

**Ni-W-B-X (X=Co, Mo, Mn) ALAŞIM SİSTEMİNİN
CAMLAMA KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu HİTİT

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ziya Özgür YAZICI

İkinci Danışman

Doç. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OCAK 2019

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ni-W-B-X (X=Co, Mo, Mn) ALAŞIM SİSTEMİNİN CAMLAŞMA
KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Burcu HİTİT

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Ziya Özgür YAZICI

İkinci Danışman
Doç. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OCAK 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Burcu Hitit tarafından hazırlanan "Ni-W-B-X (X: Co, Mo, Mn) Alaşım Sisteminin Camlaşma Kabiliyetinin Geliştirilmesi" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 23/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği **Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr.Öğr. Üy. Ziya Özgür YAZICI

İkinci Danışman : Doç.Dr. Aytekin HİTİT

Başkan : Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi

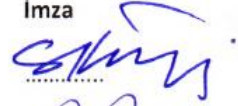
Üye : Dr.Öğr. Üy. Ziya Özgür YAZICI
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç.Dr. Aytekin HİTİT
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üy. Rıza KARA
Uşak Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO

Üye : Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

İmza



Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

23/01/2019

Burcu HİTİT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ni-W-B-X (X=Co, Mo, Mn) ALAŞIM SİSTEMİNİN CAMLAŞMA KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Burcu HİTİT

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ziya Özgür YAZICI

İkinci Danışman: Doç. Dr. Aytekin HİTİT

Bu çalışmanın temel amacı, metal matrisli ve borür takviyeli kompozit malzeme üretimi için oldukça yüksek bir öncül olma potansiyeline sahip olan $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kritik döküm kalınlığını arttırmaktır. Bu amaçla iki aşamalı bir çalışma yapılmıştır. Birinci aşamada, alaşımın likidüs sıcaklığını düşürmek için, bileşimdeki tungsten yerine % 10-20 arasında değişen oranlarda Co, Mo, Mn ilaveleri yapılmıştır. İkinci aşamada, amorf bir yapı elde etmek için ümit verici olan bileşimler belirlenmiş ve bu bileşimlerdeki Ni fazının çökmesini zorlaştırmak amacıyla nikel elementi yerine Er, Sm, Y, Zr (% 2-6), La ve Nd (% 6) ilaveleri yapılmıştır. Elde edilen numunelerin mikroyapısal ve termal özellikleri malzeme karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Sonuç olarak, Mo ve Co ilavelerinin alaşımların likidüs sıcaklığını önemli ölçüde azalttığı ve daha ince mikro yapılar üretmeyi kolaylaştırdığı bulunmuştur. İnce mikroyapılar, alaşımların Co ve Mo ilaveleri sonucunda daha hızlı soğutulabileceği anlamına geldiği için cam oluşumu elde etme açısından önemlidir. Ayrıca, Ni yerine yapılan Er, Sm, Y, Zr, La ve Nd katkılarının kristallenmeyi kolaylaştırdığı ve bu yüzden de camlaşma kabiliyetini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir.

2019, xi + 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Camlaşma kabiliyeti, Kritik döküm kalınlığı, Nikel matrisli metalik cam, Malzeme karakterizasyon teknikleri

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

IMPROVING THE GLASS FORMING ABILITY OF Ni-W-B-X (X=Co, Mo, Mn) ALLOY
SYSTEM

Burcu HİTİT

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Ziya Özgür YAZICI

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Aytekin HİTİT

The main objective of this study is to increase the critical casting thickness of $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ metallic glass alloy, which has very high potential to be used as a precursor to produce metal matrix composite reinforced with borides. A two stage approach was used in order to achieve the objective. At the first stage, in order to reduce the liquidus temperature of the alloy, cobalt, molybdenum and manganese substitutions for tungsten were made in amounts ranging between 10-20 at%. At the second stage, the compositions which are promising for obtaining amorphous structure were determined and Er, Sm, Y, Zr (2-6 at%), La and Nd (6 at%) substitutions were made for the nickel in these compositions in order to make Ni phase precipitation more difficult. Microstructural and thermal properties of the samples were investigated by material characterization methods. It is found that Co and Mo substitutions significantly reduce the liquidus temperature of the alloys and facilitate producing finer microstructures. Since finer microstructures suggest that the alloys can be cooled faster due to Co and Mo additions, this is important for glass formation. Also, it was determined that Er, Sm, Y, Zr, La and Nd substitutions for Ni promote crystallization and has a negative effect on glass forming ability of the alloys.

2019, xi + 61 pages

Keywords: Glass forming ability, Critical casting thickness, Nickel matrix metallic glass
Material characterization

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış oldukları büyük katkılarından dolayı tez danışmanlarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ziya Özgür YAZICI ve Sayın Doç. Dr. Aytekin HİTİT'e, araştırma ve değerlendirme aşamasındaki yardımlarından dolayı Sayın Uzm. Hakan ŐAHİN'e, bu süreçte desteğini esirgemeyen Sayın Meral HİTİT'e, her konuda öneri ve eleştirileri ile bana yol gösteren arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tezi 117M116 no'lu proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Burcu HİTİT
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1 Metalik Cam Tanımı	2
2.2 İri Hacimli Metalik Camların Gelişmesi	4
2.3 Metalik Cam Kompozitleri.....	8
2.4 Metalik Camların Uygulama Alanları	10
2.4.1 Manyetik Uygulamalar	10
2.4.2 Spor Malzemeleri.....	12
2.4.3 Kimyasal Uygulamalar	12
2.4.4 Optik Ayna Aygıtları	14
2.4.5 Mikromotorlar için Hassas Dişliler.....	14
2.4.6 Uçaklar için Yapısal Parçalar	15
2.4.7 Otomobil Valf Yayları	16
2.5 Metalik Camın Döküm Yöntemleri.....	17
2.5.1 Emme Döküm Yöntemi.....	17
2.5.2 Enjeksiyon Döküm Yöntemi.....	18
2.5.3 Elektrostatik Levitasyon Döküm Yöntemi.....	19
2.5.4 Piston-Örs Döküm Yöntemi	20
2.5.5 Eğme (Tilt) Döküm Yöntemi.....	20
2.5.6 Eriyik Döndürme Metodu	21
2.5.7 Savurma Döküm Tekniği	22
2.6 Camlaşma Kabiliyeti	23
2.6.1 Camlaşma Kriterleri	23
2.6.1.1 ϕ Kriteri	24

2.6.1.2 γ Kriteri.....	24
2.6.1.3 δ Kriteri	26
2.6.1.4 α ve β Kriteri.....	26
2.7 Nikel Esaslı Metalik Camlar	27
3. MATERYAL ve METOT.....	28
3.1 Kullanılan Hammaddeler.....	28
3.2 Çalışılan Alaşım Sistemleri.....	29
3.3 Alaşımların Hazırlanması.....	35
3.4 Döküm İşlemleri	39
3.5 Karakterizasyon İşlemleri	40
3.5.1 Numune Yüzeyinin Hazırlanması	40
3.5.2 Numunelerin Optik Mikroskop Altında İle İncelenmesi	41
3.5.3 X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi	41
3.5.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	42
4. BULGULAR	43
4.1 Kobalt Katkılı Alaşımlar	43
4.1.1 Kobalt Katkılı Alaşımların XRD Sonuçları	43
4.1.2 Kobalt Katkılı Alaşımların Optik Mikroskop Görüntüleri	44
4.1.3 Kobalt Katkılı Alaşımların DSC Sonuçları.....	44
4.2 Molibden Katkılı Alaşımlar	45
4.2.1 Molibden Katkılı Alaşımların XRD Sonuçları	45
4.2.2 Molibden Katkılı Alaşımların Optik Mikroskop Görüntüleri	46
4.2.3 Molibden Katkılı Alaşımların DSC Sonuçları.....	46
4.3 Mangan Katkılı Alaşımlar	47
4.3.1 Mangan Katkılı Alaşımların XRD Sonuçları.....	47
4.3.2 Mangan Katkılı Alaşımların Optik Mikroskop Görüntüleri	48
4.4 Nikel Elementi Yerine Er, Sm, Zr, Y, La, Nd Katkılarının Yapılması	49
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	51
6. KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Au	Altın
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Sb	Antimon
Ar	Argon
at%	Atomik yüzde
Cu	Bakır
Be	Berilyum
Bi	Bizmut
B	Bor
T _g	Cam geçiş sıcaklığı
d	Çap
Zn	Çinko
rpm	Dakikadaki devir sayısı
Fe	Demir
Er	Erbiyum
T _m	Ergirme sıcaklığı
P	Fosfor
Gd	Gadolinyum
Ga	Galyum
σ _f	Gerilme dayanımı
Ge	Germanyum
Ag	Gümüş
Hf	Hafniyum
He	Helyum
Hz	Hertz
T _{rg}	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
In	İndiyum
Y	İtriyum
Sn	Kalay
Ca	Kalsiyum
C	Karbon
CO ₂	Karbondioksit
K	Kelvin
ε _f	Kırılma gerilmesi
kg	kilogram
KHz	Kilohertz
kW	Kilowatt
Co	Kobalt
Co ₂ B	Kobalt(II)Bor
T _x	Kristalizasyon sıcaklığı
R _c	Kritik soğuma hızı
Cr	Krom
Pb	Kurşun
La	Lantan
T _l	Likidüs sıcaklığı
Mg	Magnezyum
Z _{max}	Maksimum atom yarıçap farkı

Simgeler (Devam)

Mn	Mangan
Mn ₂ B	Mangan(II)Bor
MHz	Megahertz
MPa	Megapaskal
mm	Milimetre
Mo	Molibden
Mo ₂ B	Molibden(II)Bor
Re	Nadir toprak elementi
nm	Nanometre
Nd	Neodimyum
Ne	Neon
Ni	Nikel
Pd	Paladyum
Pt	Platin
μ	Rölatif geçirgenlik
Sm	Samaryum
Ce	Seryum
Sc	Skandiyum
Sr	Stronsiyum
Ta	Tantal
T	Tesla
ΔT_x	Tg ve Tx sıcaklıkları arasındaki sıcaklık entarveli
Ti	Titanyum
Tm	Tulyum
W	Tungsten
W ₂ B	Tungsten(II)Bor
η	Viskozite
E	Young modülü
Zr	Zirkonyum

Kısaltmalar

DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
İHMC	İri hacimli metalik cam
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Vit1	Vitreloy1
XRD	X ışınları kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1	(a) Kristal ve (b) Amorf Yapılar (Başer 2013). 2
Şekil 2.2	Kristal a) ve amorf b) yapılarının XRD desenlerinin karşılaştırılması (Başer 2013). 3
Şekil 2.3	a) Kristalin ve b)Amorf metalik cam alaşımlarının kırılma yüzeyi SEM görüntüleri (Başer 2013). 3
Şekil 2.4	Bilgisayar simülasyonu ile oluşturulmuş amorf yapı(a) ve CuZr alaşımı kübik kristali (Qiao <i>et al.</i> 2016). 4
Şekil 2.5	Bazı metalik camların maksimum döküm kalınlığı (Qiao <i>et al.</i> 2016). 6
Şekil 2.6	Doğrusal aktüatör prototipi için Fe-esaslı metalik cam levhadan yapılmış manyetik bağlantı (Inoue 2005). 11
Şekil 2.7	Dizüstü bilgisayarlar için metalik cam manyetik koruyucu levhalar (Inoue and Nishiyama 2007). 11
Şekil 2.8	İHMC plakaları kullanılmış golf sopaları (Inoue and Nishiyama 2007). 12
Şekil 2.9	Ni bazlı İHMC levhadan üretilmiş prototip yakıt hücresi separatörü (Inoue and Nishiyama 2007). 13
Şekil 2.10	Modelin kesitsel morfolojisi (Inoue and Nishiyama 2007). 13
Şekil 2.11	Metalik cam dişliler ve metalik cam dişlileri kullanılarak üretilen 1.5 mm'lik bir dış çapa sahip mikro dişli motor (Inoue and Nishiyama 2007). 15
Şekil 2.12	a) İri hacimli metalik camlardan faydalanmayı amaçlayan bir uçağın bazı alanları (küçük oklar ile gösterilmiş) b) Bir $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ İHMC plakasının viskoz akışla şekillendirilmesiyle hazırlanan çıtalar (Soejima <i>et al.</i> 2005)... 16
Şekil 2.13	Zr-esaslı tel kullanılarak oluşturulmuş bir yay (Inoue and Nishiyama 2007). 17
Şekil 2.14	Ark ergitme ocağı (Qiao 2016). 18
Şekil 2.15	Enjeksiyon döküm yöntemi. (Laws <i>et al.</i> 2006). 19
Şekil 2.16	Elektrostatik Levitasyon Döküm Yöntemi (Paradis <i>et al.</i> 2014). 20
Şekil 2.17	Piston-örs yönteminin şematik gösterimi (Öztürk and Hitit 2015). 21
Şekil 2.18	Eğme Döküm Yönteminin Şematik Gösterimi (Yokoyama <i>et al.</i> 2002). 21

Şekil 2.19	Eriyik döndürme metodu (İnt.Kyn.1).....	21
Şekil 2.20	Savurma döküm tekniği (Nowosielski and Babilas 2006).....	22
Şekil 2.21	Isıtmada amorf bir alaşım için tipik bir DSC eğrisi (Aybar 2007).	24
Şekil 2.22	γ kriteri ile kritik soğutma hızı arasındaki ilişki şeması (Lu et al. 2004).	25
Şekil 3.1	Co-B faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	29
Şekil 3.2	Mo-B faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	30
Şekil 3.3	Mn-B faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	30
Şekil 3.4	Co-W faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	31
Şekil 3.5	Mo-W faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).....	31
Şekil 3.6	La-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).....	32
Şekil 3.7	Nd-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).....	33
Şekil 3.8	Ni-Zr faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	33
Şekil 3.9	Er-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	34
Şekil 3.10	Sm-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	34
Şekil 3.11	Ni-Y faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).	35
Şekil 4.1	$Ni_{51}W_{31.6-x}Co_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.	43
Şekil 4.2	$Ni_{51}W_{31.6-x}Co_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının DSC sonuçları.....	45
Şekil 4.3	$Ni_{51}W_{31.6-x}Mo_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.	45
Şekil 4.4	$Ni_{51}W_{31.6-x}Mo_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının DSC sonuçları.	47
Şekil 4.5	$Ni_{51}W_{31.6-x}Mn_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.	48
Şekil 4.6	$Ni_{49}X_2W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$ (X: Er, Sm, Zr, Y) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.	49
Şekil 4.7	$Ni_{45}X_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$ (X: Er, Sm, Zr, Y, La, Nd) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Kritik döküm kalınlığı 10mm'den büyük olan bazı amorf metalleri (Qiao <i>et al.</i> 2016).....	7
Çizelge 2.2 Çapı 1 cm'den fazla olan metalik camların özellikleri (Inoue and Nishiyama 2007).....	9
Çizelge 2.3 Geleneksel yay çeliklerinin mekanik özelliklerinin Zr ve Ti esaslı metalik camlar ile karşılaştırılması (Inoue and Nishiyama 2007).....	16
Çizelge 3.1 Kullanılan hammaddelerin özellikleri.	28

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Hassas terazi.	36
Resim 3.2 Tartılan toz karışımı.	36
Resim 3.3 Hidrolik preste tablet haline getirme.	37
Resim 3.4 Tablet haline getirilmiş toz karışımı.	37
Resim 3.5 Vakum ark ergitme ve döküm ocağının genel görünümü.	38
Resim 3.6 Ergitme öncesi master alaşımlar ve fedai alaşım.	38
Resim 3.7 Ergitme sonrası master alaşımlar ve fedai alaşım.	38
Resim 3.8 0.5 mm kesit kalınlığına sahip döküm numunesi.	39
Resim 3.9 Metkon Gripo 1V marka zımparalama ve parlatma cihazı.	40
Resim 3.10 OLYMPUS BX51M marka polarize optik mikroskop.	41
Resim 3.11 Bruker D8 Advance XRD cihazı.	42
Resim 3.12 Netzsch STA 449 Jupiter DSC cihazı.	42
Resim 4.1 $Ni_{51}W_{31.6-x}Co_xB_{17.4}$ alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) $x=0$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$	44
Resim4.2 $Ni_{51}W_{31.6-x}Mo_xB_{17.4}$ alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) $x=0$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$	Error! Bookmark not defined.
Resim4.3 $Ni_{51}W_{31.6-x}Mn_xB_{17.4}$ alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) $x=0$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$	48

1. GİRİŞ

Metalik camlar bazı dikkat çekici özelliklere sahiptir, ancak bilimsel araştırmalardan doğan birçok malzeme gibi (belirli bir pazar ihtiyacını karşılayacak şekilde geliştirilmiş olanların aksine) bir uygulama arayışı içindedir (Ashby and Greer 2006).

Metalik camların tanımlayıcı özelliği, konvansiyonel metalik malzemelere kıyasla, bünyelerinde kristal bulundurmaması ve tane ve faz sınırları gibi mikroyapısal özelliklerin eksikliğidir (Smith 1993). Sıkı paketlenmiş camsı yapıda, atomların yer değiştirmesi (örneğin, bir dislokasyonun oluşması) engellenir. Bu nedenle metalik cam, gerilme ile oluşan deformasyondan sonra ilk şekline elastik olarak geri döner. Kristal hatalarının olmaması; mukavemet (paslanmaz çelikten iki kat daha fazla), sertlik (yüzey kaplamaları için), tokluk (kırılmaya seramikten daha dayanıklı), elastikiyet (yüksek akma dayanımı) gibi olumlu özellikleri ortaya çıkarır. Tane sınırlarının olmaması ise, malzemenin korozyon ve aşınmaya karşı dirençli olduğu kadar, özellikle cam yapıcılar (B, Si, P) ve ferro manyetik geçiş metallerin (Fe, Co, Ni) alaşımlarında yumuşak-manyetik özelliklere sahip olduğu anlamına gelir (Telford 2004). Metalik camlar ayrıca farklı özellikleri geliştirmek için çok ince, eş eksenli mikroyapılara kristalleştirilebilirler (Croat *et al.* 1984). Termal iletkenlik, genleşme, özgül ısı gibi bazı özellikler alışılmadık değil iken korozyon direnci ve sıcaklığa bağlı olmayan elektrik iletkenlik potansiyelleri çok caziptir (Ashby and Greer 2006).

Bu çalışmada, $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımına W yerine %10, %15, %20 oranlarında Co, Mo, Mn ilaveleri yapıldıktan sonra, her gruptan camlaşma kabiliyeti en yüksek olan alaşım seçilerek Ni yerine % 2 ve %6 oranlarında Er, Sm, Y, Zr ilaveleri yapılmıştır.

Bu şekilde camlaşma kabiliyeti yüksek ve geniş uygulama alanına sahip ayrıca kompozit uygulamalar için öncül olabilecek ürün elde etmek hedeflenmiştir.

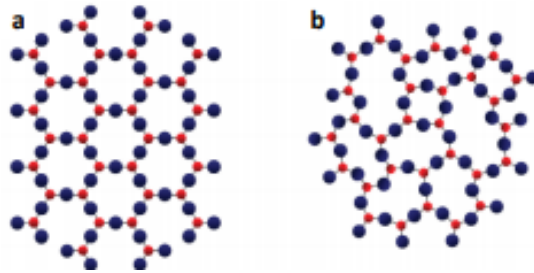
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Metalik Cam Tanımı

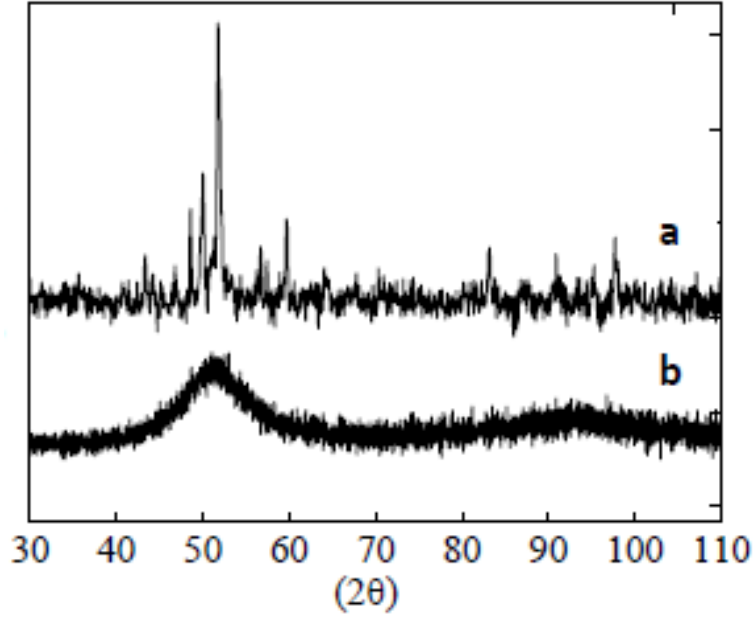
Metalik camlar, çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılan, kendilerine özgü fiziko-kimyasal özelliklerinden dolayı nispeten yeni bir malzeme olarak bilinen alaşımlardır (Nowosielski *et al.* 2016). Üstün sertlik özellikleri ve geniş elastik gerinme sınırının yanında korozyon direncine sahip, doğal çekici özellikleri ile ortaya çıkan ileri mühendislik malzemeleridir (Peker and Johnson 1993). Geleneksel kristalli alaşımlarda elde edilemeyen, düşük Young modülü ve yüksek mukavemet gösteren eşsiz kombinasyonlar sergilerler. Bu, cep telefonu kaplamalarından mikro makine parçalarına yüksek performanslı yapısal uygulamalarda çeşitli şekillerde kullanılmasına olanak sağlamıştır (Han *et al.* 2017).

Metalik cam, kristalin fazların çekirdeklenme ve büyümesinin engellenmesi amacıyla sıvı metalin yüksek hızlarda ($10^6 - 10^8$ K/s) soğutulması sonucunda elde edilmektedir. Hızlı soğutma yapıldığında uzun ölçekte atomik düzenden yoksun amorf yapı meydana gelir (Liebermann and Graham 1976).

Katı maddeler amorf ve kristal olmak üzere iki farklı yapıya ayrılır. Kristal yapı, kısa ve uzun mesafeli tekrarlanan ve düzenli bir yapıdır. Amorf yapı ise kısa mesafeli atomik düzene sahiptir ve tekrarlanamaz. Amorf yapıya sahip malzemelerin kristal yapıya sahip malzemelere göre dayanım, sertlik, tokluk ve elastiklik değerleri ile korozyon ve aşınma dirençleri daha yüksektir.



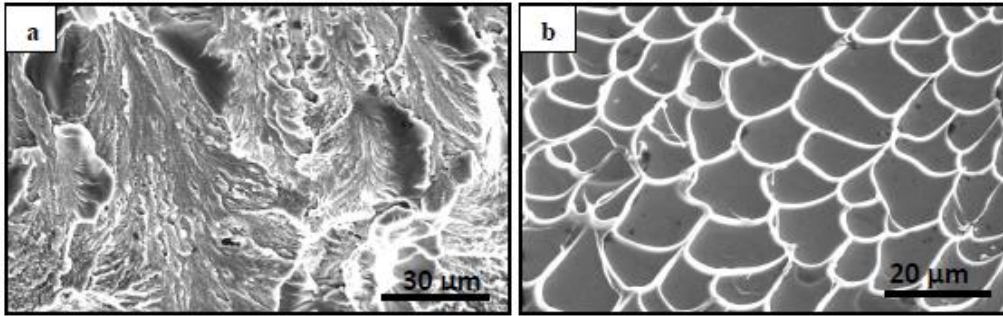
Şekil 2.1 (a) Kristal ve (b) Amorf Yapılar (Başer 2013).



Şekil 2.2 Kristal a) ve amorf b) yapılarının XRD desenlerinin karşılaştırılması (Başer 2013).

Şekil 2.2'de grafikte amorf ve kristal malzemelerin XRD desenleri karşılaştırılmıştır. Metalik camlarda XRD analizi yapılmasının amacı, alaşımlardaki amorf fazın varlığı ve derecesinin belirlenmesidir.

Amorf alaşım elde edilip edilmediği XRD deseninin şeklinden anlaşılmaktadır. Kristalin alaşımlarda görülen XRD desenindeki bağımsız ve belirgin piklerin aksine, tek geniş bir pik amorf fazın varlığına işaret etmektedir (Şekil 2.2).



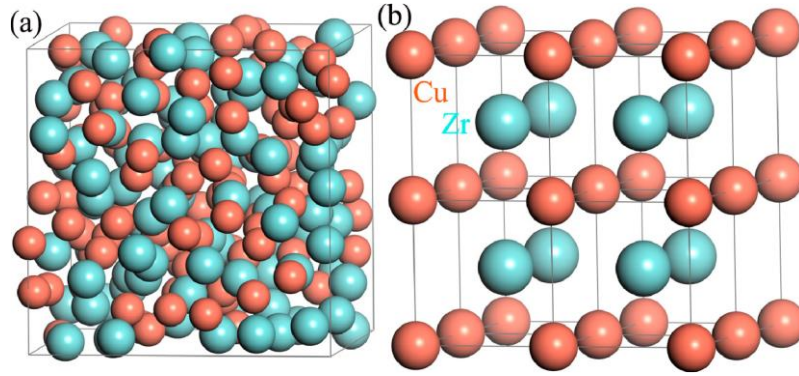
Şekil 2.3 a) Kristalin ve b) Amorf metalik cam alaşımlarının kırılma yüzeyi SEM görüntüleri (Başer 2013).

Kristalin ve amorf malzemelerin mekanik testler sonucu kırılma yüzeyleri de farklılıklar göstermektedir. Çekme testi sonrası kristalin alaşımın kırılma yüzeyi (a) ile basma testi

sonrası amorf metalik cam alaşımın damar patern olarak adlandırılan kırılma yüzeyi (b) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir ve Şekil 2.3'te gösterilmektedir (Başer 2013).

2.2 İri Hacimli Metalik Camların Gelişmesi

1960'lara kadar, bir sıvı yapısına benzer, atomlardaki son derece düzensiz dizilişler, metallerde ya da alaşımlarda bulunamamıştı. 1960 yılında Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nden Klement ve arkadaşları, bilimsel olarak elde edilen ilk metalik camı ($Au_{75}Si_{25}$) rapor ettiler (Klement *et al.* 1960). Bu sözde metalik cam, yüksek sıcaklıkta eriyen düzensiz atom yapısına sahiptir. Eşmolar, 200 atomlu, Cu-Zr alaşımının bilgisayar simülasyonundaki amorf yapısı Şekil 2.4 (a)'da görülmektedir. Yer değiştirme ya da döndürme ile atomları yerleştirmek imkansızdır. Bunun aksine, eşmolarlı kübik kristal CuZr fazının içindeki atomlar Şekil 2.4 (b)'de gösterildiği gibi düzenli yapıya sahiptir.



Şekil 2.4 Bilgisayar simülasyonu ile oluşturulmuş amorf yapı(a) ve CuZr alaşımı kübik kristali (Qiao *et al.* 2016).

İlk cam yapılı alaşımlar, kristalizasyondan kaçınmak için son derece hızlı bir Şekilde soğutulmalıydı. Genelde metalik camlar yalnızca Şerit, film ya da tel Şeklinde retilibilirdi çünkü ısı, soğuma hızı 10^5 - 10^6 K/s olacak Şekilde bünyeden alınabiliyordu. 1970'lerin başlarında, amorf Şerit ve tel gibi düşük çaplı metalik camlar, ağırlıklı olarak mükemmelen manyetik özelliklerinden dolayı demir ve kobalt bazlı alaşımlardan

oluşuyordu (Chen *et al.* 1975). Aynı zamanda, Turnbull'un kriterine dayalı, $T_g/T_m=2/3$ oranına sahip bir sıvı, kristalizasyon içinde son derece hareketsiz hale gelir ve camı alaşım çok kolay elde edilir. Araştırmacılar kendilerinin en iyi "iri hacimli" metalik camını bulmak için çalıştılar. "iri hacimli" tanımı milimetre seviyesinde gelişigüzel tanımlanmıştır. 1974'te, Chen ilk üçlü Pd-Cu-Si alaşımlı, 1-3 mm çapında, birkaç santimetre uzunluğunda, kritik soğuma oranı 10^3 K/s'den daha düşük olan metalik camını buldu (Chen 1974).

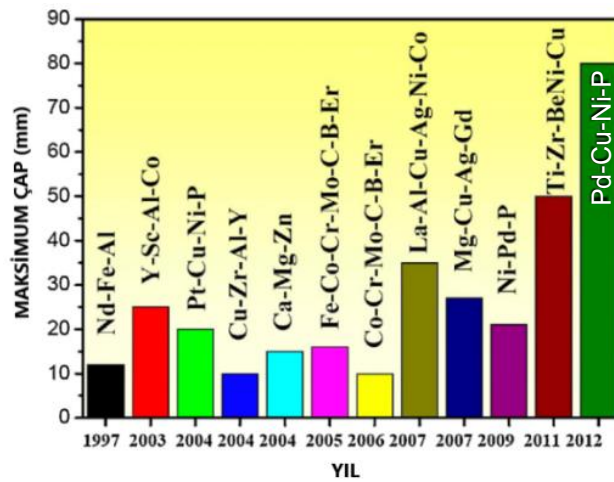
1982'de, Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ alaşımlı iri hacimli metalik cam üretilebildi ve bu alaşım silika yüzeyinde oldukça yavaş (1.4K/s) bir hızıyla elde edildi (Drehman *et al.* 1982). 1980 lerde, çeşitli alaşım sistemlerinde birçok metalik cam geliştirildi ve yapısal, atomik, elektronik iletim özellikleri, sıcaklık davranışlarının yanı sıra mekanik, manyetik ve kimyasal özelliklerin ileri düzey araştırmaları için hatırı sayılır çabalar gösterildi (Chen *et al.* 1980).

1980'lerin sonlarında, Japonya'nın Tohoku Üniversitesi'nden Inoue ve ekibi, düşük kritik soğutma hızına sahip, çoğunlukla ortak metalik elementler içeren birçok çok bileşenli iri hacimli metalik cam geliştirmeyi başardı. Örneğin, La-Al-Ni ve La-Al-Cu alaşımlarında olağanüstü camlaşma kabiliyeti buldular (Inoue *et al.* 1989). 5mm çapına kadar silindirik örnekler ya da benzer kalınlıkta levhalar La₅₅Al₂₅Ni₂₀ alaşımının dökümü ile tamamen cam olarak elde edildi. Yüksek basınçlı dökümde, 10mm çapına kadar maksimum kalınlıkta Mg₈₀Cu₁₀Y₁₀ iri hacimli metalik camı, silindirik ya da levha şeklinde üretilebildi (Inoue 1992). Dahası, 1990'ların başlarında, 16mm çapına kadar Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} iri hacimli metalik cam alaşımı su verme ile üretildi (Inoue 1993) ve yine 16 mm çapına kadar, bakır kalıba emme döküm yöntemi ile Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ alaşımlı iri hacimli metalik camı üretildi (Inoue 1995). 1997 yılında, 72 mm kritik döküm kalınlığı ve süper camlaşma kabiliyetine sahip Pd-Cu-Ni-P ailesi Inoue ve grubu tarafından keşfedildi (Inoue 1997). Bu iri hacimli metalik camların gelişmesi sırasındaki önemli buluşlardan bir tanesidir. Bir diğer önemli buluş ise Caltech'ten Johnson ve ekibi tarafından üretilen, kritik soğuma hızı 10 K/s'den daha düşük, yaygın olarak Vitreloy1

(Vit1) olarak adlandırılan $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ geliştirilmesidir (Peker 1993). Şu ana kadar üretilen dünyanın en kalın amorf metali, bakır kalıba 80mm çapında amorf çubuklar halinde dökülen $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ alaşımıdır (Nishiyama 2012).

Yirmi birinci yüzyıl ile birlikte metalik camların araştırılmasındaki yaygın heves, düzensiz malzemelerin yapı ve özellikleri üzerindeki geleneksel ilgi ve bunların yapısal ve fonksiyonel uygulamalarının umut verici olması ile sürmüştür. Özel olarak İHMC'ler inşaat mühendisliği alanında potansiyel aday olarak düşünülmekteydi. Çünkü İHMC'lerin en önemli cazibesi sahip oldukları etkileyici mekanik özellikleridir (Chen 2008).

Metalik camlar üstün mekanik özelliklere sahip olsa da makroskobik plastisite ya da sünekliklerinin eksikliği, oda sıcaklığındaki uygulama alanlarını önemli ölçüde sınırlar. 1990'ların sonlarında, bazı araştırmacılar, yüksek tokluğa sahip ve kesme bantlarının hızlı yayılmasını engelleyen in-situ ve ex-situ metalik cam matris kompozit geliştirerek, İHMC'ler için zorlayıcı stratejilere doğru kaymıştır. Yüksek mukavemet ve yüksek tokluk kombinasyonu metalik cam matris kompozitlerin yapısal mühendislik alanındaki uygulamaları için ümit vermiştir (Qiao 2016). Şekil 2.5, keşfedilme yıllarına göre bazı metalik camların maksimum döküm kalınlığını vermiştir.



Şekil 2.5 Bazı metalik camların maksimum döküm kalınlığı (Qiao *et al.* 2016).

Çizelge 2.1 Kritik döküm kalınlığı 10mm'den büyük olan bazı amorf metalleri (Qiao *et al.*2016).

Sistem	Alaşım	Kritik Çap (mm)	Yöntem	Yıl
Pd-esaslı	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	10	Empürite giderme	1984
	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	72	Su verme	1997
	Pd _{42.5} Cu ₃₀ Ni _{7.5} P ₂₀	80	Bakır kalıba döküm	2012
Zr-esaslı	Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5}	16	Su verme	1993
	Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	25	Bakır kalıba döküm	1993
	Zr ₄₆ Cu _{30.14} Ag _{8.36} Al ₈ Be _{7.5}	73	Bakır kalıba döküm	2011
Cu-esaslı	Cu ₄₆ Zr ₄₂ Al ₇ Y ₅	10	Bakır kalıba döküm	2004
	Cu ₄₉ Hf ₄₂ Al ₉	10	Bakır kalıba döküm	2006
RE-esaslı	Y ₃₆ Sc ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	25	Su verme	2003
	La ₆₂ Al ₁₄ Cu ₁₂ Ni ₁₂	12	Bakır kalıba döküm	2004
	(La _{0.7} Ce _{0.3}) ₆₅ Al ₁₀ Co ₂₅	25	Bakır kalıba döküm	2007
	La ₆₅ Al ₁₄ (Cu _{5/6} Ag _{1/6}) ₁₁ Ni ₅ Co ₅	30	Eğme döküm	2007
	Nd ₇₀ Al ₁₀ Fe ₂₀ , Nd ₆₀ Al ₁₀ Fe ₃₀	12	Bakır kalıba döküm	1997
Mg-esaslı	Mg ₅₄ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	25	Bakır kalıba döküm	2005
	Mg _{59.5} Cu _{22.9} Ag _{6.6} Gd ₁₁	27	Bakır kalıba döküm	2007
Fe-esaslı	Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ Er ₂ C ₁₅ B ₆	12	Bakır kalıba döküm	2004
	(Fe _{44.3} Cr ₅ Co ₅ Mo _{12.8} Mn _{11.2} C _{15.8} B _{5.9}) _{98.5} Y _{1.5}	12	Bakır kalıba döküm	2004
	Fe ₄₁ Co ₇ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er ₂	16	Bakır kalıba döküm	2005
Co-esaslı	Co ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er ₂	10	Bakır kalıba döküm	2006
Ti-esaslı	Ti ₄₀ Zr ₂₅ Cu ₁₂ Ni ₃ Be ₂₀	14	Bakır kalıba döküm	2005
	Ti ₄₀ Zr ₂₆ Be ₂₈ Fe ₆	10	Bakır kalıba döküm	2013
	Ti _{32.8} Zr _{30.2} Be _{26.6} Ni _{5.3} Cu ₉	50	Bakır kalıba döküm	2010
Ca-esaslı	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	15	Su verme	2004
	Ca ₅₀ Mg _{22.5} Cu _{27.5}	10	Bakır kalıba döküm	2006
Pt-esaslı	Pt _{42.5} Cu ₂₇ Ni _{9.5} P ₂₁	20	Bakır kalıba döküm	2004
Ni-esaslı	Ni ₅₀ Pd ₃₀ P ₂₀	21	Su verme	2009

2.3 Metalik Cam Kompozitleri

İri hacimli metalik camlar (İHMC), çekici mekanik özellikleri nedeniyle yapısal mühendislik alanlarının potansiyel adayları olarak kabul edilir. İHMC'ler yüksek sertlik, yüksek özgül mukavemet (mukavemet/yoğunluk), üstün elastik sınırlar (%2), yüksek çizilme ve aşınma direnci sergiler (Inoue and Takeuchi 2011, Schuh *et al.* 2007, Ashby and Greer 2006). Ancak, çoğu metalik cam, kristalli malzemeler ile karşılaştırıldığında hiç plastisite göstermez ya da gösterdiği plastisite sınırlıdır. Bu da oda sıcaklığındaki uygulamalarını sınırlandırır (Schroers 2013). 1990'ların sonlarında, bu sorunu çözmek için, camsı matriste sünek kristalleri oluşturma stratejisi geliştirilmiştir. İkincil sünek fazın varlığı, kayma bantlarının kayma gerilmesi enerjisini emebilir, gelişmeden ve çatlama haline gelmeden yayılmalarını sınırlandırabilir ve plastisiteyi önemli ölçüde geliştirebilir (Qiao *et al.* 2016).

Dolayısıyla, eğer sünek kristal parçacıklarıyla başarılı bir süneklığe sahip amorf alaşımlarının matriks kompozitleri üretilebilirse, İHMC'lerin avantajlarından yararlanırken aynı anda düşük süneklik ve boyut sınırlanmaları gibi kritik problemler çözülmüş olur.

Kompozit malzemelerin gelişmesi ve belirli mekanik özelliklerde mikroyapı ve özellikler arasındaki ilişkinin karakterizasyonu çok sayıda çalışmanın konusu olmuştur (Cardinal *et al.* 2018).

Kompozitler için bir matris görevi gören, Ti-esaslı (Eckert and Das 2006, Hofmann *et al.* 2008), Zr-esaslı (Conner *et al.* 1999), Cu-esaslı (Liu *et al.* 2017), Ni-esaslı (Choi-Yim *et al.* 2005), Fe-esaslı (Guo *et al.* 2010), Mg-esaslı (Xu *et al.* 2005) alaşımlar gibi çeşitli metalik camlar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Çizelge 2.2 Çapı 1 cm'den fazla olan metalik camların özellikleri (Inoue and Nishiyama 2007).

Kompozisyon (%)	Çap (mm)	Bildirilen Özellikler	Yıl
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	25	Yüksek kırılma gücü (1700 MPa)	1996
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	72	Yüksek kırılma gücü (1680 MPa)	1996
Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3} P _{22.5}	12	Yüksek kırılma gücü (1470 MPa) Sıkıştırılabilir süneklik (%20)	2004
Pd ₃₅ Pt ₁₅ Cu ₃₀ P ₂₀	30	Yüksek kırılma gücü (1410 MPa)	2006
Mg ₅₆ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	25	Yüksek kırılma gücü (1000 MPa)	2005
Co ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Tm ₂	10	Yüksek kırılma gücü (4000 MPa) Antimanyetik	2006
Ni ₅₀ Pd ₃₀ P ₂₀	21	Yüksek kırılma gücü (1780 MPa) Sıkıştırılabilir süneklik	2007
Cu _{44.25} Zr ₃₆ Ti ₅ Ag _{14.75}	10	Yüksek kırılma gücü (1970 MPa)	2006
Cu ₄₀ Zr ₄₄ Ag ₈ Al ₈	15	Yüksek kırılma gücü (1850 MPa) Sıkıştırılabilir süneklik	2006

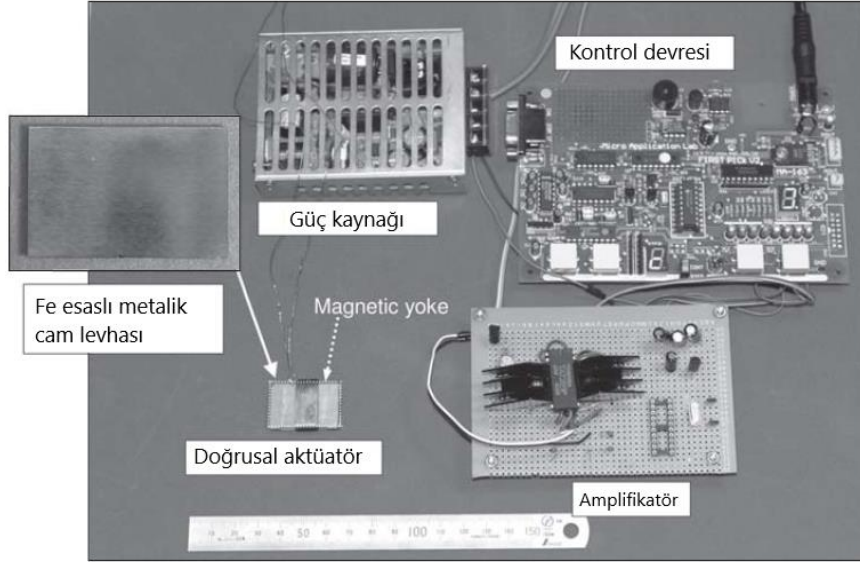
2.4 Metalik Camların Uygulama Alanları

Çizelge 2.2, çapı 1 cm'den fazla olan metalik camların özelliklerini özetlemektedir. Yeni iri hacimli metalik camlar, istenen özelliklere göre, çeşitli endüstriyel uygulamalar için yenilikçi ürünlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır. İHMC'lerin ticarileştirilmesi, zırh gibi savunma uygulamaları için tungsten katkılı kompozit metalik camla (Conner *et al.* 1998), cep telefonları, el bilgisayarları ve kameralar gibi elektronik kılıflar için daha ince şekillendirme teknolojileri (Johnson *et al.* 2002), cerrahi bıçaklar, belkemiği implantı gibi tıbbi malzemeler, saat gövdeleri ve yüzükler gibi mücevherat alanlarında halihazırda başarılı olmuştur (Inoue and Nishiyama 2007).

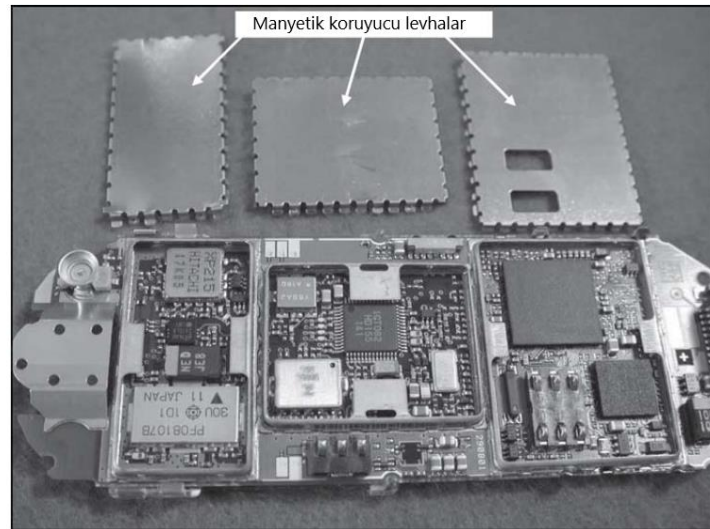
2.4.1 Manyetik Uygulamalar

Modern elektronik cihazlarda, yarı iletken devre teknolojileri tarafından desteklenen daha hızlı işlem ve daha fazla entegrasyon için minyatürleştirme ve çok işlevsellik istenmektedir. Üretim için gerekli olan boyutsal kontrol, 5 nm ila 50 nm arasındadır. Böyle durumlarda, nanometre boyutunda hatasız doğrusal aktüatörlerin geliştirilmesi son derece önemlidir. Biyomedikal endüstrisinde hücre işletimli manipülatörlerin doğru konumlandırılması için cihazlarda daha fazla uygulama olacaktır. Yüksek geçirgenliğe sahip yumuşak manyetik İHMC'ler, bu tür doğrusal aktüatörlerin manyetik bağlantıları için uygun malzemelerdir. 30 mm uzunluğunda, 20 mm genişliğinde ve 1 mm kalınlığında, sıkıştırma dökümüyle hazırlanan $Fe_{73}Ga_4P_{11}C_5B_4Si_3$ İHMC plakalarının manyetik özellikleri şu şekildedir; yumuşak manyetik özellikler mükemmeldir ve tavlama ile geliştirilebilir. Şekil 2.6, bitmiş bir bağlantıyı ve bir doğrusal aktüatör prototipini göstermektedir. Yapılan testler, Fe esaslı İHMC bağlantısı kullanan aktüatör tarafından oluşturulan kuvvetin, Sr-ferritin kalıcı mıknatıs olarak kullanıldığı 20-45 Hz frekans aralığında diğer bağlantı malzemelerinin kullanılmasından daha üstün olduğunu göstermiştir. Lorentz kuvveti, Fe esaslı İHMC bağlantılarını kullanan doğrusal aktüatörlerin iyi hızlanma ve yavaşlama gösterebildiğini öne sürmektedir. Ek olarak, İHMC'nin yüksek rölatif geçirgenliği (μ), aktüatörlerin yüksek frekanslı akım

darbeleriyle çalıştırılmasına izin verir, bu da bir geri bildirim sistemi aracılığıyla hassas derecede kontrolüne imkan verir.



Şekil 2.6 Doğrusal aktüatör prototipi için Fe-esaslı metalik cam levhadan yapılmış manyetik bağlantı (Inoue 2005).



Şekil 2.7 Dizüstü bilgisayarlar için metalik cam manyetik koruyucu levhalar (Inoue and Nishiyama 2007).

Yüksek μ ve düşük H_c özelliklerine sahip Fe bazlı İHMC'ler de kısma bobinlerinde düşük kayıplı manyetik çekirdekler için uygundur (Yoshida *et al.* 2000). Fe esaslı İHMC'leri

kullanan çekirdekler, 10 MHz'e kadar olan frekanslar için ~ 110 'luk değere sahip sabit μ değeri sergilerler ve ticari çekirdeklerle kıyaslanabilirler. Fe-Ga-Al-P-C İHMC, 0.1 T'lik bir manyetik alanda 100 kHz'de 610 kW / m³'lük düşük çekirdek kaybını gösterir. Bu mükemmel yüksek frekanslı manyetik özelliklerin yanı sıra viskoz şekillendirilebilirlik kullanılarak, dizüstü bilgisayarlar için manyetik koruyucu tabakalar geliştirilmektedir (Şekil 2.7) (Inoue 2005).

2.4.2 Spor Malzemeleri

İHMC'ler yüksek mukavemet özelliklerinden dolayı spor malzemelerinde geniş kullanım alanı bulmuşlardır. İHMC'ler ticari olarak golf sopalarında (Şekil 2.8), ardından tenis raketleri, beyzbol, kayaklar ve snowboardlar, bisiklet parçaları, balıkçılık ekipmanları ve deniz uygulamalarında kullanılmışlardır (Inoue and Nishiyama 2007).

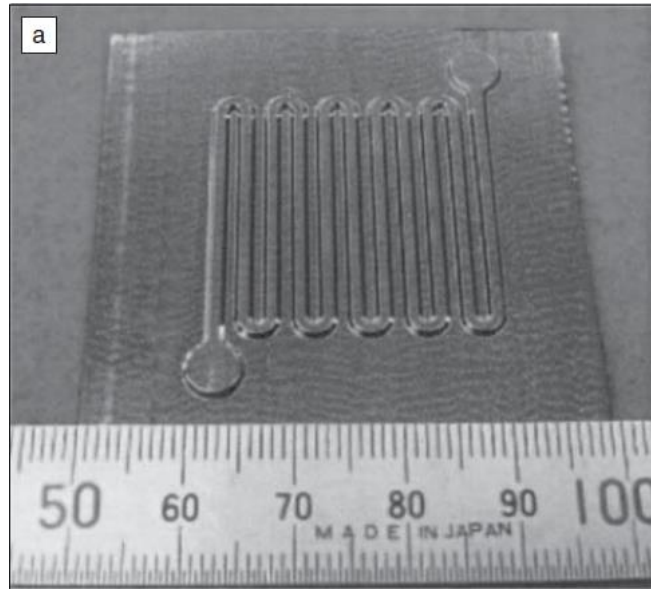


Şekil 2.8 İHMC plakaları kullanılmış golf sopaları (Inoue and Nishiyama 2007).

2.4.3 Kimyasal Uygulamalar

Yakıt hücresi sistemlerinin, kimyasaldan elektrik enerjisine doğrudan dönüşüm nedeniyle pistonlu motorlardan daha yüksek verimliliğe sahip olduğu bilinmektedir (Bacon 1969). Yakıt hücresi kullanımının, fosil yakıt tüketimini azaltması ve küresel ısınmaya yol açan CO₂ emisyonlarını azaltması bekleniyor. İHMC'lerin üstün korozyon

direnci ve viskoz deforme olabilirliğinden yararlanılarak son zamanlarda proton değişim zarı yakıt hücreleri geliştirilmektedir. Yüksek çıkış akımı yoğunluğu ve düşük sıcaklıkta çalışması nedeniyle bu hücreler, ev kullanımı ve otomobil uygulamaları için tercih edilir. Malzeme tasarımını etkileyen birçok parametre nedeniyle grafit tozun elektrolit desteklerinin yeni bir malzeme ile değiştirilmesi, sistemin daha küçük, daha hafif ve daha düşük bir ürün maliyetinde olması beklenmektedir. Paslanmaz çelik plaka alternatif bir malzeme olabilir, ancak yüzey pasif tabakasının oluşması nedeniyle çıkış voltajında şiddetli bir düşüş beklenir. Bu nedenle İHMC'ler, yüksek mukavemet, üstün korozyon direnci ve viskoz deforme kabiliyetine sahip olmalarından ötürü yakıt-hücre separatörleri için uygun görülmektedir. Gerekli yüksek korozyon direncine bağlı olarak, bu uygulamaya yönelik metal-metal sistemler arasında Ni bazlı İHMC'ler seçilmiştir (Inoue and Nishiyama 2007). Şekil 2.9 ve şekil 2.10'da İHMC prototip yakıt hücresi separatörü örneği görülmektedir.



Şekil 2.9 Ni bazlı İHMC levhadan üretilmiş prototip yakıt hücresi separatörü (Inoue and Nishiyama 2007).



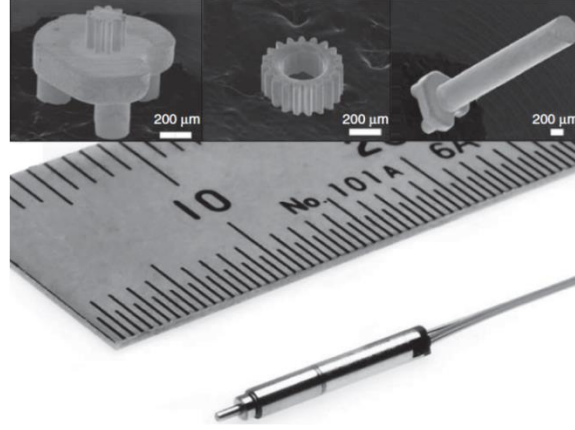
Şekil 2.10 Modelin kesitsel morfolojisi (Inoue and Nishiyama 2007).

2.4.4 Optik Ayna Aygıtları

Polimer ve oksit camlar için, İHMC'ler homojen ve tane sınırlarından arınmış ideal izotropik malzemelerdir. Ayrıca süper soğutulmuş sıvı bölgelerindeki viskoz akış nedeniyle süper esneklik sergilerler (Inoue 2000). Bu özellikler göz önüne alındığında, polimerler ve oksit camlar saydamlıklarından dolayı optik bileşenlerde uygulama alanı bulmuşlarken İHMC'ler optik cihaz parçaları için metalik parlaklığa sahiptir ve yansıtma için uygundur. Hata ve arkadaşları viskoz akışlı şekillendirme ile üretilen bir optik aynanın bir örneğini sunmuştur. Zr-esaslı İHMC $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$, 86K'de sahip olduğu geniş bir süper soğutulmuş sıvı bölgesi nedeniyle kullanılmıştır. Zr-esaslı İHMC ayna düzgün bir yüzeye sahiptir ve iyi yansıma sergiler. Lazer interferometrisi ile elde edilen yüzey profili, 90 nm'lik maksimum yüzey pürüzlülüğünü ve 500 nm'lik küreselliğin bir sapmasını göstermektedir. Bu da aynanın yüksek boyutsal doğruluğa sahip olduğunu kanıtlar (Inoue and Nishiyama 2007).

2.4.5 Mikromotorlar için Hassas Dişliler

Katılaşma sırasında büzülme olmaksızın, İHMC'ler doğrudan eriyik hallerinden son ürüne dönüştürülme olanağı sunmaktadır. Ayrıca, tane sınırlarının olmaması nedeniyle üstün yüzey pürüzsüzlüğü elde edilebilir (Ishida *et al.* 2004). Üstün yüzey pürüzsüzlüğü, sürtünme ile aşınmayı ve enerji kaybını azaltır. Performans ve maliyet açısından, İHMC'ler, mikro motorlar için dişliler gibi küçük hassas parçaların üretimi için caziptir. Ishida ve arkadaşlarının enjeksiyon yöntemi ile hazırlamış olduğu $Ni_{53}Nb_{20}Ti_{10}Zr_8Co_6Cu_3$ metalik cam mikro dişlileri ~ 3000 MPa'lık yüksek bir çekme mukavemetine sahiptir (Şekil 2.11) (Ishida *et al.* 2004). Enjeksiyonla üretilmiş İHMC dişli parçalarının benimsenmesiyle, dişli parçası kuvvetinin yükselmesi ve montaj maliyetlerinin azalması beklenebilir. Bu dişli parçaları ile üretilen mikromotorun ömrü geleneksel bir motora göre 313 kat daha fazladır. Bu mikromotorun ömrü 1000 saatin üzerindedir ve bir endoskop, kateter gibi gelişmiş tıbbi ekipmanları kullanmak için değerlendirilmektedir (Inoue and Nishiyama 2007).



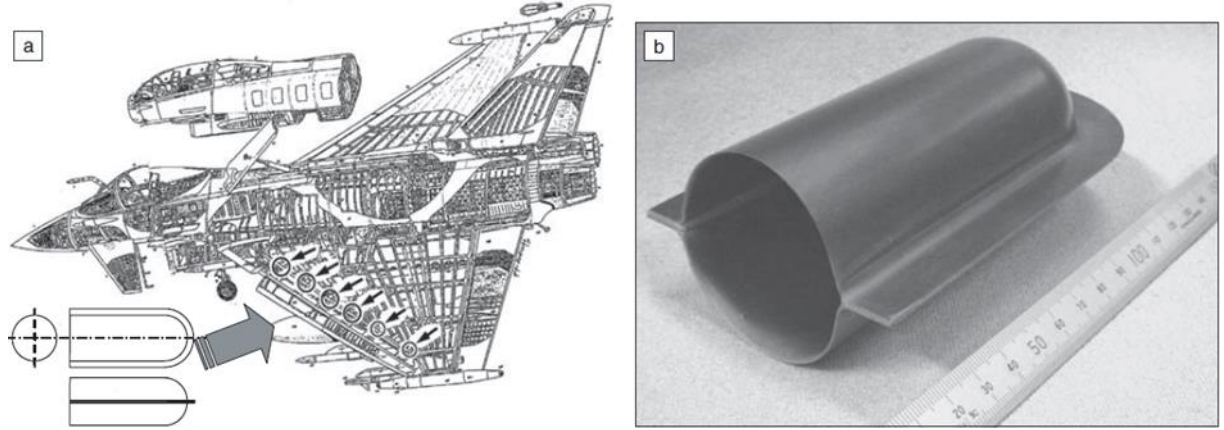
Şekil 2.11 Metalik cam dişliler ve metalik cam dişlileri kullanılarak üretilen 1.5 mm'lik bir dış çapa sahip mikro dişli motor (Inoue and Nishiyama 2007).

2.4.6 Uçaklar için Yapısal Parçalar

İHMC'ler, uçak parçaları için, özellikle kanatların ön tarafında bir dizi kılavuz rayını çevreleyen bir çıta rayının kaplanması için düşünülmektedir (Şekil 2.12a) (Soejima *et al.* 2005). Bu tür parçalar geleneksel olarak işleme ile şekillendirilir, ancak son zamanlarda, kristalli Ti alaşımlarına süperplastik biçimlendirme uygulanmıştır. İHMC'ler düşük sıcaklıkta uygulanan düşük gerilme ile deforme olabilir (Inoue 2000). Genel olarak, yağmur veya deniz suyu nedeni ile nemlenmiş ortam atmosferine maruz kalması nedeniyle, kapağın iç yüzeyi için yüksek korozyon direnci gereklidir. Kapağın dış yüzü, yakıt deposunun bir parçası olarak işlev gördüğünden sızıntı yapma ihtimali olmamalıdır. Ek olarak, düşürülmüş ağırlık ve hacim tercih edilir. Yüksek mukavemetli İHMC'ler kullanarak, daha ince ve daha hafif parçalar hazırlanabilir ve ek olarak, düşük maliyetli üretim ve yüksek verim beklenebilir.

Inoue ve arkadaşları, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ İHMC plakasından çıta paleti kapağının viskoz akış-oluşturma deneylerini, İHMC'nin cam geçiş sıcaklığının ($T_g = 680$ K) 10K üzerinde, 3.5 MPa'lık bir gaz basıncı ile gerçekleştirmiştir (Inoue and Zhang 1996). İstenen şekilde elde edilen ürün (Şekil 2.12b), kristalli alaşımların süperplastik deformasyonla oluşturulmasının, düşük sıcaklıkta ve düşük uygulanan gerilimde süper soğutulmuş sıvı

bölgedeki İHMC'lerin viskoz akışıyla da elde edilebildiğini göstermektedir (Inoue and Nishiyama 2007).



Şekil 2.12 a) İri hacimli metalik camlardan faydalanmayı amaçlayan bir uçağın bazı alanları (küçük oklar ile gösterilmiş) b) Bir $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ İHMC plakasının viskoz akışla şekillendirilmesiyle hazırlanan çıtalar (Soejima *et al.* 2005).

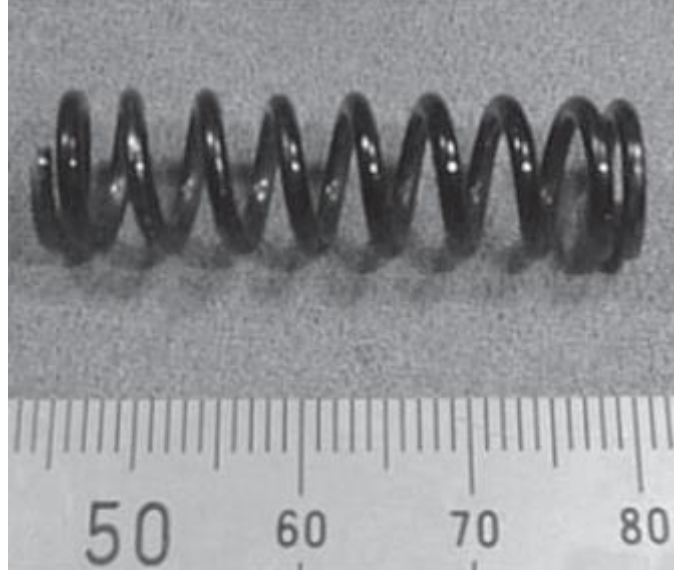
2.4.7 Otomobil Valf Yayları

İHMC'lerin yüksek mukavemeti ve düşük young modülleri, yay tellerinin daha ince ve yayların daha kısa olmasına olanak sağlar. Otomobil valf yaylarında İHMC'leri kullanan motorlar, silindir başlıklarını minyatürleştirerek hafifletebilir ve böylece atalet kütlelerini azaltarak motorların devir sınırını arttırabilirler. Sonuç olarak, yakıt tüketimini geliştirmek mümkündür. Çizelge 2.3'te, geleneksel valf yay malzemesi, yağ ile temperlenmiş Si-Cr çeliğinin, Zr-bazlı ve Ti-bazlı İHMC'ler ile mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır (Inoue and Zhang 1996, Ma *et al.* 2004).

Çizelge 2.3 Geleneksel yay çeliklerinin mekanik özelliklerinin Zr ve Ti esaslı metalik camlar ile karşılaştırılması (Inoue and Nishiyama 2007).

Malzeme	Gerilme dayanımı, σ_f (MPa)	Young modülü, E (GPa)	Kırılma gerilmesi, ϵ_f	σ_f/E
Geleneksel yay çeliği	2250	202	0.017	0.0111
Zr-esaslı İHMC	1600	80	0.020	0.0200
Ti-esaslı İHMC	2040	103	0.057	0.0202

Geleneksel malzeme, bir motor boyunca supap yayları için Zr-bazlı bir İHMC (şekil 2.13) ile değiştirilirse, toplam ağırlık azalması 4 kg olarak tahmin edilir ve motorun devir sınırı, % 20 oranında artar. İHMC'lerin yorgunluk özellikleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır ancak erken bir aşamada olduğundan henüz ortak bir görüş elde edilmemiştir. Test koşullarının standartlaştırılması İHMC yayları gereklidir.



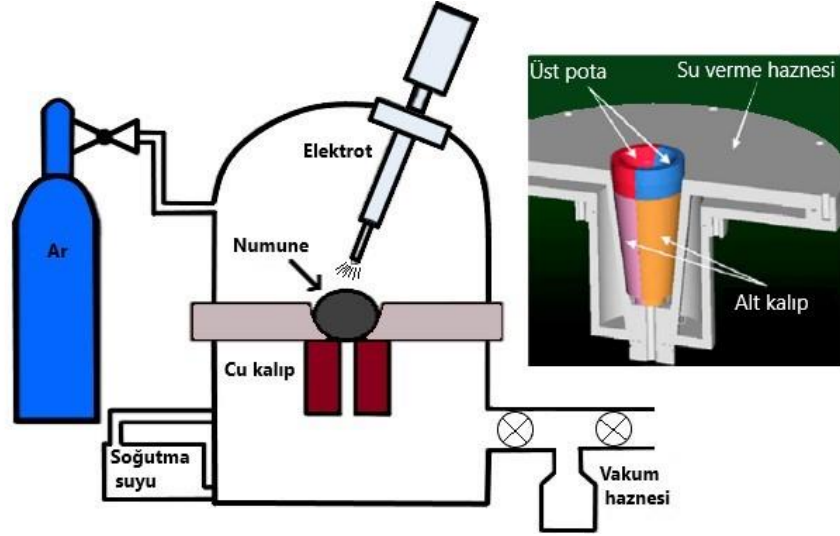
Şekil 2.13 Zr-esaslı tel kullanılarak oluşturulmuş bir yay (Inoue and Nishiyama 2007).

2.5 Metalik Camın Döküm Yöntemleri

2.5.1 Emme Döküm Yöntemi

Şimdiye kadar, bakır kalıba emme döküm, iri hacimli metalik camları imal etmek için en yaygın teknik olmuştur ve en gelişmiş İHMC'ler, tüm dünyada bu yöntemle üretilmiştir. Şekil 2.14'te, bakır kalıba emme dökümün tipik bir şematik resmi verilmektedir. Emme döküm sistemi iki bölmeden oluşur: alaşımın eritildiği bir üst hazne ve bakır kalıbı tutan alt hazne. Kalıp ve ark ertitme ocağı, yaklaşık 1 mm'lik bir çapa sahip yuvarlak bir delik ile bağlanır. Alt hazne, pnömatik olarak çalıştırılan bir valf aracılığıyla bir vakum haznesine bağlanmıştır. Numuneyi dökmek için, arzu edilen bileşimin bir parçası Ar atmosferi altında eritilir. Parça erimiş haldeyken, valf açılır ve kalıp haznesinde bir vakum oluşturulur böylece erimiş alaşımın kalıba emdirilmesi sağlanır. Sonuç olarak,

çubuk ve plaka numuneleri veya daha karmaşık şekillere sahip numuneler, kalıbın iç şeklinin tasarlanmasıyla imal edilebilir (Qiao 2016).

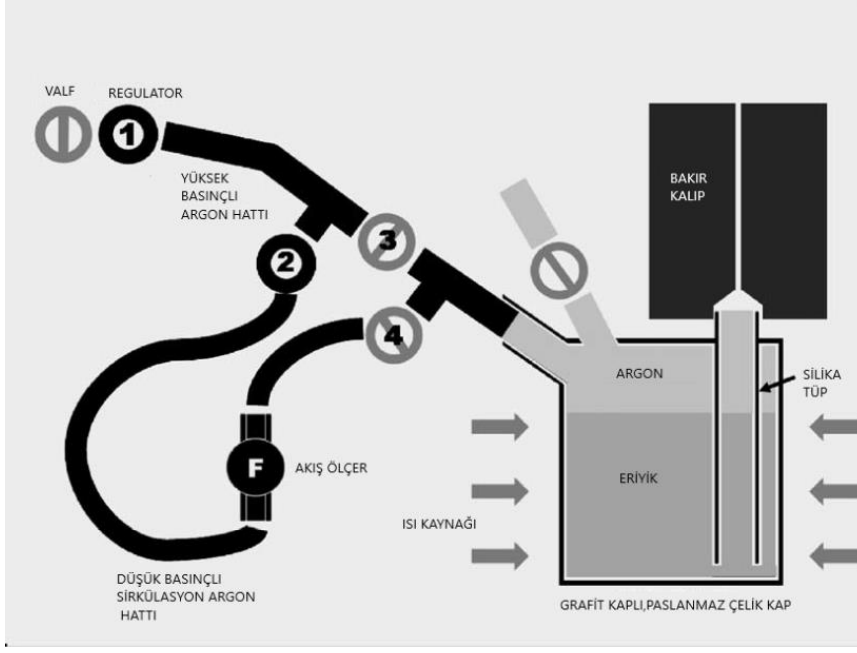


Şekil 2.14 Ark ergitme ocağı (Qiao 2016).

2.5.2 Enjeksiyon Döküm Yöntemi

Yapılan çalışmalar, bir döküm ürününün mekanik özelliklerinin, esas olarak kalıp sıcaklığına, kalıba dolan metalin kalıp ağızındaki hıza ve uygulanan döküm basıncına bağlı olduğunu göstermiştir (Regev *et al.* 1997, Hu *et al.* 2000). Erimiş metalin kalıp dolma kapasitesi, parçaların geometrik karmaşıklığı ve döküm sırasındaki soğuma oranı döküm bileşeninin bütünlüğünü etkiler. Bu parametreler yeterince kontrol edilmezse bitmiş bileşen içinde çeşitli hatalar görülebilir (Laws *et al.* 2006).

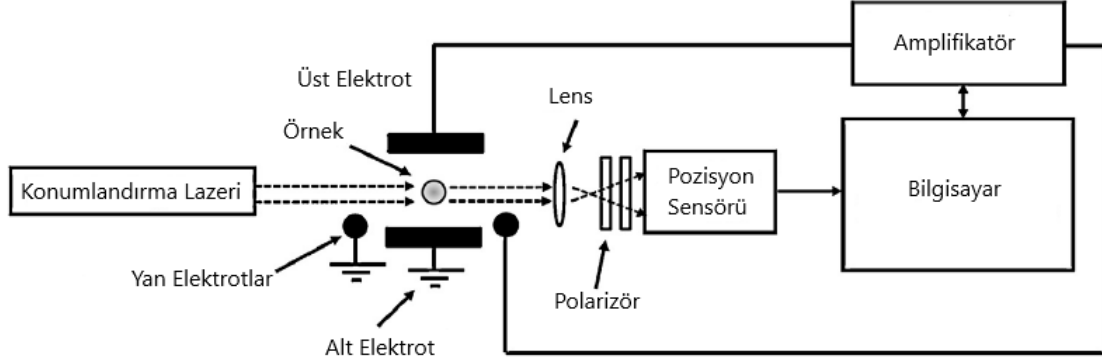
Enjeksiyon döküm yönteminde erimiş metali bir bakır kalıba doldurmak için sıkıştırılmış argon gazı kullanılır. Döküm aparatının şematik gösterimi şekil 2.15'te verilmiştir. Şarj malzemesi önceden ısıtılmış ve argon ile temizlenmiş kapalı hazneye eklenir. Daha sonra ünite, dolaşımdaki argon gazı altında istenilen döküm sıcaklığına ısıtılır. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında, bakır kalıp ve silika tüp ünitesi bölmeye bağlanır. Tüm gaz hatları kapatılır, bölme kapatılır ve basınçlı gaz hattı açılır ve böylece eriyik metal silika borusuna ve ürün oluşturmak için bakır kalıba doldurulur (Laws *et al.* 2006).



Şekil 2.15 Enjeksiyon döküm yöntemi (Laws *et al.* 2006).

2.5.3 Elektrostatik Levitasyon Döküm Yöntemi

Elektrostatik döküm yöntemi boşlukta malzeme üretimini desteklemek amacıyla geliştirilmiştir (Rhim *et al.* 1993). Şekil 2.16, ürün işlenmeye başlamadan önce tipik olarak $\sim 10^5$ Pa'a boşaltılan, bir paslanmaz çelik haznedan oluşan bir elektrostatik levitasyon fırını şematik olarak göstermektedir. Bölme, iki yatay elektrot olan hafif içbükey bir alt elektrot (25mm çapında) ve altın, düz bir üst elektrot (25mm çapında) arasında hareketlendirilmiş elektronik emisyonla yüklenen $\sim 2-3$ mm çaplı bir numune barındırır. Disk elektrotları arasında 4 ila 20 kV / cm arasında değişen elektrik alanları uygulayarak çeşitli elemental metallerin numuneleri (örneğin, In, Sn, Bi, Pb, Al, Ge, Cu, Ni, Ti ve Zr) ve metalik alaşımlı malzemeler (örneğin In-Sb, Ni-Zr, cam oluşturma) vakumda hareket ettirilebilir. Vakumda ergitilen numune bakıra düşer. Konum algılama, bir dizi ortogonal olarak yerleştirilmiş He-Ne lazerleri ve ilgili konum algılayıcıları ile elde edilir. Örnek iki kamera ile gözlemlenir (Paradis *et al.* 2014).



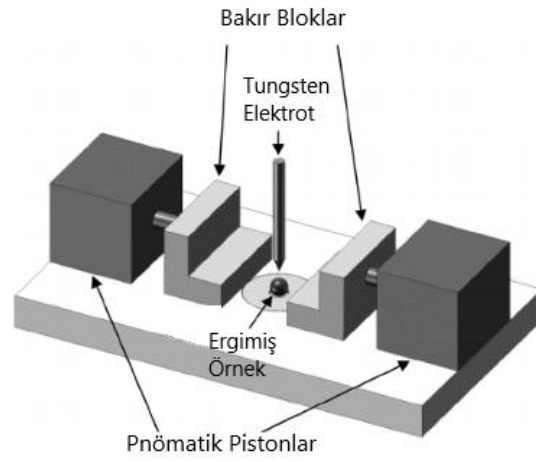
Şekil 2.16 Elektrostatik Levitasyon Döküm Yöntemi (Paradis *et al.* 2014).

2.5.4 Piston-Örs Döküm Yöntemi

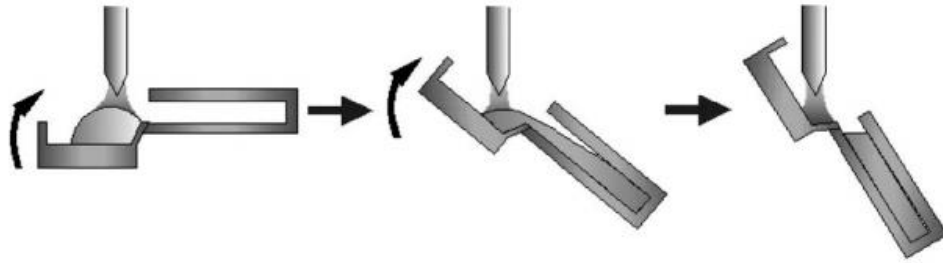
Bu yöntemi Pietrowsky (1963) tasarlamış ve böylelikle amorf alaşımların folyo biçiminde elde edilmesi mümkün olmuştur. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi piston-örs yöntemi sıvı haldeki bir metal damlacığının, uygun atmosfer altında iki metal plaka arasında hızlı bir şekilde sıkıştırılarak folyo halinde katılaştırılması işlemidir. İlk durumda küresel olan damlacık iki yüzey arasına sıkıştırılır ve yayılır bu şekilde hızlı soğutma sağlanır. Ancak elde edilen soğutma hızları eriyik döndürme yöntemi kadar yüksek olmamaktadır. Bu yöntem altlık malzemesi ile birlikte düşünülerek modifiye edildiğinde amorf yapılı kaplama üretimi için de uygun bir yöntem olarak görünmektedir (Yazıcı and Hitit 2016).

2.5.5 Eğme (Tilt) Döküm Yöntemi

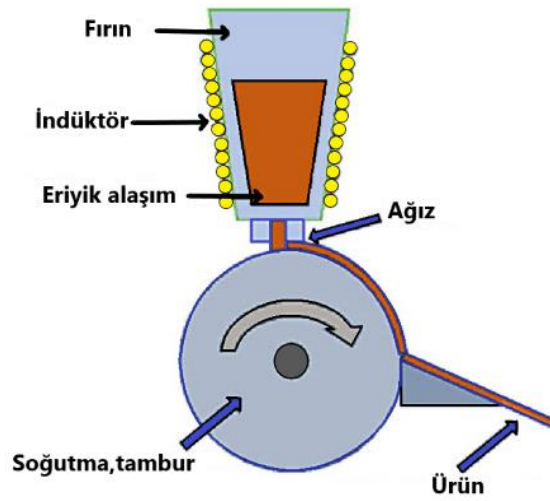
Tilt dökümü başlangıçta yüzey kusurlarını azaltmak için 1800'lerde Durville tarafından alüminyum-bronz döküm için Fransa'da uygulanmıştır. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi prensip olarak, sıvı metalin, yerçekimi eylemi altında basit mekanik araçlarla, yüzey türbülansı olmadan bir kalıba aktarılabilirdiği bir özelliğidir. Tilt döküm yönteminde kalıp ile ergitilmiş metali içeren pota uç noktasından birleştirilir. Daha sonra sistem kontrollü bir biçimde döndürülerek sıvı metalin kalıp içerisine uygun hızla dolması sağlanır (Mi *et al.* 2002).



Şekil 2.17 Piston-örs yönteminin şematik gösterimi (Öztürk and Hitit 2015).



Şekil 2.18 Eğme Döküm Yönteminin Şematik Gösterimi (Yokoyama *et al.* 2002).



Şekil 2.19 Eriyik döndürme metodu (İnt.Kyn.1).

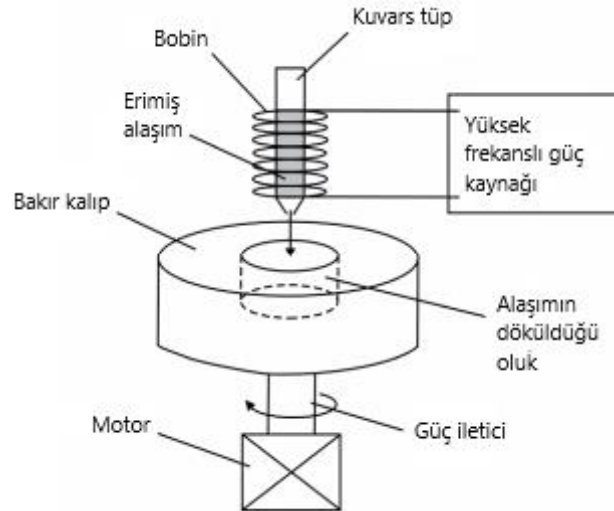
2.5.6 Eriyik Döndürme Metodu

Eriyik döndürme methodu metalik camlar için 10^5 - 10^6 Ks⁻¹ oranında hızlı soğuma veren ana teknik olmuştur. Erimiş alaşım, birkaç milimetreye kadar ince bir şerit üretmek için

hızlı dönen bir tekerleğin (bakır) yassı tarafına püskürtülmektedir (şekil 2.19). Düzlemsel akışlı dökümün ilgili endüstriyel prosesinde, fırlatma nozulunun tekerleğe yakınlığı şerit boyutlarının sıkı kontrolünü sağlar ve onlarca santimetreye kadar genişlikte ürünler üretilebilir (Greer 1995).

2.5.7 Savurma Döküm Tekniği

Savurma ile döküm sistemi döküm aparatı ve erimiş alaşımın enjeksiyon sistemi olmak üzere iki ana parçadan oluşur. Döküm aparatı, kayış transmisyonlu bir motor tarafından döndürülen bir silindirik bakır kalıp içerir (şekil 2.20). Transmisyon, dönen kalıbın hızını değiştirir. Enjeksiyon sisteminde, alaşım numunesi indükleyerek eritilir. Ergitme işleminde yüksek frekanslı güç kaynağı kullanılır. Bu yöntemle, 25 mm çaplı halka formunda dökme amorf malzemeler üretilir. Kuvars tüp içine yerleştirilen külçe, argon atmosferinde indüksiyonla eritilir ve daha sonra erimiş alaşım, 2500, 3000 veya 3500 devir/dk. hızda dönen silindirik bir bakır kalıba enjekte edilir. Halka kalınlığı, erimiş alaşımın ağırlığı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bakır kalıp 150 mm dış çapa, 25 mm iç çapa ve 50 mm kalınlığa sahiptir. Sıvı alaşımın katılma süreci, zaman, metal yoğunluğu, termal iletkenlik, soğutma hızı, erime sıcaklığı gibi birçok parametreye bağlıdır (Nowosielski and Babilas 2006).



Şekil 2.20 Savurma döküm tekniği (Nowosielski and Babilas 2006).

2.6 Camlaşma Kabiliyeti

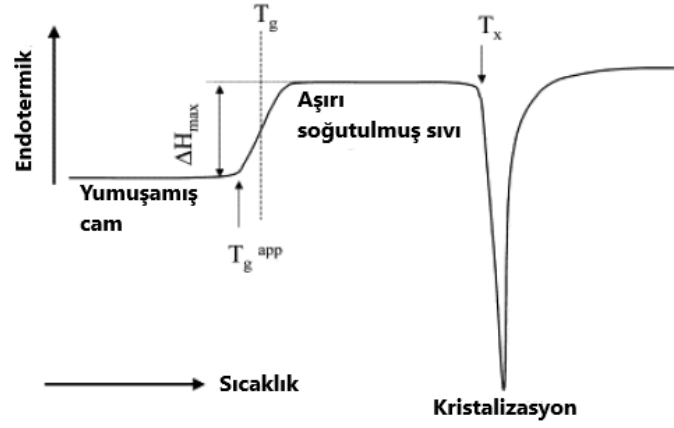
Çeşitli araştırmacılar, metalik camların üç önemli camlaşma kriteri gösterdiğini rapor etmişlerdir. Stabilize edilmiş süper soğutulmuş sıvı hal ve yüksek cam oluşturma yeteneği için temel ampirik kriterler şunları içerir (Telford 2004, Louzguine *et al.* 2003).

- Alaşımın en az üç ya da daha fazla elementten oluşturulması gerekir. Artan karmaşıklık ve kristal birim hücrenin boyutu, atomik etkileşimlerden daha uzun menzilli periyodik bir düzen oluşmasını engeller.
- Elementler arasındaki atomik yarıçap farkının %12'den fazla olması, daha yüksek bir paketleme yoğunluğuna ve metalik eriyikler ile karşılaştırıldığında sıvı halde daha küçük serbest hacme yol açar ve kristalleşme için daha fazla hacim artışı gerektirir.
- Ana elementler arasındaki karışma entalpilerinin negatif olması, sıvı-katı ara yüzeydeki enerji bariyerini arttırır ve atomik yayılımı azaltır. Bu, lokal atomik düzenlemeleri ve kristal çekirdeklenme hızını yavaşlatarak, aşırı soğutulmuş sıvı sıcaklık aralığını uzatır.

Yavaş kristalleşme, kritik soğutma hızının düşürülmesini sağlar ve iri hacimli metalik cam oluşumuna ve geleneksel döküm teknikleriyle imal edilmesine olanak sağlar (Telford 2004).

2.6.1 Camlaşma Kriterleri

İri hacimli metalik cam sistemlerini karakteristik sıcaklıklar açısından değerlendirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Karakteristik sıcaklıkların çoğu genellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ya da diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılarak elde edilir. Şekil 2.21'de amorf bir alaşım için tipik DSC eğrisi gösterilmiştir. Aşırı soğutulmuş sıvı T_g 'de cama dönüştüğünde, ısı akışında (ΔH_{max}) bir azalma meydana gelir, fakat bunun, T_g civarında kademeli olarak gerçekleşmesi yerine, tam olarak T_g 'de meydana gelen ani bir düşüş olmadığı da ayırt edilebilir (Shao 2003).



Şekil 2.21 Isıtmada amorf bir alaşım için tipik bir DSC eğrisi (Aybar 2007).

2.6.1.1 ϕ Kriteri

Yapılan çalışmalarda, cam oluşturma kriteri kırılgenlik kavramı ve çekirdeklenme teorisi ile geliştirilmiştir. Belirtilen cam oluşturma kabiliyeti ile $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ tanıtılmıştır, yeni bir boyutsuz ϕ kriteri şu şekilde gösterilmiştir,

$$\Phi = T_{rg} / (\Delta T_x / T_g)^a \quad (2.1)$$

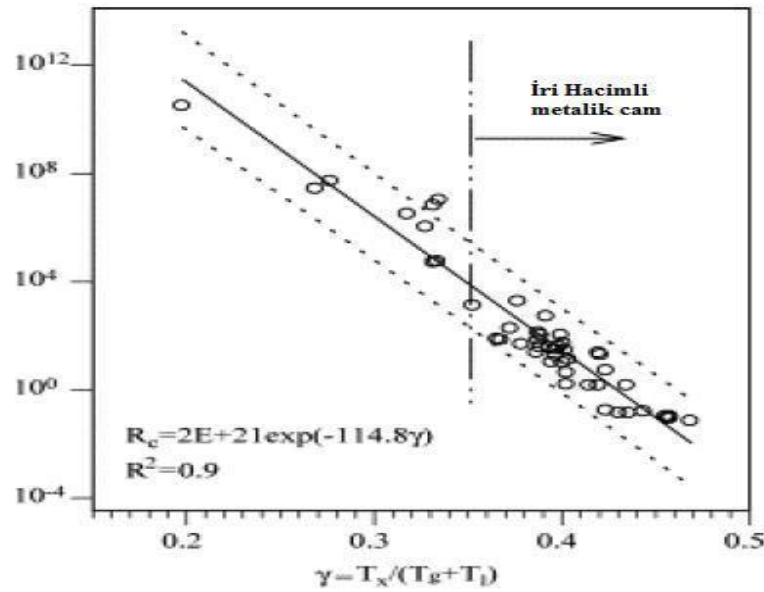
Burada T_x , T_g' nin normalize edilmiş, T_{rg} , indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı ve a bir sabittir. R_c ve ϕ arasındaki ilişki çizilerek oksit florür, yarı iletken, metalik ve moleküler camlarda dahil olmak üzere cam oluşturma sistemlerinin değerlendirilmesinde ϕ kriteri doğrulaması yapılmıştır. Bununla birlikte T_{rg} kriteri ile karşılaştırıldığında belirtilen, ϕ korelasyonu ile R_c arasında iyi bir korelasyon göstermiştir (Aybar 2007).

2.6.1.2 γ Kriteri

γ kriteri, kristalizasyon noktasına yakın bölgede aşırı soğutulmuş sıvının yeniden ısıtılıp soğutulması ile elde edilmiştir. Bunun üzerine iki faktörün cam oluşturma kabiliyetiyle ilişkisi ortaya koyulmuştur. Bunların T_x/T_g ve T_x/T_l olduğu kabul edilmiştir. γ kriteri, normalize edilmiş T_x değeri $[1/2((T_g + T_l)/T_x)]$ olarak da tanımlanabilir (Lu *et al.* 2002).

$$w\gamma = T_x / (T_g + T_l) \quad (2.2)$$

Daha sonraki yıllarda γ kriteri ile R_c arasında bir bağlantı olduğu halihazırdaki alaşımlarla doğrulanmıştır. Şekil 2.22’de bazı metalik cam alaşımlarının γ kriteri ile kritik soğutma hızları arasındaki ilişki verilmiştir (Lu *et al.* 2004).



Şekil 2.22 γ kriteri ile kritik soğutma hızı arasındaki ilişki şeması (Lu *et al.* 2004).

γ kriteri ile kritik soğutma hızı arasındaki lineer ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$R_c = R_0 \exp[(1 - \ln R_0 / \gamma_0) \gamma] \quad (2.3)$$

R_0 ve γ_0 denklem sabitleri, R_c 'nin birimi K/s, γ kriteri birimsizdir. İri hacimli metalik cam oluşturmak için γ kriteri 0.362 veya daha yüksek olmalıdır. Yapılan çalışmalarda, γ parametresi yaklaşımının; kritik soğutma hızı (R_c), maksimum atomik yarıçap farkı (Z_{max}), indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı (T_{rg}) ve ΔT_x parametrelerine oranla daha iyi olduğu ancak tek başına metalik camlarda etkili olamayacağı ortaya konulmuştur (Aybar 2007).

2.6.1.3 δ Kriteri

Bu yaklaşımda, herhangi bir sıcaklıkta çekirdeklenme ve büyüme değerleri birbiriyle ters orantılı olan üç parametreye göre değişmektedir. Viskozite(η), eriyiğin mol başına entropi değişimine ve $T/(T_I-T_g)$ 'deki T yeni eriyiğin sıcaklığına bağlıdır. Alaşımın cam oluşturma kabiliyeti arttıkça kristalin fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi azalmaktadır. Camlaşma kabiliyetinin $T_g/(T_I-T_g)$ ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Viskozitenin etkisinde aşırı soğutulmuş sıvının büyüklüğü (T_x-T_g) pratikte İHMC alaşımlarından farklı cam geçiş sıcaklığı ve viskoziteye sahiptir. T_g ile ilgili bu parametre normalleştirilmek için $(T_x-T_g)/T_g=T_g-T_x-1$ bağıntısı önerilmiştir. Cam oluşturma kabiliyeti T_x/T_g ile orantılı kabul edildi. Bu iki ilişki ile δ kriteri tanımlanmıştır (Aybar 2007).

$$\delta=T_x/(T_I-T_g) \quad (2.4)$$

2.6.1.4 α ve β Kriteri

Sıvının yüksek kararlılığının göstergesi olan düşük T_I ve yüksek termal kararlılığın göstergesi yüksek T_x , α adı verilen bir parametrede birleştirilmişlerdir.

$$\alpha=(\Delta T_x+T_g+T_x)/T_I \quad (2.5)$$

Bu parametre, bazı ikili camsı alaşımlarda ve amorf fazlarda buhar yoğunlaştırma veya katı hal amorfizasyonunda mevcut olmaması itibariyle T_g ile ilgili sonuç içermez.

Sıvı metalin soğum sırasınca cam oluşturma eğilimi, T_g/T_I ve termal kararlılık, T_x/T_g ifadelerinden yola çıkılarak β kriteri kriteri oluşturulmuştur.

$$\beta= (T_x/T_g)+(T_g/T_I) \quad (2.6)$$

T_g ile T_x birbirine yaklaştırıldığında T_g değerini sergilemez ve β kriteri aşağıdaki ifade ile sadeleştirilebilir (Aybar 2007):

$$\beta = 1 + (T_x/T_i) \quad (2.7)$$

2.7 Nikel Esaslı Metalik Camlar

Nikel esaslı metalik camlar, mühendislik uygulamaları için uygun olan, yüksek dayanım ve üstün korozyon direncine sahip olduklarından en önemli iri hacimli metalik cam sistemleri içinde kabul edilirler. Ni esaslı İHMC'leri geliştirmek için büyük çaba sarf edilmiştir. İlk olarak Ni-Nb-Cr-Mo-P-B sisteminde 1 mm çapında İHMC başarıyla üretilmiştir (Wang *et al.* 1999). Bunu takiben oldukça yüksek camlaşma kabiliyetine ve büyük kritik çaplara sahip, Ni-Nb-Zr-Ti-Co-Cu (d = 3mm) (Zhang and Inoue 2002), Ni-Ta-Sn (d = 2mm) (Tien *et al.* 2002), Ni-Zr-Ti-Nb-Si-Sn (d = 5mm) (Lee *et al.* 2004) gibi çeşitli Ni-esaslı metalik camlar geliştirilmiştir. Bu İHMC bileşimlerinin çoğu, % 45-65 oranında nikel içerir ve bu bileşimlerin sahip olduğu düşük camlaşma kabiliyeti nedeniyle % 65'in üzerinde Ni içeriği olan Ni-esaslı İHMC'lerin oluşumu hakkında bir rapor bulunmamaktadır. Son zamanlarda, küçük bor takviyelerinin Ni-esaslı alaşımların camlaşma kabiliyetini artırdığı gözlemlenmiştir (Zeng *et al.* 2009).

Bu çalışmada, cam geçiş sıcaklığı 929K, Ni-esaslı metalik camlara göre yüksek B oranına sahip olan Ni₅₁W_{31.6}B_{17.4} alaşımı baz alaşım olarak alınmıştır. Baz alaşıma W yerine molce %10-15-20 oranlarında Co, Mo, Mn ilaveleri yapılarak camlaşma kabiliyetini ve cam geçiş sıcaklığını artırmak hedeflenmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Hammaddeler

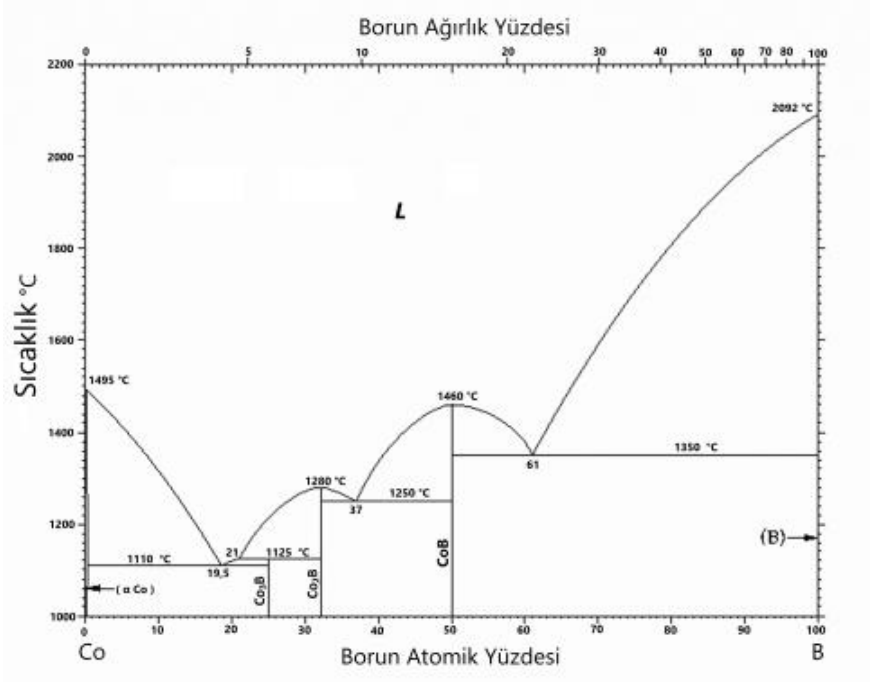
Kullanılan hammaddeler düşük tane boyutu ve yüksek saflığa sahip metal tozlarından seçilmiştir. Bunun nedeni alaşımın kompozisyonunu bozacak ve camlaşma kabiliyetini etkileyecek safsızlıkların oluşmasına fırsat vermemek ve oldukça homojen bir yapı elde etmektir. Kullanılan hammaddelerin atomik yarıçapları (Guo and Liu 2011), tane boyutları ve saflık yüzdeleri Çizelge 3.1’te gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 Kullanılan hammaddelerin özellikleri.

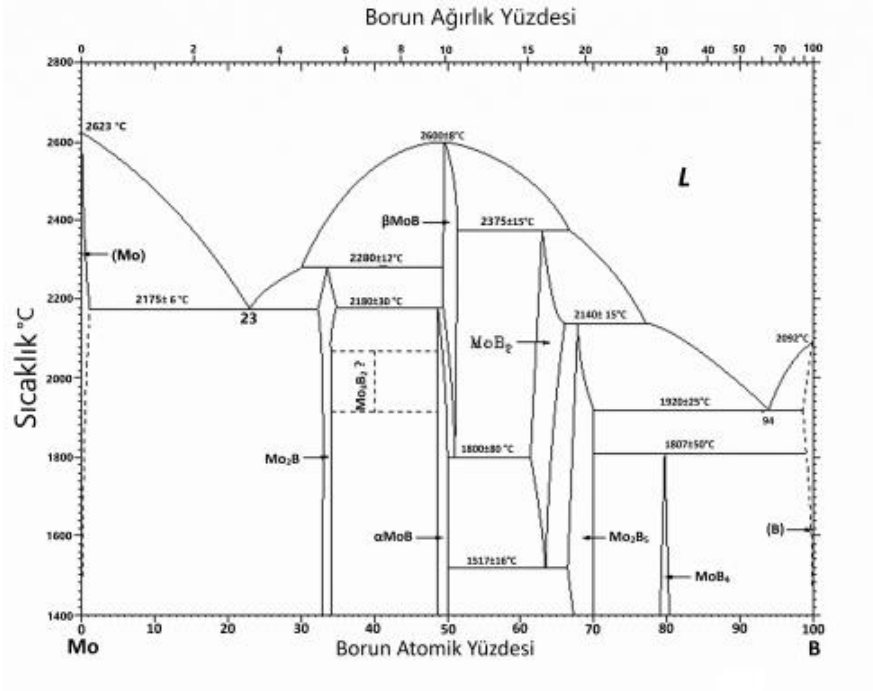
Alaşım Elemanı	Tane boyutu (μm)	Saflık Yüzdesi (% ağı)	Atomik Yarıçap (r_a) (Å)
Nikel (Ni)	<44	99.9	1,246
Tungsten (W)	1-5	99.9	1,367
Bor (B)	<44	98	0,82
Kobalt (Co)	2	99.8	1,251
Molibden (Mo)	<100	>99.9	1,363
Mangan (Mn)	125-500	99.8	1,35
Erbium (Er)	~100	99.9	1,756
Samaryum (Sm)	~100	99.9	1,810
İtriyum (Y)	<74	99.9	1,82
Zirkonyum (Zr)	150-200	99.8	1,603

3.2 Çalışılan Alaşım Sistemleri

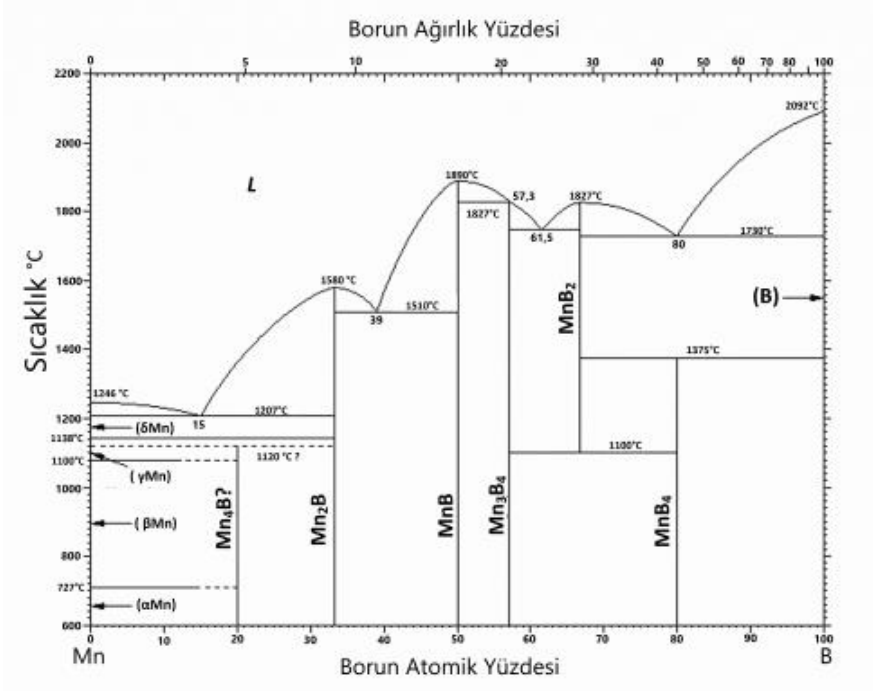
Alaşımın modifiye aşamasında, $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımına tungsten (W) yerine sırasıyla, molce (%at) %10, %15, %20 oranlarında kobalt (Co), molibden (Mo), mangan (Mn) elementleri ilave edilmiştir. Baz alaşımın likidus sıcaklığı bünyesinde bulundurduğu W_2B fazının ergime sıcaklığının 2943K olmasından dolayı oldukça yüksektir. Camlaşma kabiliyetinin artması için alaşımın likidus sıcaklığının yani W_2B fazının ergime sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Aynı zamanda bu işlem gerçekleşirken çökelen fazların değişmemesi de gerekmektedir. W elementi yerine kısmen katılacak olan elementler W_2B fazı ile aynı kristal yapıya sahip borür fazı oluşturabilen elementler olmalıdır. Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te görüldüğü gibi B elementinin diğer elementler ile oluşturduğu ikili faz diyagramlarına bakıldığında; Co, Mo ve Mn ile çalışılabileceği öngörülmüştür. W_2B fazının ergime noktası 2943K iken, Mo_2B fazının 2633K, Mn_2B fazının 1853K, Co_2B fazının ise 1553K'dir. Bu bilgilerden hareketle en iyi sonucu Co katkısının vermesi ve Co katkısı sonucu oluşacak $(W,Co)_2B$ fazının ergime sıcaklığının 2943 K'den çok daha düşük olması beklenmiştir.



Şekil 3.1 Co-B faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).

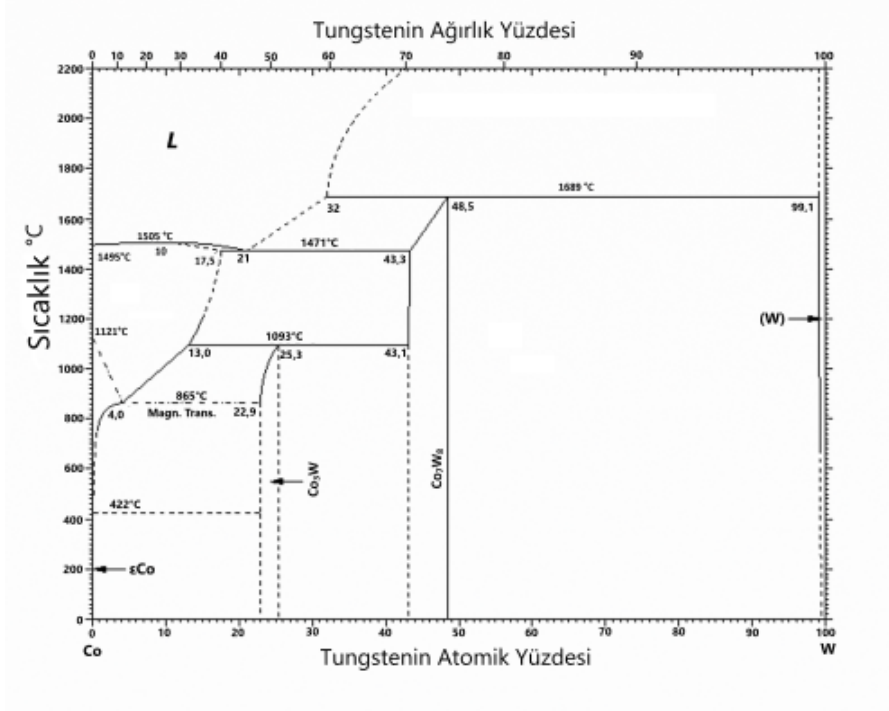


Şekil 3.2 Mo-B faz diyagramı (ınt. Kyn. 2).

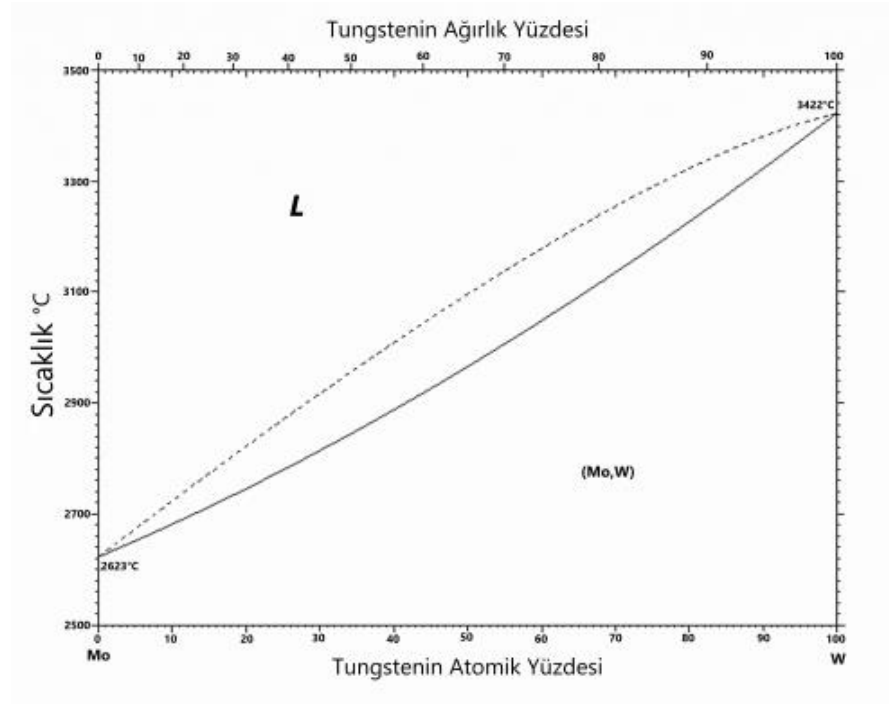


Şekil 3.3 Mn-B faz diyagramı (ınt. Kyn. 2).

Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te görülen Co-W ve Mo-W faz diyagramlarına bakıldığında, Mo ve W'nin birbiri içinde tam olarak çözündüğü, Co ve Mo'nun ergime noktalarının W'ye göre oldukça düşük olduğu görülebilir.



Şekil 3.4 Co-W faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).

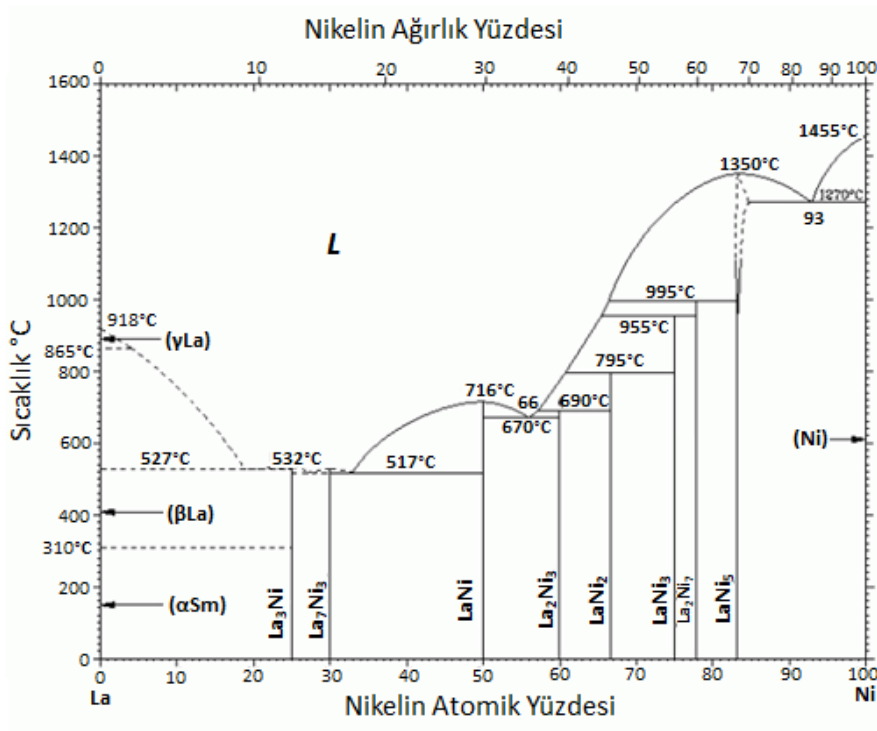


Şekil 3.5 Mo-W faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).

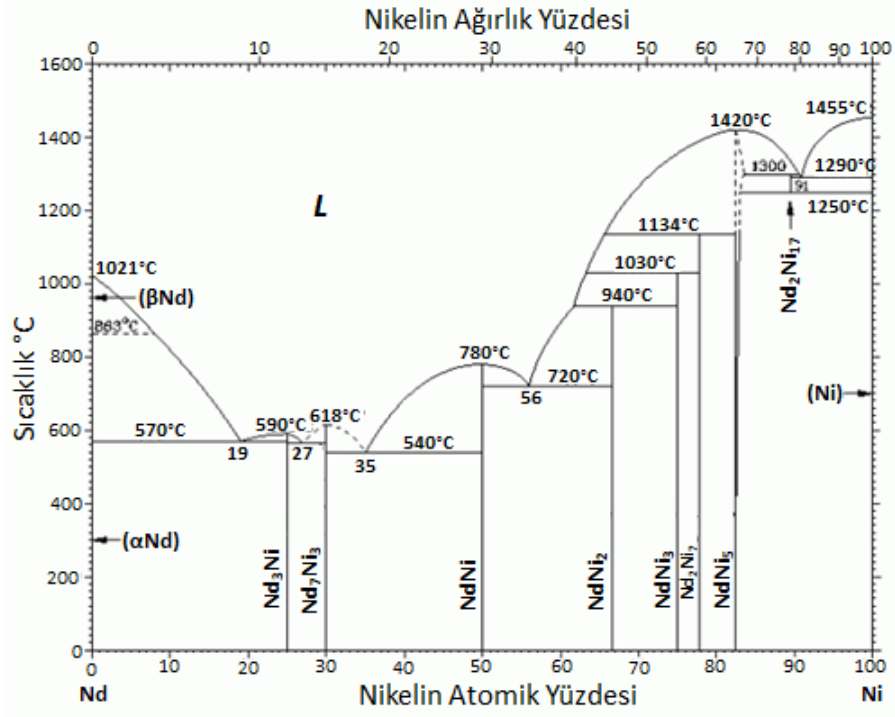
Katkı elementleri aşağıdaki şekilde kullanılmıştır:



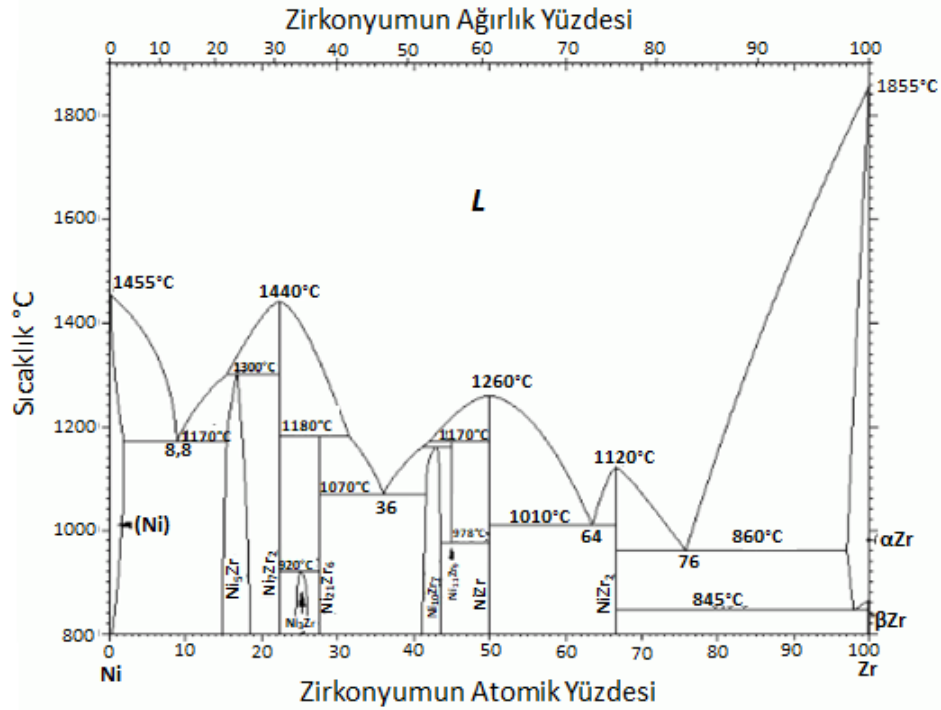
Ardından her bir alaşım grubunun en büyük kritik döküm kalınlığına sahip olan alaşımında Ni yerine kısmi olarak Er, Sm, Y, Zr, La, Nd katkısı yapılmış ve her bir alaşım grubunun camlaşma kabiliyetinin daha da artması beklenmiştir. Ni elementi W, Mo, Mn ve Co'yu kısmen ya da tamamen çözer. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda Ni-X (X:W, Mo, Mn, Co) katı çözeltisi çökelecektir. Bu da kritik döküm kalınlığının artmasını olumsuz yönde etkileyecektir. Faz diyagramları incelendiğinde Er, Sm, La, Nd ve Y'nin, Ni içinde çözünmedikleri, Zr'nin de Ni içinde yaklaşık olarak %1.78 at. oranında çözüldüğü görülür (Şekil 3.6 - Şekil 3.11). Bu elementlerin kısmi olarak alaşıma ilave edilmesi ile Ni-X katı çözeltisinin oluşmasını zorlaştırarak camlaşma kabiliyetini artırması beklenmiştir.



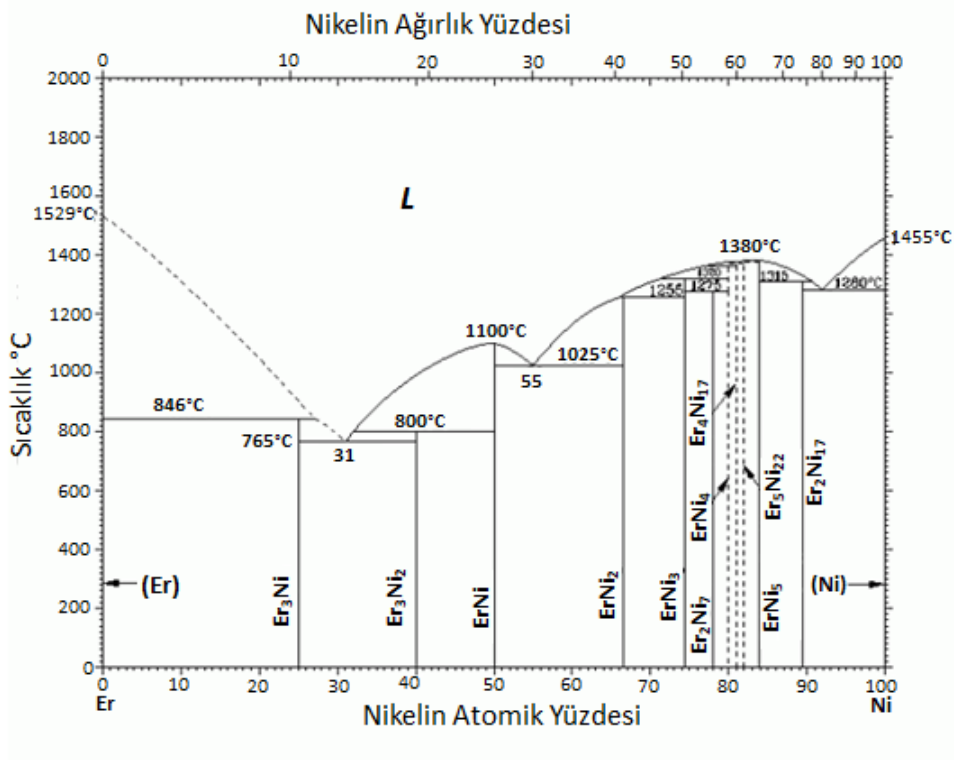
Şekil 3.6 La-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).



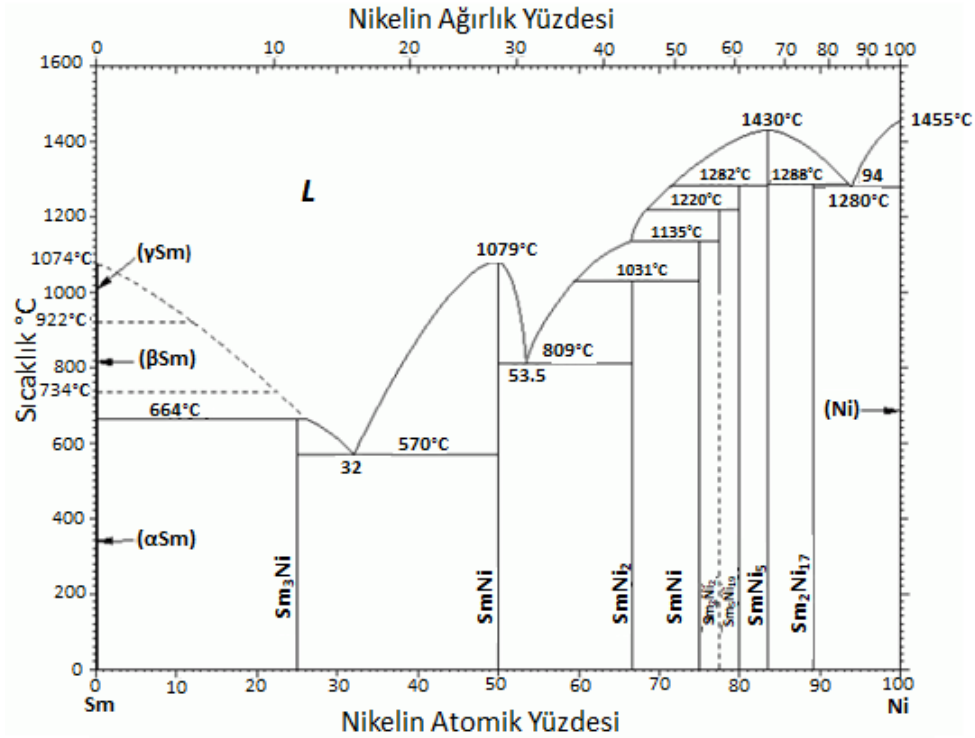
Şekil 3.7 Nd-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).



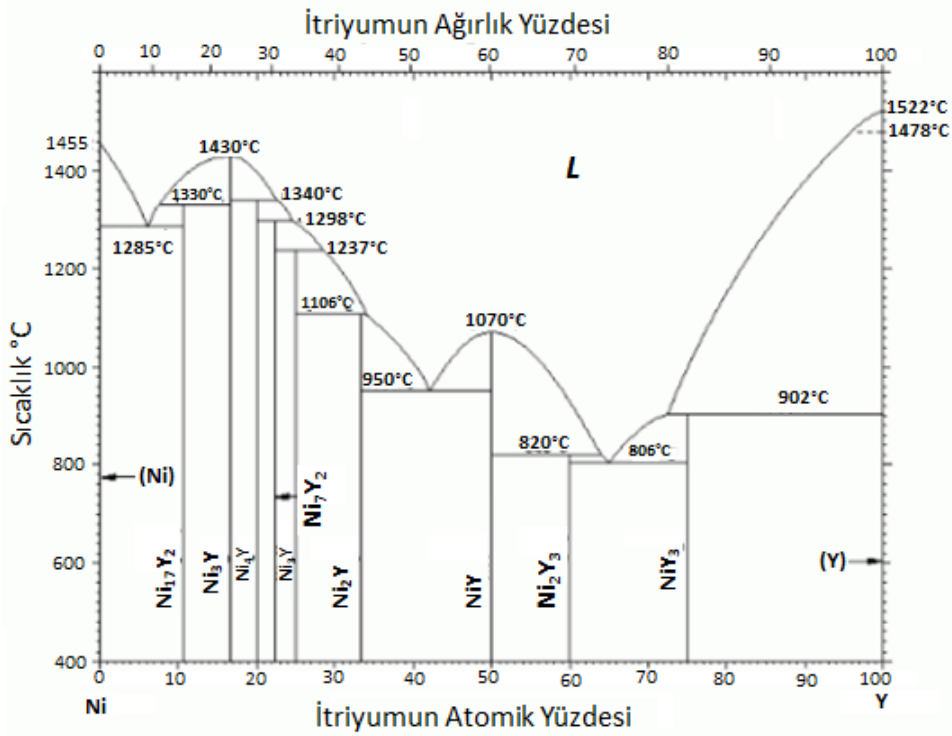
Şekil 3.8 Ni-Zr faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).



Şekil 3.9 Er-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).

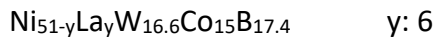
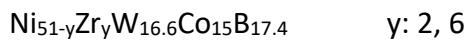
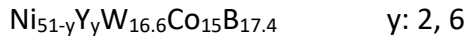
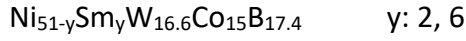
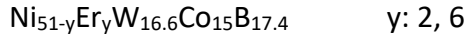


Şekil 3.10 Sm-Ni faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).



Şekil 3.11 Ni-Y faz diyagramı (İnt. Kyn. 2).

Örneğin Co alaşımı için elementler;



Bu şekilde $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımının kritik döküm kalınlığının artması beklenmiştir.

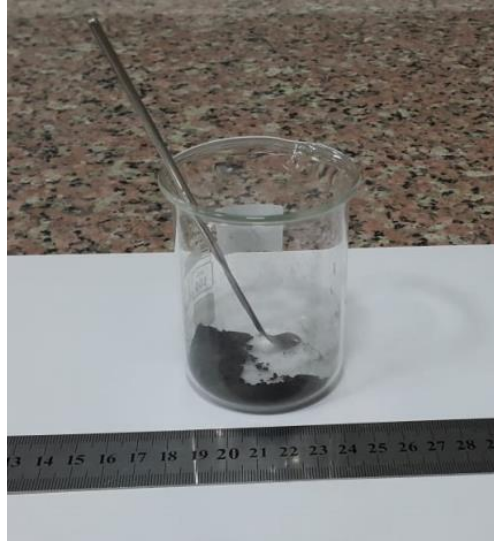
3.3 Alaşımların Hazırlanması

Her kompozisyon için metal tozları 0.15'er mol olacak şekilde hassas terazide tartılmıştır (Resim 3.1). Alaşımın mümkün olduğunca homojen olması için tozlar

manuel olarak yaklaşık 25-30 dakika karıştırılmıştır (Resim 3.2). Ardından her bir toz kompozisyonu, toz basma kalının içine dökülüp, hidrolik pres yardımıyla 80 bar basınçla, 12mm çapında tabletler haline getirilmiştir (Resim 3.3), (Resim 3.4).



Resim 3.1 Hassas terazi.



Resim 3.2 Tartılan toz karışımı.



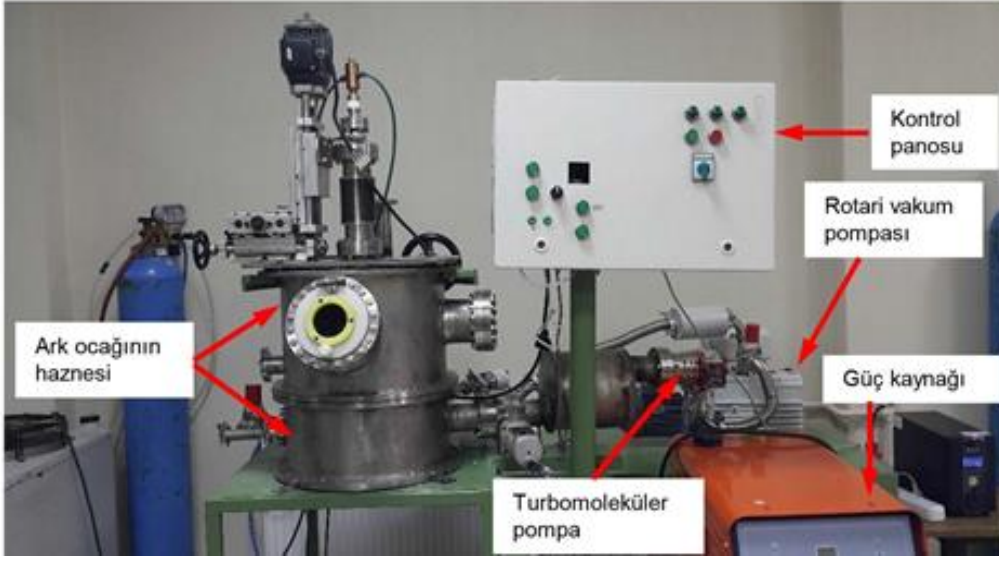
Resim 3.3 Hidrolik preste tablet haline getirme.



Resim 3.4 Tablet haline getirilmiş toz karışımı.

Tablet haline getirilen alaşımlar vakum ark ocağı içerisinde (Resim 3.5), ters çevrilerek 3'er kez ergitilmiştir. Bu işlemin amacı alaşımların daha homojen birer yapı olması ve döküm için hazır 'master alaşım' haline getirilmeleridir (Resim 3.6, Resim 3.7).

Ergitme işlemi için cihaz 3×10^{-5} mbar ya da daha düşük vakuma alınıp, vakumdan sonra cihaza hava girmesini önlemek ve kaçakların argon gazından ibaret olması için ergitme haznesi argon gazı (~ 1.3 atm) ile doldurulmuştur. Ortam ergitme işlemi için hazır hale geldiğinde cihazın içerisinde kalan ppm seviyesindeki oksijeni tutması için önce Ti-Zr-Al fedai alaşım ergitilip, ardından tablet halindeki alaşımlar 350 amperde ters çevrilerek üçer kez ergitilmiştir.



Resim 3.5 Vakum ark ergitme ve döküm ocağının genel görünümü.



Resim 3.6 Ergitme öncesi master alaşımlar ve fedai alaşım.



Resim 3.7 Ergitme sonrası master alaşımlar ve fedai alaşım.



Resim 3.8 0.5 mm kesit kalınlığına sahip döküm numunesi.

3.4 Döküm İşlemleri

Vakum ark ergitme yöntemi ile döküm, metalik cam üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir ve iri hacimli metalik cam üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. Döküm işlemi için %99.8 saflığa sahip bakır kalıba istenilen miktarda master alaşım (0.5 mm çapında ürün için 0.6-0.7 gr) yerleştirilmiştir. Kalıp hazneye konduktan sonra cihaz yaklaşık 2×10^{-4} mbar'a kadar vakuma alındıktan sonra hazne yaklaşık 1.3 atm argon gazı ile doldurulmuştur.

Ortam döküm için hazır hale geldikten sonra numune, tungsten elektroda 150-200 amper şiddetinde elektrik akımı gönderilerek oluşturulan plazma sayesinde ergitilmiştir. Ergitme sonucu sıvı hale gelen numune, döküm haznesinin alt kısmında bulunan vananın açılması ile kalıba emdirilmiştir. Bu yöntemde kalıbın alt kısmı ile üst kısmı arasında basınç farkı oluşturularak alaşımın kalıba emdirilmesi sağlanır. Eriyik kalıba girdikten sonra su ile soğutma yöntemi ile hızlı soğutulur (Resim 3.8).

Eriyiğin viskozitesi camlaşma kabiliyeti için önemli bir parametredir. Alaşımın viskozitesi yüksek ise kalıba yavaş girer, temas anında katılaşır ve kalıbı tam doldurmaz.

Ancak yüksek viskoziteye sahip alaşımların düşük katılaşma aralığı göstermelerinin camlaşma kabiliyetini olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

3.5 Karakterizasyon İşlemleri

Numunelerin karakterizasyonunda polarize optik mikroskop, x-ışınları kırınım (XRD) cihazı ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır. Optik mikroskop ile yapılan inceleme işlemleri öncesinde numunelerin yüzeyleri metalografik prosedürlere uygun şekilde hazırlanmıştır.

3.5.1 Numune Yüzeyinin Hazırlanması

Numune yüzeyi, polarize optik mikroskopta görüntü almak için P240-P1200'lük zımparalar ile zımparalanıp ardından 0.3 µm tane boyutundaki alümina ile parlatılmıştır (Resim 3.9).



Resim 3.9 Metkon GriPO 1V marka zımparalama ve parlatma cihazı.

3.5.2 Numunelerin Optik Mikroskop Altında İle İncelenmesi

Numunedeki cam kısım ve kristal fazların miktarı, büyüklüğü ve konumlanması hakkında ön bilgi edinmek için polarize optik mikroskop kullanılmıştır (Resim 3.10).



Resim 3.10 OLYMPUS BX51M marka polarize optik mikroskop.

Polarize ışığın gelme açısı değiştirildiğinde amorf yapıya sahip alaşımlarda kontrast farkı gözlenmezken kristal yapılarda kontrast farkı ortaya çıkar. Bu şekilde yapının kristal ya da amorf olup olmadığı gözlenebilir.

3.5.3 X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi

Amorf faz bulunduran alaşımlarda, XRD tek ve geniş bir pik deseni gösterirken, kristal içerenlerde keskin difraksiyon pikleri gözlenir. Analiz BRUKER D8 ADVANCE XRD cihazıyla yapılmıştır. XRD analizinde numunelerin uç kısmından 4 mm uzunluğunda örnekler kesilerek alınmış ve alınan örnekler, bütünüünün analiz edilmesi için 100 μm altı tane boyutunda öğütülmüştür. Tarama işlemi $2\theta=10^\circ$ ile 100° derece arasında 0.5 derece/dakika tarama hızında $\text{Cu K}\alpha$ ışınları kullanılarak yapılmıştır (Resim 3.11).



Resim 3.11 Bruker D8 Advance XRD cihazı.

3.5.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); Numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçer. Metalik camların cam geçiş sıcaklığının tespiti için diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılmıştır(Resim 3.12).



Resim 3.12 Netzsch STA 449 Jupiter DSC cihazı

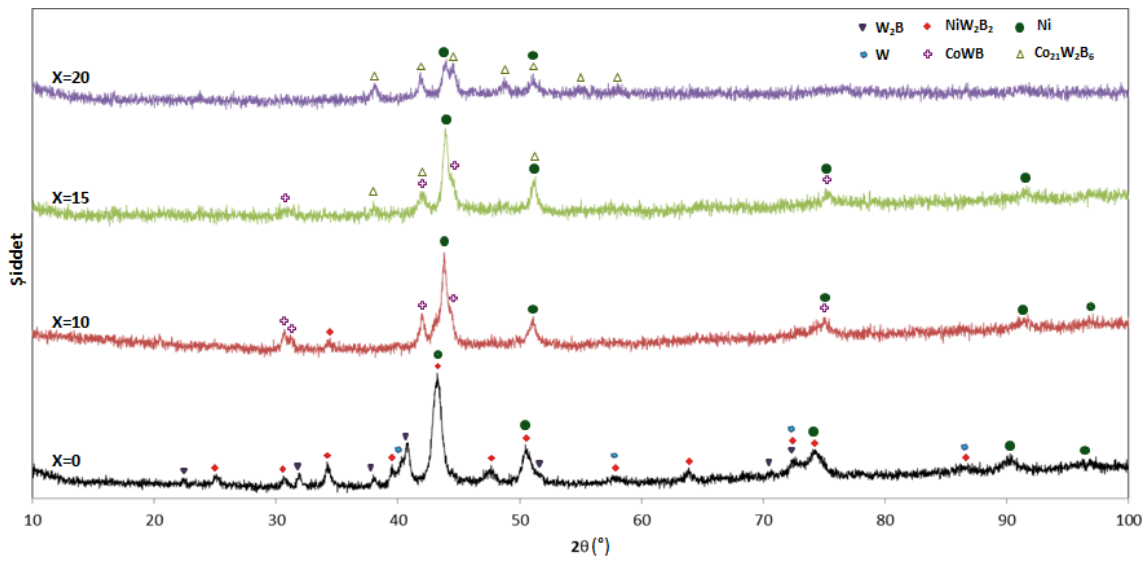
4. BULGULAR

4.1 Kobalt Katkılı Alaşımlar

4.1.1 Kobalt Katkılı Alaşımların XRD Sonuçları

Baz alaşım ve kobalt katkıli alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığında dökülmüş numunelerinin XRD analizleri Şekil 4.1’de verilmiştir.

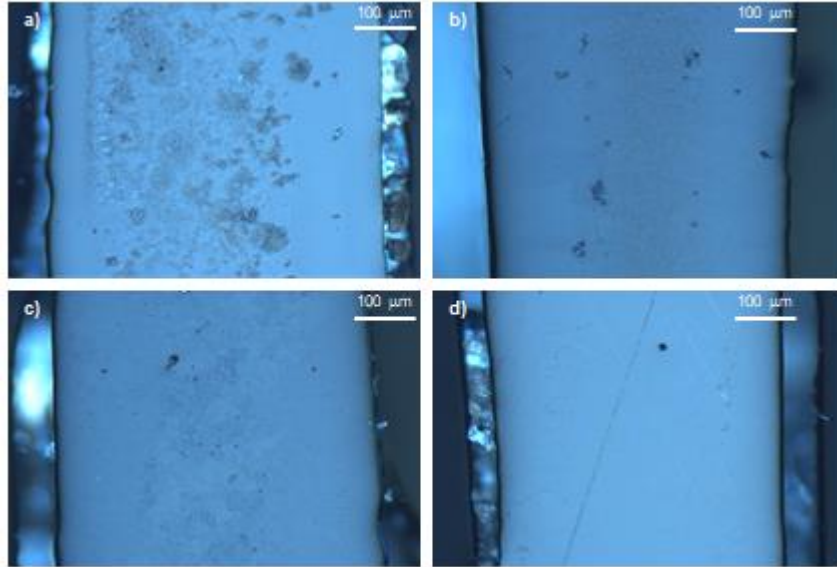
%10 kobalt katkıli alaşımın XRD deseninde Ni ve CoWB fazlarının yanında ayrıca az miktarda NiW_2B_2 görülmektedir. Kobalt katkısı %15 ‘e çıkarıldığında NiW_2B_2 fazı ortadan kaybolurken $Co_{21}W_2B_6$ fazı çökelmiştir. CoWB fazında ise azalma görülmüştür. %20 kobalt katkıli alaşım ise yapısında yalnızca Ni ve $Co_{21}W_2B_6$ fazları bulundurmaktadır ve kobalt katkıli alaşım grubunun en düşük Ni fazına sahip alaşımdır.



Şekil 4.1 $Ni_{51}W_{31.6-x}Co_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.

4.1.2 Kobalt Katkılı Alaşımların Optik Mikroskop Görüntüleri

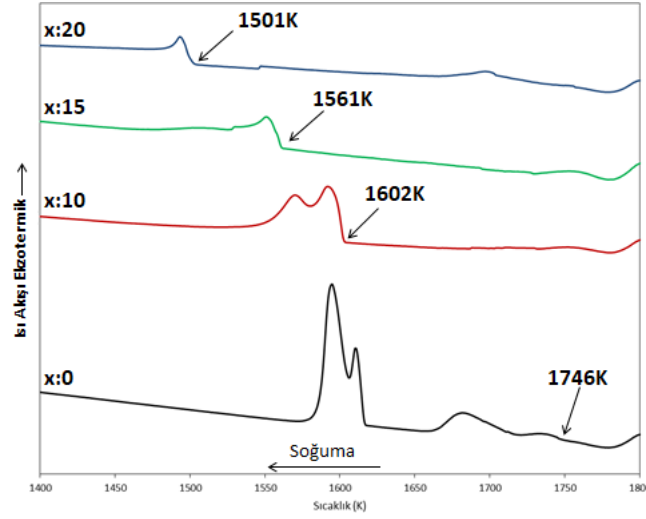
Resim 4.1’de numunelerin polarize ışık altında optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, numunenin dış kısmından iç kısmında doğru gidildikçe kristallerin irileştiği görülebilir. Bunun nedeni soğuma hızının iç kısımlara gidildikçe azalmasıdır. Baz alaşımla kıyaslandığında kristallerin oldukça küçük olması camlaşma kabiliyetinin iyileştiğini gösterir. Dış kısımdaki kontrast farkı vermeyen bölgenin cam ya da nano boyuttaki kristallerden oluştuğu söylenebilir. Ancak kesin bir yargıya varılamaz. Numunelerdeki katkı miktarı arttıkça kristallerin küçüldüğü ve azaldığı görülmektedir. %20 kobalt alaşımlı numunede gözle görülür kristal neredeyse bulunmamaktadır.



Resim 4.1 $\text{Ni}_{51}\text{W}_{31.6-x}\text{Co}_x\text{B}_{17.4}$ alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) $x=0$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$.

4.1.3 Kobalt Katkılı Alaşımların DSC Sonuçları

Şekil 4.2 ‘de görüldüğü gibi katkı oranı arttıkça beklendiği gibi alaşımların likidüs sıcaklıkları düşmüştür.

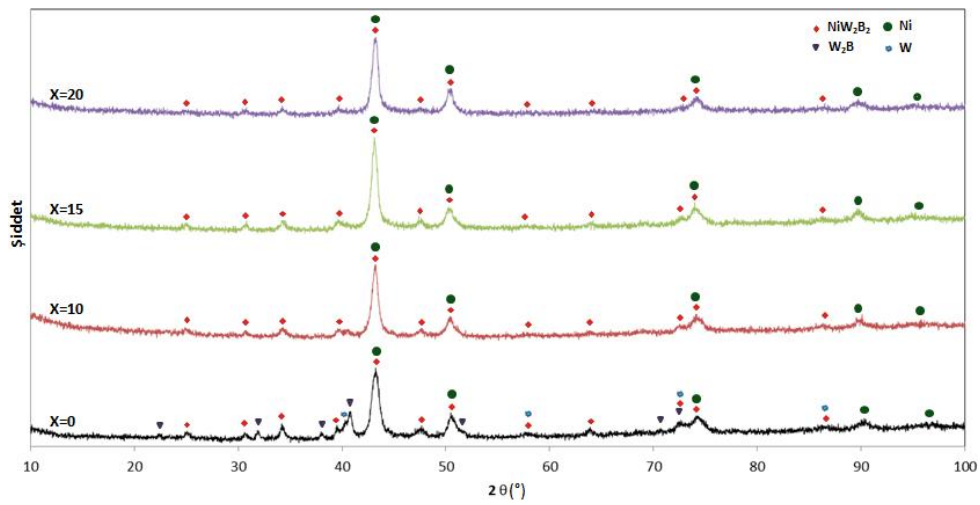


Şekil 4.2 $Ni_{51}W_{31.6-x}Co_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının DSC sonuçları.

4.2 Molibden Katkılı Alaşımlar

4.2.1 Molibden Katkılı Alaşımların XRD Sonuçları

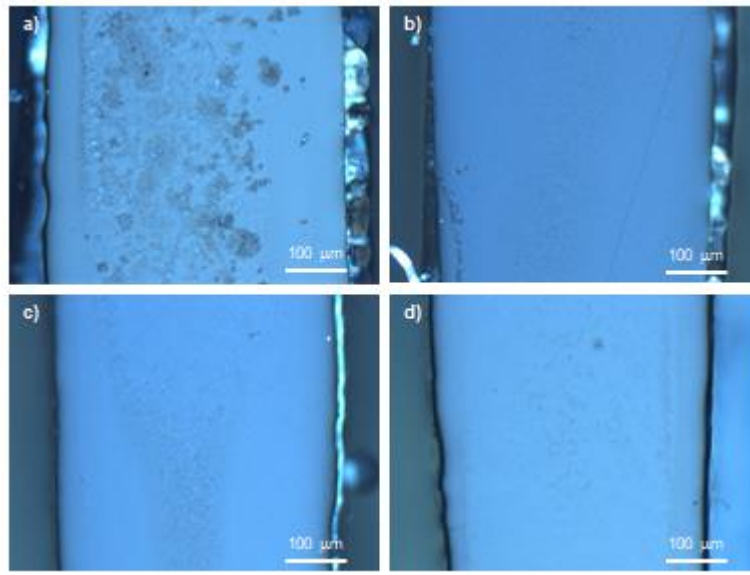
Baz alaşım ve molibden katkı alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığında dökülmüş numunelerinin XRD analizleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Molibden katkı alaşım grubunda yalnızca Ni ve NiW_2B_2 fazları görülmüştür. NiW_2B_2 fazı miktarı %10 ve %15 molibden katkı alaşımlarda da hemen hemen aynı iken %20 molibden katkı alaşımında azalmıştır.



Şekil 4.3 $Ni_{51}W_{31.6-x}Mo_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.

4.2.2 Molibden Katkılı Alaşımların Optik Mikroskop Görüntüleri

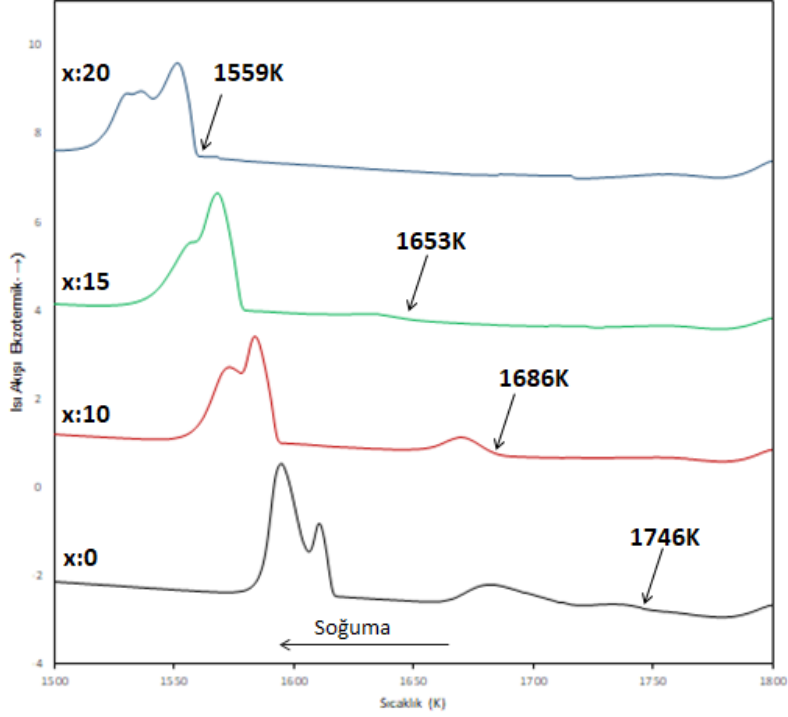
Resim 4.2 'de görülen molibden katkılı alaşımlar, baz alaşımla kıyaslandığında oldukça küçük boyuttaki, merkezde toplanmış kristallere sahiptir. Kristallerin küçülmesiyle camlaşma kabiliyetinin iyileştiği söylenebilir. Ancak kontrast farkı görülmeyen kısımların kesin cam olduğu savunulamaz.



Resim 4.2 $\text{Ni}_{51}\text{W}_{31.6-x}\text{Mo}_x\text{B}_{17.4}$ alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) $x=0$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$.

4.2.3 Molibden Katkılı Alaşımların DSC Sonuçları

şekil 4.4'te görüldüğü gibi katkı oranı arttıkça beklendiği gibi alaşımların likidüs sıcaklıkları kayda değer oranda düşmüştür.

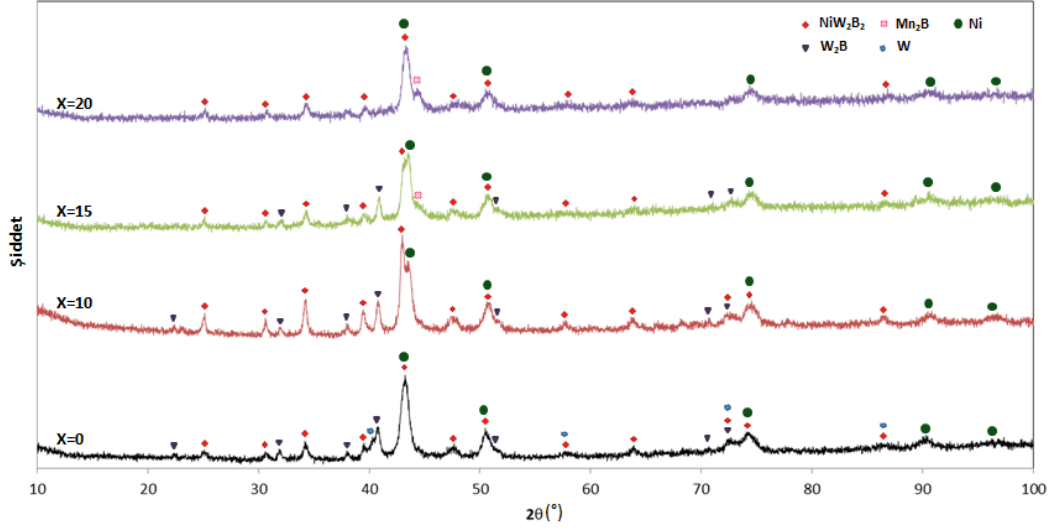


Şekil 4.4 $Ni_{51}W_{31.6-x}Mo_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının DSC sonuçları.

4.3 Mangan Katkılı Alaşımlar

4.3.1 Mangan Katkılı Alaşımların XRD Sonuçları

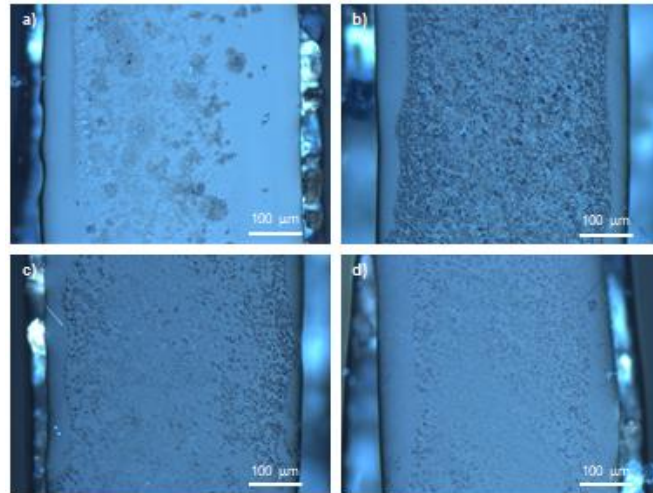
Baz alaşım ve mangan katkıli alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığında dökülmüş numunelerinin XRD analizleri Şekil 4.5'te verilmiştir. %10 mangan katkıli alaşımda Ni, W_2B , NiW_2B_2 fazları bulunmaktadır. Baz alaşıma göre NiW_2B_2 fazının miktarının arttığı görülmüştür. Ancak NiW_2B_2 fazı mangan oranının %15'e çıkarılmasıyla kayda değer bir şekilde düşmüştür. Aynı zamanda %15 katkıli alaşımda az miktarda Mn_2B fazı oluşmuştur. Mangan oranı %20'ye çıkarıldığında NiW_2B_2 miktarında bir değişme görülmemiş ve W_2B fazı oluşmamıştır.



Şekil 4.5 $Ni_{51}W_{31.6-x}Mn_xB_{17.4}$ ($x=0,10,15,20$) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.

4.3.2 Mangan Katkılı Alaşımların Optik Mikroskop Görüntüleri

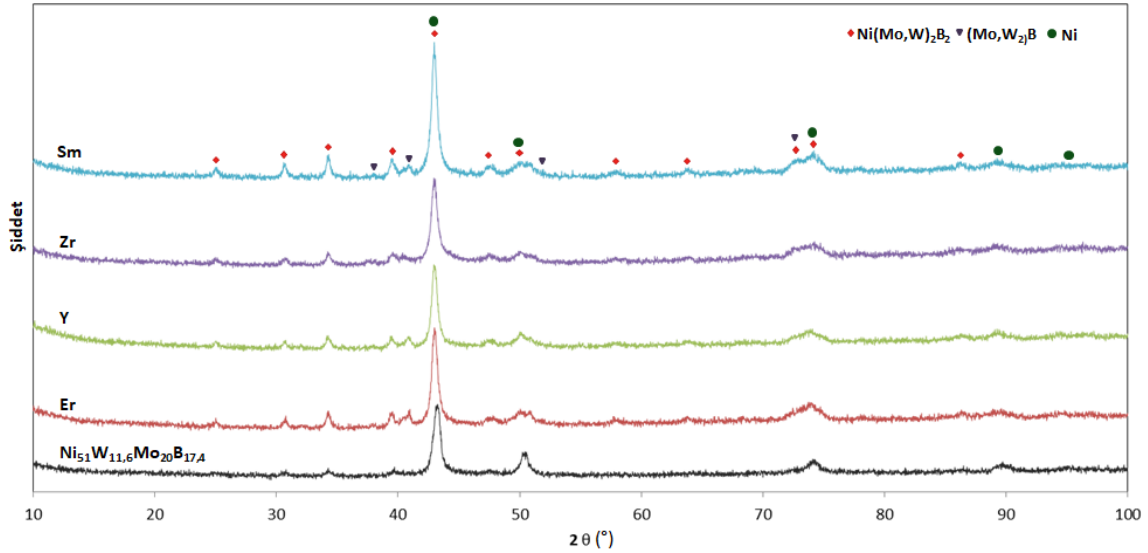
Resim 4.3, mangan katkılı alaşımlarda, yoğun miktarda kristal bulunduğunu göstermektedir. Mangan miktarı arttıkça kristallerin miktarı düşse de baz alaşım ve Co ve Mo katkılı alaşımlarla kıyaslandığında camlaşma kabiliyetinin oldukça düşük olduğu söylenebilir.



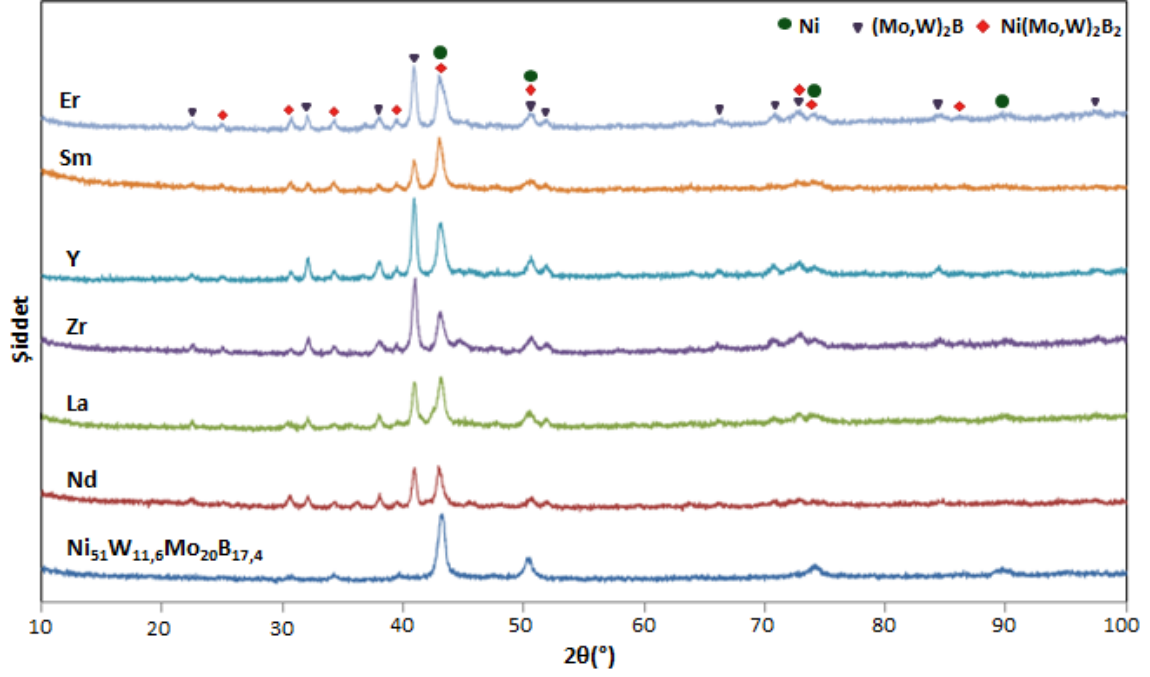
Resim 4.3 $Ni_{51}W_{31.6-x}Mn_xB_{17.4}$ alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin optik mikroskop görüntüleri. a) $x=0$, b) $x=10$, c) $x=15$, d) $x=20$.

4.4 Nikel Elementi Yerine Er, Sm, Zr, Y, La, Nd Katkılarının Yapılması

Elde edilen alaşımlardan camlaşma kabiliyeti en iyi olan %20 Mo katkıli $Ni_{51}W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$ alaşımına, %2 oranında Er, Sm, Zr, Y katkıları ve %6 oranında Er, Sm, Zr, Y, La, Nd katkıları yapılmış ve $Ni_{49}Er_2W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{49}Zr_2W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{49}Sm_2W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{49}Y_2W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{45}Er_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{45}Zr_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{45}Sm_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{45}Y_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{45}La_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$, $Ni_{45}Nd_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$ alaşımları sentezlenmiştir. Alaşımlar 0.5 mm kesit kalınlığında dökülmüştür. Elde edilen numunelerin XRD sonuçları şekil 4.6 ve şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.6 $Ni_{49}X_2W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$ (X: Er, Sm, Zr, Y) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.



Şekil 4.7 $Ni_{45}X_6W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$ (X: Er, Sm, Zr, Y, La, Nd) alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.

%20 Mo katkılı $Ni_{51}W_{11,6}Mo_{20}B_{17,4}$ alaşımının XRD deseninde Ni katı çözeltisi ve az miktarda NiW_2B_2 fazları gözlemlenirken, %2 Er, Sm, Zr, Y katkılarından sonra $Ni(Mo,W)_2B_2$ ve W_2B fazının ortaya çıktığı görülmüştür. %6 Er, Sm, Zr, Y, La ve Nd katkılandırmalarının XRD sonuçlarına bakıldığında $(Mo,W)_2B$ şiddetinin arttığı görülmüştür.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan çalışmalar sonucunda $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımının camlaşma kabiliyeti üzerinde olumlu gelişmeler sağlanmıştır.

Kobalt katkılı alaşımlarda, baz alaşımda bulunan W_2B ve NiW_2B_2 fazlarının görülmediği saptanmıştır. DSC sonuçlarına bakıldığında likidüs sıcaklığının düşmesi sonucu soğuma hızının artmasından dolayı yüksek ergime noktasına sahip borürlerin soğuma esnasında oluşmasını engellediği ve böylelikle camlaşma kabiliyetini olumlu yönde etkilediği gösterir. Kobalt yüzdesi arttıkça borür pikleri baskılanmış, %20 Co katkılı alaşıma gelindiğinde yapıda az miktarda Ni ve $Co_{21}W_2B_6$ fazları kalmıştır. Ancak, %15 ve %20 katkılı kobalt alaşımlar kıyaslandığında, her ne kadar %20 katkılı alaşımda piklerin şiddetleri düşük olsa da $Co_{21}W_2B_6$ fazının oluşması ve pik şiddetinin giderek artması %15 ve %20 kobalt katkılı alaşımların kendi içinde kıyaslanamayacağını gösterir.

Molibden katkılı alaşımlarda, yalnızca Ni ve NiW_2B_2 fazları görülmüştür. DSC sonuçlarında görüldüğü üzere likidüs sıcaklığının düşmesiyle ergime noktası düşmüş, böylelikle yüksek ergime noktasına sahip borürlerin oluşması engellenmiştir. Molibden miktarı arttıkça NiW_2B_2 fazlarının gözle görülür şekilde azalması camlaşma kabiliyetinin %20 Mo katkısına gelindiğinde oldukça iyileştiği anlamına gelir.

Mangan katkılı alaşımların XRD desenlerinde, mangan miktarı arttıkça W_2B fazının piklerinin baskılanması likidüs sıcaklığının düştüğü anlamına gelebilir. Ancak mangan miktarı arttıkça NiW_2B_2 fazının pik şiddetinin artması ve Mn_2B fazının oluşması, likidüs sıcaklığı düşerken aynı zamanda camsı geçiş sıcaklığının da düşüp camlaşma kabiliyetini olumsuz yönde etkilediği anlamına gelebilir.

Alaşımlardan camlaşma kabiliyeti en iyi olan $Ni_{51}W_{11.6}Mo_{20}B_{17.4}$ alaşımına nikel yerine %2 oranında Er, Sm, Zr, Y ilaveleri ve %6 oranında Er, Sm, Zr, Y, La, Nd ilavelerinin yapılması camlaşma kabiliyetini olumsuz yönde etkilemiştir. Yapılarında %20 Mo

alaşımından farklı olarak W_2B fazı oluştuğu ve NiW_2B_2 fazının miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Nikel elementinin katkı elementleri (Er, Sm, Zr, Y, La, Nd) ile olan faz diyagramlarına bakıldığında yüksek ergime sıcaklıklarına sahip, farklı kompozisyonlarda birçok intermetalik bileşik oluşturduğu görülmektedir. Eğer hızlı soğutma esnasında nano boyutta intermetalik bileşikler oluşursa bu durum yüksek sıcaklıkta oluşan borürlerin bu intermetalik bileşikler nedeniyle heterojen çekirdeklenmesine sebep olacağı düşünülmektedir.

Bu gelişmelerden hareketle, mangan katkılı alaşımlarda beklenenden fazla borür oluşmasıyla camlaşma kabiliyetinin düzeltilemeyeceği düşünülmektedir. %20 katkılı molibden ve %15-20 katkılı kobalt alaşımlarının en iyi camlaşmaya ulaştığı görülmüştür. Molibden katkılı alaşımlarda katkı miktarı arttıkça camlaşma kabiliyetinin iyileştiği ve %20'nin üzerinde katkı elementi ile alaşımlandırmanın camlaşma kabiliyetini olumlu yönde etkileyebileceği düşünülebilir. Ayrıca baz alaşıma yine tungsten yerine eşit oranda molibden ve kobalt ilavesiyle kompozisyondaki element çeşitliliği artırılıp camlaşma kabiliyeti artırabilir.

Her ne kadar tamamen amorf yapıya sahip alaşımlar elde edilemiş olsa da, sadece Ni katı çözültisi içeren alaşımların (%15 Co ve %20 Mo katkılı alaşımlar) öncül olarak kullanılması ile de nikel matrisli X_2B takviyeli kompozit malzemeler üretilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Akihisa, I. (2005). Bulk glassy and nonequilibrium crystalline alloys by stabilization of supercooled liquid: fabrication, functional properties and applications (Part 2). *Proceedings of the Japan Academy*, **81**: 172–188.
- Ashby, M. F. and Greer, A. L. (2006). Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, **54**: 321–326.
- Aybar, S. (2007). Solidification and crystallization behaviour of bulk glass forming alloys. The Degree of Master of Science, Middle East Technical University. Natural and Applied Sciences, Ankara.
- Bacon, F.T. (1969). Fuel cells: past, present and future. *Electrochimica*, **14**: 569-585.
- Başer, T. A. (2013). Kompozit metalik camlara genel bir bakış. *Mühendis ve Makine*, **54**: 36-44.
- Bazlov, A. I., Churyumov, A. Y., Ketov, S. V. and Louzguine-Luzgin, D. V. (2015). Glass-formation and deformation behavior of Ni-Pd-P-B alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **619**: 509–512.
- Cardinal, S., Pelletier, J. M., Xie, G. Q. And Mercier, F. (2018). Manufacturing of Cu-based metallic glasses matrix composites by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, **711**: 405–414.
- Chang, H. J., Park, E. S., Jung, Y. S., Kim, M. K. and Kim, D. H. (2007). The effect of Zr addition in glass forming ability of Ni-Nb alloy system. *Journal of Alloys and Compounds*, **434**: 156–159.
- Chen, H., Leamy, H. and Miller, C. (1980). Preparation of glassy metals. *Annual Review of Materials*, **10**: 363–392.

- Chen, H. S.(1974). Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, **22**: 1505-1511.
- Chen, H. S., Ferris, S. D., Gyorgy, E. M., Leamy, H. J. and Sherwood, R. C. (1975). Field heat treatment of ferromagnetic metallic glasses. *Applied Physics Letters*, **26**: 405–406.
- Choi-Yim, H., Conner, R. D. and Johnson, W. L. (2005). In situ composite formation in the Ni-(Cu)-Ti-Zr-Si system. *Scripta Materialia*, **53**: 1467–1470.
- Conner, R.D., Choi-Yim, H. And Johnson, W.L. (1999). Mechanical properties of $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ metallic glass matrix particulate composites. *Materials Research Society*, **14**: 3292-3297.
- Conner, R. D., Dandliker, R. B. and Johnson, W. L. (1998). Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites. *Acta Metallurgica*, **46**: 6089–6102.
- Croat, J.J., Herbst, J.F., Lee, R.W. and Pinkerton, F.E. (1984). Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, **55**: 2078-2082
- Drehman, A. J., Greer, A. L. and Turnbull, D. (1982). Bulk formation of a metallic glass: $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. *Applied Physics Letters*, **41**: 716–717.
- Greer, A. L. (1995). Metallic Glasses. *Frontiers in Materials Science*, **267**: 1947-1953
- Guo, S. And Liu, C.T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, **21**: 433-446
- Guo, S. F., Liu, L., Li, N. and Li, Y. (2010). Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity. *Scripta Materialia*, **62**: 329–332.

- Han, K., Qiang, J., Wang, Y. and Häussler, P. (2017). Zr-Al-Co-Cu bulk metallic glasses for biomedical devices applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **729**: 144–149.
- Hofmann, D. C., Suh, J.-Y., Wiest, A., Lind, M.-L., Demetriou, M. D. and Johnson, W. L. (2008). Development of tough, low-density titanium-based bulk metallic glass matrix composites with tensile ductility. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**: 20136–20140.
- Hu, B. H., Tong, K. K., Niu, X. P. and Pinwill, I. (2000). Design and optimisation of runner and gating systems for the die casting of thin-walled magnesium telecommunication parts through numerical simulation. *Journal of Materials Processing Technology*, **105**: 128–133.
- Inoue, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, **48**: 279-306
- Inoue, A. and Nishiyama, N. (2007). New BMG for applications for magnetic sensing, chemical and structural materials. *Mrs Bulletin*, **32**: 651–658.
- Inoue, A. and Takeuchi, A. (2011). Recent development and application products of bulk glass alloys. *Acta Materialia*, **59**: 2243–2267.
- Inoue, A. and Zhang, T. (1996). Fabrication of bulk glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. *Materials Transaction*, **37**: 185-187
- Inoue, A., Zhang, T. and Masumoto, T. (1989). Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Materials Transaction*, **12**: 965-972
- Ishida, M., Takeda, H., Watanabe, D., Amiya, K., Nishiyama, N., Kita, K. and Inoue, A. (2004). Fillability and Imprintability of High-strength Ni-based Bulk Metallic Glass Prepared by the Precision Die-casting Technique. *Materials Transactions*, **45**: 1239–1244.

- Johnson, W. L. (1999). Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology. *MRS Bulletin*, **24**: 42–56.
- Johnson, W. L., Lu, J. and Demetriou, M. D. (2002). Deformation and flow in bulk metallic glasses and deeply undercooled glass forming liquids - A self consistent dynamic free volume model. *Intermetallics*, **10**: 1039–1046.
- Klement, W., Williens, R. H. and Duwez, P. (1960). Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, **187**: 869-870
- Kui, H. W., Greer, A. L. and Turnbull, D. (1984). Formation of bulk metallic glass by fluxing. *Applied Physics Letters*, **45**: 615–616.
- Laws, K. J., Gun, B. and Ferry, M. (2006). Effect of die-casting parameters on the production of high quality bulk metallic glass samples. *Materials Science and Engineering A*, **425**: 114–120.
- Lee, M., Bae, D., Kim, W. and Kim, D. (2003). Ni-Based Refractory Bulk Amorphous Alloys with High Thermal Stability. *Materials Transactions*, **44**: 2084–2087.
- Lee, J. Y., Bae, D. H., Lee, J. K. and Kim, D. H. (2004). Bulk glass formation in the Ni-Zr-Ti-Nb-Si-Sn alloy system. *Journal of Materials Research*, **19**: 2221–2225.
- Liebermann, H. And Graham, C.D. (1976). Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameter on ribbon dimensions. *IEEE Transactions on Magnetism*, **12**: 921-923
- Liu, Y. J., Yao, H. W., Zhang, T. W., Wang, Z., Wang, Y. S., Qiao, J. W. and Wang, Z. H. (2017). Designing ductile CuZr-based metallic glass matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, **682**: 542–549.
- Louzguine, D. V., Yavari, A. R. and Inoue, A. (2003). Mischmetal as an alloying addition to amorphous materials and glass formers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **316**: 255–260.

- Lu, Z. P. and Liu, C. T. (2002). A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, **50**: 3501–3512.
- Lu, Z. P. and Liu, C. T. (2004). A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. *Intermetallics*, **12**: 1035–1043.
- Ma, C., Soejima, H., Ishihara, S., Amiya, K., Nishiyama, N. and Inoue, A. (2004). New Ti-Based Bulk Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability and Superior Mechanical Properties. *Materials Transactions*, **45**: 3223–3227.
- Ma, X., Li, Q., Chang, L., Chang, C., Li, H. and Sun, Y. (2017). Enhancement on GFA and mechanical properties of Ni-based bulk metallic glasses through Fe addition. *Intermetallics*, **90**: 58–62.
- Ma, X., Zhen, N., Guo, J., Li, Q., Chang, C. and Sun, Y. (2016). Preparation of Ni-based bulk metallic glasses with high corrosion resistance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **443**: 91–96.
- Mi, J., Harding, R. A. and Campbell, J. (2002). The tilt casting process. *International Journal of Cast Metals Research*, **14**: 325–334.
- Nowosielski, R. and Babilas, R. (2007). Fabrication of bulk metallic glasses by centrifugal casting method Manufacturing and processing. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **20**: 487–490.
- Nowosielski, R., Bajorek, A. and Babilas, R. (2016). Corrosion behavior of bioresorbable Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **447**: 126–133.
- Öztürk, P. and Hitit, A. (2015). Effects of Tungsten and Boron Contents on Crystallization Temperature and Microhardness of Tungsten Based Metallic Glasses. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **28**: 733–738.
- Paradis, P. F., Ishikawa, T., Lee, G. W., Holland-Moritz, D., Brillo, J., Rhim, W. K. and Okada, J. T. (2014). Materials properties measurements and particle beam

- interactions studies using electrostatic levitation. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **76**: 1–53.
- Peker, A. and Johnson, W. L. (1993). A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, **63**: 2342–2344.
- Qiao, J., Jia, H. and Liaw, P. K. (2016). Metallic glass matrix composites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **100**: 1–69.
- Regev, M., Aghion, E. and Rosen, a. (1997). Creep studies of AZ91D pressure die casting. *Materials Science & Engineering A*, **2344236**: 123–126.
- Rhim, W. K., Chung, S. K., Barber, D., Man, K. F., Gutt, G., Rulison, A. and Spjut, R. E. (1993). An electrostatic levitator for high-temperature containerless materials processing in 1-g. *Review of Scientific Instruments*, **64**: 2961–2970.
- Schoers, J. (2013). Bulk metallic glasses. *Physics Today*, **66**: 32-37.
- Schuh, C. A., Hufnagel, T. C. and Ramamurty, U. (2007). Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, **55**: 4067–4109.
- Shao, G. (2003). Thermodynamic and kinetic aspects of intermetallic amorphous alloys. *Intermetallics*, **11**: 313–324.
- Smith, C.H. (1993). Rapidly solidified alloys, processes, structures, properties, applications. In: Liebermann H.H., Rapidly solidified alloys, New York, 617-663
- Soejima, H., Nishiyama, N., Takehisa, H., Shimanuki, M. and Inoue, A. (2005). Viscous Flow Forming of Zr-Based Bulk Metallic Glasses for Industrial Products. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **24**: 531–534.
- Telford, M. (2004). The case for bulk metallic glass. *Materials Today*, **7**: 36–43.

- Tien, H. Y., Lin, C. Y. and Chin, T. S. (2006). New ternary Ni-Ta-Sn bulk metallic glasses. *Intermetallics*, **14**: 1075–1078.
- Trexler, M. M. and Thadhani, N. N. (2010). Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, **55**: 759–839.
- Wang, X. M., Yoshii, I., Inoue, A., Kim, Y. H. and Kim, I. B. (1999). Bulk amorphous $Ni_{75-x}Nb_5M_xP_{20-y}B_y$ (M = Cr, Mo) alloys with large supercooling and high strength. *Materials Transactions Jim*, **40**: 1130-1136
- Wong, F. C., Tan, S. T. and Chai, T. T. (2016). Phytochemical-mediated Protein Expression Profiling and the Potential Applications in Therapeutic Drug Target Identifications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **56**: 162–170.
- Xu, Y. K., Ma, H., Xu, J. and Ma, E. (2005). Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and gigapascal strength. *Acta Materialia*, **53**: 1857–1866.
- Yazıcı, Z. Ö. and Hitit, A. (2016). Synthesis of Co-based Metallic Glass Coatings by Pneumatic Squeezing Method. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, **16**: 727–733.
- Yoshida, S., Mizushima, T., Hatanai, T. And Inoue, A. (2000). Preparation of new amorphous powder cores using Fe-based glassy alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**: 3424-3429
- Yokoyama, Y., Fukaura, K. and Inoue, A. (2004). Formation and mechanical properties of Zr-Cu-Al bulk glassy alloys. *Intermetallics*, **375–377**: 427–431.
- Yuan, L., Qiang, J. B., Pang, C., Wang, Q., Wang, Y. M. and Dong, C. (2011). Ni-Nb-Ta bulk metallic glasses designed by a cluster-plus-glass atom model. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **64**: 293–295.

Zeng, Y., Inoue, A., Nishiyama, N. and Chen, M. (2009). Remarkable effect of minor boron doping on the formation of the largest size Ni-rich bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, **60**: 925–928.

Zeng, Y., Qin, C., Nishiyama, N. and Inoue, A. (2010). New nickel-based bulk metallic glasses with extremely high nickel content. *Journal of Alloys and Compounds*, **489**: 80–83.

Zhu, C. L., Wang, Q., Wang, Y. M., Qiang, J. B. and Dong, C. (2010). Ni-based B-Fe-Ni-Si-Ta bulk metallic glasses designed using cluster line, minor alloying, and element substitutions. *Intermetallics*, **18**: 791–795.

İnternet Kaynakları

1. https://www.researchgate.net/figure/Melt-spinning-technique-to-produce-MG-ribbon-25_fig4_326750436, 08.11.2018
2. <http://himikatus.ru/>, 19.12.2018

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu Hitit
Doğum Yeri ve Tarihi : Nevşehir, 19.03.1992
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : burcuhitit@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bolu İzzet Baysal Anadolu Lisesi, (2006-2010)
Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (2011-2016)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, (2017-2019)