

Co-Fe-Ta-B ESASLI İRİ HACİMLİ METALİK  
CAM MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ ve  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem OSKAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
EYLÜL 2008

Bu tez çalışması AKÜ BAPK-07.MUH.08 nolu proje ile desteklenmiştir.

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Co-Fe-Ta-B ESASLI İRİ HACİMLİ METALİK CAM MALZEMELERİN**  
**SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

**Özlem OSKAN**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT**

**SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**EYLÜL 2008**

## ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr Aytekin HİTİT danışmanlığında,  
Özlem OSKAN tarafından hazırlanan  
“Co-Fe-Ta-B Esaslı İri Hacimli Metalik Cam Malzemelerin Sentezlenmesi ve  
Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma,  
lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca  
22/09/2008  
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında  
yüksek lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Metin ÖZGÜL	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Şükrü TALAŞ	

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

Doç. Dr. Zehra BOZKURT  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### Co-Fe-Ta-B ESASLI İRİ HACİMLİ METALİK CAM MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Özlem OSKAN

**Afyon Kocatepe Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Kristalin ve amorf alaşımlar içerisinde yüksek mukavemeti ile dikkat çeken  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımının, 2 mm kalınlığında camsı olarak dökülebildiği literatürde rapor edilmiştir. Bu çalışmada, yukarıdaki bileşimde Ta elementinin Nb, Ti ve Al ile kısmen veya tamamen yer değiştirmesinin etkisi, yukarıdaki bileşime sahip amorf metalik camları başarılı bir şekilde üretmek açısından incelenmiştir. Çalışma grubu tarafından tasarlanan ve üretilen vakum ark ocağı, alaşımların ark ergitme ve emme-döküm yöntemi ile üretilmesi için ilk kez kullanıldı. Üretilen alaşımların, baz alaşım dışında, kristalin halde olduğu belirlendi. Alaşımlar, argon atmosferi altında silindirik döküm açıklığına sahip bakır kalıplara dökülerek hazırlandı. Numunelerin karakterizasyonu için indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), x-ışını kırınım cihazı (XRD), optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı.

**2008, 62 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** İri Hacimli Metalik Cam Malzemeler, Co Bazlı Camsı Alaşımlar, Emme Döküm Yöntemi

## **ABSTRACT**

M. Sc. Thesis

### **SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of Co-Fe-Ta-B BASED BULK METALLIC GLASS MATERIALS**

Özlem OSKAN

**Afyon Kocatepe University**  
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**  
Department of Ceramic Engineering

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

It was reported in the literature that  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alloy, which has attracted particular attention due to its high strength within the crystalline and amorphous alloys, was successfully cast 2 mm in diameter. In this study, the effect of a partial or complete replacement of Ta by Nb, Ti and Al in above composition have been investigated in successfully producing amorphous metallic glasses of above composition. Vacuum arc furnace, designed and produced by the research group, was used for the first time to produce alloys by arc melting and suction-casting. Manufactured alloys were identified as crystalline except the base alloy which was obtained as composite. Alloys were prepared under argon atmosphere by casting into copper moulds which has cylindrical cavity. Characterization of the samples was performed with inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS), x-ray diffractometer (XRD), optical microscope and scanning electron microscope (SEM).

**2008, 62 pages**

**Keywords:** Bulk Metallic Glass Materials, Co Based Glassy Alloys, Suction Casting Method

## TEŞEKKÜR

Danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Aytekin HİTİT bilgi ve deneyimlerini paylaştı, tez çalışmamın hem uygulamalı hem de teorik kısımlarında yardımlarını esirgemedi. Değerli hocama saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Daha iyiye ulaşmak için yapıcı önerilerde bulunan sayın Yrd. Doç. Dr. Şükrü TALAŞ'a teşekkür ederim. Sürecin her aşamasında bana yardımcı olan arkadaşlarım: Arş. Grv. Z. Özgür YAZICI, Hakan ŞAHİN, Arş. Grv. Fatih ÇOLAK ve Arş. Grv. Rıza KARA'ya teşekkür ederim.

Değerli eşim Abdülkadir'e desteği ve yardımları için teşekkür ederim.

Özlem OSKAN  
Afyonkarahisar, 2008

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b>	i
<b>ABSTRACT</b>	ii
<b>TEŞEKKÜR</b>	iii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	viii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	x
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	3
2.1 Metalik Camın Tanımı	3
2.2 Metalik Camın Tarihçesi	5
2.3 Üretim Yöntemleri	7
2.4 İri Hacimli Metalik Camlarda Cam Oluşumu	10
2.4.1 Cam Oluşturma Kabiliyeti	10
2.4.2 Metalik Sıvılarda Cam Oluşumunun Esasları	12
2.4.2.1 Termodinamik açıdan	13
2.4.2.2 Kinetik açıdan	14
2.4.2.3 Yapısal açıdan	15
2.5 Cam Oluşturma Kabiliyeti Parametreleri	17
2.5.1 İyi Bilinen Cam Oluşturma Kabiliyeti Parametreleri	17
2.5.2 $\gamma$ Parametresi ve Güvenilirliği	18
2.6 Özellikler	21
2.6.1 Mekanik Özellikler	21
2.6.2 Manyetik Özellikler	23
2.7 Potansiyel Uygulama Alanları	25
2.8 Co-Bazlı İri Hacimli Metalik Camlar İle İlgili Yapılan Çalışmalar	27
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	28
3.1 Alaşımların Hazırlanması	28

3.1.1 Tozların Spesifikasyonları	28
3.1.2 Çalışılan Alaşımalar	28
3.2 Ön Alaşımların Hazırlanması	29
3.3 Döküm	32
3.4 Karakterizasyon	33
3.4.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometre (ICP-MS) Analizi	33
3.4.2 X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi	33
3.4.3 Optik Mikroskop ile Mikroyapısal İnceleme	34
3.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapısal İnceleme	34
<b>4. SONUÇLAR</b>	<b>35</b>
4.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometre (ICP-MS) Analizi Sonucu	35
4.2 X-ışını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları	35
4.3 Optik Mikroskop ile Mikroyapısal İnceleme Sonuçları	37
4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapısal İnceleme Sonuçları	41
<b>5. TARTIŞMA</b>	<b>44</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b>	<b>47</b>
6.1 İnternet Kaynakları	48
<b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>49</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

$\Delta T_x$	Aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi
$H_c$	Baskı kuvveti
$T_g$	Cam geçiş sıcaklığı
$I$	Çekirdeklenme hızı
$D$	Difüzyon hızı
$B_s$	Doyma akısı yoğunluğu
$E$	Elastik modülü
$\rho_{RT}$	Elektriksel direnç
$T_m, T_f$	Ergime sıcaklığı
$R^2$	Güvenilirlik parametresi
$T_{rg}$	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
$D$	Kırılma parametresi
$\sigma_f$	Kırılma mukavemeti
$T_x$	Kristallenmenin başladığı sıcaklık
$t_{max}, D_{max}$	Kritik döküm kalınlığı
$R_c$	Kritik soğutma hızı
$\lambda_s$	Mıknatıs duyarlılığı
$\mu_e$	Mıknatıs geçirgenliği
$\gamma$	Normalize edilmiş $T_x$ sıcaklığı
$T_l$	Sıvılaşma sıcaklığı
$\Delta G_{l-s}$	Sıvı haldeki serbest enerjinin kristalin haldekinden farkı
$\eta$	Viskozite

### 2. Kısaltmalar

TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
BSE	Geri saçılımlı elektron
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi
İHMC	İri hacimli metalik cam
OM	Optik mikroskop

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı
TTT	Zaman-sıcaklık-dönüşüm

## ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	Sıvı, cam ve kristalin durumlarda özgül hacim-sıcaklık ilişkisi	4
Şekil 2.2	Soğutulmuş eriyiğin viskozitesinin ve ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi	4
Şekil 2.3	Duvez ve arkadaşları tarafından hızlı soğutma deneylerinin yapıldığı tabanca soğutma cihazının şematik gösterimi	8
Şekil 2.4	Metalik cam üretiminde kullanılan belli başlı hızlı soğutma yöntemleri	9
Şekil 2.5	Cam-oluşturan farklı alaşımlarda indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı $T_{rg}$ ve aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi $\Delta T_x$ parametrelerine karşı kritik soğutma hızı ( $R_c$ ) ve camın kalınlığı ( $t_{max}$ ) grafiği	11
Şekil 2.6	Çeşitli cam-oluşturan sıvıların viskozitelerinin karşılaştırılması	15
Şekil 2.7	Üç çeşit iri hacimli metalik camın farklı atomik konfigürasyonları	16
Şekil 2.8	Fe-Ln-B ve Fe-TM-B (TM: Zr, Hf, Nb, Ta) camsı alaşımlarında atomik konfigürasyonların şematik gösterimi	17
Şekil 2.9	Zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramı	19
Şekil 2.10	Temsili metalik camlar için $\gamma$ parametresi ve kritik soğutma hızı $R_c$ arasındaki ilişki	20
Şekil 2.11	Temsili metalik camlar için $\gamma$ parametresi ve kritik döküm kalınlığı $D_{max}$ arasındaki ilişki	21
Şekil 2.12	Tipik iri hacimli metalik camların ve kristalin durumlarının basma altında kırılma mukavemeti ( $\sigma_f$ ) ile Young modülü (E) arasındaki ilişki	22
Şekil 2.13	Kristalin Fe-%3 ağ. Si levhası (0.3 mm kalınlığında) ve Metglas 2605 SC malzemelerinin şebeke frekansında histerezis çevrimlerinin karşılaştırılması	24
Şekil 2.14	Fe- ve Co-bazlı iri hacimli metalik camlar için baskı kuvveti ile elektriksel direnç arasındaki ilişki	25

Şekil 3.1	Ta elementinin yerine kullanılan alaşım elementlerinin periyodik cetveldeki göreceli konumları ve van der waals yarıçapları	29
Şekil 3.2	Ark ocağı sisteminin şematik gösterimi	31
Şekil 3.3	Deney akım şeması	32
Şekil 4.1	Alaşım çubuklarının XRD kırınım desenleri	36
Şekil 4.2	O1X alaşım çubuğunun enine kesitinden alınan optik mikroskop görüntüleri	37
Şekil 4.3	(a) O2X (b) O3X alaşım çubuklarının enine kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleri	38
Şekil 4.4	(a) O4X (b) O5X alaşım çubuklarının enine kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleri	39
Şekil 4.5	(a) O6X (b) O7X alaşım çubuklarının enine kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleri	40
Şekil 4.6	O1X alaşım çubuğunun enine kesitinin merkezinden alınan SEM görüntüsü	42
Şekil 4.7	O1X alaşım çubuğunun enine kesitinin kenar kısmından alınan SEM görüntüsü	42
Şekil 4.8	O7X alaşım çubuğunun enine kesitinin merkezinden alınan SEM görüntüsü	43
Şekil 5.1	O1X alaşım çubuğunun farklı bir enine kesitinden alınan optik mikroskop görüntüsü	46
Şekil 5.2	Daha sonra üretilen O1X alaşım çubuğunun boyuna kesitinden alınan optik mikroskop görüntüsü	46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 3.1 Alaşım elementlerinin özellikleri	28
Çizelge 3.2 Alaşımların nominal bileşimleri	29
Çizelge 4.1 O2X numunesinin ICP analiz sonucu	35

## 1. GİRİŞ

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

Keşfedilmeleri, Pol Duwez ve arkadaşlarının hızlı soğutma yöntemlerini geliştirmeleri sonucunda gerçekleşmiştir. Yüksek soğutma hızları ve boyutsal kısıtlamalar nedeniyle 1990'lara kadar metalik camlar sadece şerit ve levha şeklinde üretilmişlerdir. Çok bileşenli alaşımların keşfedilmesi, bu alanda bir dönüm noktası olmuş ve metalik camların iri hacimde, geleneksel ergitme ve döküm yöntemleri ile elde edilmelerini mümkün kılmıştır.

İri hacimli camsı alaşımların kristalin alaşımlar ile karşılaştırılması sonucunda camsı alaşımların mukavemet değerlerinin geleneksel kristalin alaşımlardan birkaç kat fazla olduğu tespit edilmiştir. 2004 yılında Inoue ve arkadaşlarının sentezlediği  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  o güne kadar üretilen alaşımlar içinde 5185 MPa kırılma mukavemeti ile en yüksek mukavemete sahip alaşımdır.  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  iri hacimli metalik camı, bakır kalıba döküm yöntemi ile 2 mm döküm çapında tamamen camsı olarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımı baz alaşım olarak alınmıştır. X: Nb, Ti ve Al olmak üzere  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}(\text{Ta}, \text{X})_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımları vakum ark ocağında ergitme ve emme-döküm yöntemi ile üretilmiştir. Bu çalışmanın ana amacı, Ta elementinin yerine kullanılan diğer elementlerin cam oluşumuna etkisini incelemektir. Aynı zamanda emme-döküm yönteminin uygulanabilirliği de kontrol edilmiştir. Üretilen alaşım numuneleri x-ışını kırınım analizine tabi tutularak numunenin camsı olup olmadığı, camsı değilse içerdiği kristalin fazlar tespit edilmiştir. Optik mikroskop ve taramalı

elektron mikroskobu ile mikroyapısal inceleme, alaşımların mikroyapısını ortaya çıkartarak katılaşma davranışları hakkında bilgi sağlamıştır.

Bu çalışmanın ikinci bölümü metalik camın tarihçesi, üretim yöntemleri, uygulama alanları ve cam oluşumu hakkında genel bilgilerden oluşmaktadır. Üçüncü bölümde deneysel çalışmaların detayları verilmiştir. Dördüncü bölümde çalışmanın sonuçları sunulmuş ve son bölümde karakterizasyon sonuçlarına göre baz alaşımında Ta elementinin Nb, Ti ve Al ile yer değiştirmesinin etkisi tartışılmıştır.

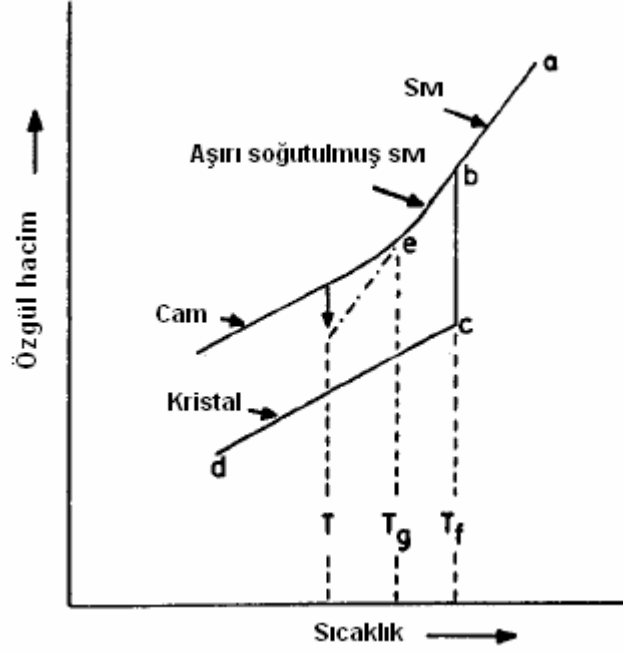
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Metalik Camın Tanımı

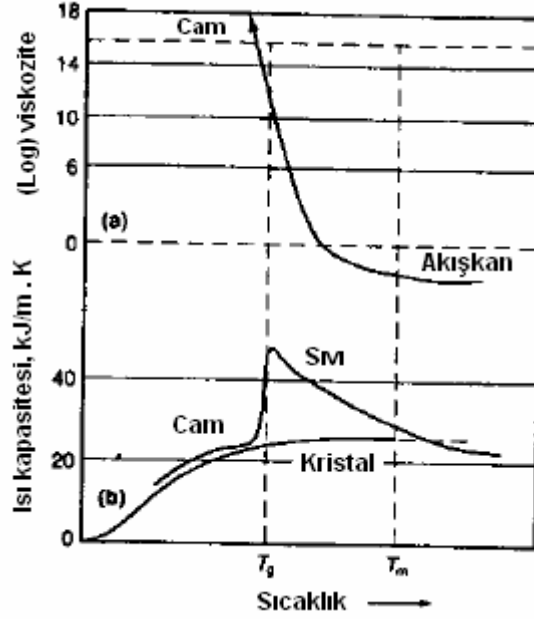
Metalik cam, çekirdek oluşumunun ve kristal büyümesinin engellenmesi amacıyla sıvı metalin ergime sıcaklığından cam geçiş sıcaklığına yeterince hızlı soğutulması sonucunda elde edilir. Metalik cam, birkaç atomik mesafenin ötesinde üç boyutlu periyodiklikten yoksundur.

Turnbull ve arkadaşları geleneksel cam oluşturan eriyiklerde gözlenen cam geçiş sıcaklığının hızlı soğutulan metalik camlarda da gözlendiğini rapor etmişlerdir (Wang vd. 2004). Şekil 2.1’de gösterilen tipik hacim-sıcaklık eğrisi, aşırı soğutulmuş sıvıdan cama dönüşümün açıklanması açısından yararlıdır. Eğer soğutma sırasında eriyik kristallenirse, bu durum ergime sıcaklığında,  $T_f$ , yoğunlukta belirgin bir artış ile kendini gösterir. Eriyik hızlı soğutulursa bu tür bir değişiklik gözlenmez. Bu çizgisi boyunca gözlenen hacimdeki azalma kısmen atomik titreşimlerin azalmasından, kısmen sıcaklık düştükçe yapının daha sıkı hale gelmesinden kaynaklanır. Hacim-sıcaklık eğrisinde eğimin değiştiği nokta cam geçiş sıcaklığı,  $T_g$ , olarak adlandırılır. Malzeme  $T_g$  sıcaklığının altında cam olarak tanımlanır (Rawson 1980). Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesi ve viskozitesi  $T_g$  sıcaklığında en yüksek değere ulaşır (Şekil 2.2) (Johnson 1990).





Şekil 2.1 Sıvı, cam ve kristalin durumlarda özgül hacim-sıcaklık ilişkisi (Rawson 1980).



Şekil 2.2 (a) Soğutulmuş eriyiğin viskozitesinin sıcaklığa bağlılığı. (b) Soğutulmuş eriyiğin ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi. Ayrıca aynı bileşimdeki kristalin ısı kapasitesi de verilmiştir (Johnson 1990).

## 2.2 Metalik Camın Tarihçesi

İlk metalik cam  $Au_{75}Si_{25}$ , Caltech'de çalışan Duwez tarafından 1960 yılında rapor edilmiştir. Duwez ve grubu metalik sıvıları  $10^5$ - $10^6$  K/s gibi yüksek hızlarda soğutmak için hızlı soğutma yöntemleri geliştirmişlerdir. Soğutma hızlarının yüksek oluşu metalik camın en az bir boyutunun küçük olmasını zorunlu kılmıştır. 1970 ve 1980'lerde metalik cam şerit ve levhalarının ticari üretiminin gerçekleştirilmesi için sürekli döküm süreçleri geliştirilmiştir. (Wang vd. 2004).

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

Literatürde milimetrik boyutlar iri hacimli olarak nitelendirilmiştir. İlk iri hacimli metalik cam Chen tarafından 1974'te elde edilen Pd-Cu-Si alaşımıdır. Pd-Cu-Si çubukları,  $10^3$ K/s gibi düşük soğutma hızında basit emme-döküm yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. 1982'de, Turnbull ve arkadaşları, eriyiği saflaştırmak ve heterojen çekirdeklenmeyi ortadan kaldırmak için bor oksit eritkenleme yöntemini kullanarak, iyi bilinen Pd-Ni-P, iri hacimli metalik camını başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Pd-Ni-P 1 cm kritik döküm kalınlığına sahip olması nedeniyle bazı makelelerde ilk iri hacimli metalik cam olarak kabul edilmektedir. Pd-bazlı iri hacimli metalik camların elde edilmesi büyük bir başarı olmasına rağmen, Pd metalinin yüksek maliyetinden dolayı çalışmalar akademik alanla sınırlı kalmıştır (Wang vd. 2004).

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

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

1993'te, Caltech'ten Peker ve Johnson birkaç santimetre kritik döküm kalınlığına sahip Vitreloy 1 beşli alaşımını ( $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ) geliştirmişlerdir. 1997'de Inoue'nin grubu,  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  alaşımını tekrar ele almış ve kritik döküm kalınlığı 72 mm olan Pd-Cu-Ni-P alaşımını geliştirmişlerdir. Pd-Cu-Ni-P ailesi şimdiye kadar bilinen en yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip metalik sistemdir (Wang vd. 2004).

İlk ferromanyetik amorf alaşım 1995'te Fe-(Ga-Al)-(P-C-B) çok bileşenli sisteminden elde edilmiştir. O zamandan beri çok çeşitli Fe- ve Co-bazlı iri hacimli alaşım elde edilmiştir (Inoue vd. 2006).

Son zamanlarda araştırmalar, metalik camların zayıf olan plastiklik özelliğini geliştirmek için metalik cam kompozit geliştirmek üzerinde yoğunlaşmıştır (Wang vd. 2004).

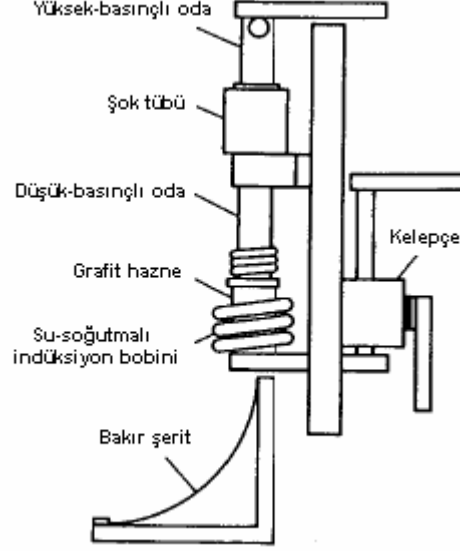
### 2.3 Üretim Yöntemleri

Metal üretim süreçlerinin ilk zamanlarından itibaren istenilen özelliklere ulaşmak için metallere hızlı soğutma uygulanmaktaydı. Ancak ulaşılan soğutma hızlarının sınırlı olması ince ergimiş bir tabakanın üretilmesini ve bunun aniden soğuk, yüksek derecede iletken bir yüzeye temas ettirilmesini zorunlu kılmıştır (Johnson 1990). Duwez ve arkadaşları, ilk metalik camı bu prensibi içeren bir yöntem ile elde etmişlerdir. Sıvı damla inert atmosfer altında reaktif olmayan krozede ergitilir. Eriyik, aniden hem damlayı parçalara bölen hem de bu damlaları soğuk bakır yüzeye doğru hızlandıran ultrases şoku dalgasına maruz bırakılır. Mikron boyutundaki damlalar altlığa çarpar, yayılırlar ve bakır şeride ısının iletilmesi ile katılırlar. Bu yöntem tabanca soğutma olarak isimlendirilir (Şekil 2.3). Bu yöntem düzensiz şekle sahip numuneler üretir fakat,  $10^6$ - $10^8$  K/s soğutma hızlarına ulaşmak açısından başarılıdır. Duwez'in grubu, daha sonra bu yöntemin geliştirilmiş çeşidi olan piston ve örs tekniğini kullanmıştır (Şekil 2.4 (a)). Bu yöntemde damla ergitilir ve piston ve örs yüzeyleri arasına düşmesi sağlanır. Damla piston yüzeyine çarpar, örsün yüzeyine taşınır ve hareket eden piston ile ince bir tabaka şeklinde yayılır. Ardından ısının piston ve örs yüzeylerine iletimi ile tabaka katılır. Bu yöntem ile  $10^5$ - $10^6$  K/s soğutma hızlarına ulaşılmıştır. Üretilen numune 30-50  $\mu$ m kalınlığında ince bir folyodur (Johnson 1990).

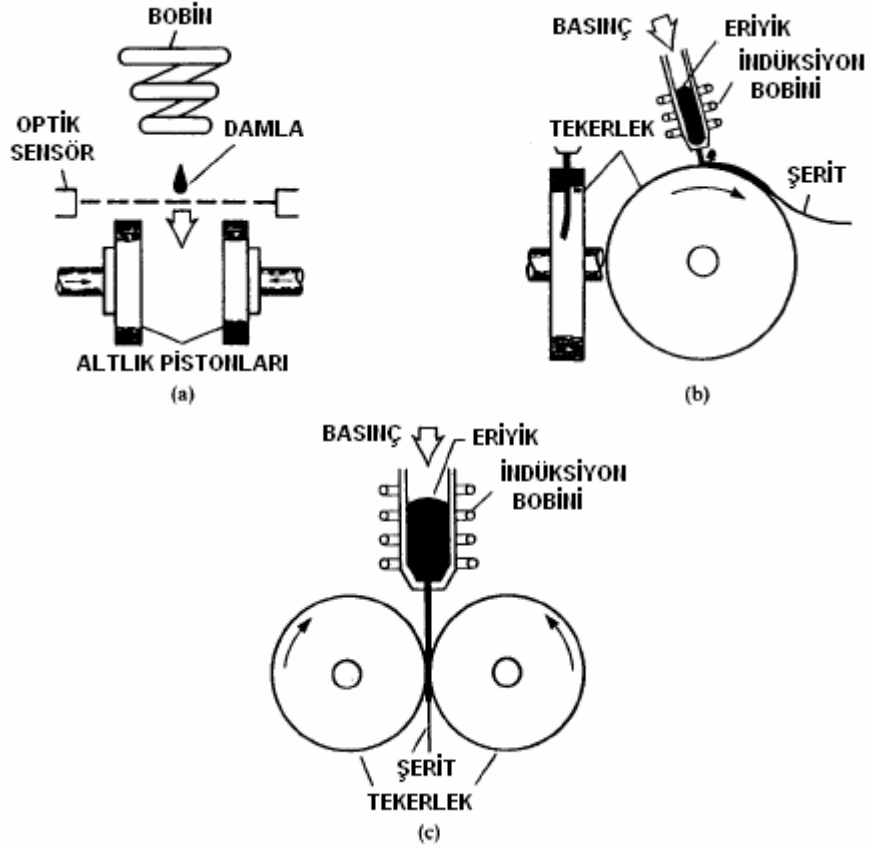
1970'lerde metalik camların çok miktarda ve kesintisiz üretimine gerek duyulmuştur. Bu ihtiyaca bağlı olarak eriyik döndürme yöntemi geliştirilmiştir. Bu süreçte sürekli olarak akan sıvı metal, hızlıca dönen tekerleğin dış yüzeyine sıvanır ve katılır. Sürekli şerit, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle kesintisiz bir şekilde tekerlek yüzeyinden alınır. Eni daha geniş ürün elde etmek için birçok tekerlek içeren çeşitleri geliştirilmiştir (Şekil 2.4 (b,c)).

Eriyik döndürme yöntemdeki en önemli buluş düzlemsel akış döküm tekniğidir. Allied şirketinden Narasimhan tarafından geliştirilen yöntemde oluklu bir kanalda üretilen eriyik, dönen bir tambur üzerinde devamlı olarak akar. Bu yöntemle 15-150  $\mu$ m kalınlığında, yaklaşık 1 m genişliğinde ve sınırsız uzunlukta metalik cam şeritler üretilmiştir (Johnson 1990). Tek parça metalik camlar, bu yöntemler ile elde edilen şerit

veya folyoların toz haline getirilip, sıcak preslenmesi veya ekstrüzyonu ile üretilebildiği gibi, atomize edilmiş tozların sıkıştırılması ile de üretilebilir (Jones 2001).



Şekil 2.3 Duwez ve arkadaşları tarafından hızlı soğutma deneylerinin yapıldığı tabanca soğutma cihazı (Johnson 1990).



Şekil 2.4 Metalik cam üretiminde kullanılan belli başlı hızlı soğutma yöntemleri:  
 (a) Piston ve örs yöntemi (b) Eriyik döndürme (c) Çift-merdaneli soğutma cihazı  
 (Jones 2001).

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

Çoğu ticari İHMC ürünlerinde bileşenlerin istenilen şekillerde üretilmesi için vakum ortamında döküm yöntemi kullanılmaktadır. Kalıbın ısıtılmasıyla ergimiş metalin

akışının sağlandığı geleneksel kristalin malzemelerin dökümünden farklı olarak, İHMC dökümü amorf yapıyı korumak için daha hızlı soğutma gerektirmektedir. Bu yüzden çok ince ve karmaşık şekillerin yanı sıra çok büyük parçaların dökümü de zordur (Wang vd. 2004). Eritkenleme yöntemi ise heterojen safsızlıkların uzaklaştırılmasını sağlar ve kritik soğutma hızını düşürerek cam oluşumuna yardımcı olur (Basu ve Ranganathan 2003).

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

Metalik camlar aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde Newtonian akış gösterirler. Newtonian akışın sağladığı nanometre hassasiyetle kopyalama yeteneği mikron boyutta bileşenlerin üretilmesini mümkün kılar (Inoue vd. 2004a, Bardt vd. 2007).

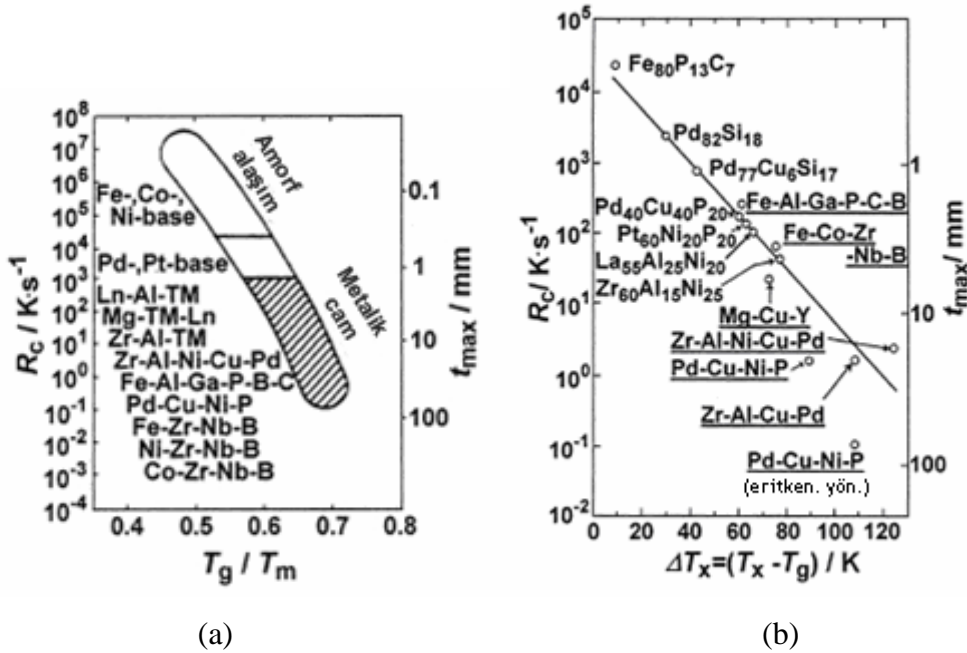
## **2.4 İri Hacimli Metalik Camlarda Cam Oluşumu**

### **2.4.1 Cam Oluşturma Kabiliyeti**

Hızlı soğutma ile amorf faz oluşturmak için,  $T_m$  ve  $T_g$  arasında kristalin fazın çekirdeklenme ve büyüme reaksiyonlarını baskılamak gerekir. Geleneksel metalik camların kritik soğutma hızı ( $R_c$ ) oksit camlara göre çok yüksektir. Fe-, Co-, Ni-bazlı amorf alaşımlar için kritik soğutma hızının  $10^4$  K/s, Pd- ve Pt-bazlı amorf alaşımlar için  $10^2$  K/s'nin üzerinde olduğu rapor edilmiştir. 1990'dan bu yana yapılan çalışmalar ile 0.1 K/s-birkaç yüz K/s arasında değişen çok daha düşük soğutma hızlarında, çok

bileşenli amorf alaşımlar elde edilmiştir. Bu alaşımların sahip olduğu düşük  $R_c$  ve yüksek  $t_{max}$  oksit ve florür camlarının değerlerine yakındır (Inoue 1999).

Alaşımların cam oluşturma kabiliyetini belirlemek için dönüşüm sıcaklıkları ( $T_m, T_g, T_x$ ) kullanılarak çeşitli kriterler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunlardan ikisi çoğunluk tarafından kabul görmüştür. Turnbull, indirgenmiş cam geçiş sıcaklığının cam oluşturma kabiliyetini tahmin etmedeki önemine dikkat çekmiştir (Basu ve Ranganathan 2003). İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı 0.55'ten 0.66'ya yükselince cam oluşumu için gerekli soğutma hızı düşmekte ve böylece daha düşük soğutma hızlarında, daha kalın camlar sentezlenebilmektedir. Diğer parametre  $\Delta T_x$ ,  $T_g$  ve  $T_x$  arasındaki sıcaklık farkı, Inoue (2000) tarafından sunulmuştur (Basu ve Ranganathan 2003). Bu parametre aşırı soğutulmuş sıvı bölgesini gösterir ve ne kadar geniş olursa cam oluşturma kabiliyeti o kadar yüksek olur. Hem  $T_{rg}$ , hem  $\Delta T_x$  soğutma hızı ve kalınlık ile ilişkilidir (Şekil 2.5). Şekil 2.5'te yeni amorf alaşımların 0.60'ın üstünde indirgenmiş cam geçiş sıcaklığına ve daha geniş aşırı soğutulmuş sıvı bölgesine sahip oldukları görülmektedir (Basu ve Ranganathan 2003).



Şekil 2.5 Cam-oluşturan farklı alaşımlarda (a) kritik soğutma hızı ( $R_c$ ), indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı  $T_{rg}$  ve camın kalınlığı ( $t_{max}$ ) (b) kritik soğutma hızı ( $R_c$ ), aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi  $\Delta T_x$  ve camın kalınlığı ( $t_{max}$ ) arasındaki ilişki (Basu ve Ranganathan 2003).



İri hacimli cam oluşturan alaşım ailelerini ve bileşim aralıklarını belirleyen tahmini bir modelin olmaması bilimsel bir çıkmazdır. Hala alaşımların geliştirilmesi çoğunlukla deneyim ve gözleme dayalıdır. Ancak Inoue tarafından sunulan basit empirik kurallar çoğunluk tarafından kabul görmüştür (Basu ve Ranganathan 2003). Bunlar: (1) alaşım sistemi üçten fazla element içermelidir (karışım prensibi), (2) ana bileşen elementler arasında yüksek atomik boyut farkı (%12'nin üstünde) olmalıdır ve (3) elementler birbiri ile negatif karışma entalpisi göstermelidir (Inoue 1999). Atomik boyut farkına sahip elementler, daha zor kristallenen karmaşık bir yapıya sebep olurlar. Zirkonyum atomundan çok küçük olan berilyumun, Zr-bazlı alaşıma eklenmesi alaşımın cam oluşturma kabiliyetini belirgin bir şekilde artırır (Basu ve Ranganathan 2003). Bunların dışında düşük sıcaklıklarda kararlı sıvı oluşturan derin ötektiğe sahip alaşımların yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip olduğu bilinmektedir (Wang vd. 2004).

#### 2.4.2 Metalik Sıvılarda Cam Oluşumunun Esasları

İlk zamanlarda, İHMC alanındaki çalışmalar deneme-yanılma yöntemi ile ilerlemekteydi ancak, araştırmacılar zamanla elementel bileşimin doğru seçimi ile daha düşük soğutma hızlarında amorf alaşım elde edilebileceklerinin farkına vardılar. Araştırmacılar, yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip alaşım sistemlerini tahmin edebilmek için cam oluşumunu anlamaya çalışmışlardır.

Dengedeki sıvının soğutulması ile cam elde edilmesi, aşırı soğutulmuş sıvıda kristallenmenin önlenmesi ile aynı anlama gelir. Eğer kararlı-hal çekirdeklenmesi olduğu farz edilirse, çekirdeklenme hızı termodinamik ve kinetik faktörlerin çarpımı ile hesaplanır:

$$I = AD \exp\left[\frac{-\Delta G^*}{kT}\right] \quad (2.1)$$

A bir sabit, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, D etkili difüzyon ve  $\Delta G^*$  kararlı çekirdek oluşturmak için aşılması gereken aktivasyon enerjisidir. Klasik çekirdeklenme

teorisinden,  $\sigma$  çekirdek ve sıvı faz arasındaki arayüzey enerjisi,  $\Delta G_{l-s} = G_l - G_s$  sıvı haldeki serbest enerjinin kristalin haldekinden farkı olmak üzere  $\Delta G^*$  şu şekilde belirtilebilir:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_{l-s})} \quad (2.2)$$

Dolayısıyla  $\Delta G_{l-s}$  kristallenme için itici güçtür. Tüm bunlar gözönüne alındığında itici güç (termodinamik etken), difüzyon veya viskozite (kinetik etken) çok bileşenli alaşımlarda cam oluşumunun anlaşılması için önemli parametrelerdir (Wang vd. 2004).

#### 2.4.2.1 Termodinamik açıdan

Termodinamik açıdan iri hacimli cam yapıcılar aşırı soğutulmuş sıvı halde kristallenme için düşük itici güce sahiptir. Düşük itici güç, düşük çekirdeklenme hızına ve böylece yüksek cam oluşturma kabiliyetine sebep olur. Yüksek cam oluşturma kabiliyeti aşağıdaki eşitlik ile hesaplanan düşük  $\Delta G_{l-s}$  değerlerinden ileri gelir.

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (2.3)$$

Eşitlikte  $\Delta H_f$  ve  $\Delta S_f$  kristal ve sıvının dengede olduğu  $T_0$  sıcaklığında sırasıyla karışma entalpisini ve karışma entropisini göstermektedir. Düşük  $\Delta G_{l-s}$ , düşük  $\Delta H_f$  ve yüksek  $\Delta S_f$  anlamına gelir. Yüksek  $\Delta S_f$  çok bileşenli alaşımlarla ilgilidir çünkü  $\Delta S_f$  mikroskobik durumların sayısı ile orantılıdır. Bu yüzden alaşım bileşenlerinin artması,  $\Delta S_f$  nin artmasına ve sıvı halde yoğun rastgele paketlenme derecesinin artmasına sebep olur (Wang vd. 2004).

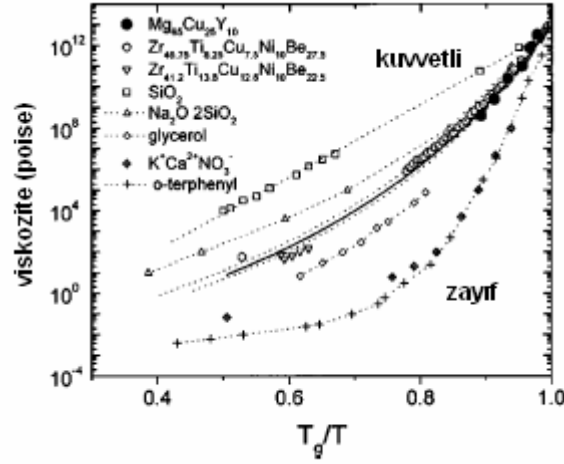
### 2.4.2.2 Kinetik açıdan

Cam oluşumunu etkileyen kinetik parametre viskozite veya difüzyondur. Viskozite ve difüzyon arasındaki ilişki Stokes-Einstein eşitliği  $D=k_B T/(3\pi\eta l)$  ( $l$  ortalama atomik çap) ile gösterilir.

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

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{DT_0}{T - T_0}\right] \quad (2.4)$$

$T_0$  akışa karşı engellerin sonsuza uzandığı Vogel-Fulcher sıcaklığı ve  $\eta_0$  sıvının molar hacmi ile ters orantılı olan bir sabittir.  $D$  kırılgnlık parametresi olarak bilinir ( $1 \leq D \leq 100$ ). Kırılgnlık, sıvının Arrhenius davranışından sapma derecesini belirtir. Sıvılar  $D \leq 10$  ise kırılgn,  $D \geq 20$  ise kuvvetli olarak isimlendirilir. Kuvvetli sıvılar, yüksek denge eriyik viskozitesine sahiptir ve kırılgn sıvılara göre Arrhenius davranışına daha benzer şekilde sıcaklığa bağımlılık gösterir (Löffler 2003). Şekil 2.6 bazı tipik İHMC ve metalik olmayan sıvıların viskozitelerini karşılaştırmaktadır. İHMC oluşturan sıvıların viskozitesi kuvvetli camlara daha yakındır ve kırılgnlığı yaklaşık 20'dir. Kuvvetli sıvı özelliği, eriyikteki kararlı çekirdek oluşumunu geciktirir. Termodinamiksel olarak teşvik edilen fazların büyümesi, bileşenlerin düşük hareketliliğinden dolayı engellenir. Aşırı soğutulmuş sıvı halde, kristalin fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi çok güçtür ve bu da yüksek cam oluşturma kabiliyeti ve yüksek ısı kararlılığına sebep olur (Wang vd. 2004).



Şekil 2.6 Çeşitli cam-oluşturan sıvıların viskozitelerinin karşılaştırılması (Wang vd. 2004).

### 2.4.2.3 Yapısal Açından

Inoue'nin empirik kurallarına sahip alaşımların neden yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip oldukları araştırılmıştır. Çok bileşenli amorf alaşımlar için elde edilen deneysel verilere dayanarak, amorf alaşımların (a) yüksek derecede rastgele paketlenmiş atomik konfigürasyona, (b) ilgili kristalin fazlardan farklı olan yeni bölgesel atomik konfigürasyona ve (c) uzun ölçekte bileşenlerinin homojen atomik konfigürasyona sahip olduğu açıklanmıştır (Inoue 2000).

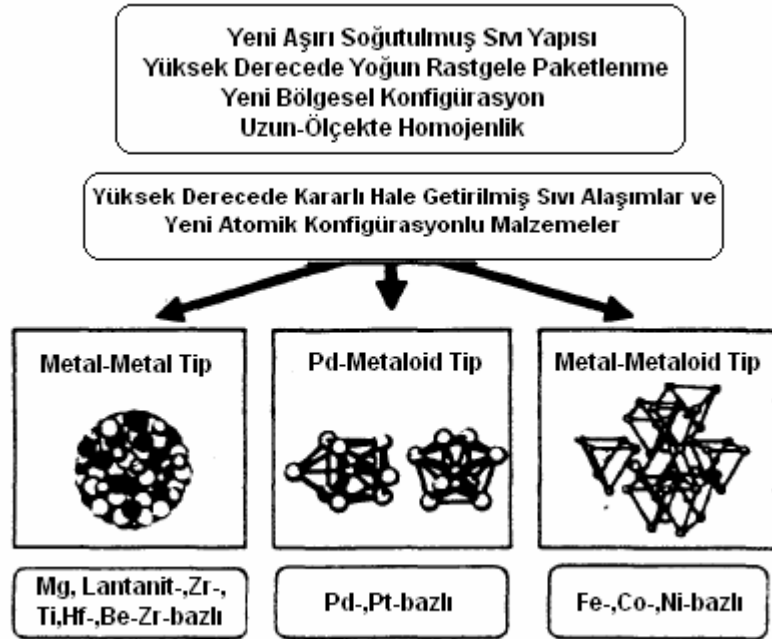
Inoue iri hacimli metalik camları üç grupta sınıflandırmıştır: metal-metal tip alaşımlar, metal-metaloid tip alaşımlar ve Pd-metaloid tip alaşımlar. Şekil 2.7'de bu üç çeşit İHMC konfigürasyonları görülmektedir (Wang vd. 2004).

Yüksek çözünürlüklü TEM, XRD ve nötron kırınım çalışmaları, metal-metal alaşımında camın yirmi yüzlü kümelerden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. İHMC aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde tavrıldığı zaman yirmi yüzlü kristalimsi fazı (I-fazı) birincil kristallenme adımında çöker ve yüksek sıcaklıklarda I-fazı, kararlı kristalin fazlara dönüşür. Amorf haldeki yirmi yüzlü kümeler (veya yirmi yüzlü kısa-ölçekte düzenlenme) kristalin fazların çekirdeklenmesi için ilave bir engel oluşturur. Bunun

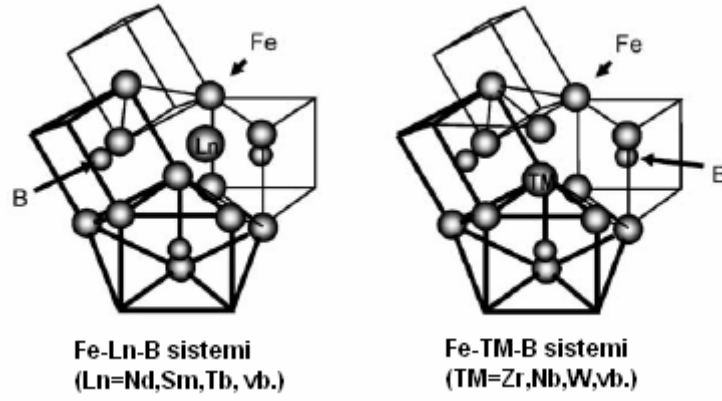
kinetik açıdan sebebi, iri hacimli metalik camın yüksek derecede rastgele paketlenmeye sahip yapısının atomik hareketliliği kısıtlayarak, yirmi yüzlü kümeleri içeren sıvıda bileşen elementlerin geniş ölçekte yeniden dağıtılmasına engel olmasıdır (Wang vd. 2004).

Metal-metaloid tip camsı alaşımlar Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, birbirlerine Zr, Nb, Ta veya lantanit metalleri gibi yapıştırıcı atomları ile birleştirilmiş üç köşeli prizmalardan oluşan atomik konfigürasyona sahiptir (Inoue vd. 2004a).

Pd-bazlı İHMC, Inoue tarafından önerilen empirik kuralları sağlamamaktadır. Yapısal araştırmalar Pd-Cu-Ni-P iri hacimli metalik camlarının, iki geniş kümelenmiş birimden oluştuğunu göstermiştir. İki büyük farklı kümelenmiş birimin bir arada bulunması Pd-bazlı alaşımlar için aşırı soğutulmuş sıvının kararlı hale getirilmesinde önemli bir rol oynar (Wang vd. 2004).



Şekil 2.7 Üç çeşit iri hacimli metalik camın farklı atomik konfigürasyonları (Wang vd. 2004).



Şekil 2.8 Fe-Ln-B ve Fe-TM-B (TM: Zr, Hf, Nb, Ta) camsı alaşımlarında atomik konfigürasyonların şematik gösterimi (Inoue vd. 2004a).

## 2.5 Cam Oluşturma Kabiliyeti Parametreleri

Cam oluşturma kabiliyeti, cam-yapıcı sıvının kayda değer kristalin faz oluşturmadan amorf malzeme elde etmek üzere ne kadar kolay soğutulabildiği ile ilgilidir. Cam oluşturma kabiliyeti, kritik soğutma hızı  $R_c$  ve maksimum ulaşılabilecek kalınlık  $t_{max}$  ile doğrudan belirlenebilir.  $R_c$  ne kadar küçük veya  $t_{max}$  ne kadar büyük olursa, sistemin cam oluşturma kabiliyeti de o kadar yüksek olur. Fakat, kritik soğutma hızının deneysel olarak ölçülmesi zordur ve maksimum ulaşılabilecek kalınlık da üretim yöntemine göre değişmektedir. Bunlara alternatif olarak cam oluşumunun altında yatan fiziksel mekanizmalara dayanan güvenilir bir kriter oluşturularak ve daha sonra çeşitli alaşım sistemlerinin cam oluşturma kabiliyetlerini yansıtan basit parametreler türetilerek ilgili alaşım sisteminin cam oluşturma kabiliyeti hakkında fikir sahibi olunur (Lu vd. 2007).

### 2.5.1 İyi Bilinen Cam Oluşturma Kabiliyeti Parametreleri

Birkaç parametre, metalik camların karakteristik sıcaklıklarına ve diğer fiziksel özelliklerine bağlı olarak geliştirilmiştir. Bunların arasında en çok bilineni, bu çalışma içinde çeşitli bölümlerde bahsi geçen Turnbull tarafından önerilmiş indirgenmiş cam geçiş sıcaklığıdır.  $T_{rg}$  parametresinin tek atomlu sisteme bağlı olarak geliştirilmiş

olması, parametrenin karmaşık çok bileşenli iri hacimli metalik camlara uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Lu vd.  $T_l/T_g$  ile hesaplanan  $T_{rg}$ 'nın,  $T_g/T_m$  ile hesaplanana göre cam oluşturma kabiliyeti ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Diğer parametre  $\Delta T_x$ , kristallenmeye karşı aşırı soğutulmuş sıvının kararlılığı göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Hem  $\Delta T_x$  hem de  $T_g/T_m$  oranı 1990'larda cam oluşturma kabiliyeti parametreleri olarak çoğunlukla kullanılsalar da, bunlar pek çok alaşım sisteminde cam oluşturma kabiliyeti ile ters bir ilişki göstermektedir. Bu yüzden, yeni elde edilen iri hacimli metalik camların cam oluşturma kabiliyetini etkili bir şekilde yansıtan daha iyi bir kriter gerekmiştir (Lu vd. 2007).

### 2.5.2 $\gamma$ Parametresi ve Güvenilirliği

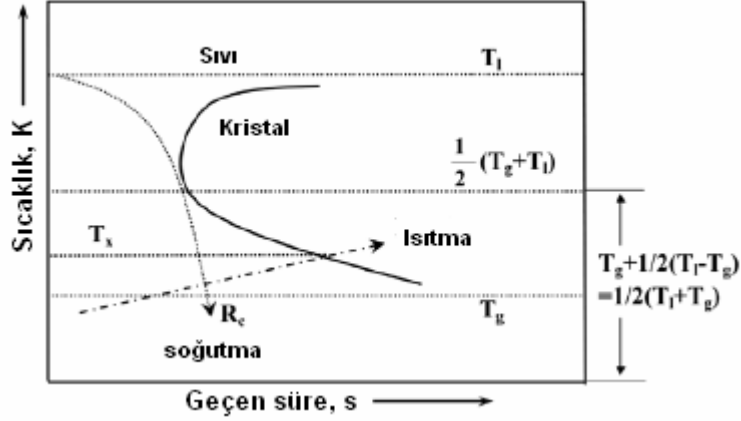
Cam oluşumu sıvı faz ve sonuçta oluşan kristalin fazlar arasındaki bir yarış sürecidir. Bu bakımdan, cam oluşturma kabiliyeti iki bileşeni içermelidir:

1. Sıvı fazın kararlılığı.
2. Rakip kristalin fazları elde etme zorluğu (kristallenmeye karşı direnç).

Yukarıdaki iki yaklaşım birbiriyle ilgilidir fakat farklı özelliklerdir. Sıvı faz kararlılığı, ergimiş durumda atomların kısa-ölçekte kimyasal ve yapısal düzenlenmesiyle ve belirli kimyasal bileşimlerde serbest enerjinin en düşük değeri ile gösterilen sıvının termodinamik kararlılığıyla ilgilidir. Kristallenmeye karşı direnç başlıca iki faktör ile belirlenir: (1) katı amorf fazın kristalin fazlara göre göreceli kararlılığı (2) rakip kristalin fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi ile belirlenen kinetik kararlılık. Eğer sıvı fazın alt soğutması sırasında kararlı ve/veya rakip kristalin fazların çökmesi güç ise eriyikten cam oluşumu kolaylaşır. Cam oluşturma kabiliyeti ile ilgilenildiğinde bunların hepsi göz önüne alınmalıdır (Lu vd. 2007).

Şekil 2.9'dan amorf katı malzeme elde etmek için sıvının, ergime sıcaklığından cam geçiş sıcaklığına TTT (zaman-sıcaklık-dönüşüm) eğrisini kesmeden yeterince hızlı soğutulması gerektiği kolayca anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, sıvının cam oluşturma kabiliyeti TTT eğrisinin zaman-sıcaklık koordinatlarındaki konumu ile ilişkilidir.

Sıcaklık ölçeğine göre TTT eğrisinin ortalama konumu Şekil 2.9’da gösterildiği gibi  $(1/2)(T_g+T_l)$  çizgisi ile belirtilmiştir (Lu vd. 2007).



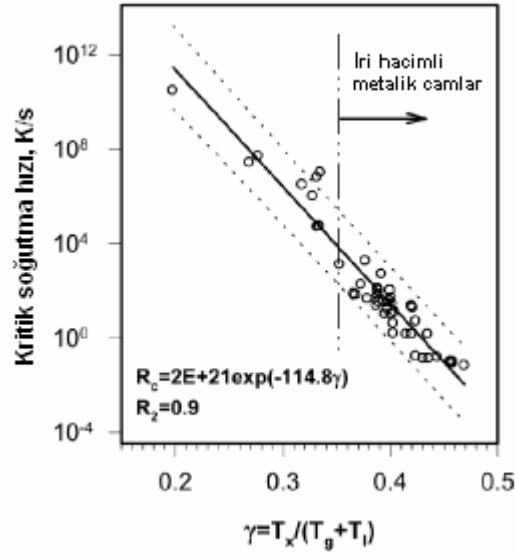
Şekil 2.9 Zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramı (Lu vd. 2007).

Cam oluşturan sıvıların sıvı faz kararlılığı iki durum içerir: (1) denge durumunda sıvının kararlılığı (kararlı durum) (2) soğutma sırasında sıvının kararlılığı (yarı kararlı durum). Eğer iki cam oluşturan sıvı aynı T<sub>g</sub> fakat farklı T<sub>l</sub> sıcaklığına sahipse, bunların göreceli sıvı faz kararlılığı kararlı hallerinin kararlılığının etkisi altındadır (T<sub>l</sub> değerleri). T<sub>l</sub> ne kadar düşükse, sıvı faz kararlılığı o kadar yüksektir. Aynı T<sub>l</sub> fakat farklı T<sub>g</sub> durumunda, sıvı faz kararlılığı yarı kararlı hallerinin kararlılığının etkisi altındadır (T<sub>g</sub> değerleri). T<sub>g</sub> ne kadar düşükse, sıvı faz kararlılığı o kadar yüksektir. Eğer iki sıvı farklı T<sub>g</sub> ve T<sub>l</sub> sıcaklıklarına sahiplerse, bunların sıvı faz kararlılığı sıvıların dengedeki ve yarı kararlı durumlardaki kararlılıklarının ortalaması olan  $(1/2)(T_g+T_l)$  ile ölçülür. Bir amorf katı, T<sub>g</sub> sıcaklığının altından düşük ısıtma hızında ısıtıldığında, numune bir başlangıç sıcaklığında, T<sub>x</sub>, kristallenmeye başlar. Eğer tüm sıvılar aynı sıvı faz kararlılığına sahipse, sıvının cam oluşturma kabiliyeti sadece T<sub>x</sub> sıcaklığının miktarına yansır. Daha yüksek T<sub>x</sub> sıcaklığına sahip malzemelerin kristallenmeye karşı daha yüksek direnci vardır. Fakat, gerçek durumlarda cam oluşturan sistemlerin her zaman farklı sıvı faz kararlılıkları vardır. Bu sıvılar arasında göreceli cam oluşturma kabiliyetini ortaya koymak için, T<sub>x</sub>, sıcaklık ölçeği boyunca TTT eğrisinin ortalama konumuna  $((1/2)(T_g+T_l))$  göre normalize edilmelidir. Böylece,  $\gamma$  olarak belirtilen normalize edilmiş T<sub>x</sub> cam oluşturma kabiliyeti için bir parametre olarak kullanılabilir (Lu vd. 2007).

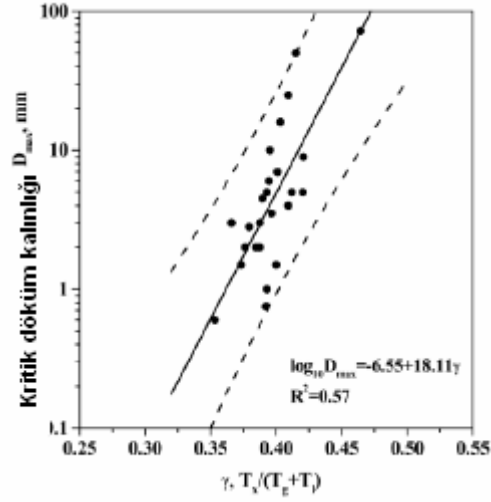


$$\gamma \propto T_x \left[ \frac{1}{2(T_g + T_l)} \right] \propto \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.5)$$

Temsili metalik camlar için  $\gamma$  değeri ile kritik soğutma hızı ve kritik döküm kalınlığı arasındaki ilişki Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Şekil 2.10’da kritik soğutma hızı ve  $\gamma$  parametresi arasındaki ilişkiyi gösteren grafikte,  $R^2$  0.90 gibi yüksek bir değere sahiptir. Şekil 2.10’a kıyasla Şekil 2.11’deki veri daha saçılmıştır. Geniş bir şekilde dağılmış veri, daha düşük  $R^2$  değeri gösterir ki bu da çeşitli alaşımlarda maksimum ulaşılabilecek boyutun belirlenmesi sırasında deneysel süreçte değişkenlik olduğu anlamına gelir (Lu vd. 2007).



Şekil 2.10 Temsili metalik camlar için  $\gamma$  parametresi ve kritik soğutma hızı  $R_c$  arasındaki ilişki (Lu vd. 2007).



(b)

Şekil 2.11 Temsili metalik camlar için  $\gamma$  parametresi ve kritik döküm kalınlığı  $D_{max}$  arasındaki ilişki (Lu vd. 2007).

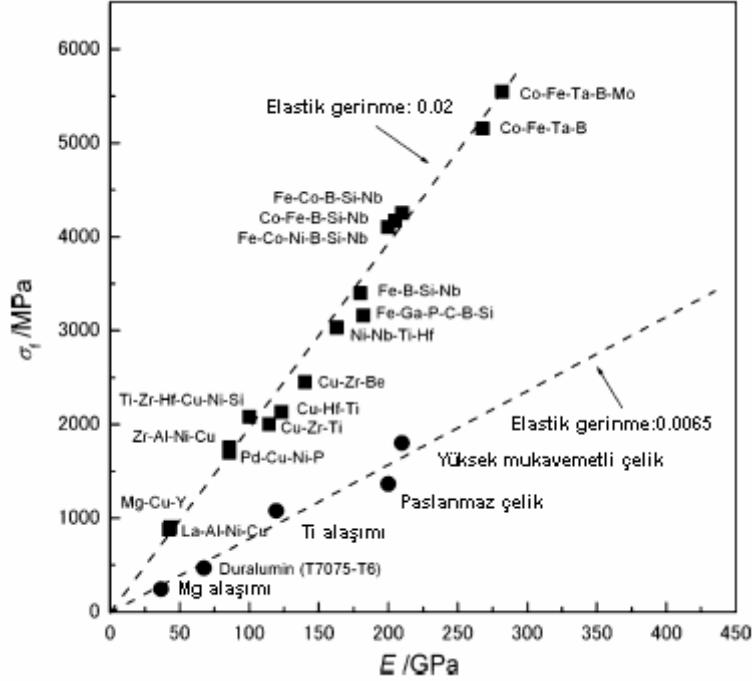
Çeşitli çalışmalar ile  $T_{rg}$  ve  $\Delta T_x$  parametrelerinin çeşitli metalik camların cam oluşturma kabiliyetleri ile ilişkisi ortaya konulmuştur.  $\gamma$  parametresinin bu iyi bilinen cam oluşturma kabiliyeti parametrelerinden istatistiksel olarak daha güvenilir ve daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Lu vd. 2007).

## 2.6 Özellikler

### 2.6.1 Mekanik Özellikler

Şekil 2.12 tipik İHMC için Young modülü ile basma altında kırılma mukavemeti ( $\sigma_f$ ) arasındaki doğrusal ilişkiyi göstermektedir. İri hacimli metalik camların doğrusal bölgedeki eğimleri kristalin alaşımların eğiminden daha diktir. Eğimdeki bu farklılık, camsı alaşımların elastik uzamasının kristalin alaşımlardan oldukça fazla olduğunu ifade etmektedir. Aynı Young modülüne sahip camsı alaşımlar kristalin alaşımlardan birkaç kat fazla mukavemete sahiptir (Inoue vd. 2004b). Mekanik özelliklerdeki bu farklılık, İHMC ile kristalin alaşımlar arasındaki deformasyon ve kırılma mekanizmalarının farklılığından ileri gelir. Metalik camlardaki plastik deformasyon

genellikle yüksek derecede bir bölgede toplanmış kayma bantlarında homojen olmayan hareket ile ilgilidir. Hareketi saptıracak mikroyapısal varlıkların olmayışı ve hareketin yüksek derecede bir bölgede toplanmış doğası nedeniyle kayma bandı oluşumu gevrek kırılma ile sonuçlanır (Wang vd. 2004).



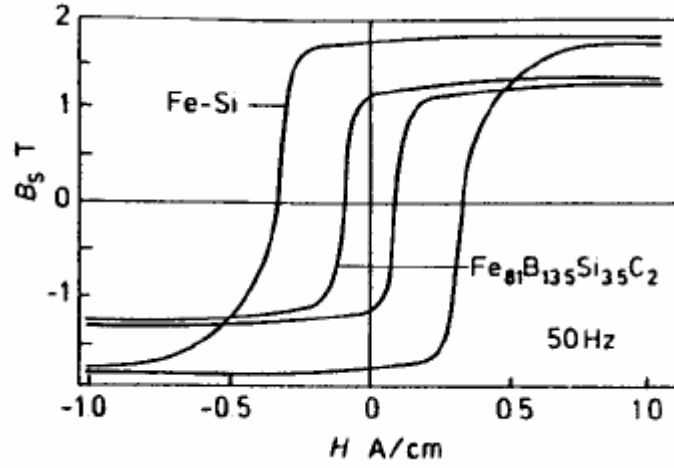
Şekil 2.12 Tipik iri hacimli metalik camların ve kristalin durumlarının basma altında kırılma mukavemeti ( $\sigma_f$ ) ile Young modülü (E) arasındaki ilişki (Inoue vd. 2004b).

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

## 2.6.2 Manyetik Özellikler

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

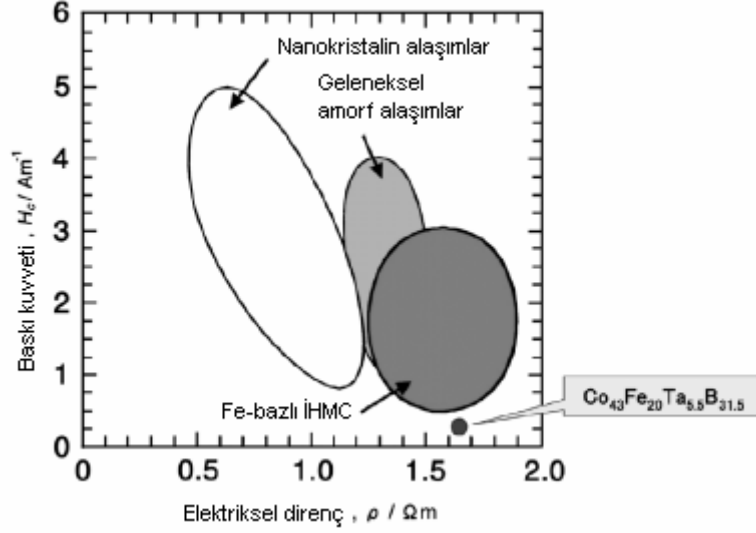
Şerit ve levha şeklindeki amorf Fe- ve Co-bazlı malzemeler sahip oldukları yumuşak manyetik özelliklerden dolayı manyetik malzemeler pazarında yerini bulmuştur. Sensörler, dönüştürücüler (mıknatıssal büzülüm özelliğinden faydalanılır), kayıt kafası, doyurulabilir çekirdekler, manyetik anahtarlar, manyetometreler, manyetik kalkan vb. gibi çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Buna malzemenin sahip olduğu iki özellik yol açmıştır: yönlendirilmiş tanelere sahip olan Fe-Si levhalara göre daha dar bir histerisis çevrimine (Şekil 2.13) ve kristalin Fe-Si alaşımına göre eddy akımlarını azaltan yüksek elektriksel dirence sahip olması (Cahn vd. 1992).



Şekil 2.13 Kristalin Fe-%3 ağı. Si levhası (0.3 mm kalınlığında) ve Metglas 2605 SC ( $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$  bileşimine sahip amorf alaşım) malzemelerinin şebeke frekansında histerezis çevrimlerinin karşılaştırılması (Cahn vd. 1992)

İlk iri hacimli ferromanyetik amorf alaşım 1995'te Fe-Ga-Al-P-B-C çok bileşenli sisteminden elde edilmiştir (Sun vd. 2006a). O zamandan bu yana bakır kalıpta döküm ve su ile soğutma yöntemleriyle oda sıcaklığında ferromanyetizmaya sahip Fe- ve Co-bazlı İHMC serileri geliştirilmiştir. Başlıca çeşitleri şunlardır: Fe-(Al, Ga)-(P,C,B,Si,Ge); Fe-TM (TM=IV-VIII grup geçiş elementi)-B; Fe(Co)-(Al, Ga)-(P,C,B,Si); Fe-(Co,Ni)-M-B (M=Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W); Fe-Co-Ln-B; Fe-(Nb, Cr, Mo, Ni)-(P,C,B); Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B. Fe- ve Co-bazlı metalik cam şeritlerle kıyaslandığında iri hacimli metalik camlar yumuşak manyetik özellikler açısından çeşitli avantajlara sahiptir (Wang vd. 2004). Fe-bazlı camsı alaşımlar yüksek mıknatıs duyarlığı,  $\lambda_s$ , değerlerine sahip olmasına rağmen baskı kuvveti,  $H_c$ , pek çok geleneksel Fe-bazlı amorf ve nanokristalin alaşımların sahip olduklarından daha düşüktür. Fe-bazlı iri hacimli metalik camlar aynı yüksek doyma akısı yoğunluğu,  $B_s$ , değerinde geleneksel amorf alaşımlara göre daha yüksek mıknatıs geçirgenliği,  $\mu_e$ , değerine sahiptir. Yüksek  $\mu_e$  ile düşük  $H_c$  birbirini doğrulamaktadır.  $H_c$  ile elektriksel direç ( $\rho_{RT}$ ) arasındaki ilişki Fe-bazlı iri hacimli metalik camlar ve geleneksel amorf ve nanokristalin alaşımlar için elde edilmiştir (Şekil 2.14) (Inoue vd. 2004a, Inoue vd. 2007). İri hacimli metalik camlar daha çok miktarda elementi çözmesinden dolayı daha yüksek  $\rho_{RT}$  göstermektedir. Yüksek  $\rho_{RT}$ , yüksek  $\mu_e$ , düşük  $H_c$  özelliklerinin birleşimi 1 MHz'e

kadar geniş frekans aralığında daha iyi yüksek-frekans geçirgenlik özellikleri ile sonuçlanır (Inoue vd. 2004a).



Şekil 2.14 Fe- ve Co-bazlı iri hacimli metalik camlar için baskı kuvveti ile elektriksel direnç arasındaki ilişki. Geleneksel amorf ve nanokristalin alaşımlar ile ilgili veri karşılaştırma için verilmiştir (Inoue vd. 2007).

Diğer taraftan iri hacimli metalik camların geleneksel amorf alaşımlara göre dezavantajları şunlardır: (1) daha yüksek cam oluşturma kabiliyeti elde etmek için özel çözünen elementlerin kullanımı ihtiyacından dolayı yüksek malzeme maliyeti (2) çok miktarda çözünen elementin ilave edilmesinden dolayı daha düşük doyma akısı yoğunluğu malzemenin güç dönüştürücülerde gelecekteki kullanımına engeldir. Dolayısıyla, mükemmel yumuşak manyetik iri hacimli metalik camlara ulaşmak için daha fazla çaba gerekmektedir (Wang vd. 2004).

## 2.7 Potansiyel Uygulama Alanları

Çok sayıda eşsiz ve çekici özelliklerinden dolayı İHMC malzemeleri çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. İri hacimli metalik camların ilk kullanım alanı golf sopaları olmuştur. Düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemet özelliklerine ilave olarak düşük elastik modülü, düşük titreşim gibi diğer özellikleri golf oyuncusuna daha iyi

kontrol için daha yumuşak, daha sağlam golf vuruşu sağlar. Vuruş sırasında sopanın başı tarafından daha az enerji absorbe edilir ve daha fazla enerji topa iletilir (Wang vd. 2004). İHMC aynı zamanda tenis raketleri ve beyzbol sopaları gibi diğer spor eşyalarına da uygulanmıştır.

İri hacimli metalik camlar çoğunlukla elektronik cihazların kasalarında kullanılmaktadır. Ezilmeye karşı direnç, sağlamlık, çizilmeye karşı direnç ve hafiflik gibi özellikleri nedeniyle USB hafıza sürücülerinde, MP3 oynatıcılarda, cep telefonlarında ve barkot tarayıcılarda kullanılmaktadır (İnt.Kyn.1).

Bu yeni malzemenin savunma sanayindeki uygulamaları da gelecek vaatetmektedir. Amerikan Ordu Araştırma Bölümü'nün desteklediği çalışma ile biyolojik olarak zehirli olduğundan kuşku duyulan uranyum nüfuz edicinin yerini alacak metalik cam zırha nüfuz ediciler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Ticari olarak ilgi çeken diğer bir alan ise camsı malzemenin yüksek derecede biyoyumlu, alerjik olmayan şeklinin protezler ve cerrahi cihazlar gibi tıbbi bileşenlerde kullanımınıdır (Wang vd. 2004).

2001 yılında uzaya fırlatılan NASA'nın Genesis uzay aracının görevi güneşten kopan parçacıkları toplamak ve dünyaya getirmektir. Güneş parçacığı toplayıcılarından biri yeni bir iri hacimli metalik camdır (İnt.Kyn.2).

İri hacimli metalik camın ilgi çektiği en son endüstrilerden biri de kuyumculuktur. İHMC hem yeterince sert ve çizilmeye karşı dirençlidir hem de uzun süre parlaklığını korur. Ayrıca iri hacimli metalik camların nihai şekline doğrulukla dökümünün mümkün olması tasarımcıların geleneksel metallere elde edemedikleri benzersiz şekilleri elde etmelerini sağlar (Wang vd. 2004).

## 2.8 Co-Bazlı İri Hacimli Metalik Camlar İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Inoue ve arkadaşları 2004 yılında yayınladıkları makale ile o güne kadar rapor edilen iri hacimli metalik camlar içinde en yüksek mukavemete sahip olan iri hacimli metalik camı sentezlediklerini bildirmişlerdir.  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  iri hacimli metalik camının, malzemeye yumuşak manyetik özellik veren 0.25 A/m düşük baskı kuvvetine ve 500.000'in üzerinde yüksek geçirgenliğe ve %1000'in üzerinde uzamaya sebep olan viskoz deforme edilebilirliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Inoue ve arkadaşları Co-Fe-Ta-B alaşımına Mo ilave ederek  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımından sonra en yüksek mukavemete sahip  $(\text{Co}_{0.535}\text{Fe}_{0.1}\text{Ta}_{0.055}\text{B}_{0.31})_{98}\text{Mo}_2$  alaşımını sentezlemişlerdir (Inoue vd. 2004b).

Inoue aynı yıllarda yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip Co-Fe-B-Si alaşımının patentini almıştır (Inoue 2005). Bu gelişmelerin ardından araştırmacılar, bileşimde değişiklikler yaparak çeşitli Co-bazlı iri hacimli metalik camlar sentezlemişler ve bu metalik camların özelliklerini araştırmışlardır. Sun ve arkadaşları birbirini izleyen iki çalışma ile yumuşak manyetik özelliğe sahip Co-Fe-Zr-Ti-Mo-Si-B ve Co-Fe-Hf-Ti-Mo-B iri hacimli metalik camlarını üretmişlerdir (Sun vd. 2006 a,b). Diğer bir çalışmada ise Co-Cr-Mo-C-B alaşımına Er ilavesinin, amorf alaşımın cam oluşturma kabiliyetine olumlu etkisi rapor edilmiştir (Men vd. 2007). Co-bazlı alaşımlar bakır kalıpta döküm yöntemiyle elde edilmiştir ve bileşime göre değişmekle birlikte rapor edilen en yüksek döküm kalınlığı 3 mm ile  $((\text{Co}_{0.535}\text{Fe}_{0.1}\text{Ta}_{0.055}\text{B}_{0.31})_{0.98}\text{Mo}_{0.02})_{98}\text{Si}_2$  alaşımına aittir (Inoue vd. 2006).



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$  alaşımında Ta elementi yerine Nb, Ti ve Al elementlerinin kullanılmasının, iri hacimli camsı yapı elde edilmesine etkisi incelendi. Bu amaçla alaşımlar, vakum ark ocağında ergitme ve emme-döküm yöntemiyle hazırlandı. Alaşımlar ilgili karakterizasyon yöntemleri kullanılarak kapsamlı olarak incelendi.

#### 3.1 Alaşımların Hazırlanması

##### 3.1.1 Alaşım Elementlerinin Spesifikasyonları

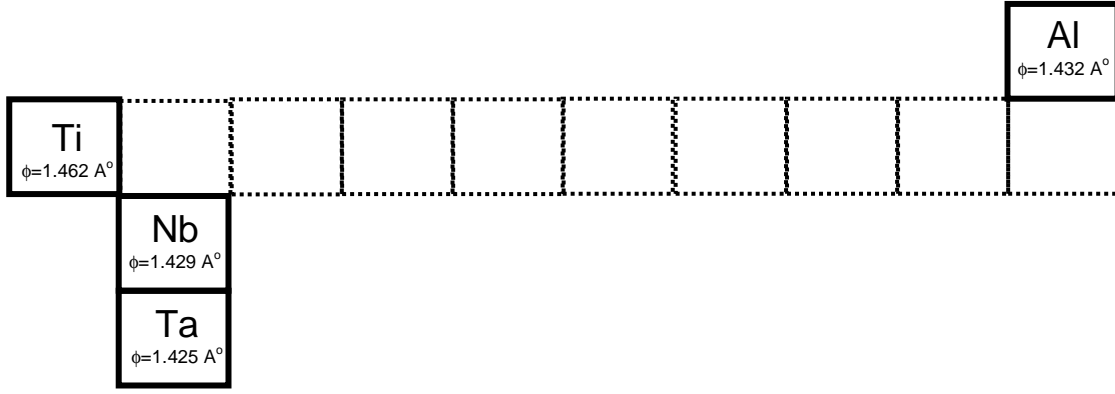
Alaşımların hazırlanması için yüksek saflıkta ve tane boyutu düşük alaşım elementleri kullanıldı. Alaşım elementlerinin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Alaşım elementlerinin özellikleri

Alaşım elementi	Tane boyutu ( $\mu m$ )	Saflığı (ağ.%)
Kobalt (Co)	<2	99.8
Demir (Fe)	<10	99.9
Tantal (Ta)	<44	99.9
Niobyum (Nb)	1-5	99.8
Titanyum (Ti)	<105	99.9
Alüminyum (Al)	>44, <400	99.8
Bor (B)	<44	98.0

##### 3.1.2 Çalışılan Alaşımlar

Alaşımlar,  $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$  baz alaşımında Ta elementinin Nb, Ti ve Al elementleri ile bazı alaşımlarda kısmen, bazılarında tamamen yer değiştirmesi ile elde edildi. Bu elementler, atomik yarıçapları Ta elementinin yarıçapına yakın olduğu için seçildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Ta elementinin yerine kullanılan alaşım elementlerinin periyodik cetveldeki göreceli konumları ve van der waals yarıçapları.

Alaşım ve bileşenlerin alaşımdaki atomik yüzde bileşimleri Çizelge 3.2’de listelenmiştir. Her bir alaşım 0.45 mol olacak şekilde, alaşım elementleri hassas bir şekilde tartıldı ve mekanik olarak 2-3 dakika karıştırıldı. Karışım tek eksenli preste 80 bar basınç altında preslenerek tablet haline getirildi.

Çizelge 3.2 Alaşımların nominal bileşimleri

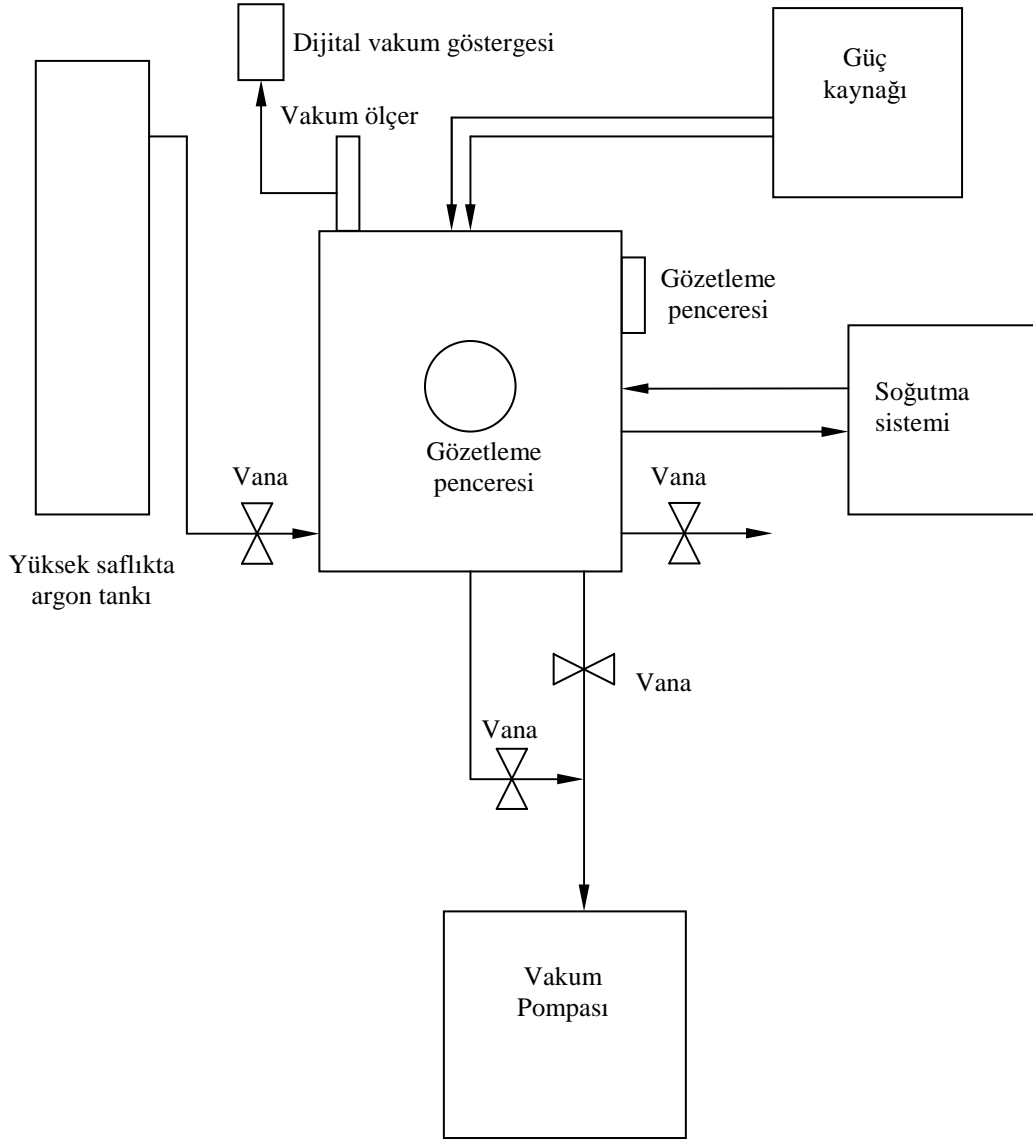
Alaşım elementleri (at.%)					
Alaşım	Co	Fe	Ta		B
O1X	43.000	20.000	5.500		31.500
	Co	Fe	Ta	Nb	B
O2X	43.000	20.000	2.750	2.750	31.500
O3X	43.000	20.000	0.000	5.500	31.500
	Co	Fe	Ta	Ti	B
O4X	43.000	20.000	2.750	2.750	31.500
O5X	43.000	20.000	0.000	5.500	31.500
	Co	Fe	Ta	Al	B
O6X	43.000	20.000	2.750	2.750	31.500
O7X	43.000	20.000	0.000	5.500	31.500

### 3.2 Ön Alaşımların Hazırlanması

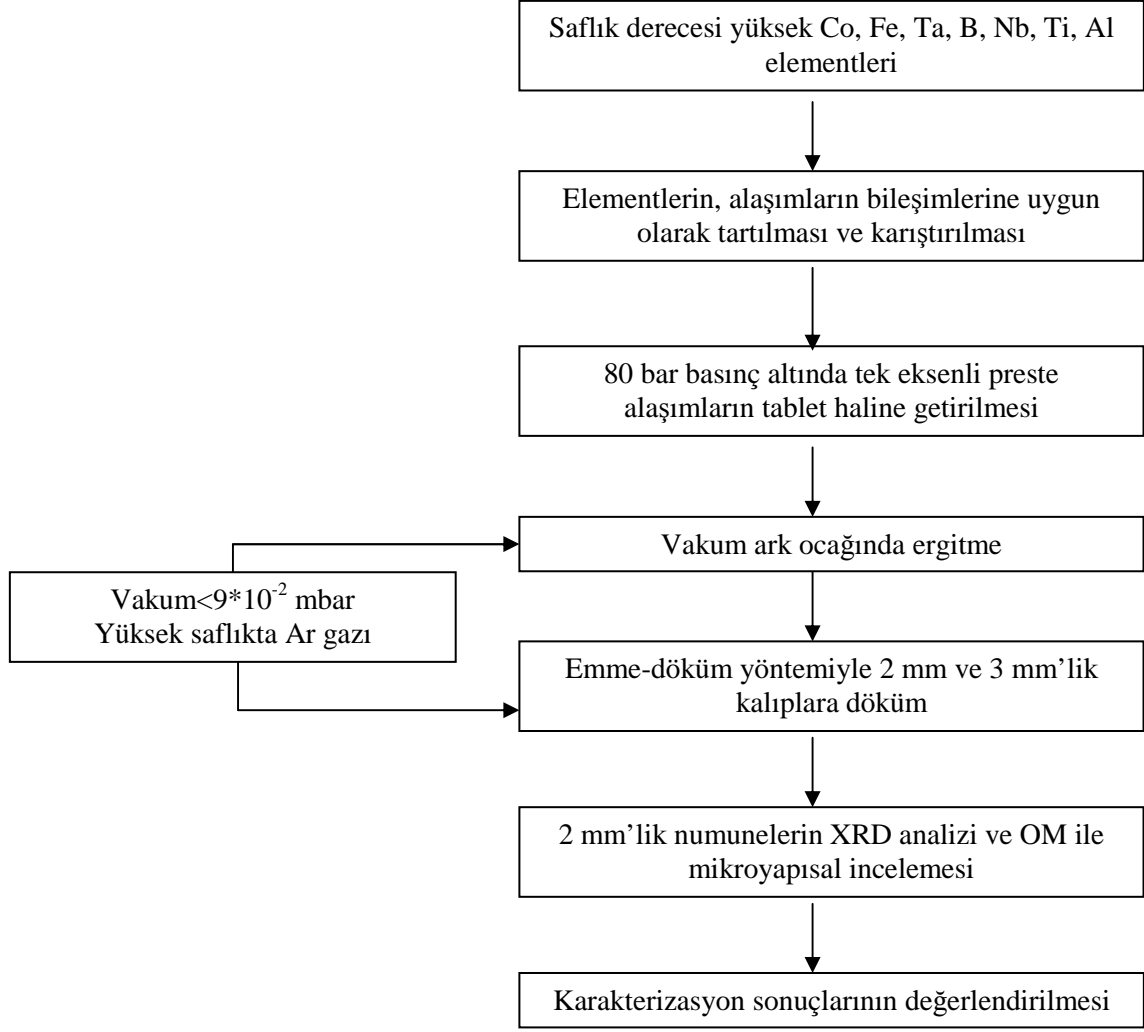
Alaşımın ergitilmesi ve dökümü, tasarımını Hitit ve grubunun yaptığı vakum ark ocağında gerçekleştirildi (Şekil 3.2). Ergitme, tungsten uçların oluşturduğu arkın sıcaklığı ile bakır haznenin içindeki tabletlerin ısıtılması sonucunda gerçekleştirildi. Ön

alaşımın elde edilmesinden sonra döküm odasında oluşturulan basınç farkının yarattığı emme kuvvetinin etkisiyle alaşımın dökümleri yapıldı. Deney akım şeması Şekil 3.3’de gösterilmiştir.

Alaşım bileşenlerinin oksitlenmesinin en aza indirilmesi amacıyla sistem hava sızdırmaz olarak üretildi. Ayrıca her ergitme ve dökümden önce sistem vakuma alınarak sistem içindeki hava en aza indirilmeye çalışıldı. Vakum değerinin  $10^{-3}$  mbar’ın altına düşmesinin ardından sisteme koruyucu gaz olarak yüksek saflıkta argon verildi. Tüm alaşımlar, alaşım elementlerinden oluşan tabletlerin argon gazı ortamında ergitilmesi ile hazırlandı. Ön çalışmalar sırasında görülen, oksitlenmeden kaynaklandığı sanılan tozuma probleminin üstesinden gelmek için, özel olarak tasarlanmış bakır kalıpta öncelikle Ti çubuklar ergitildi, daha sonra numunelerin ergitme işlemine geçildi. Bileşimsel olarak homojen bir alaşım elde etmek için tabletler, her ergitmeden sonra ters çevrilerek en az iki kez ergitme işlemine tabi tutuldu.



Şekil 3.2 Ark ocağı sisteminin şematik gösterimi (Hitit 2008).



Şekil 3.3 Deney akım şeması

### 3.3 Döküm

Ön alaşımların döküm için gerekli miktarı, kalıbın hacmine ve alaşımların yoğunluğuna bağlı olarak ayarlandı. Alaşımlar, döküm için tasarlanan iki parçalı bakır haznede eritildi ve hazne açılarak erimiş damlanın bakır kalıbın açıklığına emiş gücünün etkisiyle düşmesi sağlandı. Yüksek ısıl iletkenliğe sahip olması ve kütlesinin numune kütlesine göre oldukça yüksek olması nedeniyle, bakır kalıbın soğutulmasına gerek duyulmadı.

### **3.4 Karakterizasyon**

Karakterizasyon çalışmaları induktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), x-ışını kırınım cihazı (XRD), optik mikroskop, ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapıldı.

#### **3.4.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometre (ICP) Analizi**

Nominal bileşimden sapma olup olmadığını tespit etmek için, alaşım grubundan seçilen O2X numunesinin kimyasal bileşimi ICP-MS analizi (Perkin Elmer DRC II model) ile belirlendi. ICP analizi için numunenin tane boyutu düşürüldü.

#### **3.4.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

XRD analizleri, bakır  $K_{\alpha}$  ışımalarının kullanıldığı Rigaku XRD cihazında yapıldı. XRD analizi için her alaşımın 2 mm döküm çapına sahip numunesi toz haline getirildi. Bölüm 4.2’de detaylı olarak açıklanan sonuçlara göre 2 mm döküm çapında amorf olarak elde edilemeyen alaşımların 3 mm döküm çapındaki numuneleri XRD analizine tabi tutulmadı.

XRD analizinin amacı, alaşımlardaki amorf fazın varlığını ve derecesini belirlemektir. Amorf alaşım elde edilip edilmediği XRD deseninin şeklinden anlaşılabilir. Kristalin alaşımlarda görülen XRD desenindeki bağımsız ve belirgin pikler yerine tek geniş bir pik amorf fazın varlığına işaret etmektedir. Ayrıca XRD analizi sonucunda alaşımlarda bulunan kristalin fazlar da belirlenir.

### **3.4.3 Optik Mikroskop ile Mikroyapısal İnceleme**

Optik mikroskopun (Olympus BX51M) polarize modunda, 2 mm döküm çapına sahip numunelerin 50X ve 200X büyütmelemlerde mikroyapıları incelendi. Numuneler optik mikroskopta incelenmeden önce metalografik numune hazırlama yöntemlerine göre hazırlandı.

Amorf yapı polarize ışık altında, kristallerin tersine, izotropik bir davranış sergiler. Polarize ışığın gelme açısı değiştirildiğinde amorf kısımlar arasında kontrast farkı gözlenmezken, kristal kısımlarda aynı fazın farklı oryantasyona sahip taneleri ve farklı fazlar arasında kontrast farkı oluşur. Polarize modun bu özelliğinden yararlanılarak alaşım çubuklarının enine kesitleri boyunca mikroyapısal değişimler tespit edildi.

### **3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapısal İnceleme**

O1X ve O7X alaşımlarının enine kesitlerinin mikroyapıları SEM (LEO 1430VP) ile geri saçılımlı elektron (BSE) modunda incelendi.

BSE modunda bileşimsel farklılıklar kontrast farkı yaratır. Kontrast farkı göstermeyen, belirli bir morfolojiye sahip olmayan bölgeler amorf matrisin varlığına işaret eder.

## 4. SONUÇLAR

### 4.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometre (ICP-MS) Analizi Sonucu

Çizelge 4.1 O2X numunesinin ICP-MS analiz sonucu

	<b>Co</b>	<b>Fe</b>	<b>Ta</b>	<b>Nb</b>	<b>B</b>
<b>Nominal bileşim (%atomik)</b>	43.000	20.000	2.750	2.750	31.500
<b>ICP analizi sonucu (%atomik)</b>	41.800	19.500	2.700	3.500	32.500

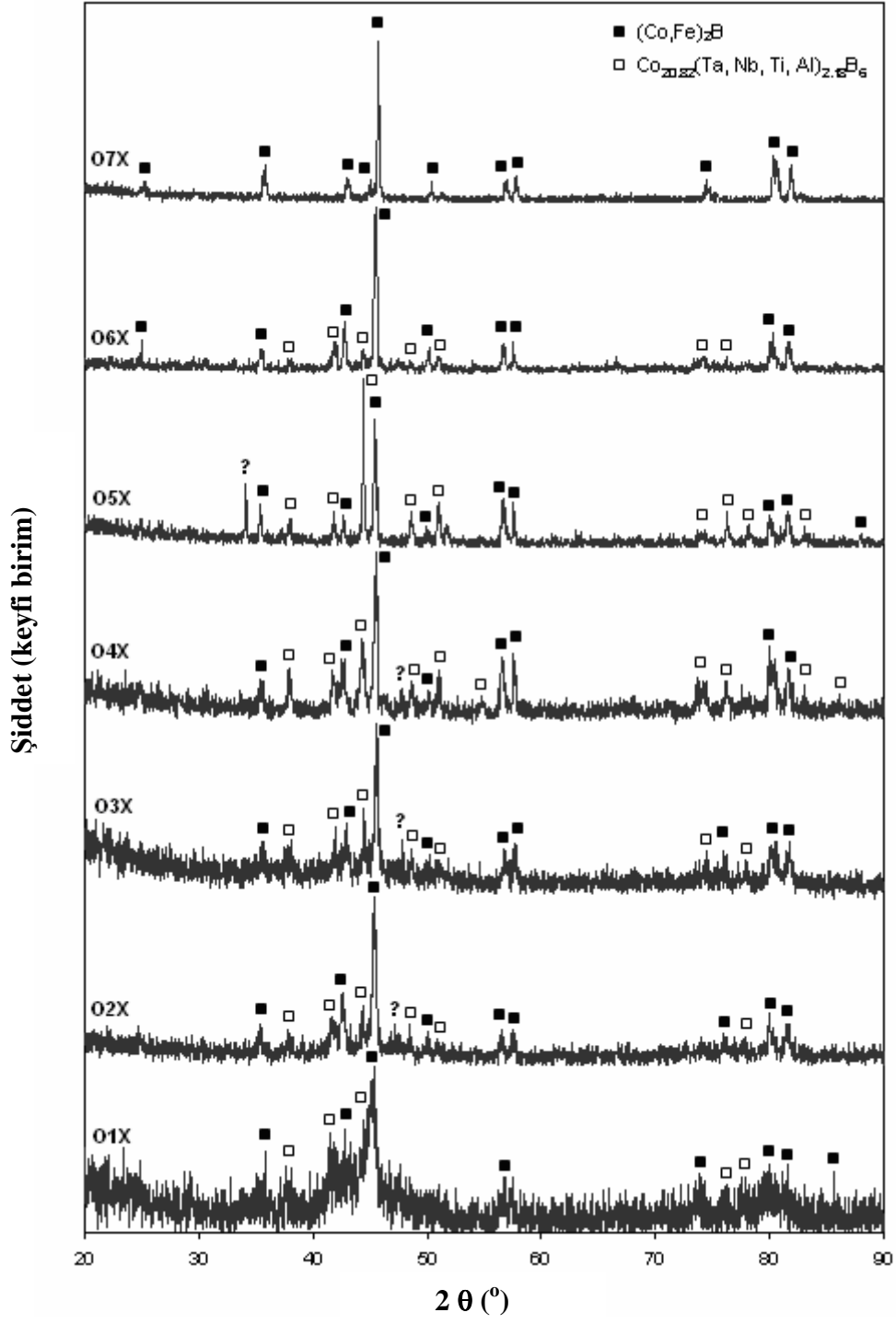
Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi O2X alaşımının kimyasal bileşimi nominal bileşime oldukça yakındır. Bu sonuç, vakum ark ocağında hava sızdırmaz ortamın oluşturulduğunu ve oksitlenmenin meydana gelmediğini göstermektedir.

### 4.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Şekil 4.1, her bir alaşımın 2 mm çapındaki çubuklarına ait XRD kırınım desenlerini göstermektedir.

O1X olarak isimlendirilen baz alaşımın XRD deseni, geniş arka plan ve bir dizi belirgin kristalin pikten oluşmaktadır. Bu desen, baz alaşımın metalik cam matrisi,  $\text{Co}_{20.82}\text{Ta}_{2.18}\text{B}_6$  ve  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  gibi çökelen kristalin fazlardan oluştuğunu göstermektedir. Diğer alaşım çubuklarının belirgin piklere sahip XRD desenleri ise bu alaşımların kristalin olarak elde edildiğini göstermektedir. Bu alaşımlarda ortak olarak  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  kristalin fazına rastlandı. O2X-O6X numunelerinde  $\text{Co}_{20.82}\text{Ta}_{2.18}\text{B}_6$  kristal fazının pikleri ile çakışan bir faz belirlendi. Kısmen veya tamamen Ta elementinden yoksun olan alaşımlarda, Ta elementinin latis pozisyonlarının atomik boyutu Ta elementine çok yakın olan Nb, Ti ve Al elementleri tarafından doldurulduğu ve aynı kristal yapıya sahip katı çözeltilerin  $(\text{Co}_{20.82}(\text{Ta,Nb,Ti,Al})_{2.18}\text{B}_6)$  oluştuğu sonucuna varıldı. O7X numunesinde  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  fazının baskın faz olduğu tespit edildi.



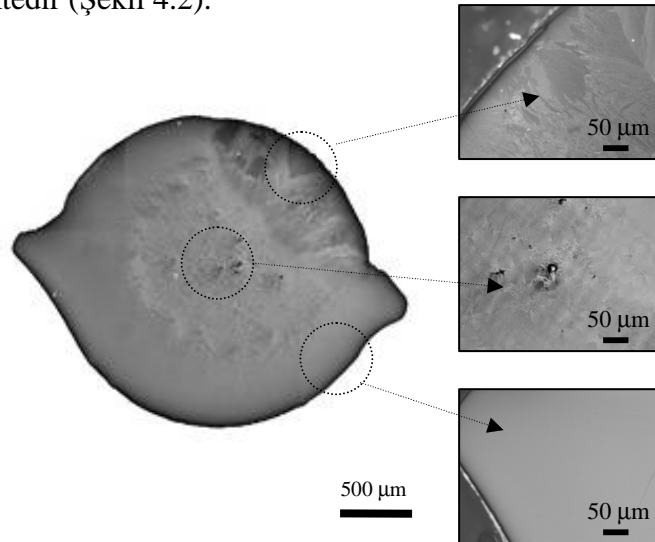


Şekil 4.1 Alaşım çubuklarının XRD kırınım desenleri

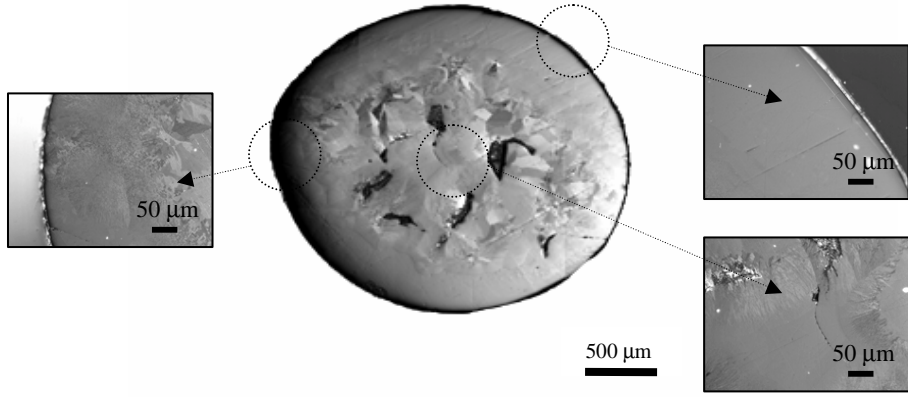
### 4.3 Optik Mikroskop ile Mikroyapısal İnceleme Sonuçları

Şekil 4.2-Şekil 4.5’de 2 mm döküm çapına sahip alaşım çubuklarının enine kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Her bir numunenin 50 X büyütmede haritalaması yapıldı ve numunede farklılık gösteren bölgelerin 200 X büyütmede görüntüleri alındı.

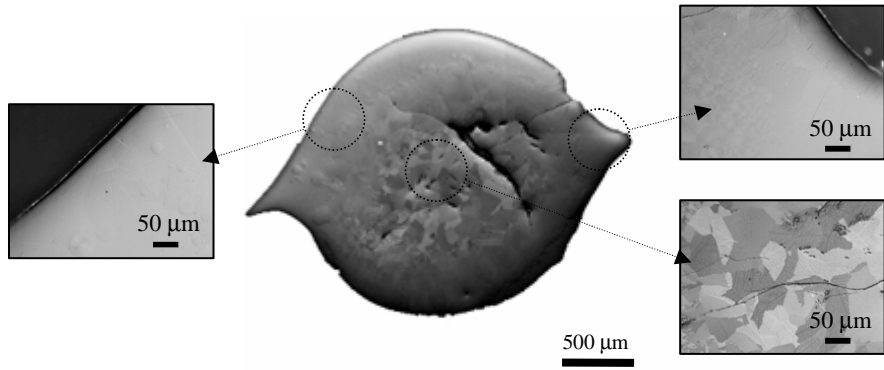
O1X, O2X ve O3X alaşım çubukları merkezde eşeksenli kristaller ve dış kenarlarda camsı bölgeden oluşmaktadır (Şekil 4.2, Şekil 4.3). Sıvının kalıbı doldurduğu anda, bakır kalıp duvarındaki sıcaklık gradyeni çok yüksektir.  $t=0$  anında, bakır kalıp duvarı ile temas halinde olan sıvı hızlıca soğuyarak numunenin dış kısmında camsı bir bölge oluşmasına sebep olur. Bu bölge, merkezdeki sıvının ısı transferini yavaşlatan bir bariyer görevi görmektedir. Bunun sonucunda merkezdeki sıvının soğuma hızı, kritik soğuma hızından düşük olacağından bu bölgede kristallenme gerçekleşir. Oluşan kristaller ince taneli eş eksenli yapıdadır. Ayrıca O1X alaşımında kesitin dış kenarında görülen dendritlerin oluşumuna, bir kısım sıvı damlanın kalıbı dolduran eriyikten bağımsız olarak daha geç dökülmesinin ve dökülürken kalıbın iç çeperine sıvanmasının sebep olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 O1X alaşım çubuğunun enine kesitinden alınan optik mikroskop görüntüleri.

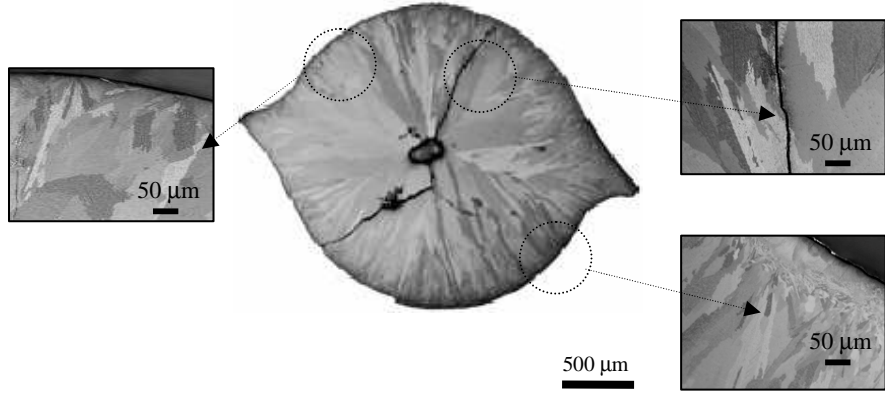


(a)

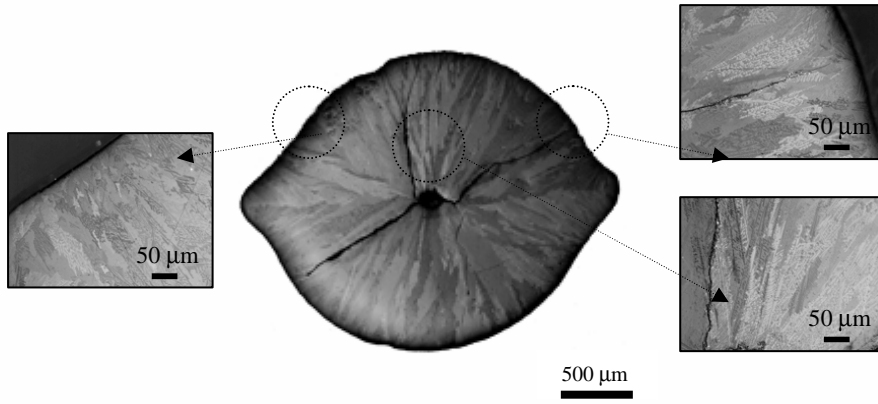


(b)

Şekil 4.3 (a) O2X (b) O3X alaşım çubuklarının enine kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleri.

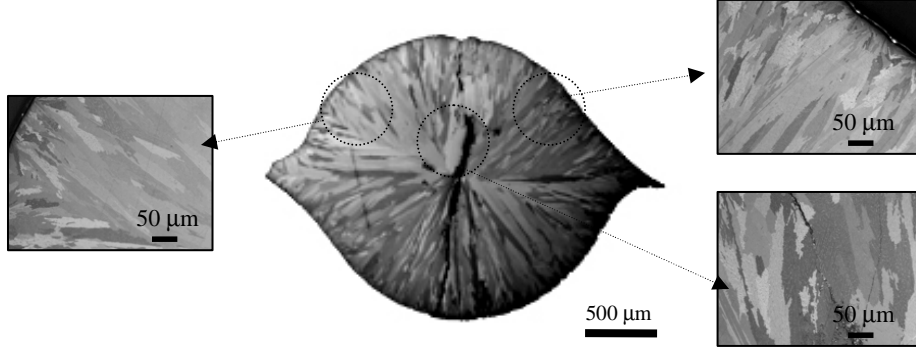


(a)

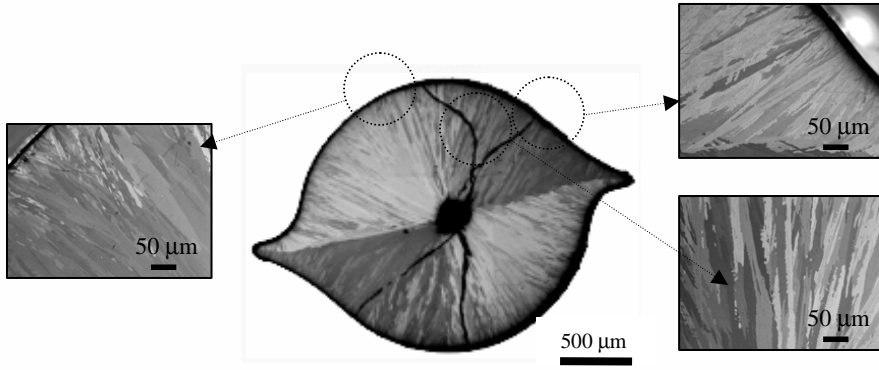


(b)

Şekil 4.4 (a) O4X (b) O5X alaşım çubuklarının enine kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleri.



(a)



(b)

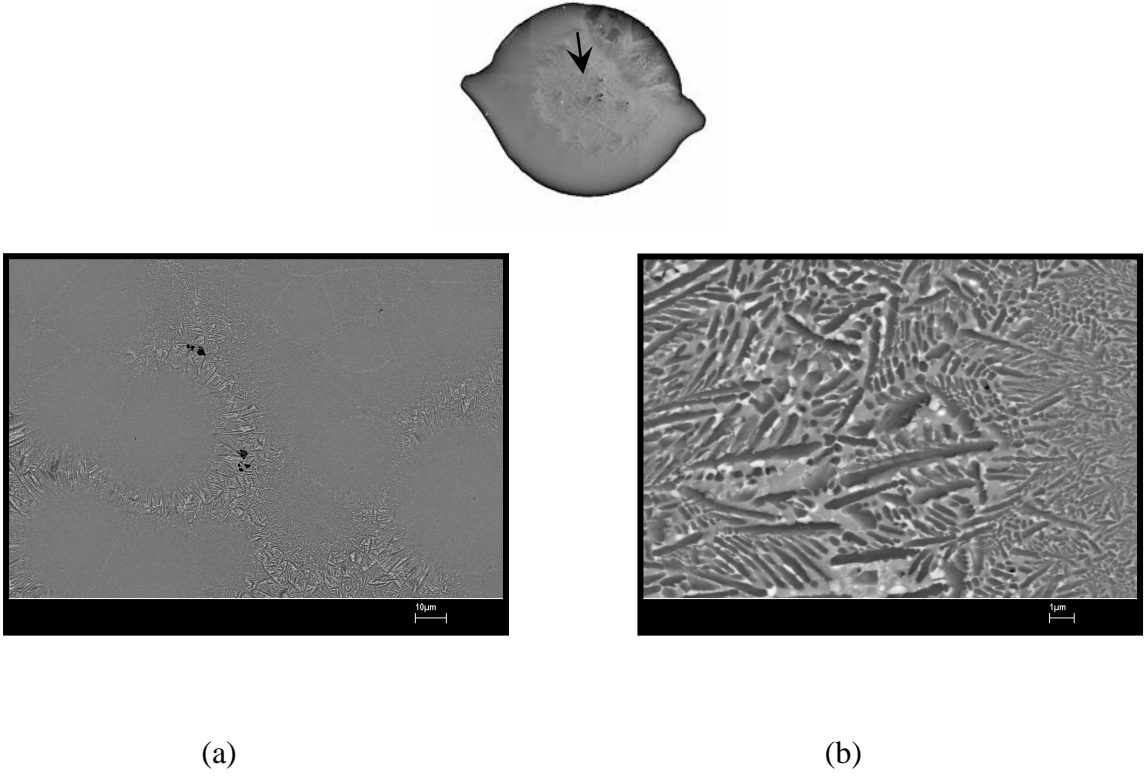
Şekil 4.5 (a) O6X (b) O7X alaşım çubuklarının enine kesitlerinden alınan optik mikroskop görüntüleri.

O4X'den O7X'e kadar olan alaşımlarda enine kesit boyunca kolonsal kristaller görülmektedir (Şekil 4.4, Şekil 4.5). En hızlı ısı transferi, sıvıdan kalıba doğru gerçekleşerek kolonsal kristallerin oluşmasına sebep olmuştur. Böyle bir mikroyapı normal katılaşma şartlarının varlığını göstermektedir.

#### **4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapısal İnceleme Sonuçları**

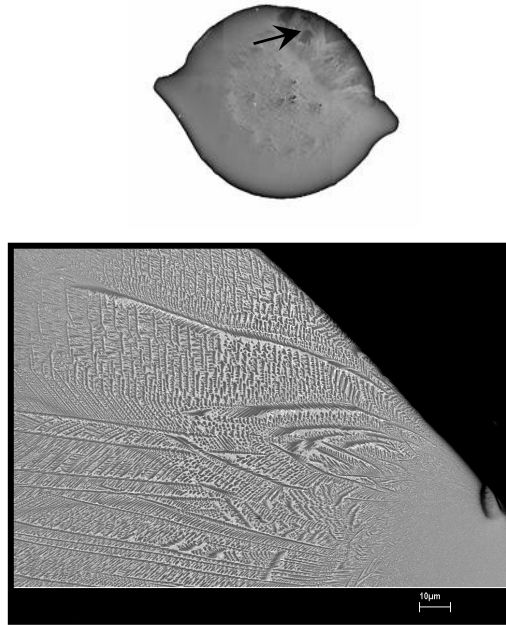
O1X alaşımının enine kesitinin merkez ve kenar kısmı SEM ile incelendi. Şekil 4.6'da eşeksenli kristallerin gözenekler çevresinde yoğunlaştığı görüldü. Bölüm 4.3'de merkezdeki kristal oluşumunun olası sebebi belirtilmiştir. Bunun yanı sıra merkezdeki gözeneklerin çekirdeklenmeye sebep olma ihtimali de göz ardı edilmemelidir. Yüksek büyütmede alaşımın merkezindeki eşeksenli tanelerin ve kenardaki kristallerin dendritik morfolojiye sahip oldukları tespit edildi (Şekil 4.6, Şekil 4.7)

O7X alaşımının enine kesitinin merkezi incelendiğinde her bir kolonsal kristalin dendrit kolları içerdiği görüldü (Şekil 4.8).

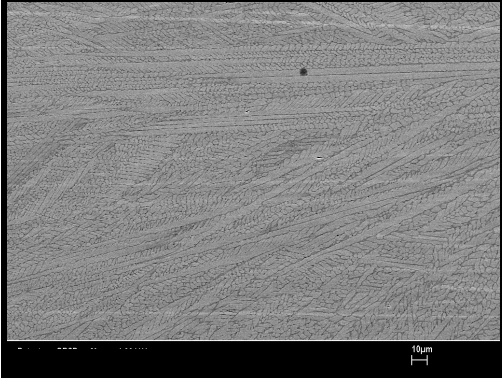


Şekil 4.6 O1X alaşım çubuğunun enine kesitinin merkezinden alınan SEM görüntüsü

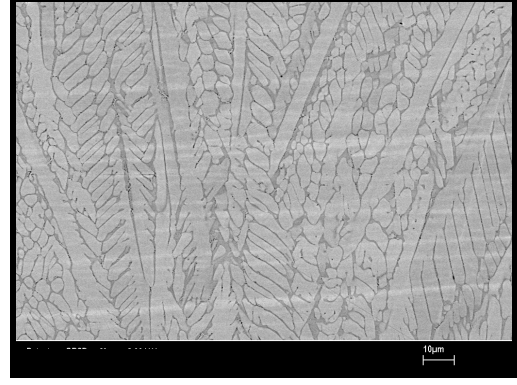
(a)2000X (b)16000X



Şekil 4.7 O1X alaşım çubuğunun enine kesitinin kenar kısmından alınan SEM görüntüsü (2000X)



(a)



(b)

Şekil 4.8 O7X alaşım çubuğunun enine kesitinin merkezinden alınan SEM görüntüsü

(a)2000X (b)16000X



## 5. TARTIŞMA

Bu çalışmada baz alaşım olarak seçilen  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  alaşımının, daha önce rapor edilen çalışmada (Inoue vd. 2004b) 2 mm döküm çapında camsı olarak elde edildiği bilinmektedir. Alaşımlar ark ergitme ve emme-döküm yöntemi ile üretildi ve kristalizasyona sebep olacağı düşünülen değişkenler kontrol altına alındı. Örneğin; alaşımın tamamen sıvı halde iken kalıba dökülmesi, sıvının basınç farkının etkisiyle aniden kalıba emilmesi.

- Bu şartlar altında amorf olması beklenen baz alaşım kompozit olarak elde edildi.

Baz alaşımında, kenarlarda camsı bölge ve merkezde eş eksenli kristaller görüldü.

- Böyle bir mikroyapı oluşmasının sebebinin, hızlı soğutmanın alaşımın enine kesiti boyunca aynı derecede gerçekleşmemesi olduğu sonucuna varılmıştır.
- Merkezdeki eş eksenli kristallerin ince mikroyapıları, soğutma hızının yüksek ancak, camlaşma için gerekli olan kritik soğutma hızından düşük olduğunu göstermektedir.

İncelenen kesitin bir kenarında bölgesel olarak dendritlerin oluştuğu tespit edildi.

- Dendritlerin oluşumuna, bir kısım sıvı damlanın kalıbı dolduran eriyikten bağımsız olarak daha geç dökülmesinin ve dökülürken kalıbın iç çeperine sıvanmasının sebep olduğu düşünülmektedir.

Alaşım elementi olarak Nb elementinin kullanıldığı O2X ve O3X alaşımlarında, kenarlarda camsı bölge ve merkezde eş eksenli kristaller görülmüştür.

- O2X ve O3X numunelerinin baz alaşımın mikroyapısına benzer yapıları, bu alaşımların yeni bir metalik cam için aday alaşımlar olduklarını göstermektedir.

Nb içeren alaşımların katılaşma davranışı baz alaşımına benzerdir.

- Alaşım elementlerinden atomik yarıçapı Ta'un atomik yarıçapına en yakın olan element Nb'dur.

O4X'den O7X'e kadar olan alaşımlarda normal katılaşma gerçekleştiği tespit edilmiştir. Al ve Ti elementlerinin kullanılmasının baz alaşımın camlaşma kabiliyeti üzerinde olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir.

- Ti, Al ve Ta elementlerinin atomik yarıçapları birbirine yakındır ancak, Nb elementinin atomik yarıçapı Ti ve Al elementlerine göre Ta elementine daha yakındır (Şekil 3.1).

O1X, O2X ve O3X alaşımlarının enine kesitlerinin mikroyapısal incelemesi sonucunda numunelerin merkezinde boşluklar ve/veya yırtılmalar görülmüştür.

- Bu durumun kalıbın çeperlerindeki sıvı ile merkezindeki sıvı arasındaki küçülme uyumsuzluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kalıp içine dökülmüş sıvı öncelikle ısının hızla uzaklaştırıldığı kalıp çeperlerinde katılaşır. Merkezdeki en son katılaştıran bölgede ise hacim azalmaları nedeniyle bir çekme boşluğu veya iç gerilmeler nedeniyle yırtılmalar oluşur.

XRD analiz sonuçlarına göre baz alaşım cam matris ve  $\text{Co}_{20.82}\text{Ta}_{2.18}\text{B}_6$  ve  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  gibi çökelen kristalin fazlardan oluşmaktadır.

- $\text{Co}_{20.82}\text{Ta}_{2.18}\text{B}_6$  fazı daha önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir (Zhang 2008).

O2X-O6X numunelerinde ise Nb, Ti ve Al elementleri  $(\text{Co}_{20.82}(\text{Ta, Nb, Ti, Al})_{2.18}\text{B}_6)$  yer alan katı çözeltilisi oluşturmuştur.

- Ta elementinin latis pozisyonlarının atomik boyutu Ta elementine çok yakın olan Nb, Ti ve Al elementleri tarafından doldurularak, aynı kristal yapıya sahip kristal fazlar oluşmuştur.

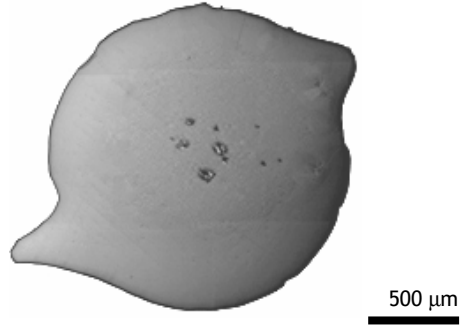
O7X numunesinde  $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$  fazının baskın faz olduğu tespit edilmiştir.

- Proses şartları, baz alaşımın son mikroyapısını önemli derecede etkilemektedir.

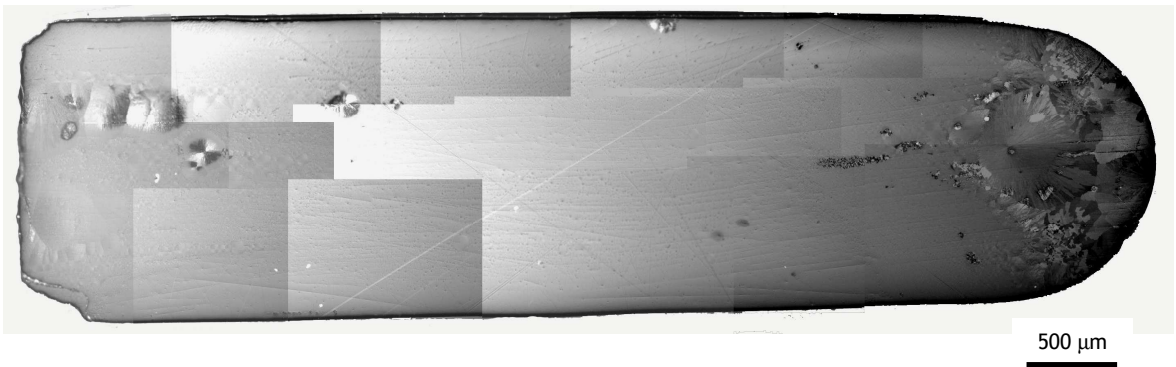
Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gösterilen mikroyapı fotoğrafları bu tahmini destekler niteliktedir. O1X alaşımının farklı bir kesiti incelendi. Bu çalışmada incelenen kesite (Şekil 4.2) benzer şekilde merkezde ince taneli eş eksenli kristaller ve kenarda camsı

bölge görüldü (Şekil 5.1). Ancak kenarda görülen dendrit oluşumlarına rastlanmadı. Şekil 5.2’de aynı yöntem kullanılarak bu çalışmadan sonra elde edilen baz alaşımın boyuna kesiti boyunca mikroyapısı verilmiştir. Numunede kesit boyunca amorf yapı elde edildiği görülmektedir. Numunenin yavaş katılaşmaya uğrayan kısmı dikkate alınmamalıdır.

- Aynı süreç şartları altında üretilen alaşımların farklı katılaşma davranışları göstermesi, alaşım elementlerinin alaşımın katılaşma mekanizmasına ve son mikroyapıya etkisinin önemli olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1 O1X alaşım çubuğunun farklı bir enine kesitinden alınan optik mikroskop görüntüsü (100X)



Şekil 5.2 Daha sonra üretilen O1X alaşım çubuğunun boyuna kesitinden alınan optik mikroskop görüntüsü (50X)

## 6. KAYNAKLAR

- Basu, J., Ranganathan, S., June/August 2003, "Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials", *Sadhana*, Vol. 28, Parts 3&4, pp. 783-798
- Bardt, J.A., Bourne, G.R., Schmitz T.L., Ziegert J.C., Sawyer G.W., 2007, "Micromolding three-dimensional amorphous metal structures", *J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 2, pp. 339-343
- Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J., 1992, "Glasses and Amorphous Materials", Chapter 9 of *Material Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, Weinheim, pp.493-543
- 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*, Vol.59, pp.603-606
- Hitit, A., 2008, "Co-Fe-(Ta,Nb,Ti,Al)-B-Y İri Hacimli Metalik Cam Alaşımlarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu" TÜBİTAK Hızlı Destek Programı proje önerisi
- Inoue, A., 1999, "Bulk amorphous alloys", Chapter 14 of *Non-Equilibrium Processing of Materials*, Elsevier Science, New York, 375 p.
- Inoue, A., 2000, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Mater.*, Vol. 48, pp. 279-306
- Inoue, A., Shen, Takeuchi, A., 2004, "Recent progress in glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys", *Material Science and Engineering A*, Vol.375-377, pp. 16-30
- 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*, Vol.52, pp.1631-1637
- Inoue, A., US 20050178476 A1, 2005
- Inoue, A., Shen, B.L., Koshiba, Chang, C.T., 2006, "Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa", *Intermetallics*, Vol.14, pp.936-944
- Inoue, A., Shen, B., Nishiyama, N., 2007, "Development and Applications of LTM Bulk Metallic Glasses", Chapter 1 of *Bulk Metallic Glasses*, Springer, 10 p.

- Johnson, W.L., 1990, "Metallic glasses", ASM Handbook Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, Vol.2, ASM International, The Materials Information Society, pp.804-821
- Jones, H., 2001, "A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future ", Material Science and Engineering A, Vol.304-306, pp.11-19
- Löffler, J.,F., 2003, "Bulk metallic glasses", Intermetallics, Vol.11, pp.529-540
- Lu, Z.P., Liu Y., Liu C.T., 2007, "Evaluation of glass forming ability", Chapter 4 of Bulk Metallic Glasses, Springer, pp.87-110
- Men, H., Pang, S.J., Zhang, T., 2007, "Thermal stability and microhardness of new Co-based bulk metallic glass", Material Science and Engineering A, Vol.449-451, pp.538-540
- Rawson, H., 1980, "Some aspects of the nature of inorganic glasses" Chapter 1 of Glass Science and Technology 3: Properties and Applications of Glass Amorphous Materials, Elsevier, pp.1-3
- Sun, W.S, Liang, X.B., Kulik T., 2006, "Formation and magnetic properties of Co-Fe-based bulk metallic glasses with supercooled liquid region", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.299, pp.492-495
- Sun, W.S, Kulik T., Liang, X.B., Ferenc, J., 2006, "Thermal stability and magnetic properties of Co-Fe-Hf-Ti-Mo-B bulk metallic glass", Intermetallics, Vol.14, pp.1066-1068
- Wang, W.H., Dong, C., Shek, C.H., 2004, "Bulk metallic glasses", Material Science and Engineering R, Vol.44, pp.45-89

## **6.1 İnternet Kaynakları**

## **Erişim Tarihi**

- |  |            |
|--|------------|
| 1. <a href="http://www.liquidmetal.com/index/default.asp">http://www.liquidmetal.com/index/default.asp</a>                               | 16.02.2008 |
| 2. <a href="http://www.jpl.nasa.gov/releases/2000/genesiscollector.html">http://www.jpl.nasa.gov/releases/2000/genesiscollector.html</a> | 17.02.2008 |

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Özlem Oskan
Doğum Yeri	Eskişehir
Doğum Tarihi	25.04.1980
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dili	İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Kılıçoğlu Anadolu Lisesi Eskişehir, 1998
Lisans	Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 2003
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl aralığı

Eylül 2005-..	Araştırma Görevlisi Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
Ağustos 2008-..	Malzeme Karakterizasyon Cihazları Operatörü Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)

### Yayınları (SCI ve diğer)

- T. Kavas, Ö. Arslan, "Tuğla endüstrisi atık küllerinin tuğla üretiminde yeniden kullanımı", VI. Uluslararası Seramik Kong. Bil. Kitabı, (2006), s:79-84, Sakarya
- T. Kavas, Ö. Arslan, A. Bekdemir Kurt, G. Önce, "Normal Portland Çimento klinkeri katkısının duvar karosu bünye özelliklerine etkisi", VI. Uluslararası Seramik Kong. Bil. Kitabı, (2006), s:119-124, Sakarya
- T. Kavas, B. Karasu, Ö. Arslan, "Utilization of refractory brick wastes in concrete production as aggregates", Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice, (2006), San Diego, CA, USA
- T. Kavas, B. Karasu, Ö. Arslan, "Usability of industrial ashes in cement production as a pozzolanic material", Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice, (2006), San Diego, CA, USA
- T. Kavas, G. Görhan, Ö. Arslan, G. Önce, "Sepiyolit takviyeli kil tuğlası üretiminde bor içerikli atıkların ergitici katkı olarak değerlendirilmesi", Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gap V. Mühendislik Kongresi Bildiriler Kitabı- 1.cilt, s. 1652-1659, (2006), Şanlıurfa, 26-28