	35,72	53,82	58,40	65,09	59,98	62,50
<b>Cu:</b>	0,00	0,00	0,74	0,77	0,00	0,00
<b>Ta:</b>	50,96	<b>25,01</b>	17,11	<b>6,21</b>	8,57	<b>2,91</b>

Şekil.4.14 Kristal bölgelerde gözlenen farklı bölgerin EDX analizi

### 4.3. Vakum Ark Ergitme ve Döküm Çalışmaları

Bu bölümde vakum ark ergitme/döküm cihazında hazırlanan döküm numunelerinin camlaşma kabiliyetleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bir önceki bölümde hazırlanan numuneler düşük vakumlu ön ergitme ve indüksiyon ergitme/döküm işlemleriyle elde

edilmiştir. Bu bölümde incelenen numuneler ise ön ergitme (orta dereceli vakum) ve ark ergitme/döküm (orta dereceli vakum) işlemleri ile üretilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi bu iki yöntemin master alaşım hazırlama atmosferleri farklıdır. Vakum ark ergitme işlemlerinde master alaşım hazırlanırken  $\sim 10^{-1}$  mbar vakuma inilmiştir. Dolayısıyla ergitme işlemi esnasında oksijen miktarı daha düşüktür. Ayrıca buna bağlı olarak kimyasal kompozisyondan sapma kabul edilebilir orandadır (Bkz. Kimyasal Analiz Sonuçları).

Önceki bölümde indüksiyon fırınında hazırlanan alaşım kompozisyonlarının camlaşma kabiliyeti üzerindeki bakır ve silisyumun etkileri incelenmişti. Bu sonuçlar ışığında katkı oranına bağlı olarak hangi alaşımların camlaşma kabiliyetinde gelişme olduğu gözlenmişti. Gelişme görülen kompozisyonlar seçildikten sonra, vakum ark ergitme/döküm koşulları altında tekrar dökülerek, üretilen numunelerin kritik camlaşma kalınlıkları belirlenmiştir. Döküm işlemleri esnasında silindirik çubuk şekilli kalıplar ( $R_{\text{kalıp}} = 2-6$  mm) kullanılmıştır.

#### **4.3.1 Polarize Optik Mikroskop ve SEM Analizi Sonuçları**

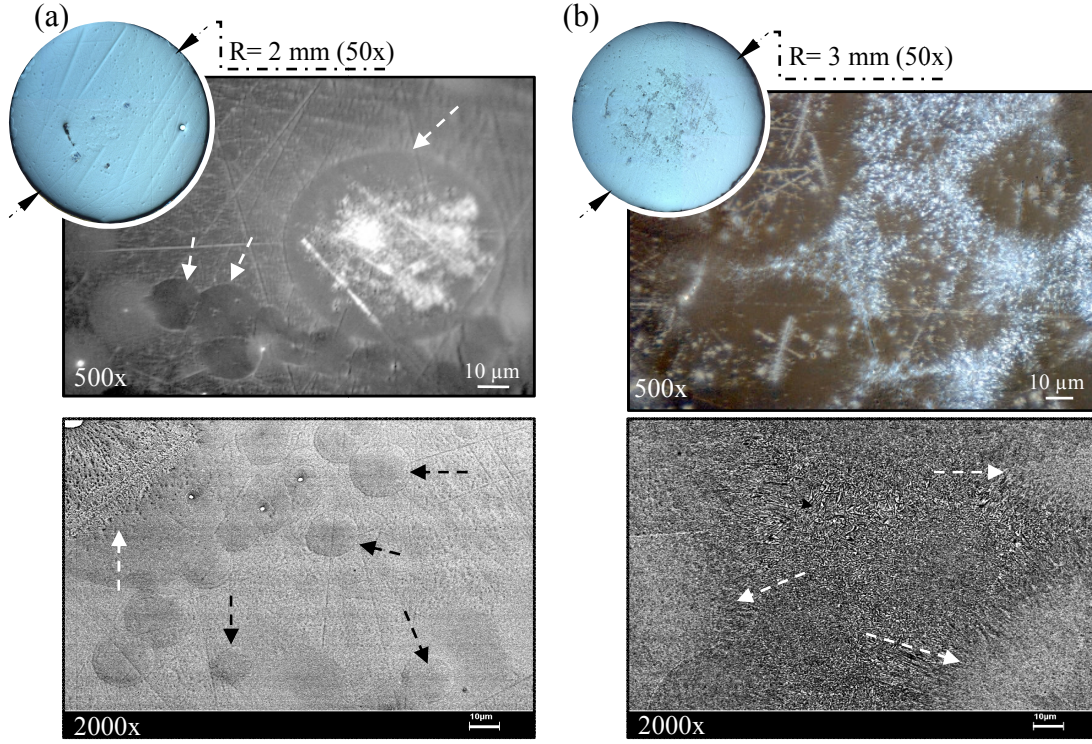
Mikroyapı incelemeleri polarize optik mikroskop (POM) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, numunelerin genel görünümü (makroyapı) incelenmiştir. Çünkü genel görünüm bazı durumlarda kristal fazların daha kolay belirlenebilmesine imkan tanımaktadır. Numuneler silindirik şekilli olarak üretilmiştir. Dairesel kesitinin orijini soğumanın en yavaş gerçekleştiği bölgedir. Buna göre, merkez bölgesi camlaşabilen numunelerin camlaşma kabiliyeti de o kadar yüksek olmalıdır. Bu nedenle dairesel kesitin merkezi yüksek büyütmelede incelenerek düşük büyütmelede gözlenemeyen küçük boyutlardaki kristallerin varlığı araştırılmıştır. Polarize optik mikroskopta polarize filtrenin açısı değiştikçe, farklı özellik gösteren bölgeler ışığı farklı doğrultularda kırarak belirli bir kontrast farkı sergiler. Camsı yapı ise izotropik olması nedeniyle farklı doğrultulardaki ışığa karşı tepkisizdir. Mikroskop incelemeleri esnasında camsı bölgelere göre kontrast farklılığı gösteren kristal fazların bulunup bulunmadığı kontrol edilmiştir.

SEM analizleri esnasında geri saçınım elektron (BSE) modu kullanılmıştır. Geri saçınım elektron sinyalleri numune kompozisyonundaki bileşenlerin atom numarasına (Z) önemli derecede bağlıdır ve numune içerisindeki farklı elementlerin dağılımı hakkında bilgi alınmasını sağlar. Böylece kimyasal açıdan homojen olması beklenen camı fazdan daha farklı bileşime sahip kristal bölgelerin tespit edilebilmesini sağlar. Şekillerdeki numunelere ait görüntülerde, düşük büyütmedeki (50X) görüntü silindirik numunenin genel yapısını (optik mikroskop), yüksek büyütmelelerdeki görüntüler ise numune merkezinin mikroyapısını (optik mikroskop; 500X ve SEM; 2000X) göstermektedir.

#### **4.3.1.1. $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ ( $x=0-1,5$ ) Sisteminde Mikroyapı Değişimi**

Literatürde  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının camlaşma kalınlığı 2 mm olarak rapor edilmiştir. Önceki bölümlerde ise, indüksiyon fırınında üretilen aynı kompozisyonlu silindirik numunenin camlaşma kalınlığının 2 mm'den daha düşük olduğu belirlenmişti. Bu bölümde ise aynı kompozisyona sahip alaşım kompozisyonu vakum ark ergitme/döküm sistemi ile tekrar dökülmüştür. Üretilen silindirik numunenin optik mikroskop ve SEM görüntüleri Resim.4.15'te verilmiştir. Şekillerin sol üst kısımlarında 50X büyütmede çekilen genel kesit görünümünün yanında merkez bölgesinin optik mikroskop fotoğrafları (500X) verilmiştir. Bunların hemen altında ise numune merkezinin SEM görüntüsü (2000X) de bulunmaktadır.

Resim.4.15.a'daki 2 mm kalınlığındaki numune genel olarak amorf alaşımlara has kontrastsız mikroyapı sergilese de, daha yüksek büyütmelelerde gözlenebilen ve camı matriksle sarılmış halde bulunan kristal öbeklerini de içermektedir. Bu öbeklerin boyutları 10-60  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Şekil.4.15.a'daki SEM fotoğrafında beyaz okla gösterilen bu öbeklerin içi kısımları incelendiğinde, dendritik kristallerin meydana geldiği gözlenmiştir. Dendritlerin kolları 0,5  $\mu\text{m}$ 'dan daha küçüktür. Literatürde  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonunun camlaşma kalınlığı 2 mm olarak belirtilmesine rağmen, bu çalışmada kullanılan döküm sistemi koşullarında aynı kalınlığa ulaşılamamıştır. Bu durum muhtemelen kullanılan çalışma şartlarının birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

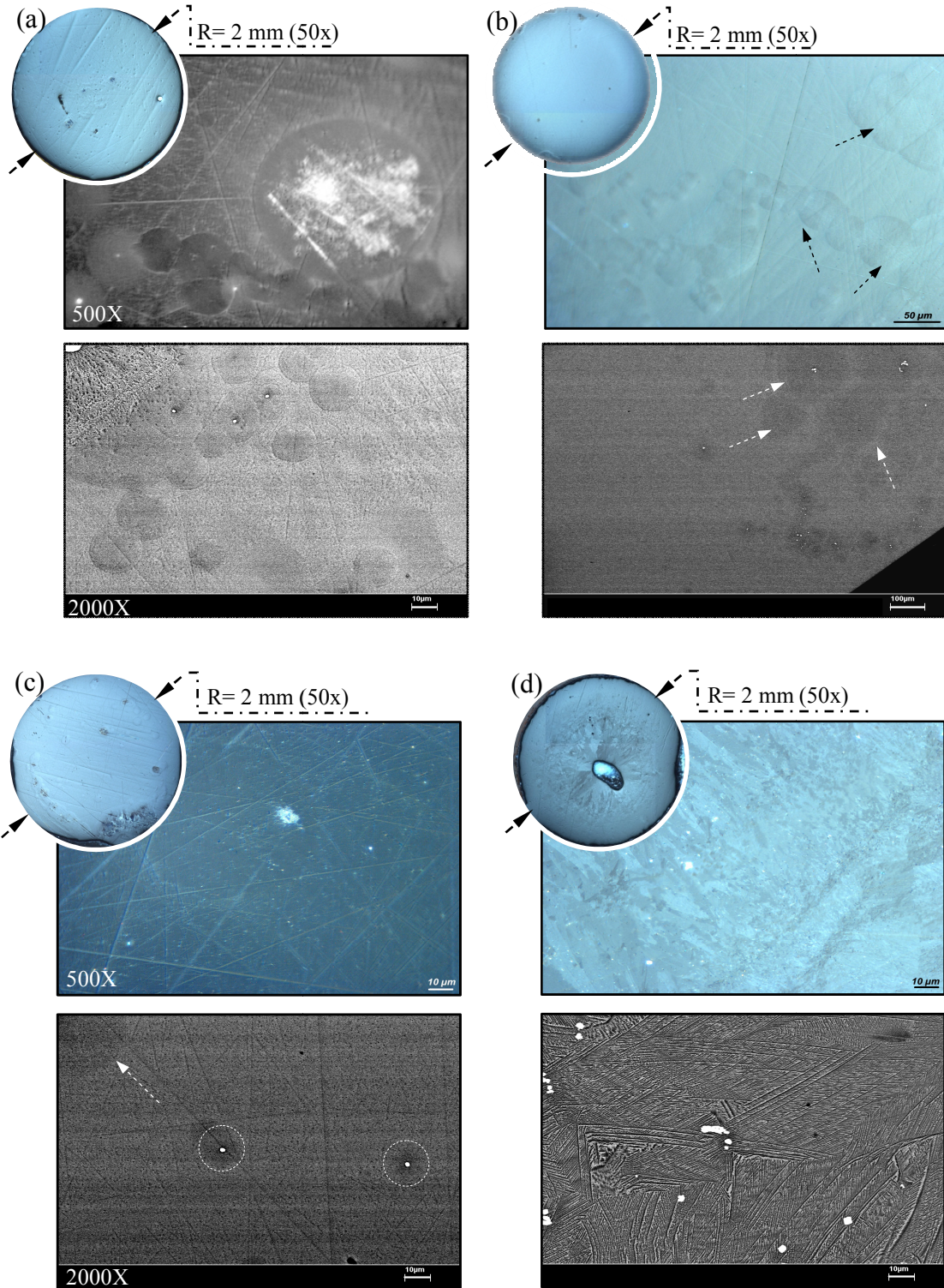


Resim.4.15 (a) 2 mm ve (b) 3mm kalınlığındaki  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonlu alaşım numunelerinin mikroyapıları

Bununla birlikte Resim.4.15.b'de 3 mm kalınlığındaki numunenin mikroyapısında da kristallerin bulunduğu açıkça görülmektedir. Numune kalınlığının 2 mm'den 3 mm'ye artması sonucunda soğuma hızı düşmüş ve böylece daha çok sayıda ve büyük kristal öbeklerinin oluşumuna neden olmuştur. Resim.4.15.b'de verilen daha kalın numunenin SEM görüntüsünde kristal öbeklerinin içerisinde bulunduğu camsı matriksin de artık kristallenmeye başladığı gözlenmiştir.

Önceki bölümde, indüksiyon fırınında gerçekleştirilen çalışmaların sonucunda % 0,5 ve % 1 bakır ilavelerinin  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının camlaşma kabiliyetine olan olumlu etkisi belirlenmişti. Daha düşük oksijen seviyesine sahip vakumlu ark döküm sisteminde, bakır ilavelerinin Co-Fe-Ta-B alaşımının mikroyapısı üzerindeki etkisi ise Resim.4.16'da verilmiştir.

% 0,5 bakır katkılı  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  ve % 1 bakır katkılı  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonların mikroyapıları sırasıyla Resim.4.16.b ve c'de verilmiştir.



Resim.4.16 (a) %0, (b) %0,5, (c)%1, (d) %1,5 bakır katkılı  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımların mikroyapıları

% 0,5 ve % 1 bakır katkılı kompozisyonların mikroyapıları incelendiğinde, katkısız durumda gözlenen kristal öbeklerinin azaldığı belirlenmiştir. Özellikle % 1 Cu katkılı durumda bu kristal öbeklerinin yerine sadece beyaz renkli kristaller oluşmaktadır. Resim.4.16.c'de daire içerisine alınarak gösterilen bu kristallerin boyutları 2-3 µm civarındadır. Bununla birlikte, bakır miktarı % 1,5'a artırıldığında ise beyaz kristallerin boyutlarında biraz daha artış gözlenmiştir. Ayrıca, camı matriks fazı da dendritik kristaller içermektedir. Buna göre, bakır oranının % 1'den daha düşük miktarları için camlaşmanın arttığı, daha yüksek oranlarda ise camlaşmanın azaldığı söylenebilir.

Co<sub>43</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5,5</sub>B<sub>31,5</sub> alaşımına yapılan bakır ilavelerinin camlaşma kabiliyetine olumlu etkisinin olduğu görülmesine rağmen, camlaşma kabiliyeti bu çalışma koşulları için 2 mm'yi aşamamıştır. Camlaşma kabiliyeti döküm yöntemine de bağlıdır. Buna göre, başka bir döküm yöntemi ile (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kullanıldığı flaks ergitme yöntemi) 2 mm'den daha kalın numunelerin elde edilebilme ihtimali vardır. Fakat bakır katkısının camlaşma kabiliyetine olan etkisi çok fazla değildir. İncelemeler sonucunda bu etkinin, oluşacak kristal fazların boyutlarının bastırılması şeklinde olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, başka bir yöntem kullanılsa bile bu kompozisyonun camlaşma kabiliyetini 3 mm'nin üzerine çıkaramayacağı düşünülmektedir.

#### **4.3.1.2. Co<sub>43-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5,5</sub>B<sub>31,5-y</sub>Si<sub>y</sub> (x=0-1,5; y=5 ve 10) Sisteminde Mikroyapı Değişimi**

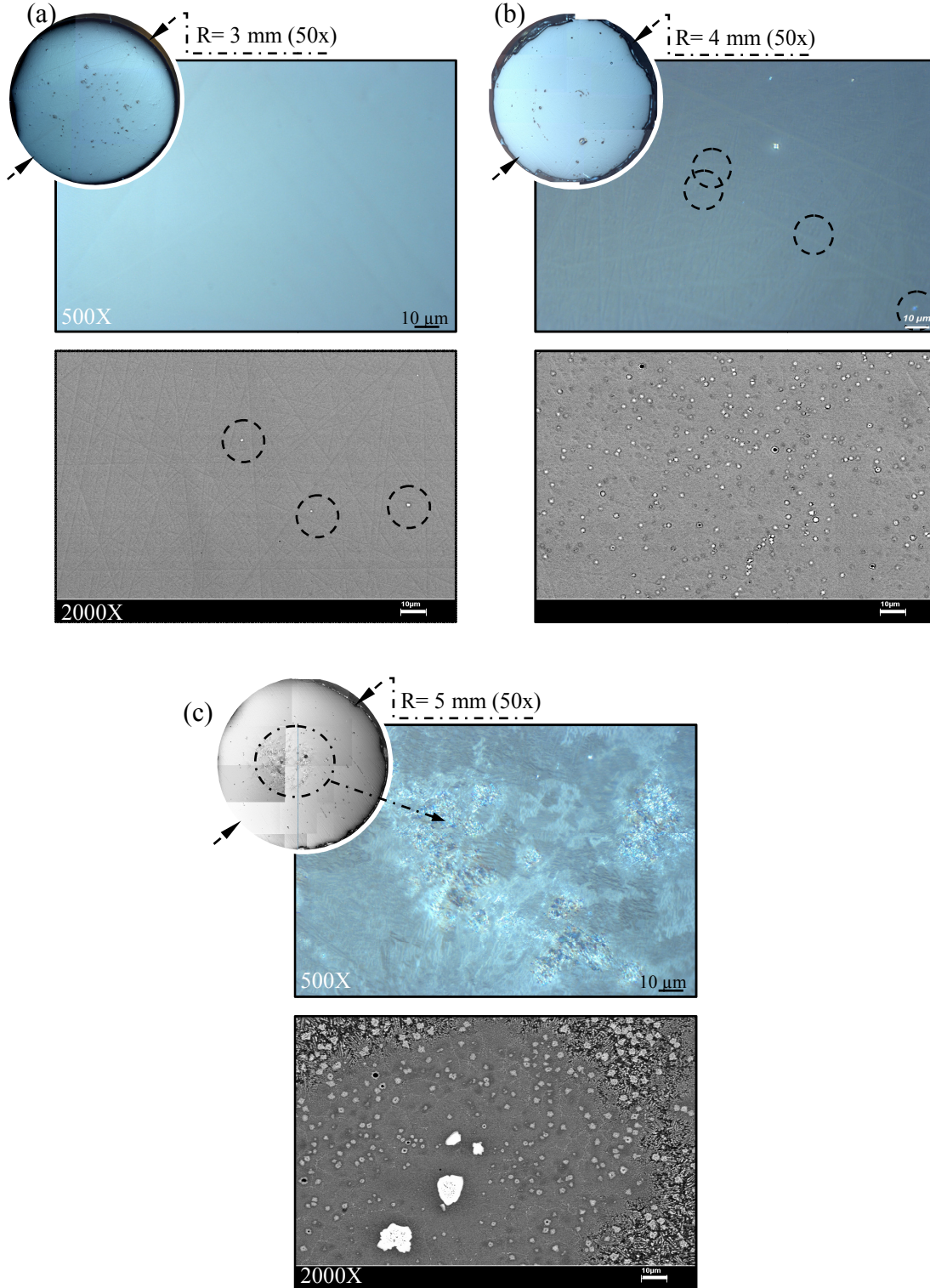
Kama şekilli numuneler incelendiğinde, bakır ve silisyum katkılarının beraber kullanıldığı durumlarda artan silisyum oranı ile birlikte camlaşma kabiliyetinde düşüş olduğu belirlenmişti. Bu nedenle camlaşma kabiliyetinin iyice düşüş gösterdiği % 20 silisyum katkılı kompozisyonlar (III.Grup) inceleme dışı bırakılmıştır. Bununla birlikte % 10 silisyumlu kompozisyonların ise baz alaşımın camlaşma kabiliyetine yakın olduğu belirlenmişti. Bu iki durum; silisyum oranının biraz daha azaltıldığı zaman camlaşma kabiliyetinin artabileceği ihtimalini akla getirmektedir. Ayrıca, literatür çalışmaları incelendiğinde Fe- ve Co-esaslı metalik camlarda genellikle % 10'dan daha az silisyum oranlarının çalışıldığı görülmektedir (Shen et al. 2007, Wang 2006, Nowosielski and Babilas 2008). Bu nedenle III.Grup alaşımları inceleme dışı

bırakılarak, bu grubun yerine % 5 silisyum katkılı IV.Grup alaşımları sentezlenmiştir. Bunların yanında % 10 silisyum katkılı kompozisyonları içeren II.Grup vakum ark ergitme/döküm yöntemi ile hazırlanarak tekrar incelenmiştir.

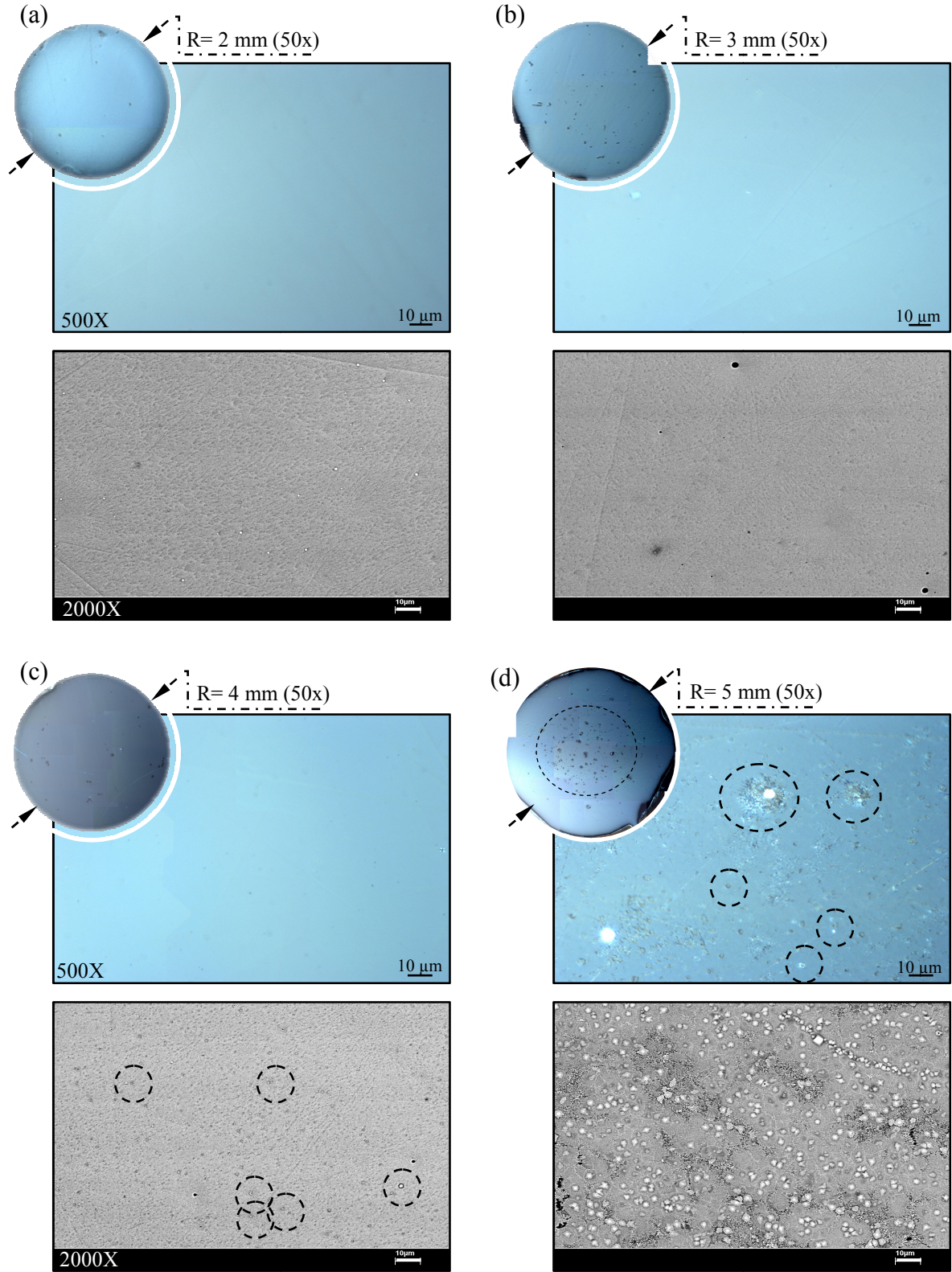
Yukarıda ifade edilen durumlar bakır ve silisyumun beraber katıldığı durumlar için geçerlidir. Silisyumun kendi başına camlaşmaya olan etkisinin belirlenmesi amacıyla, sadece % 5 Si katkılı  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımı vakum ark döküm sistemi kullanılarak (2, 3, 4 ve 5 mm'lik kalıplarda) ayrıca hazırlanmıştır.

Döküm işlemleri tamamlandığında üretilen numunelerin yüzeylerinin dikkate değer bir şekilde pürüzsüz ve parlak olduğu gözlenmiştir. Resim.4.17'de  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  kompozisyonuna ait numunelerin kesit yüzeylerinden alınan optik mikroskop ve SEM görüntüleri verilmiştir. Resim.4.17.a'da verilen optik mikroskop görüntülerinde 3 mm kalınlığındaki numunede amorf faza has, kontrast vermeyen, izotropik kesit yüzeyi açıkça görülmektedir. Ancak şeklin altındaki SEM görüntüsünde çok küçük boyutlara sahip ( $\leq 0.5 \mu m$ ) bazı kristallerin oluşmaya başladıkları belirlenmiştir. Kalınlığın 4 mm'ye artırılmasıyla birlikte, camsı matriks içerisindeki bu kristallerin sayısı önemli derecede artmıştır. Bu kristaller camsı matriks içerisinde oldukça homojen bir dağılım sergilemektedir (Resim.4.17.b-SEM). Bu homojen kristallenme davranışının amorf+kristal kompozit alaşımı üretimi için oldukça umut verici olduğu söylenebilir. Resim.4.17.c'de verilen 5mm'lik numune incelendiğinde, kalıba değen kenarların camlaştığı, merkez bölgesinin ise neredeyse tamamen kristal bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Mikroskop incelemeleri sonucunda  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımında bor yerine % 5 silisyum ilavesinin yapılması ile alaşımın camlaşma kabiliyeti 3 mm'nin üzerine çıkmıştır.

Daha sonra baz alaşımdaki kobalt yerine % 0,5 bakır ve bor yerine % 5 silisyum ilavesi yapılarak elde edilen  $Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  kompozisyonunda bakır ve silisyumun etkisinin incelenmesi amacıyla 2-5 mm kalınlığındaki numuneler üretilmiştir. Üretilen numunelere ait 500X büyütmede çekilen optik mikroskop fotoğrafları Resim.4.18.a-d'de verilmiştir. Resim.4.18.a ve b'de silindirik numune merkezlerinde herhangi bir kristaleşmiş bölgeye rastlanılmamıştır.



Resim.4.17  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  kompozisyonlu alaşım (a) 3 mm, (b) 4 mm ve (c) 5 mm kalınlığındaki numunelerin optik mikroskop (50X ve 500X) ve SEM görüntüleri (2000X)



Resim.4.18  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonlu (a) 2mm, (b) 3mm, (c) 4mm ve (d) 5 mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapıları

Bu durum SEM incelemeleriyle de uyumludur. Ancak Resim.4.18.c ve d'de verilen 4 ve 5 mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapısında bazı kristal fazların oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Bu nedenle 6 mm kalınlığındaki numunenin dökülmesine gerek kalmamıştır.

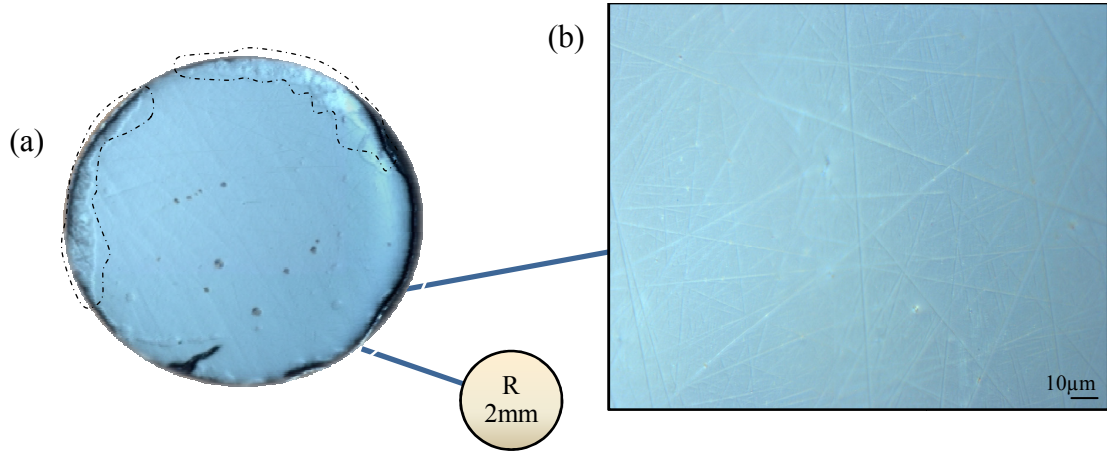
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  ve  $Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  kompozisyonları 3 mm'den büyük bir camlaşma kalınlığı sergilemektedirler. Resim.4.17.b ve Resim.4.18.c'de verilen sırasıyla sadece % 5 silisyum katkılı ve % 0,5 bakır ve % 5 silisyum katkılı 4mm kalınlığındaki numunelerin merkez bölgeleri kıyaslandığında (SEM fotoğrafları), % 0,5 Cu-% 5 Si katkılı kompozisyonda daha az sayıda kristal oluştuğu açıkça görülmektedir. Buna göre bakır, oluşma ihtimali yüksek olan kristal fazların oluşumunu baskılayarak büyümelerini engellemiştir. Bakır ve silisyumun beraber kullanıldığı durumdaki bu gelişme iki kompozisyon arasındaki sadece % 0,5'lik bakır farkından kaynaklanmıştır.

İncelemeler sonucunda, baz alaşım kompozisyonuna % 0,5 bakır ve % 5 silisyumun birlikte kullanılması camlaşma kabiliyetinde önemli derecede gelişmeye neden olmuştur. Katkısız baz alaşımın camlaşma kabiliyetinin 2 mm olduğu düşünülürse (Inoue,2005 ve Yuan 2006),  $Co_{43}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}Si_5$  alaşımının camlaşma kabiliyeti neredeyse 2 kat artış göstermiştir.

Bakır ve silisyum elementlerinin beraberce katıldığı durumlara ek olarak,  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  kompozisyonlu baz alaşımdaki kobalt yerine % 1 bakır ve bor yerine % 5 silisyum ilavesi yapılmıştır. Elde edilen  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  kompozisyonunun camlaşma kabiliyetini gözlemek üzere 2-6 mm'lik çaplara sahip silindirik şekilli kalıplar kullanılarak döküm işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Resim.4.19.a (50X) ve b'de (500X) büyütmelelerde çekilen polarize optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.19.a'daki genel yapı incelendiğinde, kesit yüzeyinin genel anlamda amorf fazdan ibaret olduğu açıkça görülmektedir. Ancak silindirik numunenin özellikle kenar bölgelerinde kesikli çizgilerle belirtilen hatalı dökümden kaynaklanan kristalleşmiş bazı bölgeler mevcuttur. Bu hataların, basınçlı döküm esnasında kalıp ile eriyik arasındaki arayüzeyde gaz geçişi nedeniyle oluştuğu

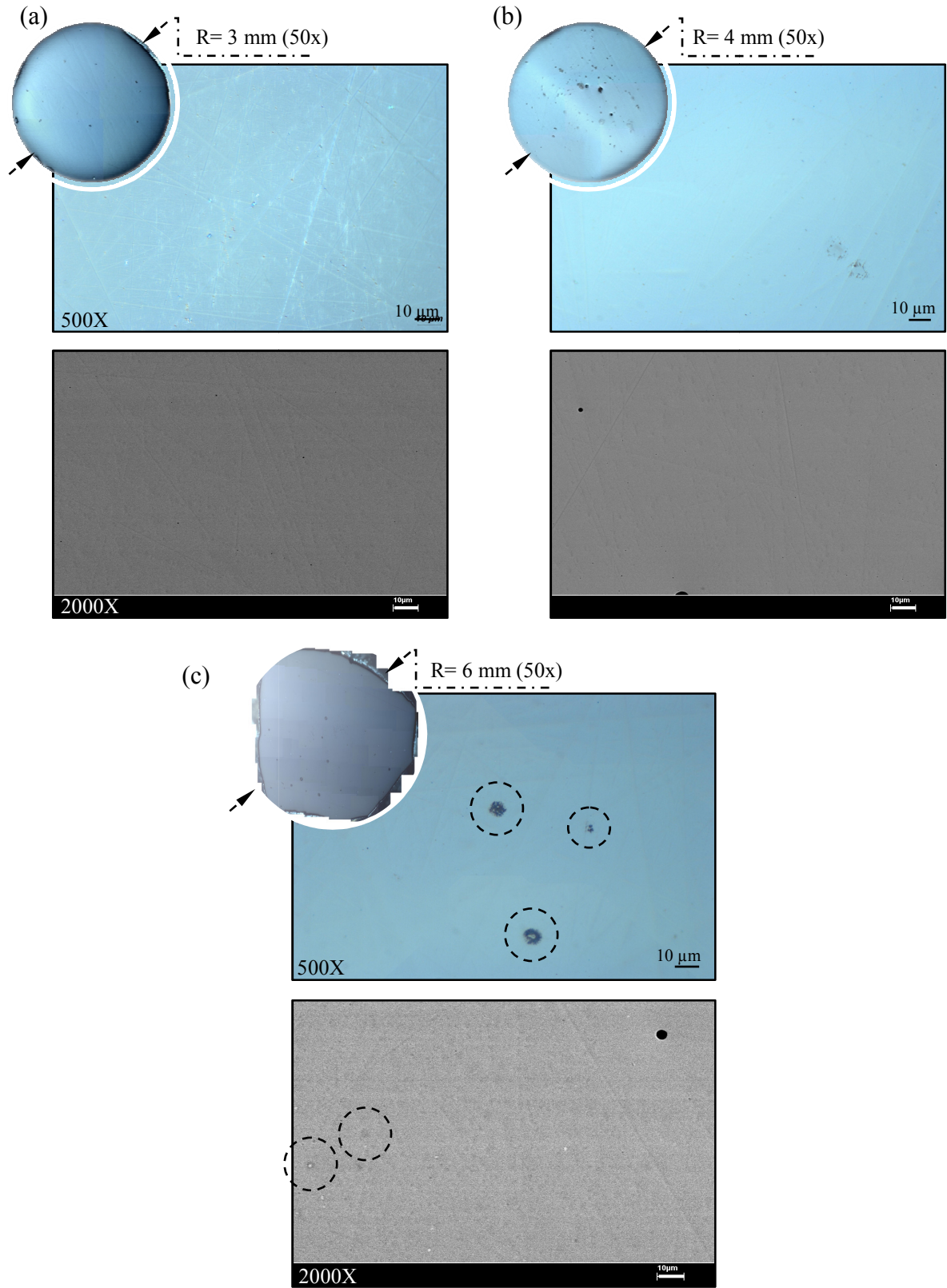
düşünülmektedir. Eriyik hızlı bir şekilde kalıbı doldururken, eğer kalıp duvarı ile eriyik arasındaki arayüzeyde hareket eden bir gaz tabakası bulunursa, eriyiğin bakır kalıba temasını engelleme ihtimali bulunmaktadır. Bu nedenle kalıp duvarına temas etmeyen eriyik ısıyı transfer edemediğinden kristallenebilir.



Resim.4.19 (a) 2mm çaplı  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımının genel görünümü (50X) ve (b) merkez bölgesinin 500X büyütmedeki fotoğrafı

3-6 mm kalınlıkları arasındaki kesit incelemeleri Resim.4.20’de verilen optik mikroskop ve SEM görüntüleriyle verilmiştir. Tüm kalınlıklarda yapının büyük oranda camlaştığı açıkça görülmüştür. Daha kalın olan bu numunelerde, 2 mm kalınlığındaki numunenin kenarlarında gözlenen kristal bölgelere rastlanılmadığı için, kenar bölgelerindeki kristalleşmiş durumların döküm esnasındaki bir hatadan kaynaklandığı kabul edilmiştir.

Resim.4.20’de verilen mikroyapı fotoğraflarına göre, % 1 bakır ve % 5 silisyum birlikte kullanıldığı zaman kompozisyonun camlaşma kabiliyetine olan etkisinin daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum hem bakır hem de silisyumun beraber gösterdiği etki olmakla birlikte, baz alaşımın camlaşma kabiliyeti en az 3 katına çıkmıştır. Böylece 2 mm ile sınırlı camlaşma davranışına sahip  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının, sadece % 1 bakır ve % 5 silisyum ilavesi sayesinde kritik döküm kalınlığı 6 mm’yi aşmıştır.

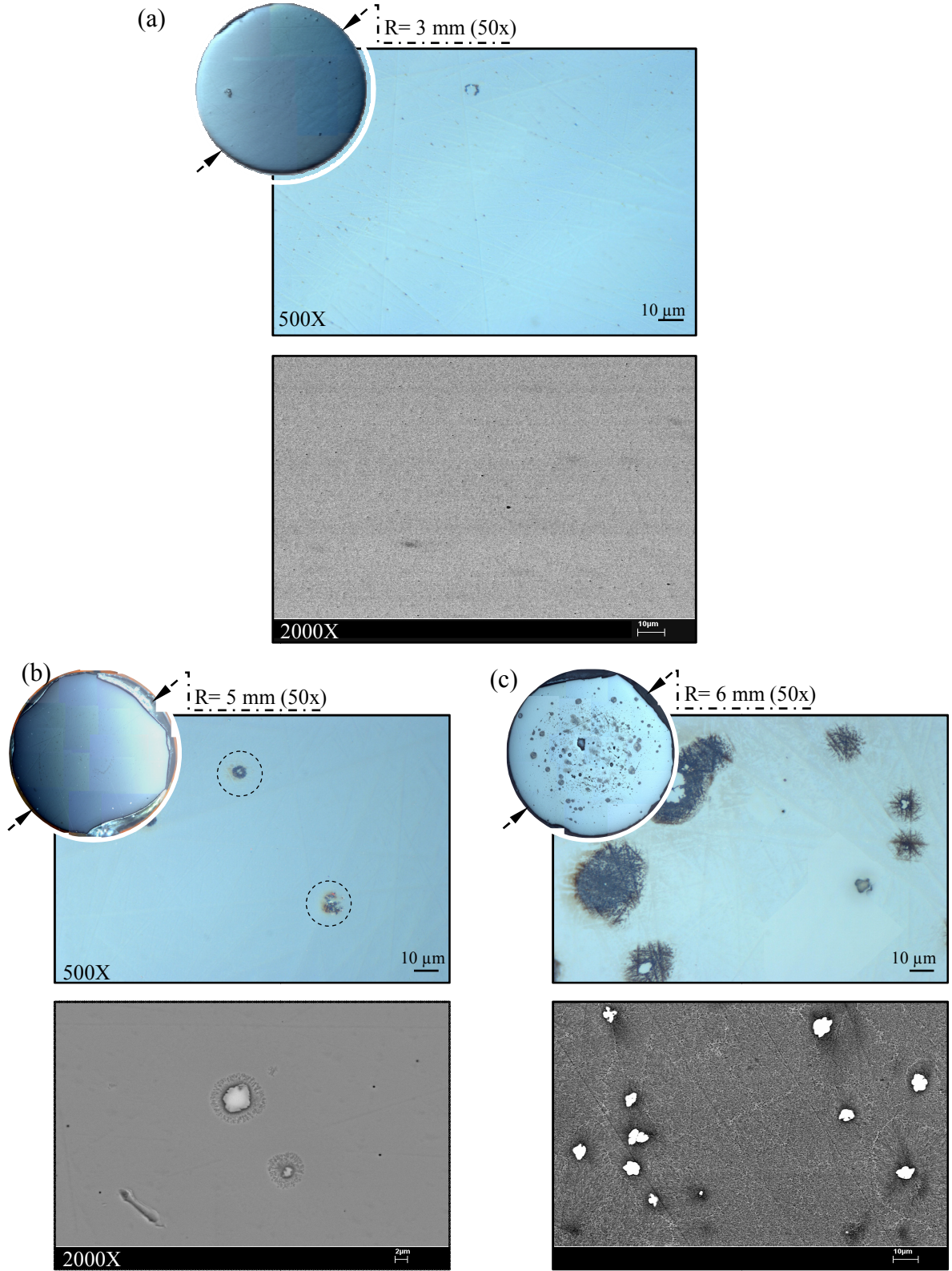


Resim.4.20  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  kompozisyonlu (a) 3mm, (b) 4mm ve (c) 6 mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapıları

Camlaşma kabiliyeti döküm prosesi ve parametrelerine de önemli derecede bağlıdır. Bu çalışma esnasında başvuru üretilen süreçte eriyik kalıp ağzında ergitilerek dökülmektedir. Ancak döküm çapı 5-6 mm'yi aştığında eriyik hale gelen numuneyi kalıp ağzında yeterli süre ile ergitebilmek zorlaşmaktadır. Ergiyen numunenin ergimenin herhangi bir aşamasında kendiliğinden kayması nedeniyle bu proses 6 mm'den daha kalın numunelerin üretilmesinde camlaşma açısından güvenilirliğini kaybetmektedir. Bu nedenle bu çalışmada 7 mm ve daha kalın numuneler üretilmemiştir.

% 5 silisyum katkılı durumlara son olarak,  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonlu baz alaşımdaki bakır miktarı biraz daha artırılarak, % 1,5 bakır ve % 5 silisyum ilaveleri ile devam edilmiştir. Yapılan hazırlık çalışmaları sonuçlarından ( $> \% 1 \text{ Cu}$ ) ve literatürdeki çalışmalardan ( $> \% 0,5 \text{ Cu}$ ), (Stoica et al. 2010) yüksek oranlardaki bakırın (Co,Fe)-esaslı kompozisyonların camlaşma kabiliyetinde düşüşe neden olacağı bilinmektedir. Ancak camlaşma kabiliyetindeki bu azalışın mevcut proses koşullarında hangi kalınlıklara kadar gerilediğinin belirlenmesi amacıyla,  $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonu 2-6 mm çaplı silindirik şekilli bakır kalıplar kullanılarak dökülmüştür.

$\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımına ait 3-6 mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapı fotoğrafları Resim.4.21'de verilmiştir. Resim.4.21.a'da verilen 3 mm kalınlığındaki numunenin kesit fotoğraflarında, herhangi bir kristal faz belirtisi göstermeyen izotropik kesit yüzeyi görülmektedir. Bununla birlikte Resim.4.21.b'deki 5 mm kalınlığındaki numune kesitinin genel yapısı ve merkez bölgesi incelendiğinde numunenin neredeyse tamamen camlaştığı gözlenmiştir. Ancak camsı matriks içerisinde çok az miktarda kristallerin oluşmaya başladığı da belirlenmiştir. Oluşan kristal bölgelerin sayısı sınırlı (birkaç tane) olduğu için, camlaşmanın 5 mm'ye kadar kesintisiz devam ettiği düşünülebilir. Resim.4.21.c verilen 6 mm kalınlığındaki numunenin genel yapısı incelendiğinde ise numune kenarlarının camlaştığı, merkez bölgesinde ise yoğun kristallenmelerin olduğu görülmektedir. Merkez bölgesi yaklaşık 10  $\mu\text{m}$ 'dan daha büyük kristal bölgeler içermektedir. Resim.4.21.c'de verilen 500X (OM) ve 2000X (SEM) büyütmelerde çekilen görüntülerde kristal ve cam fazların beraber bulunduğu açıkça görülmektedir.



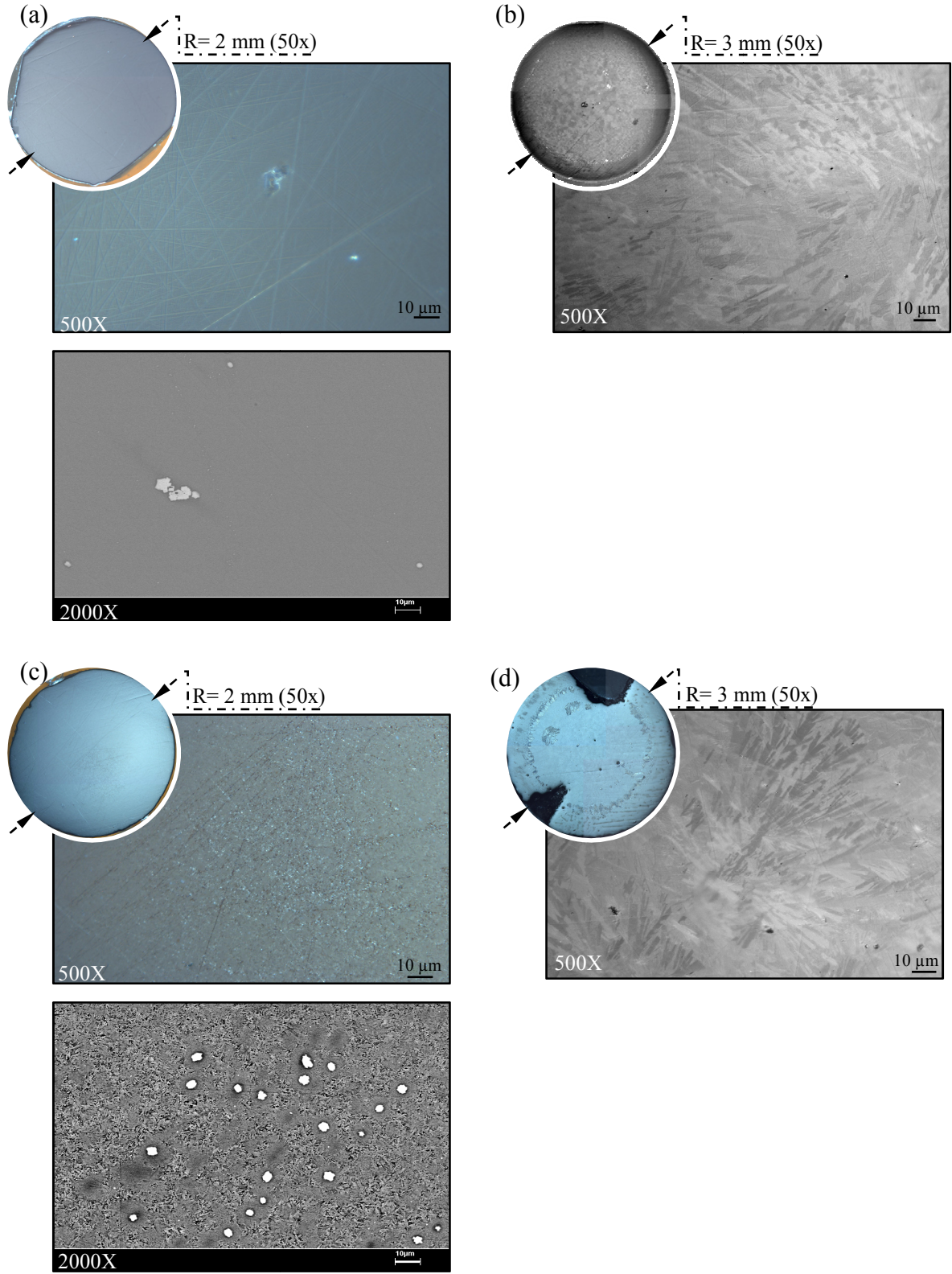
Resim.4.21 Co<sub>41,5</sub>Cu<sub>1,5</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5,5</sub>B<sub>26,5</sub>Si<sub>5</sub> kompozisyonlu (a) 3mm, (b) 5mm ve (d) 6mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapıları

Kristal fazların yaygın olarak oluşması ve boyutlarının iyice artması nedeniyle, camlaşma kabiliyetinin 6 mm'den daha az olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar ışığında, %1,5 bakır %5 Si ile birlikte kullanıldığında bu alaşımın camlaşma kabiliyeti 5 mm civarında kalmıştır. Bakır ilavesinin artırılmasıyla birlikte camlaşma kabiliyeti % 1 bakır katkılı duruma göre düşüş göstermiştir.

Buraya kadar, % 1'e kadar ilave edilen bakırın alaşımın camlaşma kabiliyetinde olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Ayrıca % 5 oranında silisyum ilavesi de camlaşmayı önemli derecede geliştirmektedir. Çalışmada incelenen  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımı yüksek miktarda bor bileşeni içermektedir. Saf bor elementi çok pahalı bir bileşen olup, alaşımın üretim maliyeti açısından düşündürücüdür. Bu nedenle, bor bileşeni yerine silisyum ilavesi % 10'a çıkarılarak çalışmalara devam edilmiştir.

Resim.4.22'de  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımındaki kobalt yerine % 0,5 bakır, bor yerine %10 silisyum ve % 1 bakır ve % 10 silisyum ilavelerinin yapıldığı durumlara ait 2 ve 3 mm kalınlığındaki numunelerin mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. Elde edilen  $Co_{41,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_{10}$  kompozisyonunun 2 mm (Resim.4.22.a) kalınlığındaki numunesi incelendiğinde, numunenin yüksek oranda camlaştığı gözlenmiştir. Kalınlığın 3 mm'ye artmasıyla birlikte kristal fazların boyut ve miktarının arttığı belirlenmiştir (Resim.4.22.b). Buna göre % 5 silisyum ilaveli durumlara kıyasla, % 10 silisyum camlaşma kabiliyetinde önemli derecede düşüşe neden olmuştur.

Resim.4.22.c ve d'de ise % 1 bakır ve % 10 silisyum katkılı  $Co_{41,5}Cu_{1}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_{10}$  kompozisyonunun 2 ve 3 mm kalınlığındaki numunelerine ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Resim.4.22.c'deki genel görünüm fotoğrafında 2 mm kalınlığındaki numunenin genel olarak amorf yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Fakat 500X ve 2000X büyütmelelerde incelenen merkez bölgesinde kristal fazların oluştuğu belirlenmiştir. 3 mm'lik numunenin ise tamamen kristallendiği açıkça görülmektedir (Resim.4.22.d). Resim.4.22.a ve c'de verilen, sırasıyla % 0,5 ve % 1 bakır katkılı durumlar kendi aralarında kıyaslandığında, bakır oranının % 1'e artırılması ile camlaşma davranışında gerileme görülmüştür.



Resim.4.22  $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$  alaşımının (a) 2mm, (b) 3mm, ve  $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$  alaşımının (c) 2mm ve (d) 3 mm çaplı numuneleri

Sonuç olarak, alaşımların sentezlerinde gerçekleştirilen kompozisyon uyarlamalarında genel olarak, % 0,5-1 oranları arasında ilave edilen bakırın camlaşma kabiliyetini az da olsa artırdığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, sadece % 5 Si katkısı ile de  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının camlaşma kabiliyeti artırılmıştır. İncelenen kompozisyonlar arasında en yüksek camlaşma kabiliyeti, % 1 Cu ve % 5 Si katkılarının beraber kullanıldığı uyarlama sonucu elde edilmiştir. Bu oranların dışına çıkıldığında ise camlaşma kabiliyetinde ani düşüşler meydana geldiği belirlenmiştir.

### **4.3.2 X-Işınları Difraksiyon Analizleri ve İnceleme Sonuçları**

#### **4.3.2.1 Katkısız $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti**

Önceki çalışmalarda  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımı induksiyon ergitme işlemi ile elde edilmişti. Bu işlemler esnasında elde edilen numunelerin kırılğan olduğu gözlenmişti. Vakum ark ergitme işlemi ile elde edilen numunelerde ise bu problemin bir miktar giderildiği gözlenmiştir. Bu gelişme, daha yüksek sıcaklıkta yapılan ark ergitme işleminden ve eriyiğin sıcaklığını kaybetmeden kalıp içerisine ani olarak emilişinden kaynaklandığını düşündürmektedir.

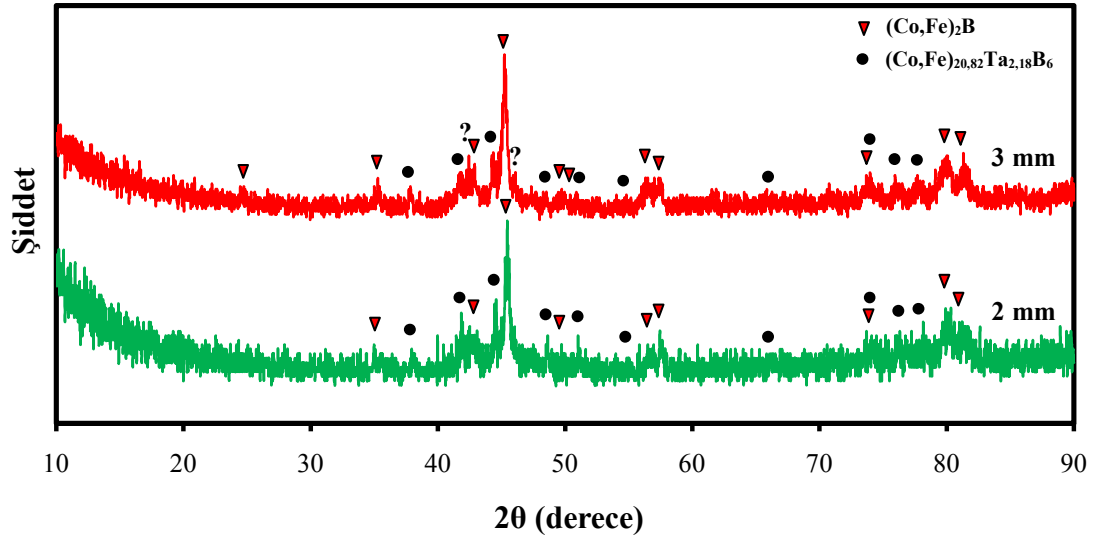
Üretilen numunelerin silindirik şekilli olması ve eriyik haldeki alaşımın ani olarak kalıba emilmesinden dolayı ısı transferinin (soğutma) homojen olması beklenir. Bu da, numunenin farklı kesitlerinde gözlenecek mikroyapıların da aynı olmasını gerektirir. Mikroyapı karakterizasyon çalışmalarında numunelerin çeşitli bölgelerinden enine kesitler alınarak bu kesitlerin aynı olup olmadığı kontrol edilmiştir. Böylece optik mikroskop incelemeleri ile her kesitin benzer mikroyapıya sahip olduğu doğrulanmıştır. Dolayısıyla çubuk şekilli numunelerin herhangi bir bölgesinden alınan parçalar karakterizasyon çalışmaları için uygun numune özelliğine sahiptir. Buna göre, bakır kalıpta hızlı katılaştırılan çubuk şekilli numunelerin x-ışınları difraksiyon (XRD) deneyleri yapılmıştır. XRD analizleri, uygun miktarlardaki parçaların toz haline öğütülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapı karakterizasyon çalışmalarında  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımındaki amorf matriks içerisinde çeşitli kristal gruplarının olduğu gözlenmişti. Katkısız  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımına ait 2 ve 3 mm kalınlığındaki numunelerin x-ışınları difraksiyonu deseni Şekil.4.23'te verilmiştir. Elde edilen difraksiyon desenleri üzerinde keskin piklerin olduğu açıkça görülmektedir. Buna göre 2 ve 3 mm çapındaki hızlı soğutulmuş numuneler XRD analizinde iki ayrı kristal faz içermektedir. Bu kristal fazların  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  ve  $(\text{Co,Fe})_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$  fazlarının difraksiyon paternleri ile uyduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, kristal fazların yanında bir miktar camsı fazın da olduğu, difraksiyon paternlerinden anlaşılmaktadır. Zaten bu durum, mikroskop incelemelerinde amorf matriks içerisindeki yaygın kristallerin gözlenmesiyle belirlenmişti (Resim.4.15). Bu sonuçlara göre, bu çalışmada kullanılan üretim koşulları altında  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımı 2 mm'den daha ince bir camlaşma kabiliyetine sahip olduğu bulunmuştur.

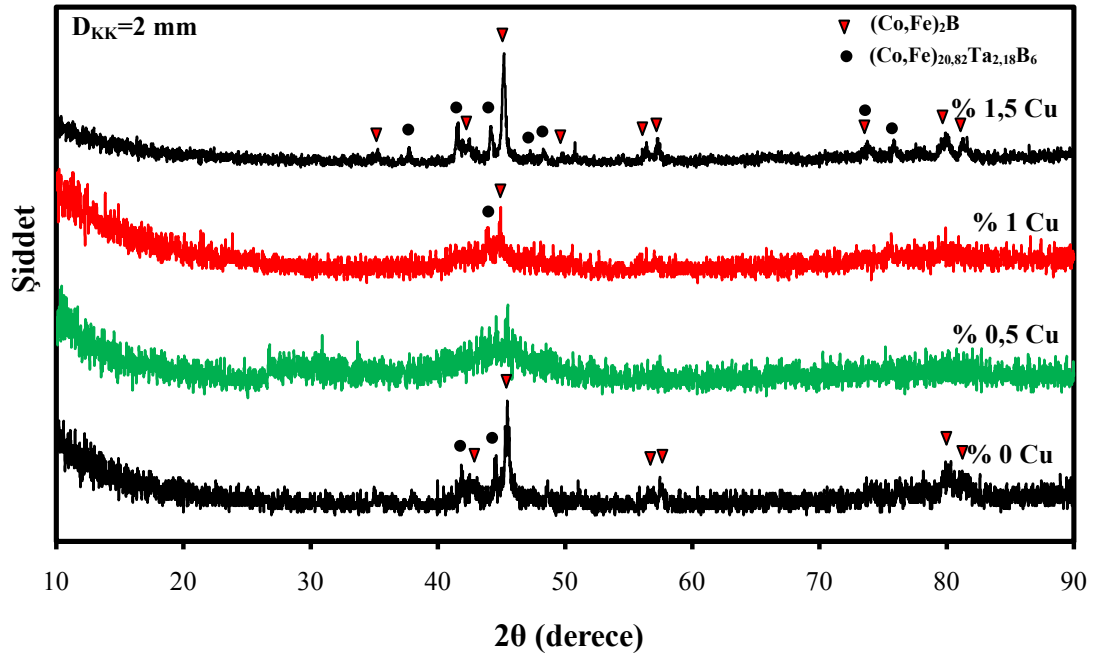
#### 4.3.2.2 Bakır'ın $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ Alaşımının Camlaşma Kabiliyetine Etkisi

Bakır katkısına göre  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  ( $x=0-1,5$ ) alaşımının x-ışınları difraksiyon desenleri Şekil.4.24'te verilmiştir. Camsı yapıyı temsil eden geniş difraksiyon paterni sadece % 0,5 ve % 1 bakır katkılı durumlarda ( $2\theta = 40-50^\circ$  aralığında) gözlenmiştir. %0,5 bakır katkılı numunede çok az miktarda keskin pikler gözlenirse de, bunların hangi faz ya da fazlara ait olduğu tam olarak belirlenememiştir. Bu kristal fazlar mikroyapı incelemelerinde de gözlenmiştir ve EDX analizi sonuçlarına göre bu pikler büyük ihtimalle  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  (siyah bölgeler) ve  $(\text{Co,Fe})_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$  (beyaz bölgeler) fazlarına aittir. Zaten % 1 bakır ilavesi yapıldığında bu piklerin şiddetleri yükselmektedir. Aslında, mikroyapı incelemelerinde % 1 bakır katkılı durum daha düz ve kontrastsız bir mikroyapı sergilemiş olmasına rağmen, XRD analizinde % 0,5 Cu katkılı durumun daha çok camlaştığı görülmüştür.

Katkısız baz alaşım ve % 1,5 bakır katkılı kompozisyonun 2 mm kalınlığındaki numunelerinde de bu iki fazın yoğun olarak olduğu gözlenmiştir. Buna göre % 1'den



Şekil.4.23  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının 2 ve 3 mm kalınlığındaki numunelerinin XRD desenleri



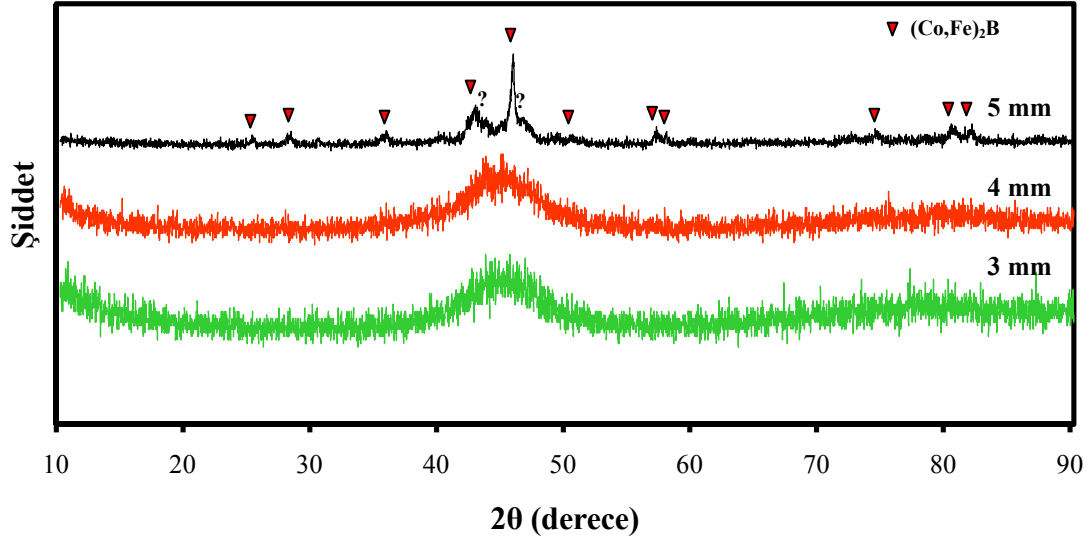
Şekil.4.24  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  sisteminin bakır miktarına ( $x=0-1,5$ ) göre camlaşma davranışı (2 mm kalınlığındaki numuneler)

daha az bakır ilaveleri bu alaşımın camlaşma kabiliyetini geliştirirken, bu oranın aşılması durumunda camlaşma davranışı bozulmuştur. Aslında artan bakır ilaveleriyle kristal oluşumunun desteklenmesi olağan bir durumdur. Çünkü bakırın diğer bileşenler ile karışım entalpileri pozitifdir (Stoica et al. 2010). Böylece aşırı bakır ilaveleri, bu sistemde cam oluşumunu bozucu bir etki gösterecektir (Li et al. 2009).

$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının gevreklik problemi üzerine çalışan Fan ve arkadaşları, bu kompozisyonu ejeksiyon (kuvars tüpten basınç yardımı ile fişkırtma) döküm yöntemi (bakır kalıpta) ile üretmişlerdir. Ürettikleri numunelerde kar tanesi şekilli dendritik  $(\text{Co,Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$  fazını elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Fan et al. 2008). Bu çalışmada gözlenen kompleks  $(\text{Co,Fe})_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$  fazı ise dendritik şekilli değildir ve geri saçınım elektron modunda camsı faza göre açık renklidir.

#### **4.3.2.3 Silisyum'un $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ Alaşımının Camlaşma Kabiliyetine Etkisi**

Bor miktarının azaltılarak yerine % 5 silisyum ilavesinin yapıldığı  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonunun XRD paternleri Şekil.4.25'te verilmiştir. XRD analizinin çözünürlük sınırları içerisinde, geniş difraksiyon paternli 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerin camlaştığı gözlenmiştir. Kalınlığın 5 mm'ye artırıldığı aynı kompozisyonlu numunenin ise keskin kristal pikleri sergilediği ve büyük oranda kristalleştiği gözlenmiştir. Analiz sonucunda, üçgen işaretiyle gösterilen  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  kristal fazının oluştuğu belirlenirken, soru işareti ile gösterilen piklerin hangi faza ait olduğu tam olarak belirlenememiştir. Ancak elektron mikroskobu incelemelerinde bu faz, 4 ve 5 mm kalınlığındaki numunelerde açıkça görülmektedir. Bunların EDX analizlerinde bu fazların Ta elementince zengin olduğu görülmüştür. Bu nedenle daha önce literatürde bildirilen  $(\text{Co,Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$  (Inoue et al. 2004), veya bu kombinasyonun içerisine silisyumun da dahil olduğu kompleks bir faz olma ihtimali vardır.



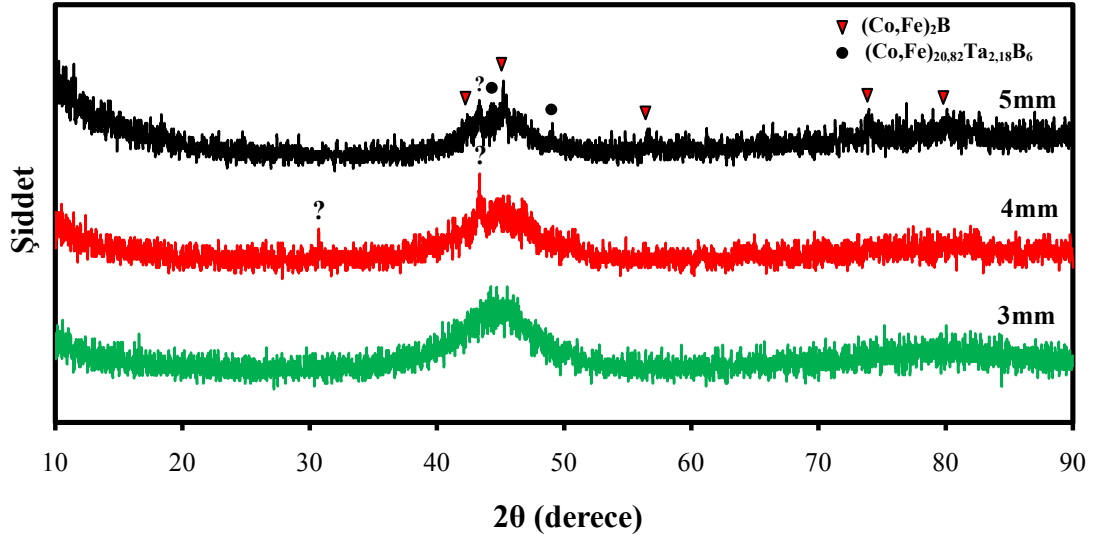
Şekil.4.25  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımının camlaşma kabiliyeti

Genellikle literatürde ifade edilen camlaşma kabiliyetleri XRD analizlerinin çözünürlük sınırları içerisinde verilmektedir. Ancak bu sonuçlar SEM analizleri ile de desteklenmesi gerekmektedir. XRD analizlerinde bu kompozisyonun camlaşma kabiliyetinin 4 mm civarında olduğu gözlenmesine rağmen, elektron mikroskobu incelemelerinde bu numunenin kristal faz içerdiği gözlenmiştir. Kısaca 4 mm kalınlığındaki numune kristal+cam kompozit bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımının camlaşma kabiliyeti 3-4 mm arasındadır. Bu sonuçlara göre,  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımına ilave edilen at.% 5 oranındaki silisyum, alaşımın camlaşma kabiliyetini en az 1,5 katına çıkarmıştır.

#### 4.3.2.4 $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

Önceki kısımlarda ifade edildiği gibi, bakır ve silisyum yalnız başlarına  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımına ilave edildiklerinde, alaşımın camlaşma kabiliyetinde önemli artışlara neden olmaktadır. Bu iki katkının olumlu etkilerinin beraber görülmesi amacıyla,  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonlu baz alaşıma % 0,5 bakır ve %5 silisyum ilavesi yapılmıştır. Elde edilen  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonunun

camlaşma kabiliyetini belirlemek üzere 2, 3, 4 ve 5 mm kalınlığında üretilen numuneler incelenmiştir. Bu amaçla, uygun miktarlardaki numuneler toz haline getirilerek X-ışınları difraksiyonuna tabi tutulmuşlardır. Analizi yapılan 3, 4 ve 5 mm kalınlığındaki numunelerin XRD desenleri Şekil.4.26’da verilmiştir.

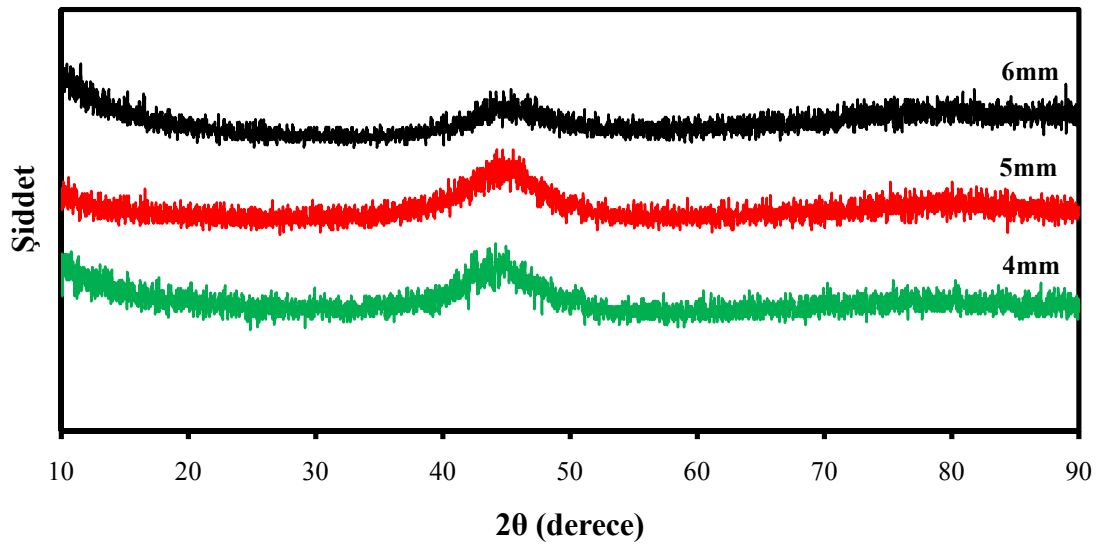


Şekil.4.26  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonlu alaşım numunelerinin numune kalınlığına bağlı olarak camlaşma davranışları

Şekil.4.26’deki paternlere göre, sadece 3 mm kalınlığındaki numunede geniş difraksiyon paternli camsı fazın olduğu görülmüştür. 4 ve 5 mm kalınlığındaki numunelerin XRD desenlerinde camsı fazın yüksek oranda olduğu açıkça görülmektedir. Ancak 4 mm kalınlığındaki numunede tam olarak hangi faz olduğu belirlenemeyen ( $2\theta=43,36^\circ$ ) bir faz kristallenmektedir. 5 mm çapındaki numunenin ise  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ ,  $(\text{Co,Fe})_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$  ve tanımlanamayan aynı fazı içerdiği belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, (% 5 Si) katkılı ve (%0,5 Cu ve %5 Si) katkılı durumların 5 mm kalınlığındaki numuneleri kıyaslandığında (hem XRD paternleri hem de SEM fotoğrafları), (Cu+Si) ile modifiye edilen durumun biraz daha fazla amorf faza sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, bakır (% 0,5) ve silisyum (% 5)  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımına beraber ilave edildiğinde, alaşımın camlaşma kabiliyetinin gelişmesinde önemli derecede etkili olmuştur.

#### 4.3.2.5 $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

Bakır ve silisyumun beraber kullanıldığı durumlara ek olarak,  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonlu baz alaşıma % 1 bakır ve % 5 silisyum ilavesi yapılmıştır. Böylece, optik mikroskop ve SEM analizleri sonucunda camsı olduğu düşünülen  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonlu 4, 5 ve 6 mm kalınlığındaki numuneler XRD analizi ile incelenmiştir.



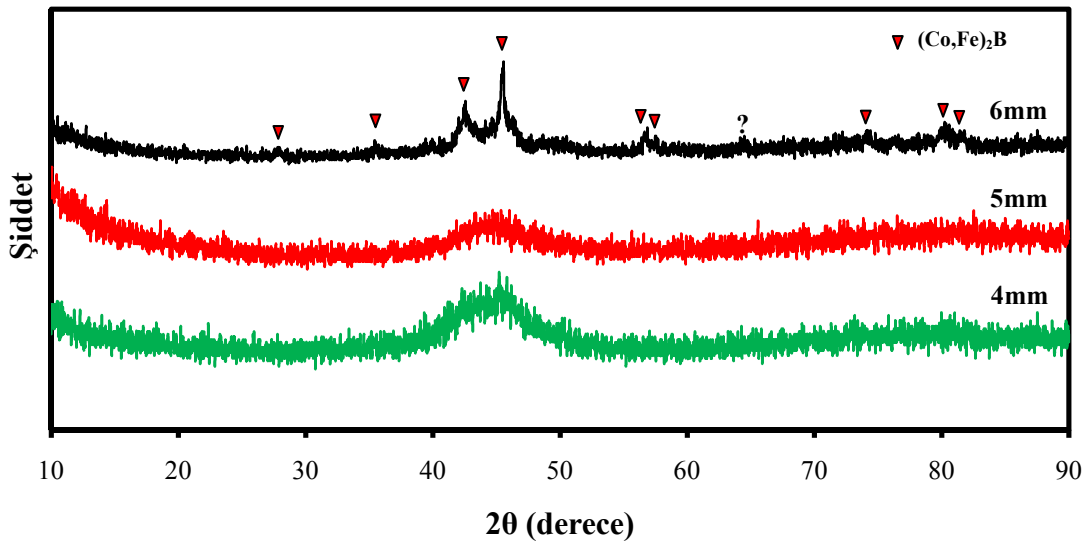
Şekil.4.27  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonuna sahip 4, 5 ve 6 mm kalınlığındaki numunelerin XRD paternleri

Şekil.4.27’de görüldüğü gibi 4, 5 ve 6 mm kalınlığındaki alaşım numunelerinin XRD paternlerinde keskin piklere rastlanılmamıştır. Buna göre, XRD analizleri sonucunda sadece geniş difraksiyon paterni oluşumunun sergilendiği, dolayısıyla tamamen camsı yapının elde edildiği anlaşılmıştır. Bu durum, zaten mikroskop çalışmalarında da gözlenmişti. Modifiye edilen diğer kompozisyonlardan farklı olarak, 6 mm kalınlığındaki numunenin de tamamen amorf özellikte olması bakır ve silisyumun etkisinin arttığını açıkça göstermiştir. Böylece, %1 bakır ve %5 silisyum ilavesi baz alaşım kompozisyonunun kritik döküm kalınlığını ~2 mm’den 6 mm’nin üzerine çıkarmıştır. Buna göre XRD analizi çözünürlük sınırları içerisinde camlaşma kabiliyeti en az 3 kat gelişme göstermiştir. Daha önce belirtilen sebeplerden dolayı, 7 mm

kalınlığındaki numuneler üretilmemiştir. Buna rağmen, maksimum camlaşma kalınlığının en az 3 kat gelişme göstermesi, bu çalışmanın önemli sonuçlarındandır. Çünkü camlaşma kabiliyetindeki böylesi bir artış,  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşımının potansiyel bir uygulama alanı bulmasını sağlayacaktır.

#### 4.3.2.6 $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

Buraya kadar elde edilen sonuçlar, bakır ve silisyum katkılarının camlaşma kabiliyetini artırdığını tekrar göstermiştir. Ayrıca çalışmalar esnasında % 1'den daha fazla bakır ilavelerinin camlaşmayı bozucu etkiye sahip olduğu gözlenmişti. Ancak bakır ilaveleri bu çalışma kapsamı dışındaki potansiyel cam+kristal içerikli metal kompozit çalışmaları için önem arz etmektedir. Dolayısıyla camlaşma kabiliyetinin düşüş gösterdiği kalınlığın bilinmesi gerekmektedir. Bu düşünce ile % 1,5 bakır ve % 5 silisyum katkılı  $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonunun camlaşma kabiliyetini belirlemek için üretilen 2-6 mm kalınlığındaki numuneler XRD analizi ile incelenmiştir.



Şekil.4.28  $\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonuna sahip 4, 5 ve 6 mm kalınlığındaki numunelerin XRD paternleri

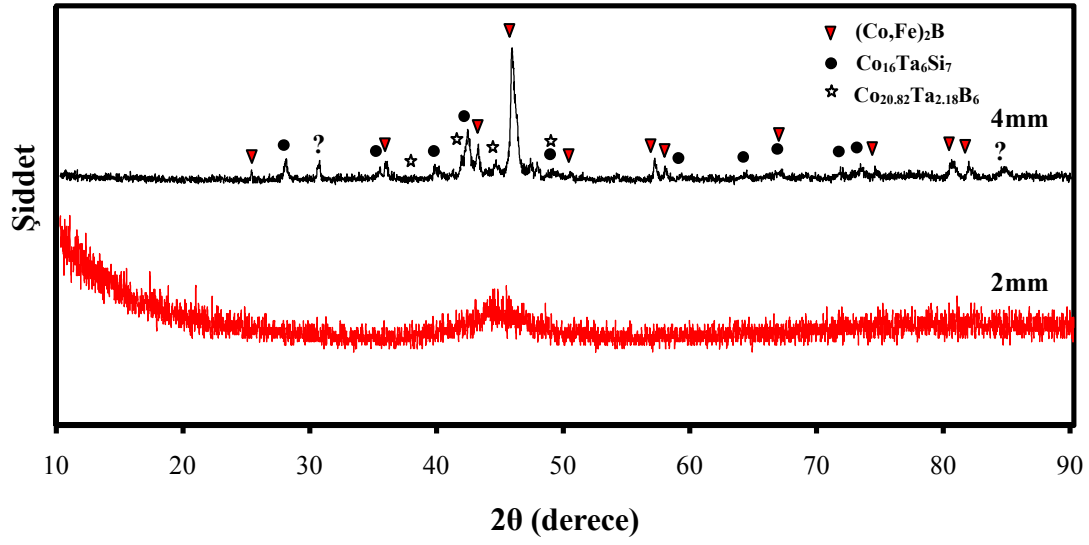
Şekil.4.28’de 4, 5 ve 6 mm kalınlığındaki numunelere ait XRD paternleri verilmiştir. 4 ve 5 mm kalınlığındaki numuneler geniş camsı difraksiyon deseni sergilerken, 6 mm kalınlığındaki numunenin belirgin şekilde kristallendiği gözlenmiştir.

5 mm kalınlığındaki numunenin XRD analizinde tamamen camsı durum gözlenirse de, mikroyapı incelemelerinde yapı içerisinde az miktarda kristal oluşumları belirlenmişti. Ancak yapı içerisindeki bu kristaller çok az olduğu için, XRD analizinde bu durum gözlenememiştir. Zaten metalik cam veya amorf metallerin camlaşma kabiliyetleri çoğunlukla XRD analizinin çözünürlük sınırları içerisinde belirlenmektedir. Metalik camlar için bundan başka belirli bir standart sınırlama bulunmamaktadır.

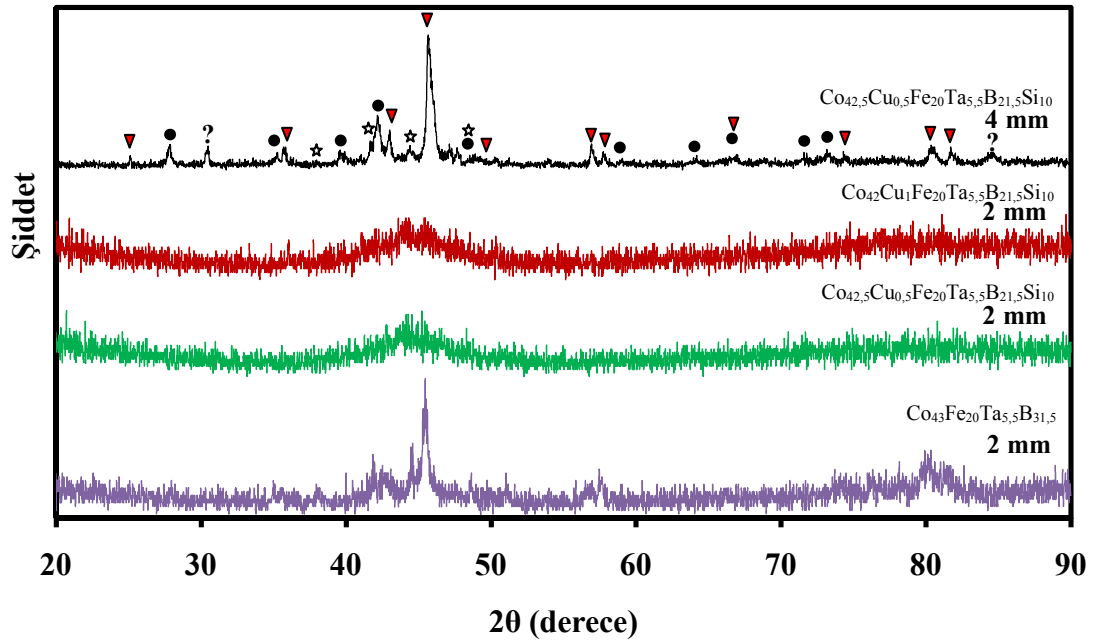
#### **4.3.2.7 $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$ (x=0,5 ve 1, y=10) Kompozisyonlarının Camlaşma Kabiliyetleri**

Daha önce % 10-20 civarındaki silisyum ilavelerinin camlaşma kabiliyetini bozduğundan bahsedilmişti. Ancak hazırlık çalışmalarında % 10 silisyum katkılı kompozisyonların baz alaşıma yakın bir camlaşma davranışı sergilediği gözlenmişti. Ayrıca kompozisyonda bulunan bor elementinin yüksek maliyeti silisyum ilaveleri ile telafi edilebilir (bağlı olarak daha ince ürünler için).

Bunun için,  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_{10}$  kompozisyonunun camlaşma kabiliyetini belirlemek için, 2, 4 ve 5 mm kalınlığında hazırlanan numunelere XRD analizi uygulanmıştır.  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$  kompozisyonlu numunelerden alınan XRD analizi sonuçları Şekil.4.29’da verilmiştir. Özellikle 4 mm kalınlığındaki numunenin XRD deseninde keskin  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  ve  $\text{Co}_{16}\text{Ta}_6\text{Si}_7$  pikleri belirgindir. Ancak  $2\theta=30,36^\circ$ ’de soru işareti ile gösterilen pikin hangi kristal faza ait olduğu bulunamamıştır. Ayrıca az miktarda  $\text{Co}_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$  fazı da bünyede bulunmaktadır. Buna göre yapı büyük oranda kristalleşmiştir. Bu durum Resim.4.22’de verilen mikroskop görüntüleriyle de uyumaktadır. Numune kalınlığı 2 mm’ye düşmesine rağmen camlaşmanın düşerek, bazı kristal fazların oluşmaya başladığı gözlenmiştir.



Şekil.4.29  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$  kompozisyonuna sahip 2 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerin XRD analizleri



Şekil.4.30 Katkısız baz alaşım ve % 10 silisyum katkılı kompozisyonların kritik döküm kalınlıkları

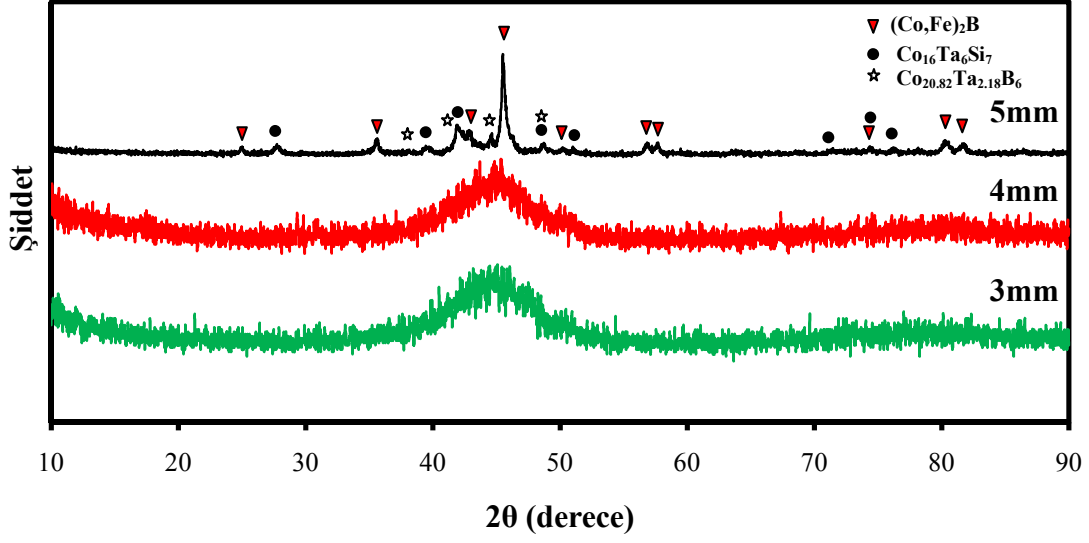
Benzer durum Şekil.4.30'da verilen (%1 Cu+%10 Si) katkılı  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$  kompozisyon için de geçerlidir. Katkısız baz alaşımın camlaşma kabiliyeti ile kıyaslandığında, %10 Si ilavesinin baz alaşım kompozisyonunun camlaşma kabiliyetini artırdığı belirlenmiştir. Ancak bu artış, % 5 Si ilaveli durumlarla kıyaslandığında çok düşüktür.

#### 4.3.2.8 $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$ Kompozisyonunun Camlaşma Kabiliyeti

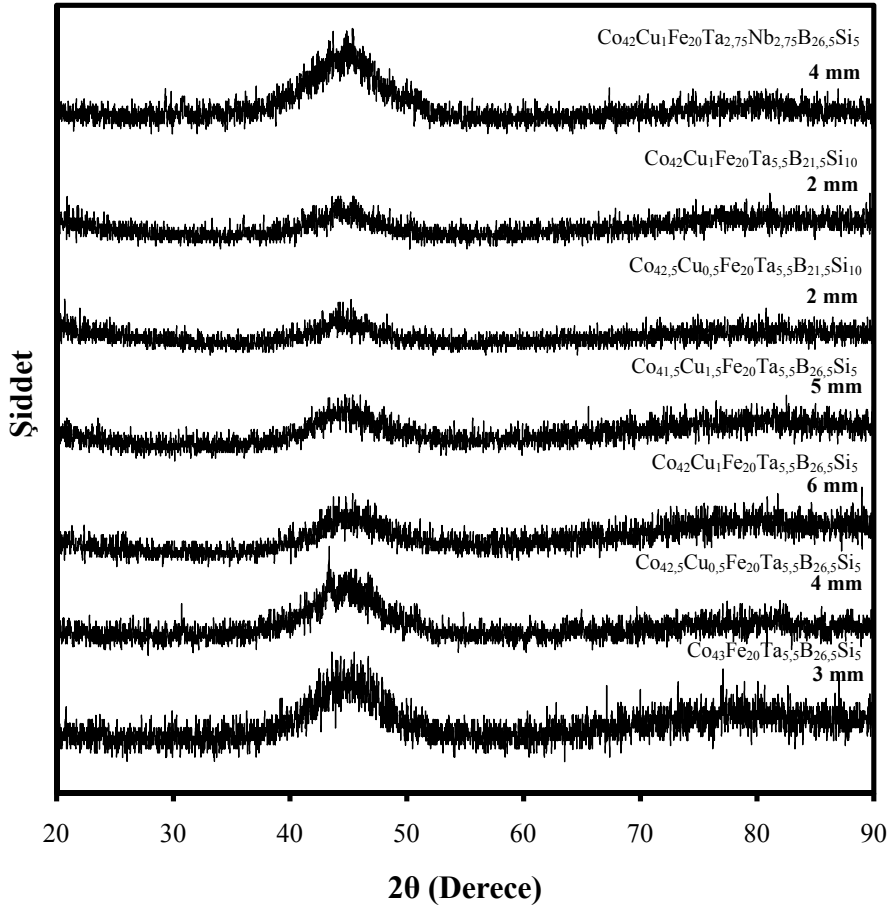
Bu çalışmada %1 bakır ve %5 silisyum katkılı  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonu en yüksek camlaşma kabiliyeti sergileyen bileşimdir. Niyobyum (Nb) literatürde Fe- ve Co-esaslı metalik camların camlaşma kabiliyetinin geliştirilmesinde kullanılan katkılardandır (Zhang 2009). Ayrıca Nb elementinin atomik yarıçapı, kompozisyonda bulunan Ta elementinin atomik yarıçapına yakındır. Tantal ve niyobyum elementlerinin etkisinin beraber incelenmesi amacıyla en yüksek camlaşma davranışına sahip  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonundaki tantal elementi yerine % 2,75 niyobyum ilavesi yapılmıştır. Şekil.4.31'de 3, 4 ve 5 mm kalınlığındaki numunelere ait XRD desenleri verilmiştir. Buna göre 3 ve 4 mm kalınlığındaki numunelerde camsı faza ait geniş difraksiyon paterni gözlenirken, kalınlığın 5 mm'ye artmasıyla birlikte, yapı içerisinde  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  ve  $\text{Co}_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$  ve  $\text{Co}_{16}\text{Ta}_6\text{Si}_7$  kristal fazları çökelmektedir.

Sonuç olarak, üretilen alaşımlardan camlaşma kabiliyetinde artış gözlenen numunelerin camlaşma kalınlıkları özet olarak Şekil.4.32'de gösterilmiştir.

Buraya kadar, genel olarak döküm kalınlığının artmasıyla birlikte amorf matriksten  $\text{Co}_{20,82}\text{Ta}_{2,18}\text{B}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  gibi fazların çökeldiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, bahsi geçen kristal fazların pik pozisyonlarının katı çözeltili oluşumuna bağlı olarak hafifçe kaydığı gözlenmiştir. Dolayısıyla kaynak (Inoue et al. 2004) ve (Yuan et al. 2007)'ye göre, çökelen bu kristal fazlar  $(\text{Co,Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$  ve  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  fazlarıdır.



Şekil.4.31  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2.75}\text{Nb}_{2.75}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$  kompozisyonuna sahip 3, 4 ve 5 mm kalınlığındaki numunelerin XRD desenleri



Şekil.4.32  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31.5-y}\text{Si}_y$  sistemine yapılan katkılar sonucunda elde edilen en iyi camlaşma kalınlıkları

Genellikle demir alaşımlarının yüzey mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde çeşitli borlama işlemleri kullanılmaktadır. Bu işlemlerdeki amaç, yüzeyde elde edilecek olan kaplamanın tek faz  $Fe_2B$  veya  $FeB$ -esaslı polifaz içermesidir. Böylece  $Fe_2B$  kaplı malzemenin yüzey sertliğinin (1340 Hv) (Kunitskii and Marek 1971) ve aşınma direncinin geliştirilmesi sağlanmaktadır. Genellikle testere diş morfolojisine sahip mono faz  $Fe_2B$  oluşumu endüstriyel uygulamalarda  $FeB$  ve  $Fe_2B$  içeren çift tabaka oluşumuna göre daha çok istenir. Çünkü tek  $Fe_2B$  tabakası çok iyi aşınma direnci ve mekanik özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar (Ozdemir ve diğerleri 2006). Bununla birlikte  $Co_2B$  fazının da sertlik değerinin yüksek olduğu bilinmektedir (Xu et al. 2010). Bu çalışmada üretilen camsı numuneler; kritik camlaşma kalınlıklarının üzerindeki kalınlıklarda üretildiğinde, sertliği ve aşınma direnci yüksek  $(Fe,Co)_2B$  fazını içerirler. Bununla birlikte camsı olarak üretilen bu kompozisyonlardan sertlik değeri yüksek olan  $(Fe,Co)_2B$  fazı, uygun ısıl işlem şartlarında, camsı matris içerisinde uygun miktar ve boyutlarda çöktürülebilir. Kısaca, kimyasal ve fiziksel olarak homojen olan metalik camlardan yüksek sertliğe sahip fazların nano boyutlarda çöktürülebilirliği ile, aşınma direnci yüksek yeni iri hacimli kompozit malzemeler üretilebilir.

#### 4.3.3 Termal Analiz Sonuçları

$Co_{63,5}Ta_{5,5}B_{31}$  kompozisyonu Co-Ta-B üç bileşenli faz diyagramının ötektik noktalarından birisidir. Shen ve Inoue, Ötektik noktadan kopmadan, bu noktaya yakın bir kompozisyon kurmak için  $Co_{53,5}Fe_{10}Ta_{5,5}B_{31}$  baz alaşımını seçerek çalışmalarına başlamışlar ve (Shen and Inoue 2005) sonunda  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımını sentezleyerek, bu alaşımın iri hacimli camlaşma kabiliyetinin ( $d = 2$  mm) olduğunu göstermişlerdir (Inoue et al. 2004).

Kaynak (Inoue et al. 2004)'e göre  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  camsı alaşımının ilk kristallenme ürünü kararlı denge fazlarına transfer olma eğilimindeki yarı kararlı kompleks yüzey merkezli kübik  $(Co,Fe)_{21}Ta_2B_6$  fazıdır. Toplam dönüşümün nihai ürünleri ise kararlı  $(Co,Fe)B$  ve  $(Co,Fe)_3B_2$  kristalleridir (Yuan et al. 2006). Bu çalışmada yapılan XRD analizlerinde  $(Co,Fe)B$  ve  $(Co,Fe)_3B_2$  fazları yerine  $(Co,Fe)_2B$  fazının çöktüğü

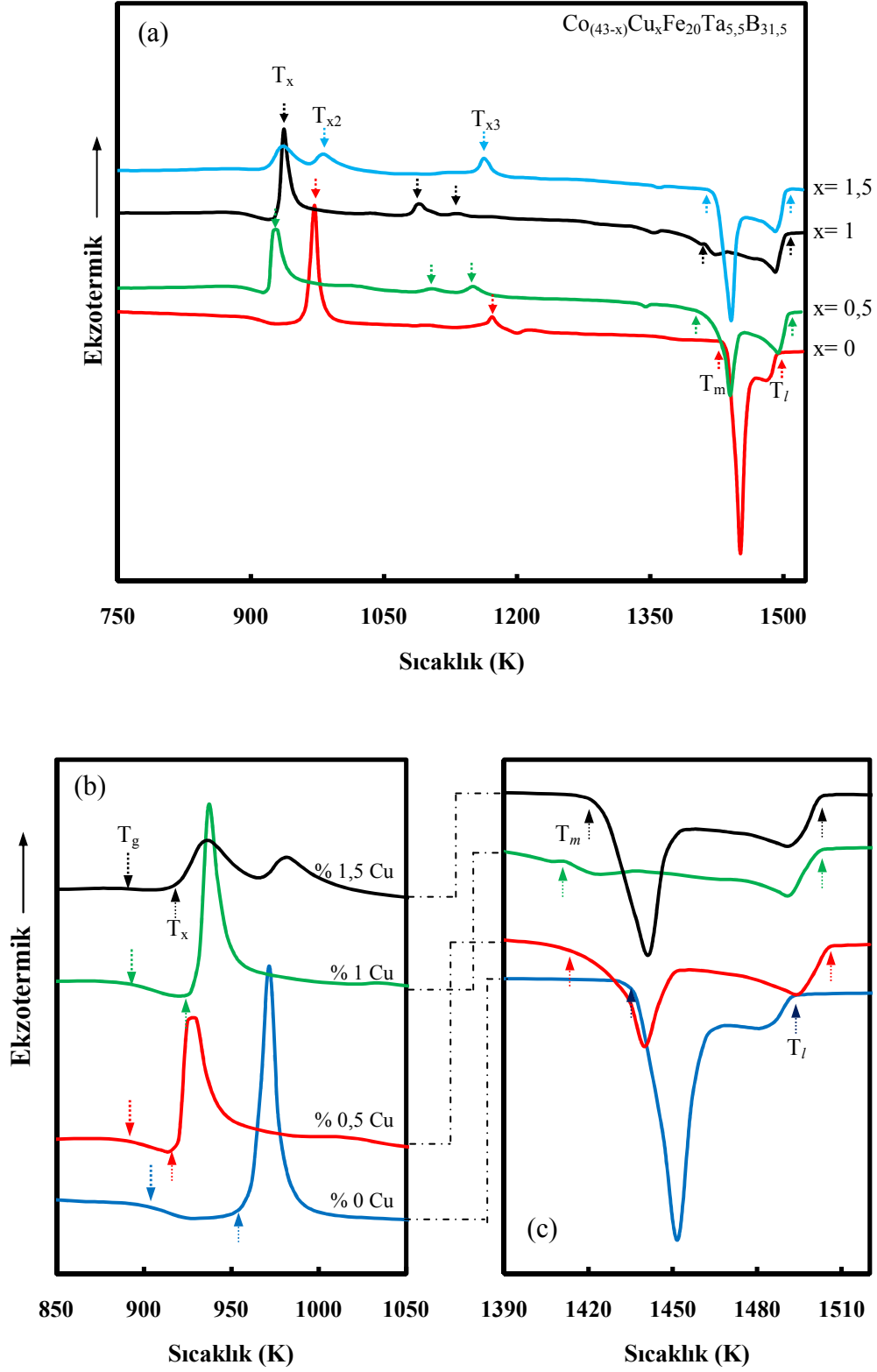
belirlenmiştir. Ayrıca, bu iki fazdan başka tam olarak belirlenemeyen en az bir kristal fazın da bünyede bulunduğu düşünülmektedir.

Sıvı halden hızlı katılaştırma yarı kararlı amorf yapının oluşumuna neden olur (Tiwari et al. 2001). Metalik camlar bu yolla elde edilir. İlk olarak kısa mesafede düzen değişimi geçirir ve sonra orta mesafede düzenlenme ile polikristalin hale dönüşürler. Kristallenme prosesinin başlangıcı ve kinetiği, metalik camların anizotropik mikroyapılarına ve hata yoğunluğu dalgalanmalarına bağlıdır (Jakubczyk 2006).

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

#### 4.3.3.1 Bakır Katkısının Termal Özelliklere Etkisi

Baz alaşım kompozisyonunun ve kompozisyonda bulunan kobalt yerine bakır ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonların DSC eğrileri Şekil.4.33.a'da verilmiştir. Şekil.4.33.b'deki eğrilere göre,  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  kompozisyonu 901 K'de belirgin bir endotermik (ısı alan) proses ile cam geçişi sergilemektedir. Daha sonra 951 K'de başlayan keskin pik ile ilk kristallenme basamağına ulaşmaktadır. 951 K'deki birinci kristallenme pikinden sonra, 1171 K'de ikinci bir ekzotermik (ısı salan) pik gözlenmiştir. Buna göre,  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımını iki basamaklı kristallenme prosesi ile amorf halden polikristal hale dönüşmektedir. Bu sıcaklıktan sonra tamamen kristal hale ulaşan baz alaşım kompozisyonunun ergime ve liküdü sıcaklıkları sırasıyla 1421 K ve 1491 K'dir (Şekil.4.33.c). Burada ifade edilen  $T_m$  ve  $T_l$  değerleri sırasıyla ergime başlangıç ve ergime bitiş sıcaklık değerleridir.



Şekil.4.33 (a)  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının DSC analizi, (b) cam geçiş ve birinci kristallenme bölgeleri (c) ergime bölgeleri

Baz alaşımdaki kobalt yerine %0,5 bakır ilavesi yapılarak elde edilen  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımı ise baz alaşıma g6re 7 K daha d6şuk bir cam ge6iç sıcaklığı (894 K) sergilemektedir. Bununla birlikte  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımı 6c ayrı ekzotermik olay ile kristallenmektedir. Ayrıca bakır ilavesi ile birlikte t6m kristallenme piklerinin daha d6şuk sıcaklıklara kaydđı g6zlenmiştir (Çizelge.4.4).

Çizelge.4.4 Bakır ile modifiye edilen  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının DSC termal 6zellikleri

Kompozisyon	$T_g$	$T_x$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_m$	$T_l$	$\Delta T_x$	$T_{rg}$	$\gamma$
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	901	951	1171	-	1421	1491	45	0,604	0,397
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	894	919	1094	1144	1394	1504	25	0,595	0,385
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	896	931	1086	1126	1426	1501	35	0,597	0,390
$\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	896	916	981	1161	1421	1501	20	0,597	0,382

%1 Cu katkılı  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşım kompozisyonu ise 895 K'de cam ge6içi sergilerken, 931 K'deki birinci, 1086 K'deki ikinci ve 1126 K'deki 6c6nc6 ekzotermik pik ile kristallenmektedir. Bakır ilavesi ile  $T_m$  değerinde 6nemli bir değişiklik g6zlenmezken,  $T_l$  sıcaklığında yaklaşık 10 K'lik bir artış g6zlenmiştir.

% 0,5 ve % 1 Cu katkılı kompozisyonlar i6in, aşırı soğutulmuş sıvı b6lgesinin genişliği ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) ise sırasıyla 25 K ve 35 K'dir. Termal kararlılığın yanında iyi camlaşma kabiliyetini de ifade ettiği iddia edilen  $\Delta T_x$  değerleri, Cu katkılı kompozisyonlarda d6şuş sergilemektedir. Aslında bakır katkılı numunelerin ( $r=2$  mm) XRD analizi sonu6larında,  $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonu daha iyi camlaşma kabiliyeti g6stermesine rağmen, camlaşma kabiliyetinin habercisi olarak kabul edilen  $T_{rg}$  ve  $\gamma$  değerleri de baz alaşımınkinden daha d6şuktur. Ayrıca, baz alaşımın aşırı soğutulmuş sıvı b6lgesi ( $\Delta T_x$ ) Cu katkılı alaşımlara g6re daha geniştir. Doğrusu, termal 6zelliklere bağlı olarak camlaşma kabiliyetini ifade eden genel bir parametre 6zerinde hen6z g6r6ř birliğine varılmış değildir. Zaten  $\Delta T_x$  değeri camın kararlılığını ifade eden bir g6stergedir. Yani bu b6lge ne kadar geniş olursa, cam ge6iç sıcaklığının 6zerine tekrar

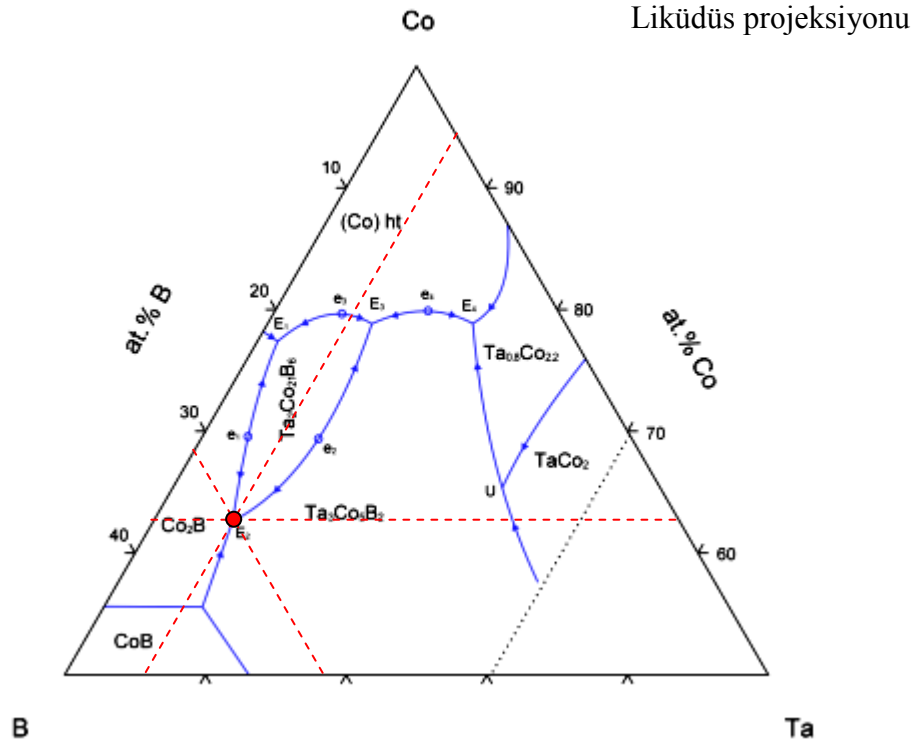
çıkıldığında camın devitrifikasyona (kristallenme) karşı göstereceği direnç o kadar yüksek olacaktır. Camlaşma kabiliyeti ise; eriyiğin hiç kristallenme olmadan amorf hale soğutulabilme kolaylığını ifade eder (Liang et al. 2008). Aslında,  $\Delta T_x$  ve camlaşma kabiliyeti sırasıyla tekrar ısıtma ve soğutma prosesleriyle eşleşen farklı ifadelerdir. Buna göre, Cu katkılı durumlarda camlaşma davranışı gelişme gösterse de, oluşan amorf yapının termal kararlığı düşük olabilir. Zaten katkılı kompozisyonların birinci kristallenme sıcaklıklarındaki düşüş, alaşımın daha düşük sıcaklıklara kadar amorfliğini koruyabileceğini göstermektedir.

Baz alaşımdan farklı olarak, Cu katkılı kompozisyonların DSC eğrilerinde üç endotermik pik bulunmaktadır. 1334 K'deki yeni endotermik olay ilave edilen bakırın ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta meydana geldiği için, şüphe uyandırır da, SEM analizlerinde karışmayan (veya ayrışan) bakır ile ilgili herhangi bir bulguya rastlanmamıştır.

Şekil.4.34'te  $Co_{63,5}Ta_{5,5}B_{31}$  kompozisyonunun tam olarak ötektik nokta üzerinde yerleştiği görülmektedir. Eğer DSC analizi yapılsaydı, bu kompozisyonun ergime prosesi tek bir keskin pik ile karakterize edilebilirdi. Ancak tüm alaşımların DSC ergime prosesi birden fazla basamakla tamamlanmaktadır. Buna göre, DSC eğrilerindeki keskin endotermik pik ötektik sıcaklıkta meydana gelen bir ergime piki olduğunu göstermektedir. Bu pikin hemen ardından gelen son endotermik pik ise, kompozisyonun ötektik kompozisyondan saptığının bir göstergesidir. Dolayısıyla bu alaşımlar ötektiğe yakın bir kompozisyona sahiptir.

DSC analizleri ile belirlenen  $\Delta T_x$ ,  $T_{Tg}$  ve  $\gamma$  parametreleri bakır ilavesinin  $Co_{43-x}Cu_xFe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  alaşımının camlaşma kabiliyetini neden geliştirdiğini tam olarak açıklayamamıştır. Bununla birlikte oksijenin alaşımların camlaşma davranışlarını bozduğu bilinmektedir. Jia ve arkadaşları Fe,Co-esaslı alaşımların camlaşma kabiliyeti üzerine minör Cu ilavelerinin etkisini araştırmışlardır (Jia et al. 2007). Onların çalışmalarında da camlaşma parametreleri uyumsuzluk gösterse de, % 0,6 Cu ilavesinin  $Fe_{36}Co_{36}Nb_4Si_{4,8}B_{19,2}$  alaşımının camlaşma kabiliyetini geliştirdiğini bildirmişlerdir. İncelemeleri esnasında, bakır ilaveli alaşımların katkısız alaşıma göre daha az oksijen

içerdiğini ispatlamışlardır. Bunun sebebi, bakırın Fe, Co, Nb ve B elementleri ile karışma entalpisinin pozitif olmasından dolayı, bakırın camsı matriks içerisinde kuvvetli bir şekilde tutulamamasıdır. Böylece, bu elementler ile karışmayan az miktardaki bakırın yüzeye difüze olarak impüritelerle birlikte kolayca yüzeye taşınması ve böylece alaşımın oksijen içeriğini azaltarak camlaşmayı geliştirdiğini bildirmişlerdir (Jia et al. 2007).



Şekil.4.34 B-Co-Ta faz diyagramının liküdüs projeksiyonu ve ötektik kompozisyon (Hofer 1964)

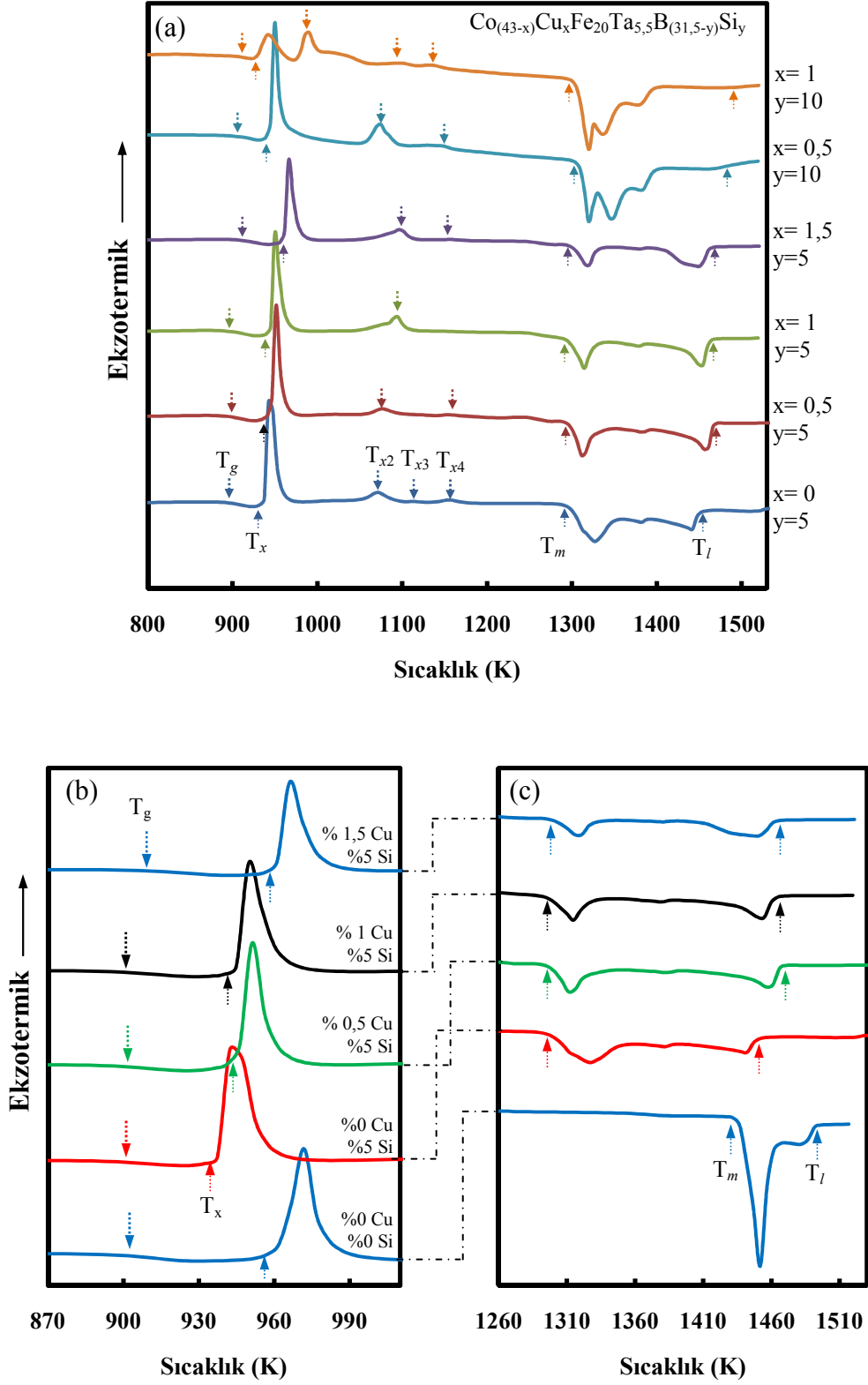
#### 4.3.3.2 Silisyum, (Cu+Si) ve (Cu+Si+Nb) Katkılarının Termal Özelliklere Etkisi

Si ve Cu katkılı kompozisyonların termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan DSC analizi sonuçları Şekil.4.35.a'da toplu olarak verilmiştir. Şekil.4.35.b'de ise camlaşma kabiliyetinde gelişme gözlenen kompozisyonların cam geçiş ve birinci kristallenme evreleri karşılaştırılmaktadır. DSC eğrilerine göre, sadece % 5 silisyum katkılı  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımı 902 K'de belirgin bir cam geçişi sergiledikten

sonra dört basamaklı kristallenme davranışı ile polikristal hale gelmektedir. Alaşımın cam geçiş sıcaklığı baz alaşımın  $T_g$ 'si ile neredeyse aynı olmasına rağmen, birinci kristallenme sıcaklığı 946 K'den 937 K'e düşmüştür. Bunun yanında, silisyum ilavesi alaşımın ergime ve liküdüs sıcaklıklarını sırasıyla 1421 K'den 1292 K'e ( $\Delta T_m=130$  K) ve 1491 K'den 1452 K'e ( $\Delta T_l=40$  K) düşürmüştür. Bu verilere göre, baz alaşıma tek başına ilave edilen silisyum, yeni kompozisyonun hem kristallenme hem de ergime basamaklarında değişikliğe neden olmuştur.

%5 silisyum ve % 0,5 bakır katkılı  $Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımının cam geçiş, birinci kristallenme, ergime ve liküdüs sıcaklıkları sırasıyla 902 K, 937 K, 1292 K ve 1452 K'dir. % 5 silisyum ile birlikte artan bakır konsantrasyonu  $T_g$  sıcaklıklarında önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır. Temel farklılıklardan birisi, kompozisyona silisyum ve bakır beraber ilave edildiğinde, kristallenme basamaklarından bazılarının kaybolduğu gözlenmektedir. Özellikle bakır oranının % 1'e artırıldığı  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımı iki basamakta kristallenmekte, yani bazı kristal fazların oluşumu bastırılmaktadır. Fakat % 1,5 Cu ilavesi ile birlikte, alaşımın kristallenme basamağı sayısı tekrar üçe çıkmaktadır.

İkinci önemli farklılık ise, baz alaşım kompozisyonuna tek başına silisyumun girmesi ile birlikte, hem  $T_m$  hem de  $T_l$  sıcaklıklarının önemli derecede düşmesidir. Dolayısıyla silisyum ilavesi baz alaşımın ergime davranışını da tamamen değiştirmiştir. Buna göre, katkısız baz alaşımının liküdüs sıcaklığının düşmesiyle birlikte aynı soğutma hızında çekirdeklenme olmadan kat edilmesi gereken sıcaklık bölgesi daha kısa olacaktır. Silisyum (% 5) ve bakır (% 0-1,5) katkılı kompozisyonların  $T_m$  sıcaklıkları birbirine yakın ve baz alaşımın  $T_m$  sıcaklığından düşüktür (Şekil.4.35.c). Halbuki önceki bölümde baz alaşımın ergime başlangıç sıcaklığının ( $T_m$ ) 1421 K olduğu ve bu sıcaklığın ötektik kompozisyona yakın bir sıcaklık olduğu ifade edilmişti. Katkılı alaşımların ergime başlangıç sıcaklıklarının ( $T_m$ ) neredeyse sabit olması (Çizelge.4.5), sabit sıcaklıkta meydana gelen ötektik bir reaksiyonu akla getirmektedir. Dolayısıyla % 5 silisyum ilavesiyle birlikte çok bileşenli bu sisteme ait yeni bir ötektik sıcaklığa kayıldığı ihtimali ortaya çıkmaktadır. Ancak bu iddianın daha detaylı olarak incelenmesine ihtiyaç vardır.



Şekil.4.35 (a)  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-x}\text{Si}_y$  alaşımının DSC analizi, (b) cam geçiş ve birinci kristallenme bölgeleri (c) ergime bölgeleri

Çizelge.4.5  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$  alaşımının DSC termal özellikleri

Kompozisyon	$T_g$	$T_x$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{x4}$	$T_m$	$T_l$
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	901	951	1171	-		1421	1491
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	902	937	1067	1107	1147	1292	1452
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	906	941	1066	1151	-	1291	1466
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	904	944	1089	-	-	1294	1464
$\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	911	946	1091	1151	-	1296	1461
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	909	929	1069	1139	-	1294	1464
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	905	925	985	1090	1130	1295	1465

Kompozisyon	$\Delta T_x$	$T_{rg}$	$\gamma$
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	50	0,604	0,397
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	35	0,621	0,398
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	35	0,618	0,397
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	40	0,617	0,399
$\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	35	0,623	0,399
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	20	0,620	0,391
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	20	0,617	0,390

% 5 silisyum ve % 10 silisyum katkıli kompozisyonların DSC eğrileri incelendiğinde (Şekil.4.35.a), % 10 silisyum katkıli kompozisyonların ergime prosesinin de aynı sıcaklıkta başlaması dikkat çekicidir. Ancak, alaşımların kristallenme bölgeleri incelendiğinde, silisyum oranının artmasıyla birlikte bakırın kristallenmeyi bastırıcı etkisinin azaldığı görülmektedir. % 5 silisyum ilaveli durumlarda bastırılan kristallenme basamaklarının, % 10 silisyum ilaveli durumda yeniden ortaya çıktığı görülmektedir. Bu nedenle camlaşma kabiliyetinde önemli derecede düşüş gözlenmiştir.

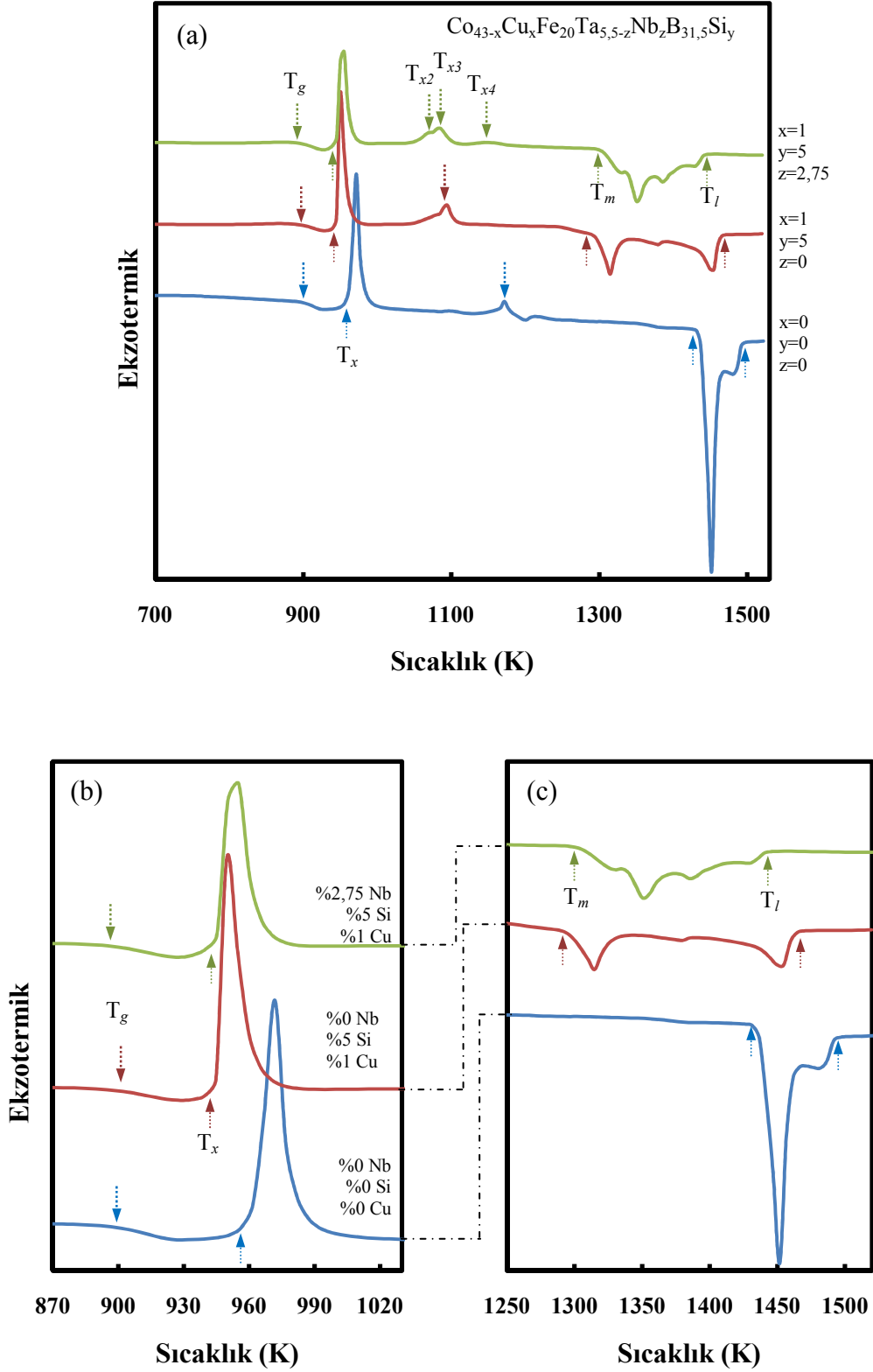
Çizelge.4.5'te verilen sıcaklıklara göre, alaşımların camlaşma kabiliyeti parametreleri karşılaştırılmıştır. Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ( $\Delta T_x$ ) en geniş kompozisyon baz alaşım kompozisyonu olmasına rağmen ( $\Delta T_x=50$  K), en düşük camlaşma kabiliyetine sahip alaşım yine bu alaşımdır. Ancak silisyum ve bakır katkıli alaşımlar kendi aralarında incelendiğinde, en geniş  $\Delta T_x$  aralığına sahip alaşım, camlaşma kabiliyeti en iyi olan  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  ( $d = 6$  mm) kompozisyonu olduğu görülmektedir. İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı parametresi ( $T_{rg}$ ) değerlerinde ise alaşımların camlaşma kabiliyeti

davranışlarıyla ilgili olarak düzenli bir trend bulunmamaktadır. Bununla birlikte, literatürde güvenilirliğinin  $\Delta T_x$  ve  $T_{rg}$ 'ye göre daha üstün olduğu savunulan  $\gamma$  parametresi değerlerinin en iyi camlaşan alaşımlarda ( $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  ve  $Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$ ) daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Bundan başka, alaşımlara yapılan % 5 silisyum ilavesinin, alaşımda bulunan ve heterojen çekirdeklenmeye neden olabilecek impüriteleri (özellikle oksijen) bağlayarak heterojen çekirdeklenmeyi önleyici etkisi olabilir. Benzer etki, Cu-Ti-Zr-Ni sisteminde rapor edilmiştir (Choi-Yim et al. 1998, Liu and Lu 2005). Silisyumun camlaşma kabiliyetine olumlu etkisi Co-Fe-Ta-B-Mo sisteminde de gözlenmiş ve % 2 silisyum katkısı ile alaşımın kritik döküm kalınlığının 1,5 mm'den 3 mm'ye çıktığı bildirilmiştir (Inoue et al. 2006).

Literatürde Fe-, Co- esaslı metalik camların camlaşma kabiliyetini artırdığı bildirilen niobiyum elementinin etkisinin görülmesi amacıyla en iyi camlaşan kompozisyon seçilmiştir.  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımının camlaşma kabiliyeti 6 mm civarına kadar gelişme gösterdiği için, bu alaşımdaki tantal elementi yerine niobiyum ilavesi yapılmıştır. Elde edilen  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$  alaşımının DSC termal analiz eğrisi Şekil.4.36'da verilmiştir. Çizelge.4.6'daki verilere göre, Nb ilavesi ile bu alaşımın cam geçiş sıcaklığında önemli bir değişim gözlenmezken, birinci kristallenme prosesi 11 K, ergime prosesi ise 121 K daha önce başlamaktadır. Eriyiğin liküdüs sıcaklığında da benzer şekilde bir düşüş (51 K) gözlenmiştir.  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$  alaşımının  $T_{rg}$  ve  $\gamma$  değerleri  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$  ve  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımlarından daha yüksektir. Ancak XRD sonuçlarına göre niobiyum katkılı bu alaşımın camlaşma kabiliyeti 4 mm'de kalmıştır.  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$  alaşımının liküdüs sıcaklığı bağıl olarak daha düşük olduğu için, camlaşma kabiliyeti baz alaşımdan daha yüksektir.

Ancak kristallenme ve ergime davranışını daha az sayıdaki basamakla tamamlayan  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımı ile kıyaslandığında,  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{2,75}Nb_{2,75}B_{26,5}Si_5$  alaşımı dört basamaklı kristallenme ve ergime davranışına sahiptir.



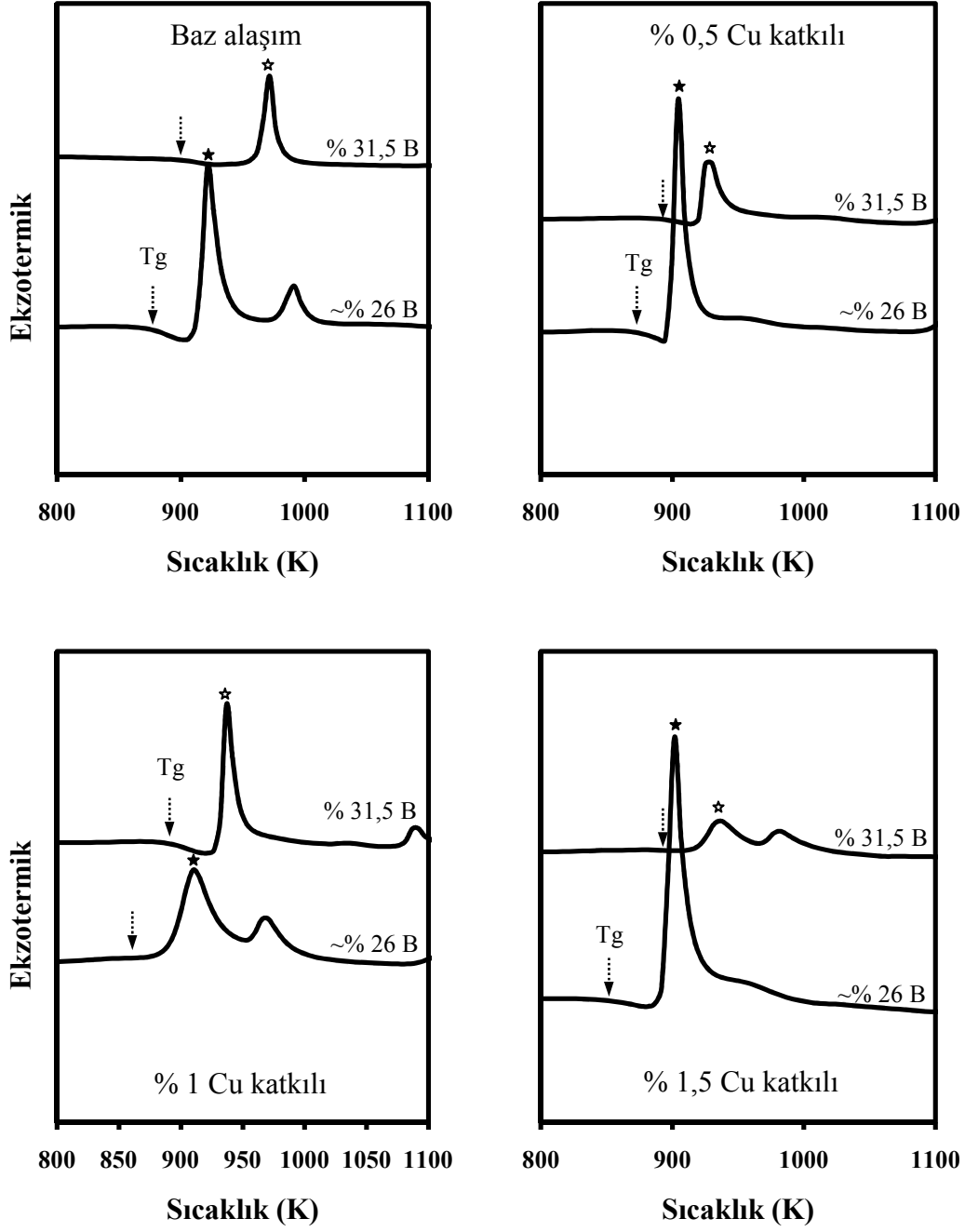
Şekil.4.36 (a)  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5}\text{Si}_y$  alaşımasının DSC analizi, (b) cam geçiş ve birinci kristallenme bölgeleri (c) ergime bölgeleri

Çizelge.4.6  $\text{Co}_{43-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$  alaşımının DSC termal özellikleri

Kompozisyon	$T_g$	$T_x$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{x4}$	$T_m$	$T_l$
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	901	951	1171	-		1421	1491
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	904	944	1089	-	-	1294	1464
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	900	940	1060	1080	1135	1300	1440

Kompozisyon	$\Delta T_x$	$T_{rg}$	$\gamma$
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	50	0,604	0,397
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	40	0,617	0,399
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	40	0,625	0,401

Şekil.4.37’de bor kaybı olan numunelerin cam geçişinin daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği görülmektedir. Kısaca kompozisyondaki bor miktarının düşmesi cam geçiş sıcaklığının düşmesine, alaşımların daha düşük sıcaklıklarda kristallenmesine neden olmuştur. Dolayısıyla bor miktarı camlaşmanın yanında, amorf yapının daha yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olmasını sağlamaktadır. Kristallenme sıcaklıkları da, cam geçiş sıcaklıklarındaki artış gibi, bor miktarı ile yükselmektedir. Inoue ve arkadaşları da artan bor miktarına bağlı olarak kristallenme sıcaklığı ve sertlik değerlerindeki artışı göstermişlerdir (Inoue et al. 1980).



Şekil.4.37 İndüksiyon ergitme (bor kaybı olan kompozisyonlar) ve ark ergitme (bor kaybı olmayan) ile hazırlanmış katkılı ve katkısız kompozisyonların cam geçiş ve birinci kristallenme sıcaklıklarının kıyaslanması

#### 4.3.4 Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

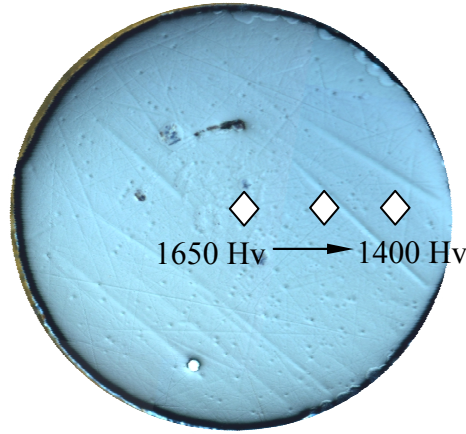
##### 4.3.4.1 Mikro Sertlik Ölçüm Sonuçları

Metalik camların yüksek mukavemet, yüksek sertlik gibi özelliklere sahip olması, bu malzemeleri mikro-makine parçalarının endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini düşündürmektedir. Aşınma esnasındaki kayıp kabaca malzemenin sertliği ile orantılıdır (Togashi et al. 2008). Bu bakış açısı ile, Çizelge.4.7’de kompozisyonlara göre ölçülen mikro sertlik değerleri verilmiştir.

Çizelge.4.7  $\text{Co}_{43,5-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5-z}\text{Nb}_z\text{B}_{31,5-y}\text{Si}_y$  alaşımının mikro sertlik değerleri

	Sertlik (Hv) (2,94 N, 15 s)	Mikroyapı içeriği
<b>Kompozisyon (% atomik)</b>		
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	1400-1650	Amorf + Kristal
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	1200-1370	Amorf + Kristal
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	1350-1500	Amorf + Kristal
$\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$	1500-1800	Amorf + Kristal
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	1272	Amorf
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	1170	Amorf
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	1204	Amorf
$\text{Co}_{41,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	1166	Amorf
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	1250-1450	Amorf + Kristal
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{21,5}\text{Si}_{10}$	1250-1450	Amorf + Kristal
$\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{2,75}\text{Nb}_{2,75}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$	1146	Amorf

Literatürde Vickers sertlik değerinin 1455 Hv (Inoue et al. 2006) olduğu belirtilen baz alaşıma uygulanan sertlik testi sonucunda ölçülen değerlerin literatürdeki sertlik değeri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak, XRD analizi sonuçlarına göre  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonlu numune (Co,Fe<sub>2</sub>B) kristal fazını da bünyesinde bulundurmaktadır. Oluşan kristallerin en yoğun olduğu bölgenin silindirik numunenin merkezi olduğundan, bu bölgede daha yüksek sertlik değerleri (ortalama 1650 Hv) ölçülmüştür. Numune kenarlarına doğru gidildikçe ölçümleri değerlerinin azaldığı (~1400 Hv) gözlenmiştir (Resim.4.38).

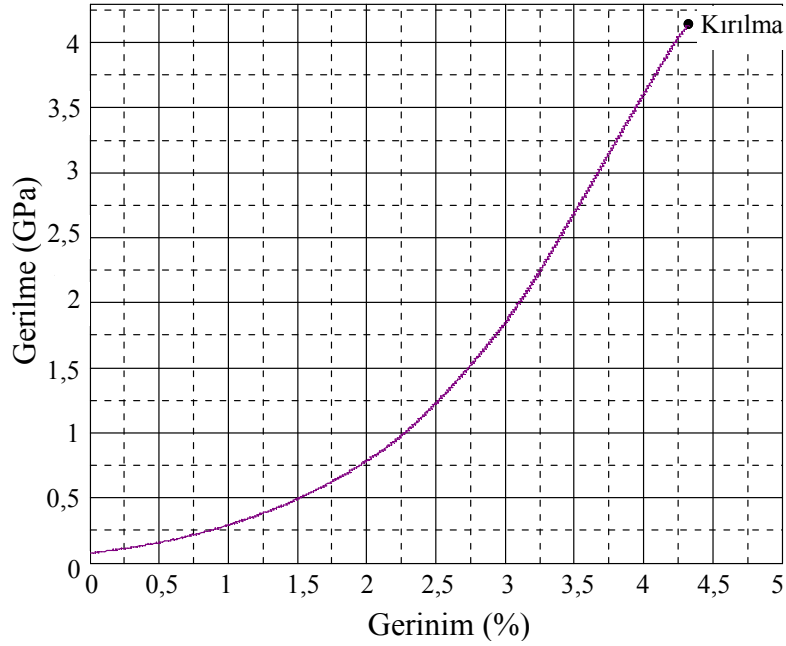


Resim.4.38 Amorf ve kristal fazları içeren  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonlu 2 mm kalınlığındaki numunenin sertlik değerlerindeki değişim

Bilindiği gibi, basma testinde incelenecek numunenin iki ucunun birbirine paralel olması gerekmektedir. Ancak çalışmalar esnasında, deney numunelerinin hem küçük boyutlu olmaları ( $D=2\text{mm}$ ,  $h=4\text{ mm}$ ) hem de gevrek özellikte olmaları nedeniyle silindirik şekilli numunelerin uçlarının birbirine paralel yapılmasında sıkıntılar yaşanmıştır. Bu nedenle, üretilen numunelerin basma dayanımları tam olarak ölçülememiştir. Buna rağmen,  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  alaşım numunesine uygulanan basma testi sonucunda, kırılma anındaki değer yaklaşık 4200 MPa civarında ölçülmüştür (Şekil.4.39).

Baz alaşımın kırılma dayanımı (basma testi) ( $\sigma_f=5185\text{ MPa}$ ) ve mikro sertlik değeri ( $H_v=1455$ ) arasındaki ilişki dayanarak, bu çalışmada üretilen alaşımların sertlik

değerleri ile kırılma dayanımları arasında kaba bir tahmin yapılabilir. Bununla birlikte, Çizelge.4.8’de benzer kompozisyonların ve diğer metalik cam kompozisyonlarının sertlik ve mukavemet değerleri verilmiştir. Buna göre, literatürde verilen değerler düşünüldüğünde, bu çalışmada üretilen camlaşma kabiliyeti 5-6 mm civarındaki kompozisyonların dayanımlarının 4000 MPa civarında olacağı anlaşılmaktadır. Elbette bununla ilgili daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil.4.39  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonlu 2 mm kalınlığındaki numunenin basma testi sonucu

Bu çalışmanın esas amacı Co-Fe-Ta-B sisteminin camlaşma kabiliyetinin geliştirilmesiydi. Kritik döküm kalınlığının artmasına neden olan modifiye edici katkılarla bu problem üzerinde önemli derecede gelişme sağlanmıştır. Bununla birlikte, alaşımların bünyesinde kristallenme eğilimindeki  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  fazının sertliği düşünüldüğünde, camsı fazdan uygun ısıl işlemlerle çöktülecek bu faz ile alaşımın sertliği önemli derecede artırılabilir. Bu amaçla yapılan bir ön çalışmada, tavlanmış  $\text{Co}_{42}\text{Cu}_1\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{26,5}\text{Si}_5$  kompozisyonunun mikro sertlik değeri 1204’ten 1800-1900 aralığına yükselmiştir.

Çizelge.4.8 Çeşitli metalik cam kompozisyonlarına ait sertlik ve kırılma dayanımı (basma) değerleri

Kompozisyon	Sertlik ( $H_v$ )	$\sigma_f$ (MPa)	Kalınlık (mm)	Üretim	Kaynak
$Zr_{60}Cu_{15}Al_{15}Ni_{7,5}Co_{2,5}$	600-700	-	50 $\mu m$	Plazma kaplama	Kobayashi et al. 2009
$Fe_{50,26}Si_{2,41}B_{2,62}Cr_{23,86}Mo_{20,85}$	900-1150	-	180 $\mu m$	Plazma kaplama	Kobayashi et al. 2008
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$	1455	5185	2	Bakır kalıba döküm	Inoue et al. 2006
$(Co_{0,535}Fe_{0,1}Ta_{0,055}B_{0,31})_{98}Mo_2$	1693	5545	1,5	Bakır kalıba döküm	Inoue et al. 2006
$[(Co_{0,535}Fe_{0,1}Ta_{0,055}B_{0,31})_{0,98}Mo_{0,02}]_{98}Si_2$	1314	4454	3	Bakır kalıba döküm	Inoue et al. 2006
$[(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$	1245	4200	3,5	Bakır kalıba döküm	Inoue et al. 2006
$[(Fe_{0,6}Co_{0,1}Ni_{0,3})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$	1170	4070	3	Bakır kalıba döküm	Inoue et al. 2006
$(Fe_{0,75}B_{0,15}Si_{0,1})_{96}Nb_4$	1060	3250	1,5	Bakır kalıba döküm	Stoica et al. 2005
$Fe_{56,04}Co_{13,45}Nb_{5,5}B_{2,5}$	1397	4500	2,5	Bakır kalıba döküm	Chang et al. 2009
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	1272	-	3-4	Bakır kalıba döküm	Bu çalışma
$Co_{42,5}Cu_{0,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	1170	-	3-4	Bakır kalıba döküm	Bu çalışma
$Co_{42}Cu_{1}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	1204	-	6	Bakır kalıba döküm	Bu çalışma
$Co_{41,5}Cu_{1,5}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$	1166	-	4-5	Bakır kalıba döküm	Bu çalışma

## 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada üstün mekanik özelliklere sahip ancak sınırlı kritik döküm kalınlığına (2 mm) sahip  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının camlaşma kabiliyetinin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla baz alaşım kompozisyonu bakır, silisyum ve niyobyum elementleri ile modifiye edilmiştir. Kompozisyondaki kobalt, bor ve tantal elementlerinin atomik yarıçapları sırasıyla bakır, silisyum ve niyobyum elementlerinin atomik yarıçaplarına yakındır. Böylece, gerçekleştirilen modifikasyonlar esnasında “*ana bileşen elementler arasındaki boyut farkı %12’den büyük olmalıdır*” kuralı da bozulmamıştır.

Kompozisyonların üretiminde iki farklı üretim yönteminden faydalanılmıştır. İndüksiyon ergitme/döküm yöntemi ile yapılan çalışmalarda, ilk olarak döküm sıcaklığının  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  alaşımının kritik döküm kalınlığına olan etkisi incelenmiştir. İncelemelere baz alaşımın ergime sıcaklığı ile başlanılmış, daha sonra sıcaklık kademeli olarak artırılarak elde edilen döküm numunelerinin camlaşma davranışları karşılaştırılmıştır. XRD sonuçlarına göre, artan döküm sıcaklığı ile birlikte camlaşma davranışında da artış olduğu belirlenmiştir. Buna göre, amorf yapıya sahip ürünlerin üretilmesi için belirli bir kritik döküm sıcaklığına ihtiyaç olduğu görülmüştür.

Argon atmosferli indüksiyon fırında kama şekilli olarak üretilen tüm alaşımlar optik mikroskop ve elektron mikroskobu ile incelenmiştir. İncelemeler sonunda, baz alaşım kompozisyonu  $\sim 600$   $\mu\text{m}$  kalınlığına kadar camlaşabilirken, bakır katkılı kompozisyonların camlaşma kalınlıklarının gelişme gösterdiği (900-1000 $\mu\text{m}$ ) belirlenmiştir. Bununla birlikte, silisyum oranının % 20 olduğu durumlarda ise, camlaşma kabiliyetinin bozulduğu gözlenmiştir. Ancak, % 10 silisyum katkılı kompozisyonların camlaşma kalınlıkları baz alaşımla neredeyse aynıdır.

Camlaşma kabiliyetinin kompozisyondaki değişimlere önemli derecede bağımlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kompozisyonlara kimyasal analiz uygulanarak ergitme esnasında meydana gelebilecek kayıplar tespit edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, kompozisyonlarda % 14 civarında bor kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu kayıp yüksek ihtimalle, master alaşım hazırlama ve indüksiyon ergitme esnasında kullanılan atmosferdeki yüksek oksijenle borun etkileşerek curuf olarak yüzeye taşınmasından kaynaklanmaktadır.

Bu nedenle, bu tez çalışması kapsamında vakum ark ergitme/döküm cihazı tasarlanmıştır. Böylece orta dereceli vakum atmosferlerinin ( $\leq 10^{-1}$  mbar) yakalanabildiği ve kritik döküm sıcaklığı kaygısı olmadan ergitme ve döküm yapılabilme imkanı bulunmuştur. İndüksiyon ergitmede elde edilebilen sıcaklık maksimum 1690 °C ile sınırlı olduğu için, ark ergitmedeki yüksek sıcaklık avantajından da yararlanılmıştır. (Böylece, ticari olarak mevcut olmayan ve istenilen koşullara ayarlanabilen bir vakumlu ark ergitme döküm fırını dizayn edilmiştir. Fırınla ilgili geliştirme çalışmaları devam etmektedir).

Diğer bir üretim yöntemi olan vakum ark ergitme/döküm işleminin sayesinde ilgili kompozisyonlar tekrar hazırlanmıştır. Kimyasal analizler sonucunda hazırlanan kompozisyonların nominal kompozisyonlara çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Ancak, literatürde  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$  kompozisyonunun camlaşma kalınlığı 2 mm olarak belirtilmesine rağmen, bu çalışmada kullanılan döküm sistemi koşullarında aynı kalınlığa ulaşılammıştır. Bu durum muhtemelen kullanılan çalışma şartlarının birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, baz alaşıma ilave edilen bakır (% 0,5-1) camlaşma davranışını olumlu etkileyerek, baz alaşımın kritik döküm kalınlığını neredeyse 2 mm'ye kadar artmıştır.

Kama şekilli üretilen numunelerde % 10 silisyum katkılı numunelerin baz alaşımla aynı camlaşma davranışına sahip olduğu belirlenmişti. Bu tespit, vakum ark ergitme ve döküm işlemleriyle üretilen numuneler için de geçerlidir. Bundan başka, silisyum

miktarının azaltıldığı sadece % 5 silisyum katkılı kompozisyonun camlaşma kabiliyetinin neredeyse 1,5 kat geliştiği gözlenmiştir. Bu nedenle bakır ve silisyumun etkisinin beraber etkisi incelenmiştir. Böylece %1 bakır ve % 5 silisyum içeriğine sahip  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  kompozisyonunun 6 mm civarında kritik döküm kalınlığı sergilediği gözlenmiştir. Bu durum hem bakır hem de silisyumun beraber gösterdiği etki olmakla birlikte, baz alaşımın camlaşma kabiliyeti en az 3 katına çıkmıştır. Kritik döküm kalınlığının en az 3 kat gelişme göstermesi, bu çalışmanın önemli sonuçlarından. Çünkü camlaşma kabiliyetindeki böylesi bir artış,  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımının potansiyel bir uygulama alanı bulmasını sağlayacaktır.

$Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımının DSC eğrisine göre, camlaşma kabiliyetindeki bu artışın sebebi olarak, kristal fazlardan bazılarının oluşumunun bastırılması ve liküdü sıcaklığındaki düşüşün etkili olduğu söylenebilir. Liküdü sıcaklığındaki düşüş esasen silisyumun ilavesinden kaynaklanmaktadır. Böylece, bakırın oksijen alıcı rolü veya oluşma ihtimali yüksek kristal fazları bastırması ile birlikte, silisyumun ergime davranışını değiştirme etkisi birleştiğinde, elde edilen kompozisyonun camlaşma kabiliyeti önemli derecede (~3 kat) artırmıştır. Benzer etki niyobyum ilaveli durum için de geçerli olsa da, bastırılan kristal fazlar niyobyum ilaveli durumda tekrar kristallenme eğilimi gösterdiği için camlaşma kabiliyeti ~2 kat (4 mm) artmıştır.

Alaşım sistemine giren % 5 silisyumun, baz alaşımın ergime basamaklarını ve ergime sıcaklığını değiştirme etkisi olduğu bulunmuştur. Ergime sıcaklığının değişmesi aynı zamanda erylğin viskozitesinin de değişmesine neden olacaktır. Bunun için, eriyik viskozitesindeki değişimlerin, camlaşma kabiliyeti üzerindeki etkisinin incelenmesine ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada üretilen camsı numuneler; kritik camlaşma kalınlıklarının üzerindeki kalınlıklarda üretildiğinde, sertliği ve aşınma direnci yüksek  $(Fe,Co)_2B$  fazı çökelmektedir. Diğer yandan, camsı olarak üretilen bu kompozisyonlarda sertlik değeri

yüksek olan  $(Fe,Co)_2B$  fazı, uygun ısıl işlem şartlarında, camsı matriks içerisinde uygun miktar ve boyutlarda çöktürebilmektedir. Kısaca, kimyasal ve fiziksel olarak homojen olan metalik camlardan, yüksek sertliğe sahip fazların nano boyutlarda çöktürebilirliği ile, aşınma direnci yüksek yeni metalik cam kompozit malzemeler üretilebilir. Bununla ilgili olarak bir ön çalışma da yapılmıştır. Buna göre,  $Co_{42}Cu_1Fe_{20}Ta_{5,5}B_{26,5}Si_5$  alaşımı cam geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda tavlansak sertlik değerleri incelenmiştir. Tavlansak numunenin ortalama mikro sertliği 1800-1900  $H_v$  olarak ölçülmüştür. Bu konu ile ilgili çalışmalara devam edilmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abdelal A., 2004 “Synthesis And Characterization Of Ti-Based Bulk Amorphous/Nanocrystalline Alloys For Engineering Applications”, MSc Thesis, METU, Ankara, Türkiye
- 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
- Angel C.A, 1995, “Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers”, Science, New Series, Vol.267, No.5206, 1924-1935
- Anonymous, 1945 “Glass”, Life, 12 March, 73-84
- 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
- Askeland D.R., 1988, “The science and engineering of materials”, S.I. Edition, Chapman&Hall, USA
- 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
- Bali R., 2005 “Development of Iron Based Amorphous Soft Magnetic Alloys From Commercial Cast Iron”, MSc Thesis, International R&D Academy Korea Institute of Science & Technology, Korea
- Banerjee S., Savalia R.T., Dey G.K., 2001, “Glass formation and crystallization in rapidly solidified zirconium alloys”, Materials Science and Engineering, A304-306, 26-33
- Baser T.A., Baricco M., 2008, “Glass Forming Ability of (Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>)<sub>96</sub>M<sub>4</sub> (M=None, Al, Nb) Bulk Metallic Glasses”, Rev. Adv. Mater. Sci., 18, 71-76

- Bian Z., Inoue A., 2007, "High glass-forming Ce Cu Fe Al Si bulk metallic glass alloys", *Materials Science and Engineering A* 449–451, 114–117
- 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
- Bögmer R., Ngai K.L., Angel C.A., Plazek D.J., 1993, "Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers", *J. Chem. Phys.*, 99, 5, 4201-4209
- 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
- Brothers, A.H., Dunand, D.C., 2004, "Syntactic Bulk Metallic Glass Foam", *Applied Physics Letters*, Vol.84, No.7, 1108-1110
- Burgess T., Ferry M., 2009, "Nanoindentation of metallic glasses", *Materials Today*, Vol.12, No.1-2, 24-32
- 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  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  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  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  alloy", *J. Appl. Phys.*, Vol.77, No.8, 4039-4043

- Cahn R.W., Haasen P., 1996.a, "Physical Metallurgy Vol.1" Elsevier Science B.V., 4th Ed., Amsterdam, The Netherlands
- Cahn, R.W., Haasen P., 1996.b, "Physical Metallurgy", Vol.2, Elsevier Science B.V. Amsterdam, Netherlands
- Cantor B., Reilly K.O., 2003, "Solidification and Casting- Series in Mater. Sci. And Eng.", Institute of Physics (IoP) Publishing, Oxford, UK
- CARE Group, 2000, "Glass Recycling-An Automotive Perspective", Report on Glass Recycling, February, UK
- Chang Z.Y., Huang X.M., Chen L.Y., Ge M.Y., Jiang Q.K., Nie X.P., Jiang J.Z., 2009, "Catching Fe-based bulk metallic glass with combination of high", Materials Science and Engineering A, 517, 246-248
- Chen H.S., 1990, "Metallic Glasses", Chinese Journal of Physics, V.28, No.5, 407-425
- 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, M., 2008, "Mechanical Behavior of Metallic Glasses: Microscopic Understanding of Strength and Ductility", Annu. Rev. Mater. Res., 38:445-69
- 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 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
- 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 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

- 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
- Chinachotti, P. 2003, “Physical States”, Encyclopedia of Agricultural Food and Biological Engineering 1st Ed., Editor. D. R. Heldman, Marcel Dekker, NY, USA
- Choi-Yim H., Busch R., Johnson W.L., 1998, “The effect of silicon on the glass forming ability of the  $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$  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
- CPPM (By Commmity on Plasma Processing of Materials), 1985, “Plasma Processing of Materials, Report of The Committee on Plasma Processing of Materials”, National Academy Press, Publication NMAB-415, USA
- 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
- 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
- Duhamel C., Das J., Pauly S., Lee K.S., Eckert J., 2008, “Deformation behavior and fractographic features of ductile  $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6$  Bulk Metallic glass”, Rev. Adv. Mater. Sci., 18, 527-533
- Durand-Charre M., 2004, “Microstructures of Steels and Cast Irons-Engineering Materials and processes”, Springer, New York, USA
- 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 G.J., Choo H., Liaw P.K., 2005, "Fragility of metallic glass-forming liquids: A simple thermodynamic connection", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 3879-3883
- 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,
- 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
- Goodstein, D.L. 1985, "States of matter". Dover Publications, NY, USA
- 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
- 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., Yalım, 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
- Hlavac J., 1983, "The Technology of Glass and Ceramics-An Introduction", *Glass Science and Technology*, Vol.4, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, USA
- 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, Tohoku University, Ser.A, Physics, Chemistry and Metallurgy, 29, 331-342
- 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., 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., Koshiba, 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 Transition Metal 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 Co<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> and Fe<sub>78</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>9</sub> 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*, A375, 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
- Jayalakshmi D., Kumar J., 2006, "Investigations on the nucleation kinetics of tris thiourea zinc cadmium sulphate", *Journal of Crystal Growth*, 292, 528-531
- 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., 1996, "Fundamental Aspects of Bulk Metallic Glass Formation in Multicomponent Alloys", *Mater. Sci. Forum Vols. 225-227*, p.35-50
- Johnston J.H., Borrmann T., Rankin D., Cairns M., Grinrod J.E., Mcfarlane A., 2008, "Nano-structured composite calcium silicate and some novel applications", *Current Applied Physics*, Vol.8, Iss.3-4, 504-507
- Kamizono, H., Hayakawa, I., Muraoka, S., 1991, "Effects of some glass additives on nuclear waste glass durability in water", *Journal of Materials Science Letters*, 10, 423-425

- 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
- Kleidon A., Lorenz R., Lorenz R.D., 2005, "Non-equilibrium thermodynamics and the production of entropy: life, earth, and beyond", Springer-Verlag, Berlin, Germany
- Kobayashi K., Takeda Y., 1993, "Method of preparing on amorphous aluminum-cromium based alloy", Patent No: US 5242513, Sep.7,
- Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoue A., 2008, "Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process", *Materials Science and Engineering B*, 148, 110-113
- Kobayashi A., Kuroda T., Kimura H., Inoue A., 2009, "Microstructure and property of Zr-based metallic glass coating formed by gas tunnel type plasma spraying", *J. Plasma Fusion Res. Series*, Vol.8,1385-1388
- Kuhn H., Försterling H.D., Waldeck D.H., 2009, "Principle of Physical Chemistry-2nd. Edt.", Wiley-Interscience, New Jersey, USA
- Kunitskii Y.A., Marek E.V., 1971, "Some physical properties of iron borides", *Poroshk. Metall.*, No.3, 56-59
- Laws K.J., Gun B., Ferry M., 2006, "Effect of Die Casting Parameters on Production of High Quality Bulk Metallic Glass Samples", *Mater. Sci. and Eng., A* 425, pp114-120
- Lesz S., Stoklosa Z., Nowosielski R., 2009, "Influence of copper addition on properties of  $(\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4)_{100-x}\text{Cu}_x$  metallic glasses", *Archives of Materials Science and Engineering*, Vol.38, Issue 1, July, 12-18
- Lewandowski J.J., Greer A.L., 2006, "Temperature rise at shear bands in metallic glasses", *Nature Materials*, Vol.5, 15-18
- 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
- Lin, X.H., Johnson, W., 1995, "Formation of Ti-Zr-Cu-Ni Bulk Metallic glasses", J. Appl. Phys., 78, 11, 6514-6519
- 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., 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
- Louzguine-Luzgin D.V., Shimada T., Inoue A., 2005, “Ni-based Bulk Glassy Alloys with Large Supercooled Liquid Region Exceeding 90 K”, *Intermetallics*, 13, 1166-1171
- Louzguine-Luzgin D.V., Miracle D.B., Inoue A., 2008, “Intrinsic and Extrinsic Factors Influencing the Glass-Forming Ability of Alloys”, *Advanced Eng. Materials*, 10, No.11, 1008-1015
- Ma C., Nishiyama N., Inoue A., 2005, “Fabrication and characterization of Coriolis mass flowmeter made from Ti-based glassy tubes”, *Materials Sci. and Eng.*, A407, 201-206
- Ma L., Wang L., Zhang T., Inoue A., 1998, “Fe-based metallic glass with significant supercooled liquid region of over 90 K”, *Journal of Materials Sci. Letters*, 17, 1893-1895
- Martin J.W., Doherty R.D., Cantor B., 1997, “Stability of microstructure in metallic systems”, 2nd Ed. *Cambridge Solid State Sci. Series*, Cambridge, UK
- 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
- Meyers, M., Chawla, K., 2008, “Mechanical Behaviour of Materials”, Cambridge University Press, UK
- Minic D.M., Maricic A., Adnadevic B., 2009, “Crystallization of Fe phase in amorphous Fe<sub>81</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>2</sub> alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.473, Issues 1-2, 363-367
- Mizushima T., Makino A., 1997, “Thermal Stability and magnetic properties of FeAlGaPCBSi Amorphous Thick Sheets”, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol.33, No.5, 3784-3786

- Mullin, J.W., 2001, "Crystallization-4th Ed.", Butterworth-Heinemann, Oxford, UK
- 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 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> ribbon during low temperature annealing", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 341, 40-45
- Nowosielski R., Babilas R., 2008, "Structure and magnetic properties of Fe<sub>36</sub>Co<sub>36</sub>B<sub>19</sub>Si<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub> bulk metallic glasses", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol.30, Issue 2, 135-140
- 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
- Ozdemir O., Usta M., Bindal C., Ucisik A.H., 2006, "Hard iron boride (Fe<sub>2</sub>B) on %99,97 wt.% pure iron", *Vacuum*, 80, 1391-1395
- 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

- Parcher, M.J. 1998, "Wastewater Collection System Maintenance", Technomic Publishing, Pennsylvania, USA
- 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, 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
- Papon P., Leblond J., Meijer P.H.E., 2006 "The Physics of Phase Transitions-Concepts and Application", 2nd Ed., Springer, NewYork, USA
- 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
- 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 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> 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, Marcel Dekker Inc., New York, USA
- Ruan, S., Schuh, C.A., 2009, "Electrodeposited Al-Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures", *Acta Materilia*, Vol.57, Iss.13, 3810-3822
- Schoers J., Johnson W.L., 2002, "Extremely low critical cooling rate measured on dispersed PdNiCuP<sub>20</sub>", *Applied Physic Letters*, Vol.80, No.12, 2069-2071
- Schroers J., Wu Y., Johnson W.L., 2002, "Heterogenous influence on the crystallization of Pd<sub>43</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>27</sub>P<sub>20</sub>", *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 Bulk Metallic 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
- 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  $\alpha$ -(Fe-Co) and (Fe,Co)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 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 Co<sub>43</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5.5</sub>B<sub>31.5</sub> 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. Kımkoğlu, Literatür Yayınları:65, 855 syf, Istanbul, Türkiye
- Sordelet, D.J., Rozhkova, E.A., Yang, X., Kramer, M.J., 2003, "Discovery of Critical Oxygen Content for Glass Formation in Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 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 Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 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
- Stefanescu, D.M., 2008, "Science and Engineering of Casting Solidification", Springer, 2nd Ed., New York, USA
- Stevenson, J.D., Wolynes, P.G., 2005, "Thermodynamic-Kinetic Correlations in Supercooled Liquids: A Critical Survey of Experimental Data and Predictions of the Random First-Order Transition Theory of Glasses", J. Phys. Chem. B, 109, 31, pp.15093-15097
- 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, 5th Ed., CA, USA
- Suryanarayana C., 2001, "Mechanical Alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol.46, Issue 1-2, 1-184
- 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
- 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
- Thilly, L., Petegem, S.V., Renault, P.O., Lecouturier, F., Vidal, V., Schmitt, B., Swygenhoven, H.V., 2009, "A New Criterion for Elasto-Plastic Transition in Nanomaterials: Application to Size and Composite Effects on Cu-Nb Nanocomposite Wires", *Acta Materialia*, Vol.57, Iss.11, 3157-3169

- 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., 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
- Vierke J., 2008, "Processing and consolidation of amorphous and nanocrystalline aluminum nickel lanthanum alloys", PhD Thesis, Technischen Universitat, Berlin, Germany
- 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 Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Y<sub>8</sub>Co<sub>2</sub> 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., 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
- Woodman, R., 2004, “MaterialEASE-Amorphous Materials-A Tutorial on Nanocrystalline Solids”, *The AMPTIAC Quarterly*, Vol.8, No.4, 65-69
- 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
- Xing L.Q., Hufnagel T.C., Ramesh K.T., 2004 “Alloy With Metallic Glass and Quasi-Crystalline Properties”, US6692590 B2, Feb.
- 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 Mg<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Zn<sub>5</sub>Y<sub>10</sub> 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
- Yahya, S.M. 2007, “Gas Tables for Compressible Flow Calculations”, 4th Ed., New Age International Limited Publishers, New Delhi, India
- 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
- Yuan Z.Z., Chen X.D., Wang B.X., Wang Y.J., 2006, "Kinetics study on non isothermal crystallization of the metallic Co<sub>43</sub>Fe<sub>20</sub>Ta<sub>5.5</sub>B<sub>31.5</sub> 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 crystallization 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 Cu<sub>36</sub>Zr<sub>48</sub>Ag<sub>8</sub>Al<sub>8</sub> 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. | <a href="http://www.glassonline.com/infoserv/history.html">http://www.glassonline.com/infoserv/history.html</a>  | 05.05.2010 |
| 2. | <a href="http://www.encyclopedia.com/topic/gas.aspx">http://www.encyclopedia.com/topic/gas.aspx</a>  | 02.05.2010 |
| 3. | <a href="http://en.wikipedia.org/wiki/Gas#cite_ref-8">http://en.wikipedia.org/wiki/Gas#cite_ref-8</a>  | 05.05.2010 |
| 4. | .Mar.30,1998, <a href="http://www.sciencedaily.com/releases/1998/03/980331074950.htm">http://www.sciencedaily.com/releases/1998/03/980331074950.htm</a>        | 03.05.2010 |
| 5. | <a href="http://www.imr.tohoku.ac.jp/jpn/library/houkoku/2008b/pdfs/j18/0301shen.pdf">www.imr.tohoku.ac.jp/jpn/library/houkoku/2008b/pdfs/j18/0301shen.pdf</a> | 28.11.2010 |

6. [http://www.mdpi.com/journal/materials/special\\_](http://www.mdpi.com/journal/materials/special_issues/bmg)  
[issues/bmg](http://www.mdpi.com/journal/materials/special_issues/bmg) 05.05.2010
7. [http://people.uleth.ca/~rousse/C2000/](http://people.uleth.ca/~rousse/C2000/Spring2008/11.pdf)  
[Spring2008/11.pdf](http://people.uleth.ca/~rousse/C2000/Spring2008/11.pdf) 16.03.2010
8. [http://www.museumofglass.org/education/learn-](http://www.museumofglass.org/education/learn-about-glass/glass-and-the-arts)  
[about-glass/glass-and-the-arts](http://www.museumofglass.org/education/learn-about-glass/glass-and-the-arts) 02.05.2010
9. [http://www.jeffpriceartglass.com/](http://www.jeffpriceartglass.com/GlassBlowing/glass_blowing.htm)  
[GlassBlowing/glass\\_blowing.htm](http://www.jeffpriceartglass.com/GlassBlowing/glass_blowing.htm) 02.05.2010
10. [www.liquidmetal.com](http://www.liquidmetal.com) 25.04.2009
11. [http://www.zjufarm.com/biodegradable-pins-and-](http://www.zjufarm.com/biodegradable-pins-and-screws-designed-to-treat-fractures.htm)  
[screws-designed-to-treat-fractures.htm](http://www.zjufarm.com/biodegradable-pins-and-screws-designed-to-treat-fractures.htm) 04.12.2010
12. <http://physicsworld.com/cws/article/news/40573> 04.12.2010
13. [http://jpl.nasa.gov/news/releases/2000/](http://jpl.nasa.gov/news/releases/2000/genisiscollector.html)  
[genisiscollector.html](http://jpl.nasa.gov/news/releases/2000/genisiscollector.html) 25.04.2009
14. [http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/832898-](http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/832898-PcnyYh/webviewable/832898.pdf)  
[PcnyYh/webviewable/832898.pdf](http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/832898-PcnyYh/webviewable/832898.pdf) 05.01.2009
15. <http://www.answers.com/topic/boron> 24.04.2010
16. <http://dwb4.unl.edu/Chem/CHEM869A/CHEM869ALinks>  
[/www.ualberta.ca/~bderksen/florin.html](http://dwb4.unl.edu/Chem/CHEM869A/CHEM869ALinks) 10.02.2010

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Ziya Özgür Yazıcı

**Doğum Yeri** : Eskişehir

**Doğum Tarihi** : 10.05.1975

**Medeni Hali** : Evli

**Yabancı Dili** : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Trabzon Anadolu Lisesi , 1993

Lisans : Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, 2000

Yüksek Lisans: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendislik Anabilim Dalı, 2003

### Çalıştığı Kurum ve Yıl

Efes Seramik, Proses Kontrol Mühendisi, Eskişehir, 2000-2001

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi, 2001-2008

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi, 2008-2010

### Yayımlar

Dogan A, Uzgur AE, Yazici ZO, Hladky-Hennion A.C., 2006, "Optimizing mechanical quality factor of cymbal transducer" Ferroelectrics, 331, 65-71

- Erten, R., Emrulloğlu, C.B., Yazıcı, Z.Ö., Emrulloğlu, Ö.F., 2004, “An Investigation on Injection Moulding of Seydişehir Alumina”, Key Engineering Materials Vols. 264-268, 2523-2526
- Ayvaz, M., Emrulloğlu, C.B., Yazıcı, Z.Ö., Emrulloğlu, Ö.F., 2004, “Injection Moulding of Alumina and Titania Powders and Production of Aluminum Titanate” Key Engineering Materials Vols. 264-268, 181-184
- Doğan, A., Yazıcı, Z.O., Üzgür, E., 2004, “Tailoring the Q of Cymbal Transducer” Key Engineering Materials Vols. 264-268, 1305-1308

### **Uluslararası ve Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Çalışmalar**

- Yazıcı, Z.Ö., Hitit, A., Talaş, Ş., Çolak, F., Kara, R., “Bakır Katkısının Co-Fe-Ta-B İri Hacimli Metalik Cam Sisteminin Camlaşma Kabiliyetine Olan Etkisi”, 13th International Materials Symposium (IMSP’2010), Denizli, 13-15 Ekim 2010 (Bildiri)
- Oskan, Ö., Hitit, A., Yazıcı, Z.Ö., Çolak, F., Kara, R., “Co-Fe-Ta-B Esaslı İri Hacimli Metalik Cam Malzemelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, 19. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, Biyolojik ve Malzeme Bilimleri, Trabzon, 22-25 Haziran 2009 (Bildiri)
- Hitit A., Talaş, Ş., Kara, R., Çolak, F., Yazıcı, Z.Ö., “Co-Fe-Ta-B İri Hacimli Metalik Camlarının Polarize Mikroskop ve Taramalı Elektron Mikroskobu Kullanılarak Karakterize Edilmesi”, Uluslararası Katılımlı 18. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 26-29 Ağustos 2007 (Bildiri)
- Hitit, A., Kara, R., Yazıcı, Z.Ö., Çolak, F., “Co-Fe-Ta-B İri Hacimli Metalik Camlarının Optik Mikroskopi İle İncelemede Çeşitli Dağlayıcı Türlerinin Etkisi”, Uluslararası Katılımlı 18. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 26-29 Ağustos 2007 (Poster)
- Ozgul, M., Yazıcı, Z.Ö., Trolier-McKinstry, S., Randall, C.A., “Electrical Degradation of Properties in Single Crystals vs. Polycrystalline Ceramics”, Uluslararası Katılımlı VII. Seramik Kongresi, 26–28 Kasım 2008 (Bildiri)

- Abi, C.B., Dede, B.H., Yazıcı, Z.Ö., Emrulloğlu, Ö.F., “Baryum Ferrit Mıknatıs Üretiminde Borik Asit Etkisinin İncelenmesi”, III. Uluslararası Bor Sempozyumu, MTA, Ankara, 03 Kasım 2006 (Bildiri)
- Ergin, M.E., Yazıcı, Z.Ö., Emrulloğlu, Ö.F., “Titanya ve Hematit Tozlarından İlmenit Üretimi”, 4ncü Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, Sakarya, 18-22 Mayıs 2005 (Bildiri)
- Kartal, A., Evcin, A., Bahçelik E., Yazıcı, Z.Ö., “ Na-feldspat, Pegmatit ve Nefelin Siyenit Hammaddelerinin Bir Massenin Teknik Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması”, VI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, Sakarya, 2006
- Emrulloğlu, C.B., Yazıcı, Z.Ö., Caymaz, E., Emrulloğlu, Ö.F., “Reaksiyon Sinterleme ile Kurşun Titanat Üretimi”, 10. Denizli Malzeme Sempozyumu, Nisan 2004 DENİZLİ (Poster)

## **Projeler**

“İleri Teknoloji Uygulamaları için Metalik-Cam-Nanokristal Kompozitlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”

TÜBİTAK Projesi, Proje No:104M124, (Yardımcı Araştırmacı)

“Elektronik Seramiklerin Üretimi, Elektriksel Özelliklerinin Ölçümü ve Geliştirilmesi”

AKÜ BAPK Projesi (06MUH01) (Yardımcı Araştırmacı)

“Afyon Yöresi Hammaddelerin (kil, memmer, diatomit vs.) Kırmızı Bünyeli Karo Yapımında Kullanımlarının Araştırılması”

AKÜ BAPK Projesi (06MUH03) (Yardımcı Araştırmacı)

“Sert Porselenin Düşük Sıcaklıklarda Üretilmesi Üzerine Araştırmalar”,

AKÜ BAPK Projesi (031MUH03) (Yardımcı Araştırmacı)