

**Ni-W-B-X (X=Ta,Cr,Fe) ALAŞIM SİSTEMİNİN
CAMLAMA KABİLİYETİNİN
GELİŞTİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Buğrahan ERYEŞİL
DANIŞMAN
Doç. Dr. Aytakin HİTİT
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
OCAK 2018**

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ni-W-B-X (X=Ta, Cr, Fe) ALAŞIM SİSTEMİNİN CAMLAŞMA
KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Buğrahan ERYEŞİL

DANIŞMAN

Doç. Dr. Aytakin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OCAK 2018

TEZ ONAY SAYFASI

Buğrahan Eryeşil tarafından hazırlanan “**Ni-W-B-X (X=Ta, Cr, Fe) Alaşım Sisteminin Camlaşma Kabiliyetinin Geliştirilmesi**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 26/01/2018 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 : Doç. Dr. Aytekin Hitit

Başkan : Doç. Dr. Aytekin Hitit
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. Z. Özgür Yazıcı
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. Rıza Kara
Uşak Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu,

Aytekin Hitit
Z. Özgür Yazıcı
Rıza Kara

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.

26/01/2018

İmza

Buğrahan ERYEŞİL



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ni-W-B-X (X=Ta, Cr, Fe) ALAŞIM SİSTEMİNİN CAMLAŞMA KABİLİYETİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Buğrahan ERYEŞİL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aytekin HİTİT

Bu çalışmanın amacı, Ni-W-B metalik cam alaşımı esas alınarak nikel matrisli yüksek sertliğe ve yüksek tokluğa sahip metalik cam malzeme üretmektir. Üretilen metalik cam malzemenin geniş bir kullanım alanı bulması için mümkün olduğunca yüksek kritik döküm kalınlığına sahip olması gerekmektedir. Yapılan bir ön çalışma sonucunda $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ metalik cam sisteminin kritik döküm kalınlığının 0.1 mm olduğu belirlenmiştir. Bu kritik döküm kalınlığı bazı uygulamalar için yeterli değildir. Bu nedenle $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kritik döküm kalınlığı tungsten yerine sistematik olarak molce %10, %15, %20 tantal, demir ve krom katkıları ile mümkün olabildiğince arttırılacaktır. Daha sonra malzeme karakterizasyon teknikleri ile camlaşma kabiliyeti incelenecektir.

2018, xii + 54 sayfa

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

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

IMPROVING GLASS FORMING ABILITY OF Ni-W-B-X (X=Ta,Cr,Fe) ALLOY SYSTEM

Buğrahan ERYEŞİL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Aytekin HİTİT

The objective of this research is to produce a metallic glass having high hardness and high toughness based on Ni-W-B metallic glass alloy. The metallic glass to be produced must have as high a critical casting thickness as possible in order to find a wide area of use. In a previous study, critical casting thickness of the $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ metallic glass system is determined to be 0.1 mm. This critical casting thickness is not sufficient for utilization of the metallic glass. For this reason, the critical casting thickness of $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ metallic glass alloy will be increased as much as possible by systematically replacing tungsten with 10%, 15%, 20% tantalum, iron and chromium. Then glass forming ability of the alloys will be examined material characterization techniques.

2018, xii + 54 pages

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

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, sonuların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolayı tez danışmanım Doç.Dr.Aytekin HİTİT'e ve Yrd.Doç.Dr.Z.zgr YAZICI'ya, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Pelin ÖZTÜRK ve Hakan ŞAHİN'e, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez 117M116 no'lu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Buğrahan ERYEŞİL
AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1 Metalik Cam tanımı	2
2.2 Metalik Camın Tarihçesi.....	3
2.2.1 Metalik Camların Uygulama Alanları	5
2.2.1.1 Korozyon ve Aşınma Dayanımı Gerektiren Uygulamalar.....	5
2.2.1.2 Spor Gereçleri ve Güneş Paneli Uygulamaları	6
2.2.1.3 Biyouyumluluk Uygulamaları	7
2.2.1.4 Manyetik (MEMS ve NEMS) Uygulamaları	9
2.2.1.5 Kaplama Uygulamaları	9
2.3 Metalik Camın Döküm Yöntemleri	10
2.3.1 Emme Döküm Yöntemi.....	10
2.3.2 Piston-Örs İle Damlacığı Soğutma Yöntemi	11
2.3.3 Enjeksiyon Döküm Yöntemi	12
2.3.4 Eriyik Döndürme Metodu İle Döküm Yöntemi	12

2.3.5 Elektrostatik Levitasyon Döküm Yöntemi	13
2.3.6 Savurma Tekniği İle Döküm Yöntemi	14
2.3.7 Eğme (Tilt) Döküm Yöntemi	15
2.4 Camlaşma Kabiliyeti.....	15
2.4.1 ϕ Kriteri	15
2.4.2 γ Kriteri.....	16
2.4.3 δ Kriteri.....	17
2.4.4 α ve β Kriteri.....	18
2.5 Kristalizasyon Sıcaklığı (T_x) İle Cam Geçiş Sıcaklığının (T_g) Değerlendirilmesi	19
2.6 Metalik Camların Bazı Özellikleri.....	20
2.6.1 Metalik Camların Mekanik Özellikleri.....	20
2.6.2 Metalik Camların Kararlılığı	21
2.7 Metalik Camlarda Çalışılan Bazı Sistemler	21
2.7.1 Nikel Esaslı Metalik Camlar.....	21
3. MATERYAL ve METOT	23
3.1 Kullanılan Hammaddeler	23
3.2 Çalışılan Alaşım Sistemleri	23
3.2.1 Tantal Katkılı Alaşımalar	23
3.2.2 Krom Katkılı Alaşımalar	25
3.2.3 Demir Katkılı Alaşımalar	27
3.3 Alaşımaların Hazırlanması ve Ergitme.....	29
3.4 Döküm İşlemleri	31
3.5 X-Işınları Kırınım Analizi	34
3.6 Arşimet Yöntemi İle Yoğunluk Tespiti	35
4. BULGULAR	36

4.1 Tantal Katkılı Alaşımların Yoğunluklarının Tespiti.....	36
4.2 Krom Katkılı Alaşımların Yoğunluklarının Tespiti.....	37
4.3 Demir Katkılı Alaşımların Yoğunluklarının Tespiti.....	38
4.4 Tantal Katkılı Alaşımların XRD Analizi Sonuçları.....	39
4.5 Krom Katkılı Alaşımların XRD Analizi Sonuçları.....	41
4.6 Demir Katkılı Alaşımların XRD Analizi Sonuçları.....	42
4.7 Camlaşma Kabiliyeti İyi Olan Alaşımların XRD Analizi	44
5. TARTIşMA ve SONUÇ	47
6. KAYNAKLAR.....	50
6.1 İnternet Kaynakları	53
ÖZGEÇMİş	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Ni	Nikel
Fe	Demir
Co	Kobalt
W	Tungsten
B	Bor
Ta	Tantal
Cr	Krom
W ₂ B	Tungsten(II)Bor
T _l	Likidüs sıcaklığı
T _g	Cam geçiş sıcaklığı
T _x	Kristalizasyon sıcaklığı
T _{rg}	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
ΔT _x	T _g ve T _x sıcaklıkları arasındaki sıcaklık entarveli
R _C	Kritik soğutma hızı
Z _{max}	Maksimum atom yarıçap farkı
Au	Altın
Si	Silisyum
Pd	Paladyum
Cu	Bakır
P	Fosfor
Zr	Zirkonyum
Ti	Titanyum
Be	Berilyum
Al	Alüminyum
V	Vanadyum
Nb	Niobyum
Y	Yttriyum
Ar	Argon
mm	Milimetre
cm	Santimetre
%at	Atomik yüzde
cm ³	Santimetre küp
g	Gram
ρ _b	Bulk yoğunluk
ρ _{sivi}	Sıvının yoğunluğu
W _K	Numunenin kuru yoğunluğu
W _D	Numunenin nemli yoğunluğu
μm	Mikronmetre
Å	Angström
mbar	Milibar
A	Amper
V	Volt
m	Metre

Kısaltmalar

İHMC	İri hacimli metalik cam
BMG	Bulk metalik cam
KOH	Potasyum hidroksit
Na ₂ SiO ₃	Sodyum silikat
Na ₃ PO ₄	Trisodyum fosfat
PLC	Programlanabilir mantıksal denetleyici
MEMS	Mikro elektromanyetik sistemler
NEMS	Nano elektromanyetik sistemler
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
XRD	X ışınları kırınımı
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kristal malzemenin atomik dizilimi ile amorf malzemenin atomik dizilimi....	2
Şekil 2.2 Camsı metallerde kritik soğuma hızı, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ve camlaşma kabiliyeti arasındaki ilişki	4
Şekil 2.3 Alaşımların gelişen teknoloji ile seneden seneye artan kritik döküm kalınlıkları	5
Şekil 2.4 (a) Golf sopalarının dış kısmı Zr-Al-Ni-Cu alaşımı (b) Genesis uzay gemisi panelleri Zr-Nb-Ni-Cu-Al alaşımı.....	7
Şekil 2.5 Titanyum bazlı diş ve kemik implantları.....	8
Şekil 2.6 Metalik cam stent uygulamaları.....	8
Şekil 2.7 Metalik cam MEMS ve NEMS'lerin SEM görüntüleri.....	9
Şekil 2.8 Yüze kaplanan Ni bazlı metalik cam alaşımı tozlarının SEM görüntüleri...10	
Şekil 2.9 (a) Emme döküm yöntemi şematik gösterimi (b) Döküm gerçekleştirildikten sonraki numunelerin görünümü	11
Şekil 2.10 (a) Piston-Örs yöntemi şematik gösterimi (b) Damlacık soğutma şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.11 Enjeksiyon döküm yöntemi şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.12 Eriyik döndürme metodu şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.13 Elektrostatik levitasyon döküm yöntemi şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.14 Savurma tekniği ile döküm yöntemi şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.15 Eğme (Tilt) döküm şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.16 γ kriteri ile kritik soğutma hızı arasındaki ilişki şeması.....	17
Şekil 2.17 Metalik camlarda cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve ergime sıcaklığı bölgelerinin gösterimi.....	19
Şekil 2.18 Metalik camların ve kristalin alaşımların spesifik dayanımlarının karşılaştırılması gösterimi.....	20
Şekil 3.1 Tantal-Tungsten faz diyagramı.....	24
Şekil 3.2 Tantal-Bor faz diyagramı.....	25
Şekil 3.3 Krom-Tungsten faz diyagramı.....	26
Şekil 3.4 Krom-Bor faz diyagramı.....	26
Şekil 3.5 Demir-Tungsten faz diyagramı.....	28
Şekil 3.6 Demir-Bor faz diyagramı.....	28

Şekil 3.7 Vakum ark ergitme fırınının akım şeması.....	32
Şekil 3.7 (Devamı) Vakum ark ergitme fırınının akım şeması.....	33
Şekil 4.1 Baz alaşım ve tantal katkılı alaşımların bulk yoğunlukları.....	36
Şekil 4.2 Baz alaşım ve krom katkılı alaşımların bulk yoğunlukları.....	37
Şekil 4.3 Baz alaşım ve demir katkılı alaşımların bulk yoğunlukları.....	38
Şekil 4.4 Baz alaşım ve bütün alaşımların bulk yoğunlukları.....	39
Şekil 4.5 Baz alaşım ve tantal katkılı alaşımların XRD sonuçları.....	40
Şekil 4.6 Baz alaşım ve krom katkılı alaşımların XRD sonuçları.....	41
Şekil 4.7 Baz alaşım ve demir katkılı alaşımların XRD sonuçları.....	43
Şekil 4.8 Baz alaşım ile XCR15 ve XFE15 alaşımlarının XRD sonuçları.....	44
Şekil 5.1 Yapılan çalışmalar sonucunda tahmini olarak çizilen Ni-X ₂ B faz diyagramı.....	47
Şekil 5.2 Yapılan çalışmalar sonucunda tüm alaşımların yoğunlukları.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Hank's çözeltisi içerisinde elektronegativite ölçümü sonuçları.....	6
Çizelge 3.1 Kullanılan tozlar ve özellikleri.....	23
Çizelge 3.2 İlk seri alaşımların kompozisyonu (%at)	25
Çizelge 3.3 İkinci seri alaşımların kompozisyonu (%at)	27
Çizelge 3.4 Üçüncü seri alaşımların kompozisyonu (%at)	28
Çizelge 4.1 Camlaşma kabiliyeti iyi olan alaşımlarda çökelen fazlar.....	45
Çizelge 5.1 Alaşımların içerdiği fazlar.....	48

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1 (a) Hassas Terazı (b) Hidrolik Pres.....	29
Resim 3.2 Ark Ergitme ve Döküm Ocağı.....	30
Resim 3.3 (a) Zr-Al-Ti fedai alaşım (b) Master alaşım (c) Preslenen tozların ergitme kalıbındaki görünümü.....	31
Resim 3.4 Vakum ile emme döküm sonrası numune gösterimi.....	32
Resim 3.5 Bruker D8 Advance model XRD cihazı.....	34
Resim 3.6 AND GR-200 marka Arşimet terazisi.....	35

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte mevcut geleneksel malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri bazı uygulamalar için yetersiz kalmaktadır. Bu sebepten dolayı araştırmacılar yeni teknolojik malzemeleri ortaya çıkarmaya çalışmaktadır. Diğer yandan, bir kısım araştırmacı da kristal latis düzensizliğini artırarak yüksek mukavemete sahip malzeme elde etmek için yeni alaşım sistemlerini çalışmaktadırlar. Bu yaklaşım amorf veya metalik cam alaşımlarının keşfedilmesine sebep olmuştur (Fan 2008).

Metalik cam, sıvı metalin yeterince hızlı soğutulması sonucu kristalin fazların çekirdeklenmesinin ve büyümesinin engellenmesi ile meydana gelmiştir. Hızlı soğutma sonucunda uzun mesafede atomik düzenden yoksun amorf yapı oluşur. Oluşan bu amorf yapı kristalin hataları (dislokasyon, tane sınırı vb.) içermediğinden, kristalin malzemelere göre daha üstün kimyasal ve fiziksel özellikler (mekanik özellikler, korozyon davranışı vb.) göstermektedir. Bu üstün özellikleri nedeniyle bu malzeme yoğun olarak çalışılmaktadır (Oskan 2008).

Yapılan ön çalışma sonucu $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımının camlaşma kabiliyetinin 100 μm yani 0.1 mm olduğu ortaya konulmuştur (Hitit vd. 2015). Fakat bu sistemin camlaşma kabiliyeti bazı uygulamalar için yetersiz kalmaktadır. Çalışmamızda $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşım sisteminin kullanılması sünek nikel fazının içinde sert borür (W_2B) fazının çökmesidir. $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşım sistemi içinde tungsten elementi yerine sistematik olarak tantal, demir ve krom elementleri ilave edilerek likidüs sıcaklığı düşürülerek camlaşma kabiliyetinin artırılması hedeflenmektedir.

Camlaşma kabiliyetinin artması ile elde edilen metalik camın kullanım alanlarının genişleyeceği ve hedeflenen üstün özelliklere sahip alaşım sisteminin üretileceği düşünülmektedir.

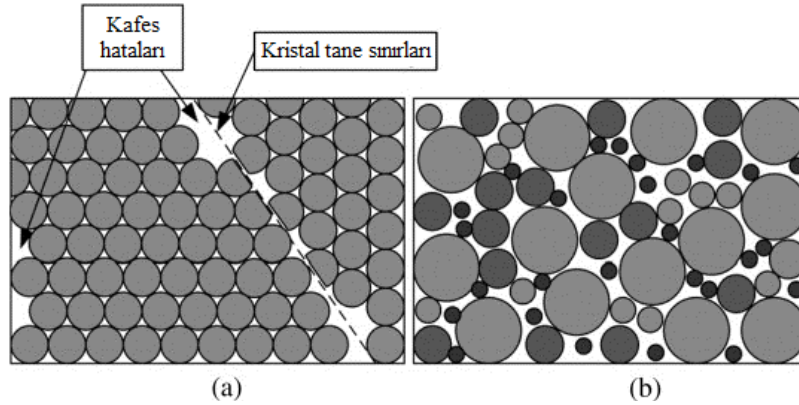
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Metalik Cam tanımı

Metalik cam, bir metalde çekirdek oluşumunun ve kristal büyümesinin engellenmesi amacıyla sıvı metalin hızlı soğutma ile likidüs sıcaklığından (T_1) cam geçiş sıcaklığına (T_g) yeterince soğutulması sonucunda elde edilmiştir. Metalik cam malzemelerde atomlar çok az da olsa kısa mesafede düzen gösterebilirler bile genel anlamda bir üç boyutlu düzenden yoksun amorf yapıda bulunurlar (Oskan 2008).

Metalik camlar amorf yapıda olduklarından dolayı kristal yapı, tane sınırı, dislokasyon ve diğer kristal hatalarını içermezler. Bu nedenle metalik camlar; kristalin metalik malzemelere göre daha üstün mekanik ve termokimyasal özellikler sergiler (Siegrist *et al.* 2007).

Şekil 2.1’de kristalin malzeme ile amorf malzeme yapılarının farklılıkları gösterilmiştir.



Şekil 2.1 (a) Kristalin malzemedeki atomik dizilim ve kafes hatalarının şematik gösterimi, (b) Amorf haldeki metalik malzemenin şematik gösterimi (Hasdemir 2013).

Kristal hatalarını içermeyen metalik cam malzemesinden beklenen mekanik özellikler şunlardır:

- Yüksek korozyon ve aşınma dayanımı

- Yüksek akma dayanımı (çeliğin akma dayanımının yaklaşık iki katı)
- Yüksek sertlik
- Yüksek elastik limit
- Yüksek spesifik dayanım (Dayanım\Ağırlık oranı)

Aynı zamanda metalik camlar yumuşak manyetiklik özelliği gösteren (Fe, Co, Ni) elementleri içerdiğinden dolayı yüksek manyetiklik gösterebilir. Yüksek manyetik direnç karşısında düşük Eddy akımı kaybı oluşturur. Eddy akımının düşük olması kolay manyetize etme ve demanyetize etme kaybını azaltır (Telford 2004).

Yukarıda belirtilen özellikler ışığında, metalik camlar, günümüzün popüler malzemesi haline gelmiş ve başta NASA olmak üzere birçok kuruluş bu alandaki çalışmalarına devam etmektedir (Hasdemir 2013).

2.2 Metalik Camın Tarihçesi

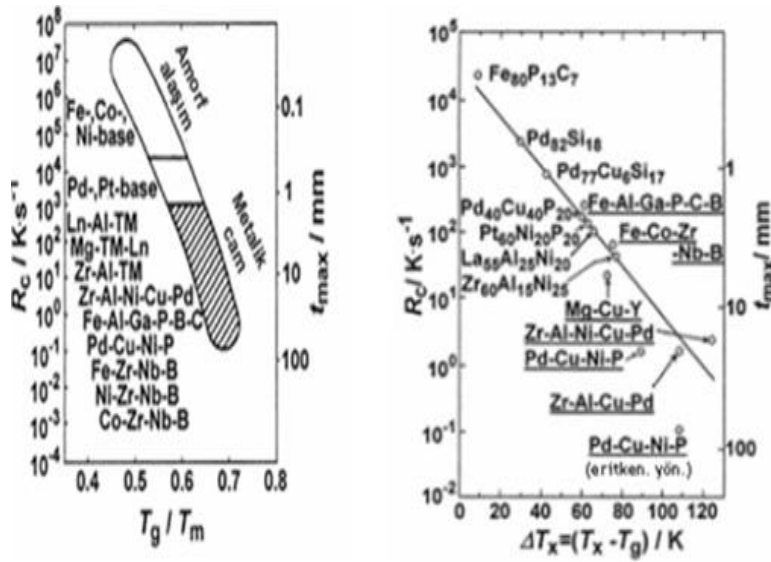
İlk metalik cam ürünü, Caltech'te (Pasaneda, USA) çalışmış olan Duwez tarafından 1960 yılında $Au_{75}Si_{25}$ alaşımı ile kayıt altına girmiştir. Duwez ve ekibi ergimiş sıvı alaşımı 10^6-10^9 K/s gibi yüksek soğutma hızlarında soğutarak kristal oluşumunu engelleyerek amorf yapıda kalmasını zorunlu kılmıştır. Soğutma hızının yüksek oluşu, üretim koşullarını sınırlandırarak bu malzemelerin düşük hacimde elde edilmesine sebep olmuştur. 1970 ve 1980 yıllarında melt spinning (eriyik döndürme) metodunun geliştirilmesiyle metalik cam şerit üretimi hızlanmış ve ticari hareketlenmeler başlamıştır (Wang *et al.* 2004).

Daha sonra Turnbull metalik cam malzemeler üzerinde çalışarak önemli katkılarda bulunmuştur. Turnbull seramik cam üretimi ile metalik cam üretiminin temel benzerliklerini ortaya koyarak günümüzde indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı olarak bilinen T_g/T_l oranını anlatmıştır. İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı ne kadar yüksek olursa camlaşma kabiliyetinin o kadar yüksek olacağı yani düşük soğutma hızlarında bile metalik malzemenin amorf formda elde edilebileceği belirlenmiştir (Basu 2003).

Daha sonra amorf formda metalik cam elde etmek için Inoue ve çalışma grubu bu kriterlere ek olarak üç kriter daha ortaya atmıştır. Bu üç kriter:

- Atomik yarıçap uyumsuzluğunu arttırmak
- Sıvı haldeki karışım entalpisinin negatif olması
- Bileşen sayısının artırılmasıdır (Inoue *et al.* 2002).

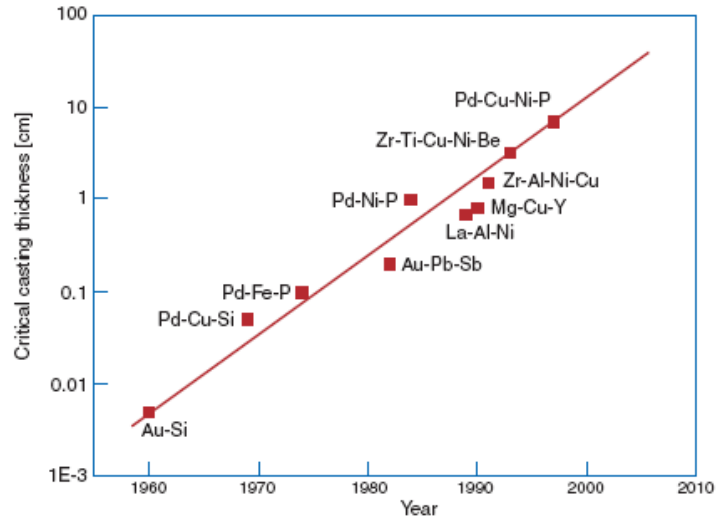
Yapılan çalışmalar ortaya atılan kriterlerin doğruluğunu ortaya koymuştur ve bu kriterler kullanılarak iri hacimli metalik cam (İHMC) üretimi başlamıştır.



Şekil 2.2 Camsız metallerde kritik soğuma hızı, aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ve camlaşma kabiliyeti arasındaki ilişki (Basu 2003).

Genel anlamda milimetrik kritik döküm kalınlığına sahip alaşımlar iri hacimli metalik camlar (İHMC) olarak adlandırılır. Pd-Si-Cu alaşımı Chen tarafından 1974 yılında ilk üretilen iri hacimli metalik camdır. Pd-Si-Cu cam çubuklar emme döküm yöntemiyle 103 K/s gibi düşük bir soğutma hızına sahip olsa da amorf formda elde edilmiştir (Chen 1976).

Gelişen teknoloji ile alaşımların artan camlaşma kabiliyetine paralel olarak kritik döküm kalınlığı da gitgide artmıştır. 1997 yılında bilinen en yüksek kritik döküm kalınlığı 72 mm olan Pd-Cu-Ni-P alaşımı Inoue ve ekibi tarafından üretilmiştir(Inoue vd. 1997). Fakat Pd pahalı bir element olduğu için bu çalışma bilimsel olarak kalmıştır. Kritik kalınlığı birkaç cm ile en yüksek ilk ticari alaşım Vitreloy 1 ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$) Peker ve Johnson tarafından Caltech'te (Pasaneda, USA) 1993 yılında üretilmiştir (Lu *et al.* 2003).



Şekil 2.3 Alaşımların gelişen teknoloji ile seneden seneye artan kritik döküm kalınlıkları (Basu 2003).

2.2.1 Metalik Camların Uygulama Alanları

2.2.1.1 Korozyon ve Aşınma Dayanımı Gerektiren Uygulamalar

Tane sınırı içermeyen malzemeler yüksek aşınma ve korozyon dayanımı göstermektedir. Metalik camlarda tane sınırı içermediğinden dolayı günümüzde korozyon ve aşınma dayanımı gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Fengxiang 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada metalik camların korozyon dayanımının yüksek olduğunu Hank's çözeltisi ($KOH+Na_2SiO_3+(Na_3PO_4)_6$) içerisinde elektronegativiteleri ölçerek yapmıştır. Bir elementin veya alaşım sisteminin elektronegativite değeri ne

kadar yüksek ise korozyon dayanımı da o kadar yüksek olmaktadır. Çizelge 2.1'den de görüldüğü gibi korozyon dayanımı en iyi malzeme metalik cam alaşımıdır (Fengxiang 2007).

Çizelge 2.1'de Hank's çözeltisi içinde geleneksel metalik malzemeler ile metalik camın elektronegativiteleri verilmiştir.

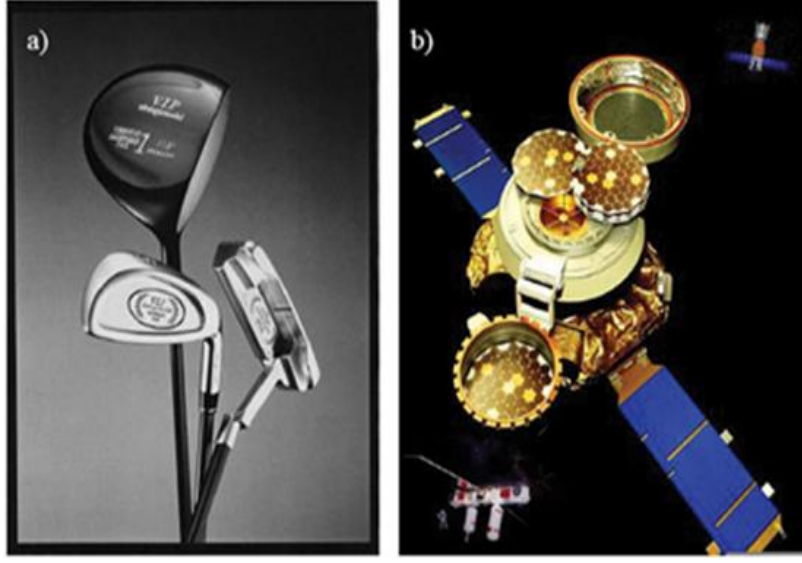
Çizelge 2.1 Hank's çözeltisinde elektronegativite ölçümü sonuçları (Fengxiang 2007).

Alaşım Adı	Elektronegativite
Ti ₆ Al ₄ V	-4.1
Saf Titanyum	-3.4
Ti ₄₀ Zr ₁₀ Cu ₃₆ Pd ₁₀	-0.6

2.2.1.2 Spor Gereçleri ve Güneş Paneli Uygulamaları

Ticari olarak metalik camların en çok tercih edildikleri alan spor gereçleri alanıdır. Yüksek elastiklik özellikleri nedeniyle üzerine gelen enerjinin neredeyse tamamını kaybetmeden aktarır ve sporcunun daha az yorulmasını sağlar. Günümüzde golf sopaları, beyzbol sopaları ve tenis raketlerinin dış kısımları metalik camdan yapılmaktadır (Luo *et al.* 2006).

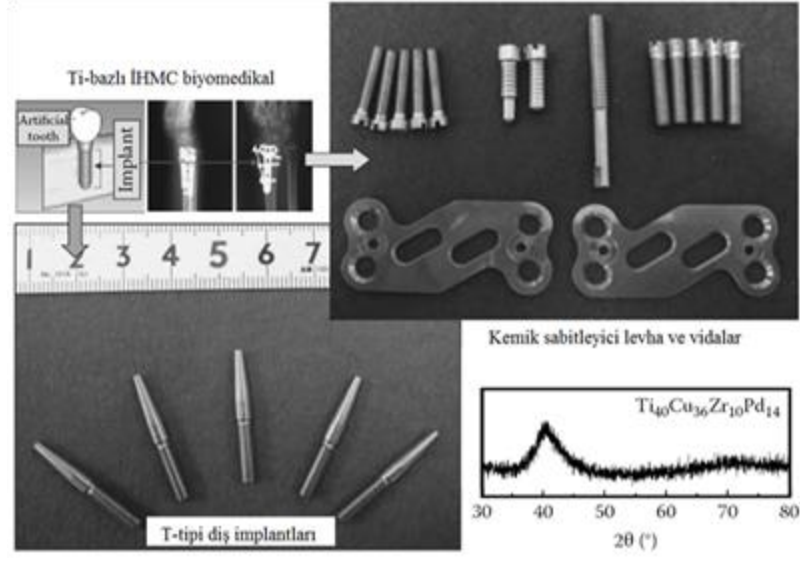
Bu malzemeler, kristal yapı içermediğinden dolayı yüksek yansıtıcılık özelliği sergiler. Yansıtıcılık özelliğinin yüksek olması sebebiyle ışığı ve rüzgarı soğurmadan yansıtırlar. Uzay aracı Genesis'e 2000 yılında metalik camdan güneş ve rüzgar paneli yapılmıştır. Paneller PLC (Programlanabilir Mantıksal Denetleyici) denilen sistemin ömrünü uzatıp enerji tasarrufu sağlamıştır. Bu da metalik camların kullanım alanlarına yeni bir bakış açısı kazandırmıştır (Telford 2004).



Şekil 2.4 (a) Golf sopalarının dış kısmı Zr-Al-Ni-Cu metalik cam alaşımı (b) Genesis uzay gemisi panelleri Zr-Nb-Cu-Ni-Al alaşımı (Telford 2004).

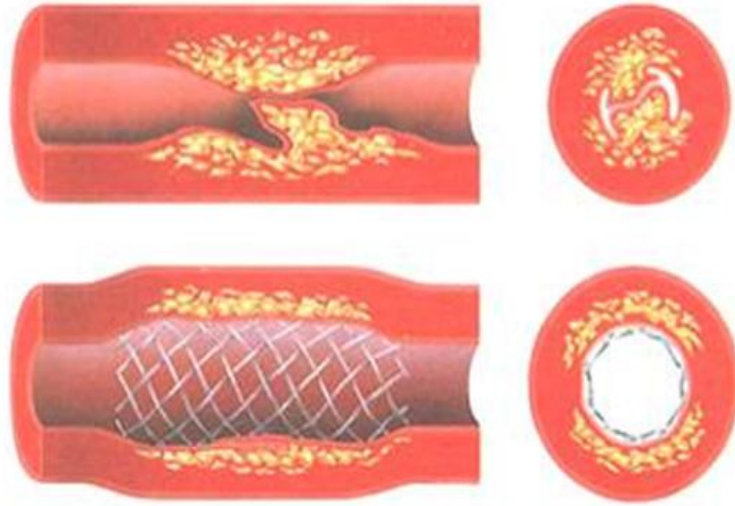
2.2.1.3 Biyouyumluluk Uygulamaları

Biyomedikal uygulamalarda metalik camın tercih edilmesinin sebebi korozyon ve aşınma dayanımının yüksek olmasının yanı sıra kemik yoğunluğuna yakın yoğunluklarda üretilebilmesidir. Bazı bünyeler nikel elementine karşı tepki göstermektedir. Nikel elementi bulunan alaşımlar implant olarak tercih edilmez. Genellikle titanyum, magnezyum ve zirkonyum alaşımları biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedir (Li *et al.* 2016).



Şekil 2.5 Titanyum bazlı diş ve kemik implantları (Li et al. 2016).

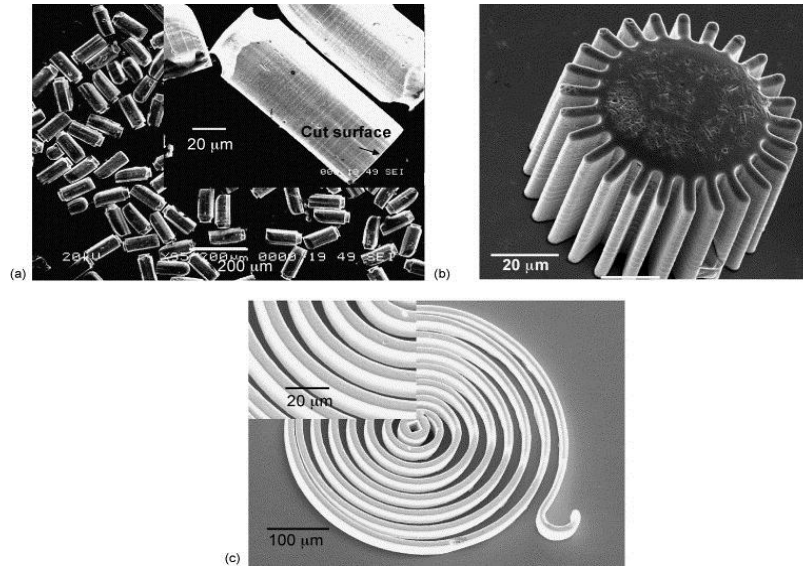
Biyoyumlu metalik camlar implant dışında kardiyovasküler uygulamalar için stent olarak kullanılmaktadır. Eriyik döndürme metodu ile ince amorf teller şeklinde üretilen metalik camlar damar içine enjekte edilir ve daha sonra damar içinde şişirilir. Şişirildikten sonra damar tıkanıklığı açılır (Kumar 2016).



Şekil 2.6 Metalik cam stent uygulamaları (Kumar 2016).

2.2.1.4 Manyetik (MEMS ve NEMS) Uygulamaları

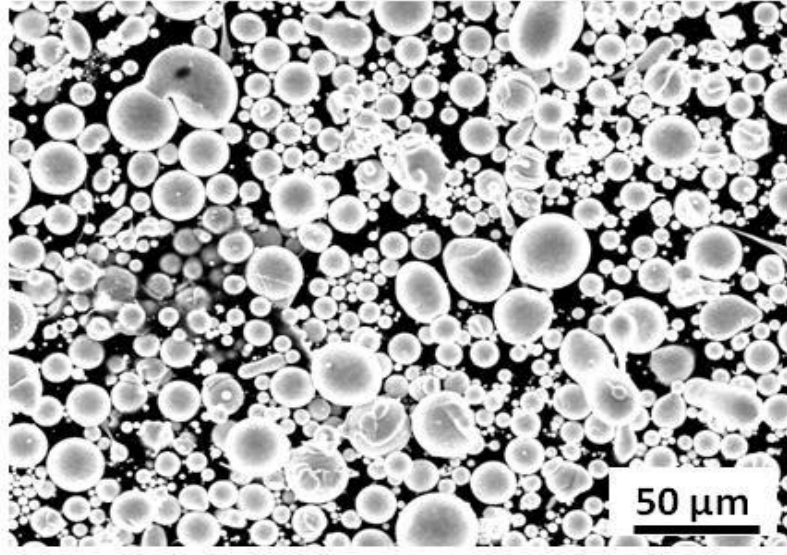
Metalik camlar demir, kobalt, nikel (Fe, Co, Ni) gibi manyetik özellikleri çok iyi olan elementleri bünyesinde bulundurabilir. Aynı zamanda, metalik camlara düşük bir manyetik alan uygulanırsa bile yüksek kalıntı manyetik alan gösterir. Bu durum metalik camların soft (yumuşak) manyetiklik gösterdiğinin kanıtıdır. Soft manyetik özelliği ile metalik camlar manyetik dönüştürücü sistemlerde, MEMS (Mikro elektromanyetik sistemler) ve NEMS'lerde (nano elektromanyetik sistemler) uygulama alanı bulmuştur (Asby *et al.* 2006).



Şekil 2.7 Metalik cam MEMS ve NEMS'lerin SEM görüntüleri (Schroers *et al.* 2007).

2.2.1.5 Kaplama Uygulamaları

Metalik camlar yüzeyi iyi örtmeleri ve yüzey sertliğini artırmak amacıyla bir altlığa kaplanabilir. Örneğin; SUS304 çeliğinin yüzey sertliğinin artırılması amacıyla bir Ni bazlı metalik cam alaşımı ile plazma soğuk gaz sprej kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. SUS304 çeliğinin ham haldeki yüzey sertliği 0.1 kg'lık yükte ölçüldüğünde 129 Vickers iken kaplama yapıldıktan sonraki yüzey sertliği yine aynı yükte ölçüldüğünde 800 Vickers'e çıktığı gözlenmiştir (Kobayashi 2010).

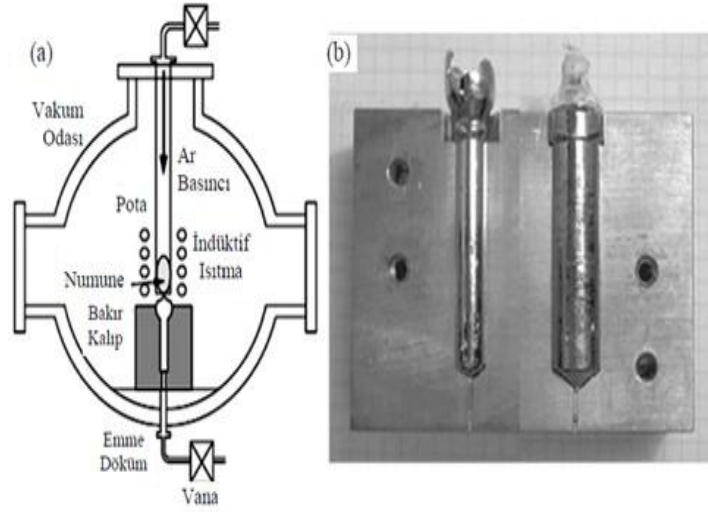


Şekil 2.8 Yüzeğe kaplanan Ni bazlı metalik cam alaşımı tozlarının SEM görüntüsü (Kobayashi 2010).

2.3 Metalik Camın Döküm Yöntemleri

2.3.1 Emme Döküm Yöntemi

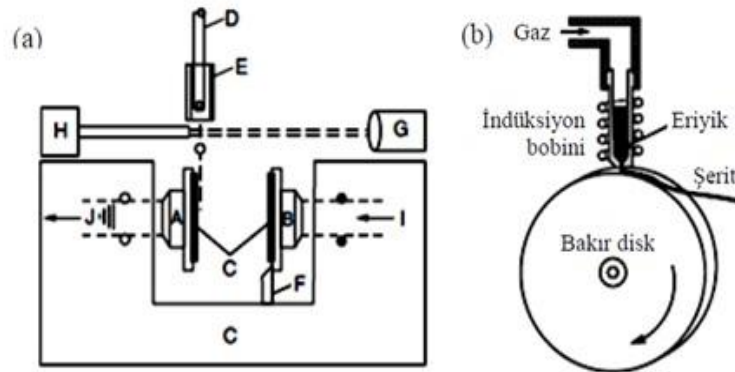
Camlaşma kabiliyeti yüksek olan alaşımlar emme döküm yöntemi kullanılarak elde edilmektedir. Kullanılan hammaddeler toz, granül veya folyo halinde olabilir. Ergitme yapılırken haznenin dış ortamdan yalıtılması ve su soğutmasının bulunması gerekir. Hazne dış ortamdan vakum ile yalıtılır. Vakum işlemi bittikten sonra içeriye inert gaz verilir ve daha sonra yüksek enerjiye sahip olan ark ile numune ergitilir. Ergitilen malzeme basınç farkından yararlanılarak döküm işlemi gerçekleştirilir (Inoue *et al.* 1998).



Şekil 2.9 (a) Emme döküm yöntemi şematik gösterimi (b) Döküm gerçekleştirildikten sonra numunelerin görünümü (Schroers 2007).

2.3.2 Piston-Örs İle Damlacığı Soğutma Yöntemi

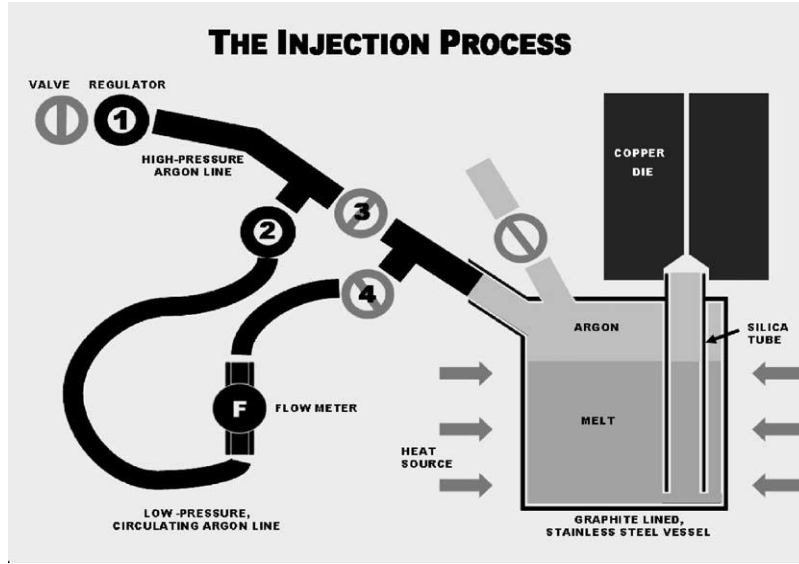
Piston örs yönteminde 1 ile 4 cm çapında, 50 µm kalınlığında disk şeklinde numuneler elde edilebilir. Düşük kütleli alaşım indüksiyon bobinlerinden yüksek akım geçirilerek askıda ergitilir. Akım kesildiğinde ergiyen damlacık düşer. Damlacık düşerken iki bakır piston pnömatik sistemin çalıştırılmasıyla kapanır ve bakır pistonlar arasında soğuma çok hızlı biçimde gerçekleşir (Schroers 2007).



Şekil 2.10 (a) Piston-Örs yöntemi şematik gösterimi (b) Damlacık soğutma şematik gösterimi (Schroers 2007).

2.3.3 Enjeksiyon Döküm Yöntemi

Laws ve arkadaşları enine kesiti 3-7 mm çapa sahip yaklaşık 125 mm uzunluğunda Mg-Cu-Y alaşımını 0.3-1 bar aralığında sorunsuz şekilde dökmüşlerdir. Çünkü, enjeksiyon dökümde kalıp tam anlamıyla dolu olur ve bu da döküm problemlerini azaltır. Yüksek en\boy oranına sahip alaşımlar enjeksiyon döküm ile üretilebilir. Çok hassas şekiller içinde enjeksiyon döküm tercih edilmektedir. Enjeksiyon dökümde numunenin üst kısmından basınç uygulanır ve kalıp boşluğunun basıncı azaltılır. Metal kalıp boşluğunu doldurduğu zaman basınç boşaltılır ve üretim işlemi tamamlanır (Laws *et al.* 2006).

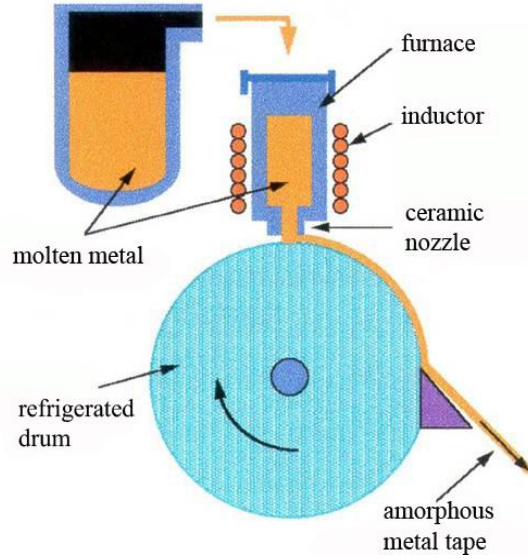


Şekil 2.11 Enjeksiyon döküm yöntemi şematik gösterimi (Laws *et al.* 2006).

2.3.4 Eriyik Döndürme Metodu İle Döküm Yöntemi

Eriyik döndürme metoduyla sıvı metalin, su veya sıvı nitrojen ile soğutulan dönen tekerin üzerine dökülmesiyle numuneler elde edilir. 10^4 - 10^7 gibi son derece yüksek soğutma hızlarına çıkabilir. Hızlı soğutma sebebiyle numuneler amorf yapıda elde edilir (Jones 2001).

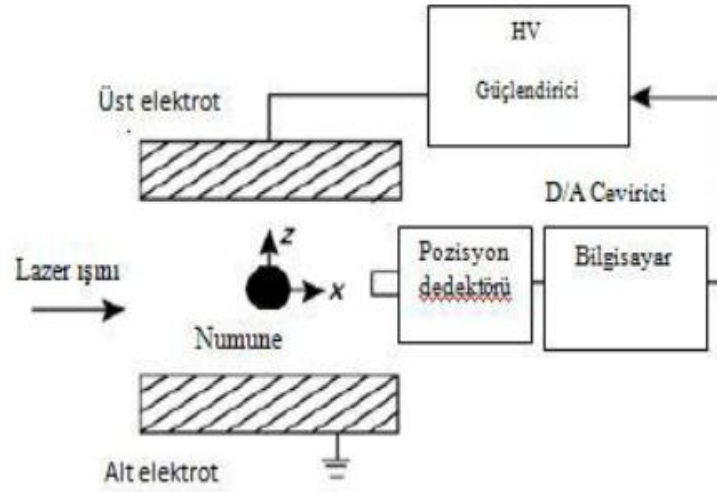
Gusev ve Rempel bu metodu kullanarak Fe-Si-B, Fe-Cu-Nb-Si-B ve Al-Cr-Ce-M (M=Fe, Co, Ni, Cu) alaşımlarını hızlı dönen soğutulmuş teker üzerine döküp kontrollü kristallenmesini engellemiş ve düşük kritik döküm çaplarında alaşımların camsı formda elde etmiştir (Gusev 2004).



Şekil 2.12 Eriyik döndürme metodu şematik gösterimi (Gusev *et al.* 2004).

2.3.5 Elektrostatik Levitasyon Döküm Yöntemi

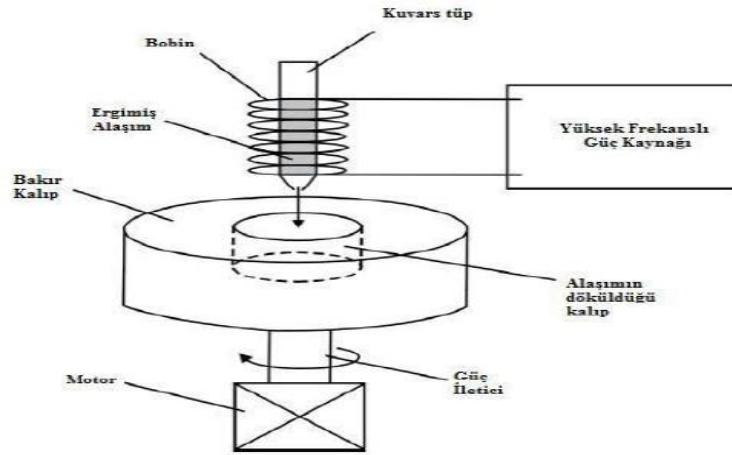
Bazı araştırmacılar; dökümde kalıp kullanmanın heterojen çekirdeklenmeye neden olabileceğini ortaya atmışlardır. Kritik soğuma hızı ve kristallenme kinetiklerini incelemek için döküm kalıbının kullanılmadığı döküm yöntemleri araştırılmaya başlanmıştır. Busch ve arkadaşları aşırı soğutulmuş sıvının soğuma hızını ve kristallenme kinetiğini incelemek için elektrostatik levitasyon yöntemini geliştirmiştir. Vakum şartları altında numuneler lazer veya kuvars ampul içinde ergitilir. Eriyik bakıra düşer ve döküm gerçekleşir. Üretilen numunelerin ağırlığı sınırlıdır (Busch 1995).



Şekil 2.13 Elektrostatik levitasyon döküm yöntemi şematik gösterimi (Liang *et al.* 2010).

2.3.6 Savurma Tekniği İle Döküm Yöntemi

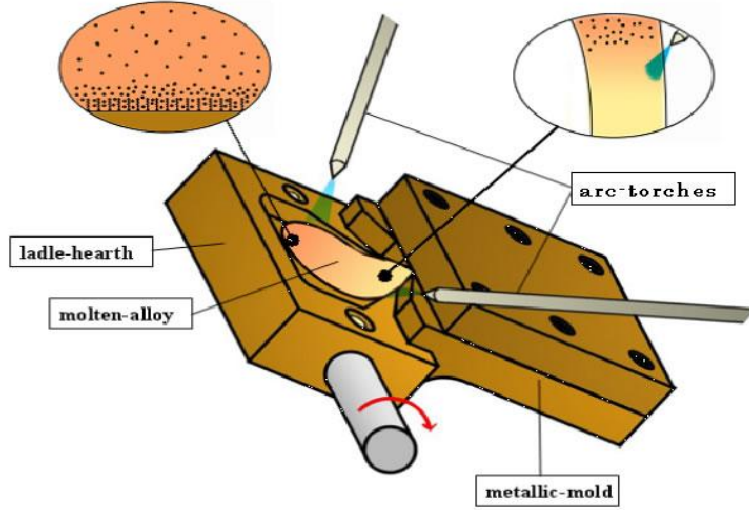
Argon atmosferinde kuvars tüp içerisinde ergitmesi yapılan numuneler motor desteğiyle 2500-3000-3500 rpm hızla dönen bakır kalıba düşer. Döküm yüksek frekanslı güç kaynağı kullanılarak yapılır. Ergimiş alaşımın katılaşma sürecinde yoğunluk, zaman, termal iletkenlik, soğutma değeri, eriyiğin sıcaklığı parametreleri önemli rol oynar (Nowosielski *et al.*2006).



Şekil 2.14 Savurma tekniği ile döküm yöntemi şematik gösterimi (Nowosielski *et al.* 2006).

2.3.7 Eğme (Tilt) Döküm Yöntemi

Argon ile yalıtılmış ortamda kalıp içerisinde ergitme işlemi yapılır. Daha sonra ergitme haznesi bir mekanizma yardımıyla eğilir ve aşağıdaki döküm haznesine eriyik malzeme dolar (Yokoyama *et al.* 2002).



Şekil 2.15 Eğme (Tilt) döküm şematik gösterimi (Yokoyama *et al.* 2002).

2.4 Camlaşma Kabiliyeti

Metalik camlarda camlaşma kabiliyeti önemli bir parametredir. Metalik camların yüksek kritik döküm kalınlığına sahip olması için numunelerin cam oluşturma kabiliyetinin yüksek olmasına bağlıdır. Soğutma hızına, döküm şartlarına, hangi dökümü kullandığına ve benzeri proses parametrelerine paralel olarak camlaşma kabiliyeti değişmektedir. Günümüzde camlaşma kabiliyeti daha yüksek kritik döküm kalınlığına sahip alaşım tasarlamak için önemli bir parametredir (Öztürk 2013).

2.4.1 ϕ Kriteri

Fan ve arkadaşları tarafından ortaya atılan bu parametre kırılmalık kavramı ile çekirdeklenme teorisini beraber kullanarak geliştirmiştir. T_{rg} (indirgenmiş cam geçiş

sıcaklığını) $\Delta T_x=(T_x-T_g)$ parametresi ile korelasyon edip, yeni boyuttan bağımsız olan ϕ kriterini ortaya atmıştır ve ϕ kriteri aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Ertan 2012).

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

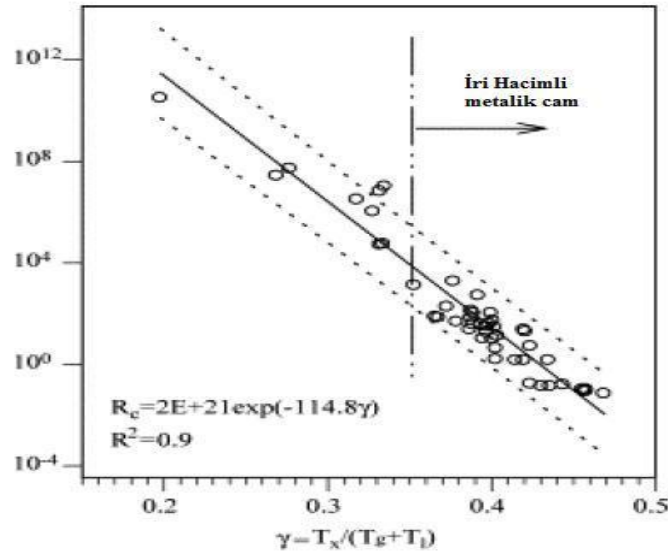
Bu kriterde T_x değeri, T_g değerinin normalize edilmiş iken a değeri ise bir sabittir. R_c ile ϕ kriterinin birlikte uyumunu doğrulamak için birçok camlaşma gösteren sistem incelenmiştir. Φ kriteri ile R_c arasında çok iyi bir denge göstermiştir (Aybar 2007).

2.4.2 γ Kriteri

γ kriteri, kristalizasyon noktasına yakın bölgede aşırı soğutulmuş sıvının yeniden ısıtılıp soğutulması sırasında elde edilmiştir. Lu ve arkadaşları bunun üzerine iki faktörün cam oluşturma kabiliyetiyle ilişkisini ortaya koymuştur. Bunların T_x/T_g ve T_x/T_L olduğunu kabul etmişlerdir. γ kriterinin bir diğer adı normalize edilmiş kristalizasyon sıcaklığıdır. γ kriteri aşağıdaki gibi ifade edilmiştir. γ kriteri, normalize edilmiş T_x değeri $[1/2((T_g+T_L)/T_x)]$ olarak da tanımlanabilir (Lu *et al.* 2002).

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

Daha sonraki yıllarda Liu ve arkadaşları γ kriteri ile R_c arasında bir bağlantı olduğunu literatürdeki alaşımlarla doğrulamışlardır. Şekil 2.16'da bazı metalik cam alaşımlarının γ kriteri ile kritik soğutma hızları arasındaki ilişki verilmiştir (Liu *et al.* 2004).



Şekil 2.16 γ kriteri ile kritik soğutma hızı arasındaki ilişki şeması (Liu *et al.* 2004).

γ kriteri ile kritik soğutma hızı arasındaki lineer ilişki şu şekildedir:

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

R_0 ve γ_0 denklem sabitleridir. R_c 'nin birimi K/s iken γ kriteri birimsizdir. İri hacimli metalik cam oluşturmak için γ kriteri 0.362 veya daha yüksek olmalıdır. γ parametresi yaklaşımının; kritik soğutma hızı (R_c), maksimum atomik yarıçap farkı (Z_{max}), indirgenmiş cam geçiş sıcaklığı (T_{rg}) ve ΔT_x parametreleri yaklaşımlarına göre daha iyi olduğu söylenebilir. Fakat yalnız başına metalik cam tasarım yaklaşımında etkili değildir (Aybar 2007).

2.4.3 δ Kriteri

Çekirdeklenme, büyüme ve faz dönüşümleri kinetiği açısından ortaya atılan yaklaşımlardan farklı olarak Chen ve arkadaşları tarafından bu kriter öne sürülmüştür. Herhangi bir sıcaklıkta çekirdeklenme ve büyüme değerleri birbiriyle ters orantılı olan üç parametreye göre değişim göstermektedir. Birbiriyle ters orantı gösteren üç parametre:

- Alaşımın sıvı durumdaki mol başına düşen entropi değişimi
- Viskozite(η)
- $T/(T_1-T)$ denklemindeki T parametresi olan yeni eriyiğin sıcaklığı değeridir (Aybar 2007).

Chen ve arkadaşları aynı zamanda ΔS_f sabitinin başlıca metalik elementler kullanıldığı zaman bir alaşımdan diğer alaşıma değişmediğini varsaymışlardır. Geriye kalan iki parametre göz önüne alındığı zaman camlaşma kabiliyetinin T_g değerine göre değiştiği söylenebilir. Bu sayede camlaşma kabiliyetinin $T_g/(T_1-T_g)$ denklemine bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Viskozite parametresi etkisinde BMG alaşımlarında aşırı soğutulmuş sıvının büyüklüğü (T_x-T_g) denklemine bağlıdır. Araştırmacılar T_g ile bağlantılı bu parametreyi normalleştirmek için $(T_x-T_g)/T_g=T_g-T_x-1$ denklemini önermişlerdir. Sonradan araştırmacılar camlaşma kabiliyetini T_x/T_g ile orantılı kabul etmişlerdir. Bu iki denklemin kombinasyonu olan boyutsuz δ kriterini tanımlamışlardır (Aybar 2007).

$$\delta=T_x/(T_1-T_g) \quad (2.4)$$

2.4.4 α ve β Kriteri

Mondal ve arkadaşları camlaşma kabiliyeti ile ilgili α ve β ismini verdikleri iki kriter ortaya atmışlardır. Düşük T_1 sıvının yüksek kararlılığının bir göstergesiye, yüksek T_x sıcaklığı ise sıvının termal kararlıdır. Bu iki parametre α kriteri olarak aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Öztürk 2013).

$$\alpha=(\Delta T_x+T_g+T_x)/T_1 \quad (2.5)$$

α kriteri genellikle ikili alaşım sistemleri için kullanılır. β kriteri ise camlaşma kabiliyeti ile ilgili ortaya atılan iki prensibin birleştirilmesi ile meydana getirilmiştir. Bu iki prensip, cam oluşturma eğilimi adı verilen T_g/T_1 ve termal kararlılık adı verilen T_x/T_g denklemleridir. Dolayısıyla β kriteri şöyle ifade edilir:

$$\beta=(T_x/T_g)+(T_g/T_1) \quad (2.6)$$

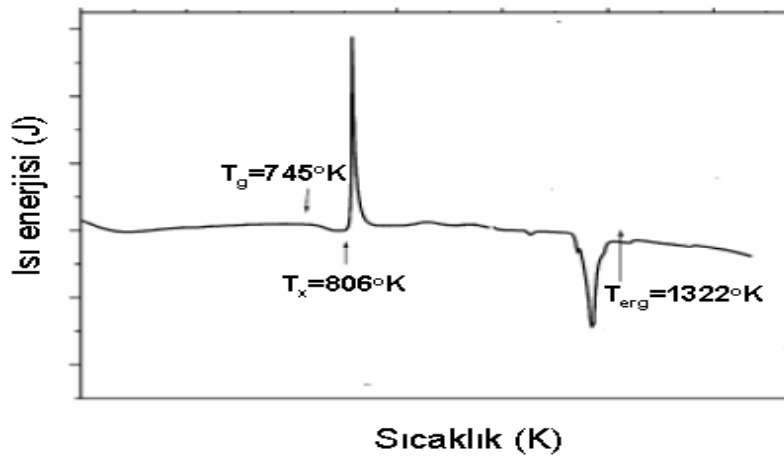
T_g ile T_x birbirine yaklaştırıldığında T_g değerini sergilemez ve β kriteri şu şekilde sadeleştirilebilir(Aybar 2007).

$$\beta = 1 + (T_x + T_l) \quad (2.7)$$

2.5 Kristalizasyon Sıcaklığı (T_x) İle Cam Geçiş Sıcaklığının (T_g) Değerlendirilmesi

Metalik camların yüksek sıcaklıklarda kullanılmaması bir dezavantaj olarak görülmektedir. Çünkü metalik camlar cam geçiş sıcaklığının üzerinde hemen hemen bütün özelliklerini yitirirler. Aynı zamanda metalik camlar yüksek sıcaklıklarda dengede olmayan durumlarda yarı kararlıdır. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümü geçirir ve kristalin duruma yaklaşır (Ohtsuki *et al.* 2004).

Metalik camlar, cam geçiş sıcaklığında faz dönüşümüne başlar ve kristalizasyon sıcaklığına kadar faz dönüşümü işlemi devam eder. Kristalizasyon sıcaklığı üzerinde amorf halindeyken sahip olduğu bütün özellikleri kaybeder. Bir alaşım ne kadar yüksek cam geçiş sıcaklığına sahipse o kadar iyi camlaşma kabiliyetine sahip olur. İyi camlaşma kabiliyeti olan alaşımların kullanım alanları diğer alaşımlara göre daha fazla olmaktadır. Ergime sıcaklığı yüksek olan alaşımların kristalizasyon sıcaklıkları da yüksektir. Bu nedenle refrakter esaslı camlar nispeten daha yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğundan daha yüksek sıcaklıklarda kullanım sağlar (Ohtsuki *et al.* 2004).



Şekil 2.17 Metalik camlarda cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve ergime sıcaklığı bölgelerinin gösterimi (Ertan 2012).

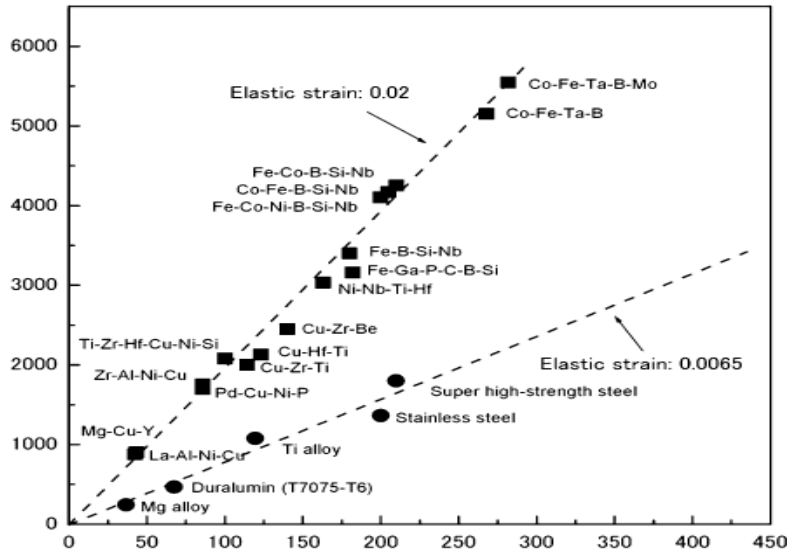
2.6 Metalik Camların Bazı Özellikleri

2.6.1 Metalik Camların Mekanik Özellikleri

Metalik camlar amorf yapıdadırlar ve bu sebepten dolayı kristal hataları içermezler. Kristal hataları içermediğinden dolayı metalik camlar yüksek elastik limit, yüksek akma dayanımı, yüksek spesifik dayanım gibi mekanik özelliklere sahiptir. Fakat metalik camlar genelde gevrekler. Gevreklik bakımından bakıldığı zaman gerilme\gerinim eğrisinde metalik cam malzemeler, seramik malzemeler gibi davranmaktadır. Son yıllarda bilim adamları sert fazı sünek matris içerisinde çökeltirek tokluk sorununa bir çözüm bulmaya çalışmaktadır.

Metalik camların ortalama spesifik dayanımı $337 \text{ MPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ iken kristal malzemelerde spesifik dayanım değeri $154 \text{ MPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ civarındadır (Siegrist *et al.* 2007).

Şekil 2.18'de metalik camların kendileri arasındaki spesifik dayanımları verilmiştir.



Şekil 2.18 Metalik camların ve kristalin alaşımların spesifik dayanımlarının karşılaştırılması gösterimi (Siegrist *et al.* 2007).

2.6.2 Metalik Camların Kararlılığı

Metalik camların oluşumunu, kararlılığını ve bozunumunu birçok termodinamik ve kinetik faktörle açıklayabilmek mümkündür. Sıvı haldeki karışım entropisi amorf yapının kararlılığında rol oynayan bir başka faktördür.

Metalik camın camlaşmış yapıları ile diğer camlaşma gösterebilen seramik ve polimer malzemelerin camlaşmış yapılarına göre farklılık göstermektedir. Seramik malzemeler güçlü kovalent bağ içerdiğinden dolayı gayet iyi camlaşırken, polimer malzemeler uzun moleküllerden oluşan yapıya sahip olduklarından dolayı mükemmel camlaşabilirler. Fakat metalik camlarda her ne kadar hızlı soğutulursa soğutulsun mükemmel camlaşmadan bahsedilemez (Şahingöz 1996).

2.7 Metalik Camlarda Çalışılan Bazı Sistemler

2.7.1 Nikel Esaslı Metalik Camlar

Nikel esaslı İHMC'lar genellikle minör miktarda bor elementi içermektedir. Literatür araştırmasında görülmüştür ki modifiye edeceğimiz alaşım sistemi şu ana kadar nikel esaslı metalik camlar arasında bor oranı en yüksek alaşımlardan biridir. $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımı 929 K cam geçiş sıcaklığı göstermektedir. $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımı at. %5 bakır elementi ile modifiye edildiği zaman nikel esaslı metalik camlar arasında 971 K ve 1023 K ile en yüksek cam geçiş sıcaklığına ve kristalizasyon sıcaklığına sahip $Ni_{46}Cu_5W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımı elde edilmiştir (Hitit *et al.* 2015).

Nikel esaslı metalik camlara silisyum ve kalay elementi eklenmesiyle daha yüksek camlaşma kabiliyetine sahip alaşımlar üretilebilir. Enjeksiyon döküm sistemiyle 2 ve 3 mm kritik döküm kalınlığına sahip $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_5$ ve $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ alaşımları elde edilmiştir. Nikel bazlı metalik cam sistemlerinde en yüksek basma dayanımı 3346 MPa ile $Ni_{60}Nb_{30}Ta_{10}$ alaşımıdır (Park E.S. *et al.* 2005).

Bizde bu alışmamızda $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımını baz alaşım olarak kabul ederek molce %10, %15, % 20 oranlarında tantal, demir ve krom elementiyile modifiye edilecektir. Modifiye sonucunda nikel esaslı camlaşma kabiliyeti ve cam geçiş sıcaklığı yüksek bir alaşım sistemi elde edilebilmesi mümkün olabilecektir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu araştırmada, yüksek saflığa ve düşük tane boyutuna sahip olan nikel, tungsten, bor, tantal, demir ve krom tozları kullanılacaktır. Oluşacak herhangi bir safsızlık, alaşımın homojenliğini bozmakla birlikte aynı zamanda da alaşımın kompozisyonunun değişmesine sebep olmaktadır. Alaşımın homojenliği ve kompozisyonunun değişmesi camlaşmayı doğrudan etkileyecektir. Yüksek saflıkta ve düşük tane boyutunda olan tozların kullanılmasının sebebi tam anlamı ile homojen ve kompozisyonu stabil bir alaşım elde etmektir. Kullanılan tozların özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan tozlar ve özellikleri.

Alaşım Elementi	Tane Boyutu (μm)	Saflık Yüzdesi (% aę)	Atomik Yarıçap (r_a)(nm)
Nikel (Ni)	3	99.9	0.12459
Tungsten (W)	1-5	99.9	0.135
Bor (B)	<44	98.0	0.082
Tantal (Ta)	<44	99.9	0.143
Krom (Cr)	<10	99.8	0.129
Demir (Fe)	<10	99.9	0.12412

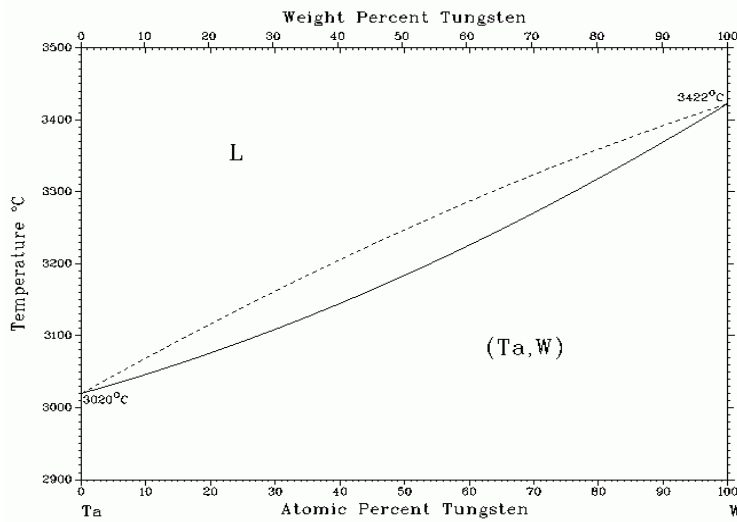
3.2 Çalışılan Alaşım Sistemleri

3.2.1 Tantal Katkılı Alaşımlar

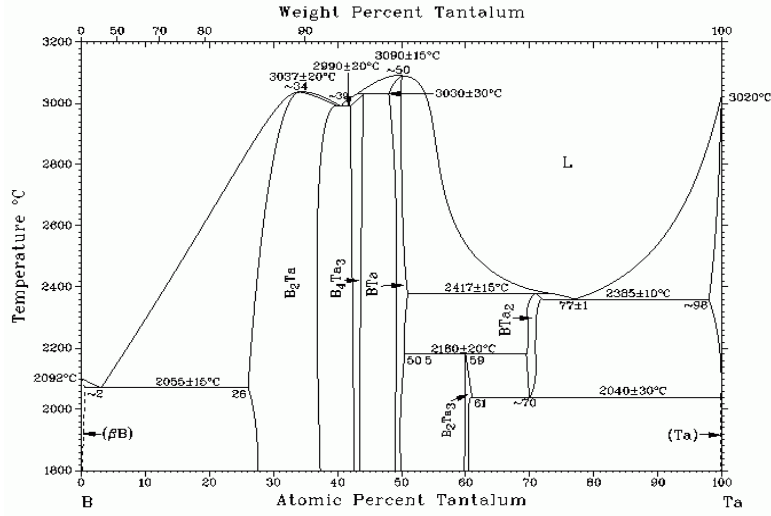
İlk seri alaşımlar hazırlanırken alaşımdaki tungsten elementi yerine sistematik olarak molce (%at) %10, %15, %20 tantal elementi eklenecektir. $\text{Ni}_{51}\text{W}_{31.6}\text{B}_{17.4}$ alaşımının likidus sıcaklığı, W_2B fazının ergime sıcaklığının 2943 K olmasından dolayı oldukça yüksektir (W_2B fazının çözdüğü nikel miktarı çok düşük olduğu için bu miktar ihmal edilmiş ve ergime sıcaklığı 2943 K olarak alınmıştır). Alaşımın likidus sıcaklığının düşürülmesi için W_2B fazının ergime sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bu

işlem sırasında çökelen fazların değişmemesi de gerekmektedir. Tantal elementi ile tungsten elementinin ikili (binary) faz diyagramlarına bakıldığında birbirleri içerisinde tam olarak çözündüğü görülmektedir (Şekil 3.1). Ayrıca tantal elementinin de Ta_2B (ergime sıcaklığı 2680K) fazını oluşturduğu görülmektedir (Şekil 3.2). Aynı zamanda yine faz diyagramından görüleceği gibi tantal elementinin ergime sıcaklığının, tungsten elementinin ergime sıcaklığı ile karşılaştırıldığında düşük olduğu gözlenmektedir. Bu sebepten dolayı tungsten elementi yerine tantal elementinin eklenmesi tercih edilmiştir. $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımında çökelen sert borür olan W_2B -tipi borür yapının içine bir miktar tantal elementinin girip $(W,Ta)_2B$ tipi borür oluşturarak T_1 sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir.

Bu şekilde; tantal katkılı alaşımların T_1 sıcaklıklarının, baz alaşımın T_1 sıcaklığı değerine göre nispeten düşürülerek, alaşımın camlaşma kabiliyetinin artırılması düşünülmektedir. Hazırlanan ilk seri alaşımların kompozisyonları Çizelge 3.2’de detaylı şekilde verilmiştir.



Şekil 3.1 Tantal-Tungsten faz diyagramı (ASM Handbook 1998).



Şekil 3.2 Tantal-Bor faz diyagramı (ASM Handbook 1998).

Çizelge 3.2 İlk seri alaşımlarının kompozisyonu (% at).

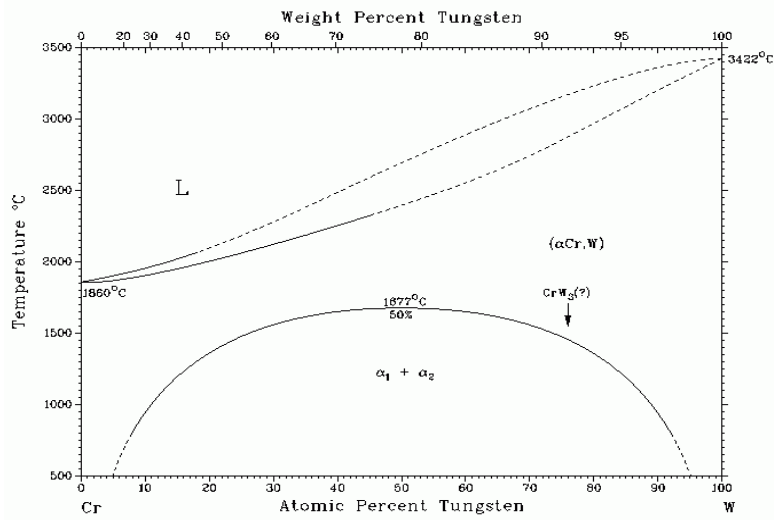
Alaşım Adı	Ni	W	B	Ta
XTA10	51	21.6	17.4	10
XTA15	51	16.6	17.4	15
XTA20	51	11.6	17.4	20

3.2.2 Krom Katkılı Alaşımlar

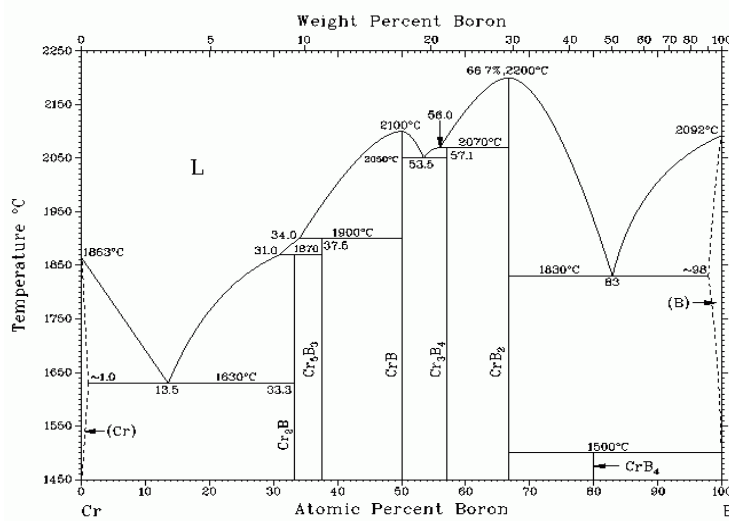
Krom katkıli alaşımlar hazırlanırken yine alaşımdaki tungsten elementi yerine sistematik olarak bu kez molce %10, %15 ve %20 oranında krom elementi eklenecektir. $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımının likidus sıcaklığı, W_2B fazının ergime sıcaklığının 2943 K olmasından dolayı oldukça yüksektir (W_2B fazının çözdüğü nikel miktarı çok düşük olduğu için bu miktar ihmal edilmiş ve ergime sıcaklığı 2943 K olarak alınmıştır). Alaşımın likidus sıcaklığının düşürülmesi için W_2B fazının ergime sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Krom elementi de tıpkı tantal elementi gibi ikili faz diyagramlarına bakıldığı zaman tungsten elementi ile tam olarak çözünmektedir (Şekil 3.3). Ve aynı zamanda krom elementi Cr_2B (ergime sıcaklığı 2160K) fazı oluşturmaktadır (Şekil 3.4). Krom elementinin ergime sıcaklığının tungsten elementine göre daha düşük olması sebebiyle alaşımda kullanılmasına karar verilmiştir. Likidüs sıcaklığının düşürülmesi ile T_g ile T_1 arasındaki mesafe düşürülüp daha hızlı soğumanın

gerçekleşeceği söylenebilir.

$Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımında çökelen sert borür olan W_2B -tipi borür yapının içine bir miktar krom elementinin girip $(W,Cr)_2B$ tipi borür oluşturarak T_1 sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Bu şekilde; ikinci seri alaşımların T_1 sıcaklığının baz alaşımın T_1 sıcaklığı değerine göre nispeten düşürülerek, alaşımın camlaşma kabiliyetinin artırması düşünülmektedir. İkinci seri alaşımların kompozisyonları Çizelge 3.3'te detaylı bir şekilde aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.3 Krom-Tungsten faz diyagramı (ASM Handbook 1998).



Şekil 3.4 Krom-Bor faz diyagramı (ASM Handbook 1998).

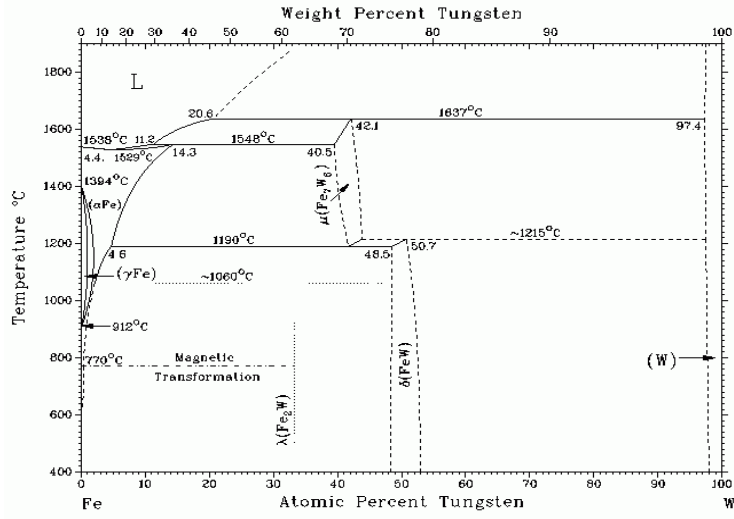
Çizelge 3.3 İkinci seri alaşımların kompozisyonları (% at).

Alaşım Adı	Ni	W	B	Cr
XCR10	51	21.6	17.4	10
XCR15	51	16.6	17.4	15
XCR20	51	11.6	17.4	20

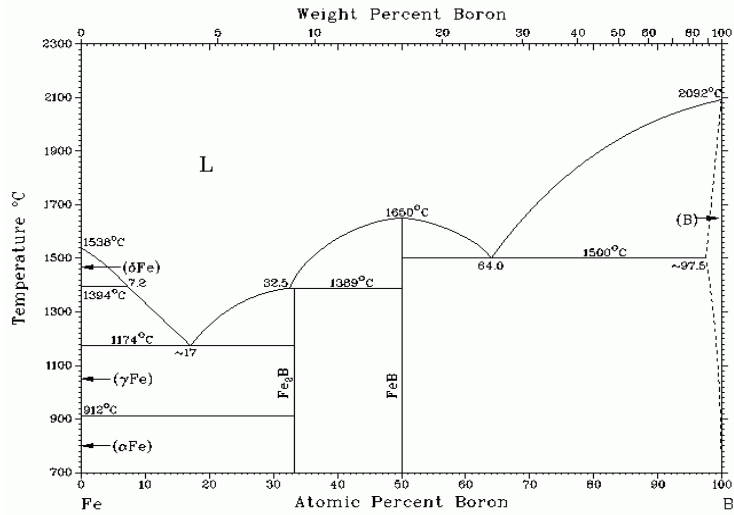
3.2.3 Demir Katkılı Alaşımlar

Demir katkıli alaşımlar hazırlanırken tungsten elementi yerine sistematik olarak bu kez molce %10, %15 ve %20 oranında demir elementi eklenecektir. $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımının likidus sıcaklığı, W_2B fazının ergime sıcaklığının 2943 K olmasından dolayı oldukça yüksektir (W_2B fazının içerdiği nikel miktarı çok düşük olduğu için bu miktar ihmal edilmiş ve ergime sıcaklığı 2943 K olarak alınmıştır). Alaşımın likidus sıcaklığının düşürülmesi için W_2B fazının ergime sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bu işlem sırasında çökelen fazların değişmemesi de gerekmektedir. Bu yüzden W_2B fazının ergime sıcaklığını düşürmek için W_2B fazının içinde tungsten atomları yerine yeralan atomu olarak kullanılabilir elementlerin katkı olarak kullanılması gerekmektedir. Demir elementi ile tungsten elementinin ikili faz diyagramlarına bakıldığı zaman yüksek sıcaklık fazı oluşturmadığı gözlenmektedir (Şekil 3.5). Camlaşma kabiliyeti için alaşım içinde yüksek sıcaklık fazı oluşmaması büyük avantajdır. Demir elementi aynı zamanda Fe_2B (ergime sıcaklığı 1662 K) fazı oluşturmaktadır (Şekil 3.6).

$Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımında çökelen sert borür olan W_2B -tipi borür yapının içine bir miktar demir elementinin girip $(W, Fe)_2B$ tipi borür oluşturarak T_1 sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Bu şekilde; demir katkıli alaşımların T_1 sıcaklıklarının baz alaşımın T_1 sıcaklığı değerine göre nispeten düşürülerek, alaşımın camlaşma kabiliyetinin artırması düşünülmektedir. Çizelge 3.4'te üçüncü seri alaşımların kompozisyonları verilmiştir.



Şekil 3.5 Demir-Tungsten faz diyagramı (ASM Handbook 1998).



Şekil 3.6 Demir-Bor faz diyagramı (ASM Handbook 1998).

Çizelge 3.4 Üçüncü seri alaşımların kompozisyonları (% at).

Alaışımın Adı	Ni	W	B	Fe
XFE10	51	21.6	17.4	10
XFE15	51	16.6	17.4	15
XFE20	51	11.6	17.4	20

3.3 Alaşımların Hazırlanması ve Ergitme

Alaşımlar hazırlanırken toz formundaki hammaddeler hassas terazi (Resim 3.1.a) kullanılarak uygun kompozisyona göre tartılır. Daha sonra alaşımların kompozisyonlarının tozu tablet haline getirirken ve ergitirken ki kayıplarının azaltılması için 25-30 dakika süresince tozlar manuel (el ile) olarak karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra ise elimizdeki toz karışımlarının her biri tek eksenli hidrolik pres yardımıyla tablet haline getirilir (Resim 3.1.b).



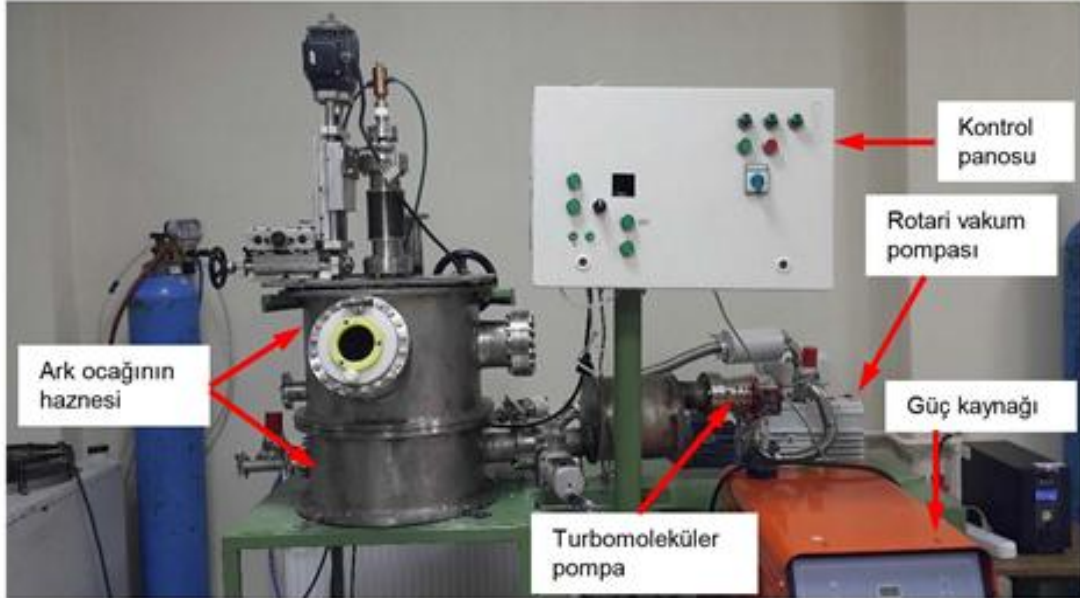
Resim 3.1 (a) Hassas Terazi (b) Tek Eksenli Hidrolik Pres.

Tablet haline getirilen numuneler vakum ark ocağı kullanılarak ergitilmiştir (Resim 3.2). Ergitilen bu alaşımlar, ergitme işlemi tamamlandıktan sonra ‘ master alaşım’ adını alacaklardır. Master alaşımlar her seferinde cihaz içerisinde ters çevirilerek toplamda 3 kez ergitilmişlerdir. Ergitme ve döküm işlemleri TÜBİTAK 214M111 no’lu proje ile tasarlanmış ve bazı parçaları değiştirilmiş olan yeni vakum ark ergitme ve döküm cihazında yapılmıştır.

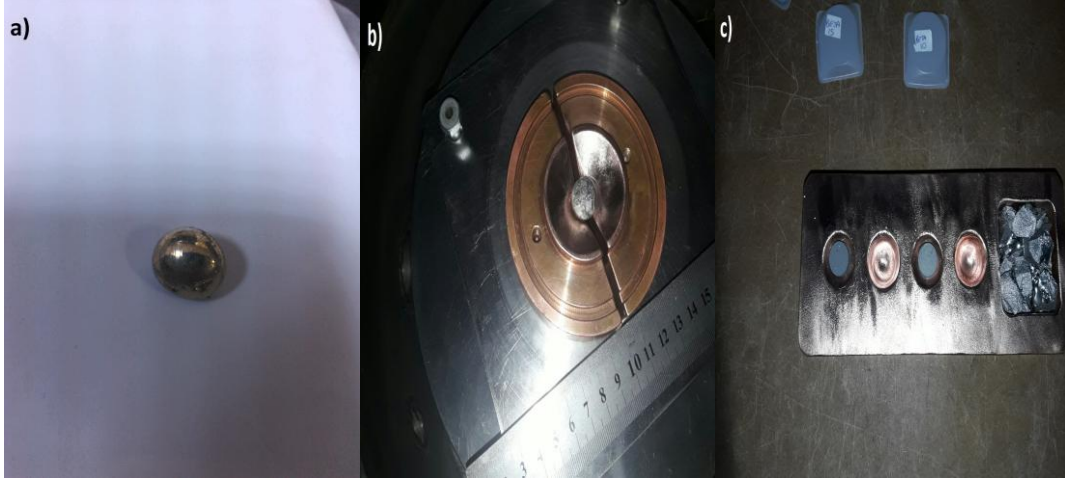
Ark ergitme ile döküm yöntemi metalurji sektöründe birçok metalin dökümünde çok popüler bir döküm yöntemidir. Bunun yanı sıra metalik camların üretiminde de en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Ark ergitme sistemi üç bölgeden ibarettir; tungsten elektrotun yatay-düşey doğrultusunda hareket etmesini sağlayan körüğün bulunduğu üst kısım, pencere ve flanşların bulunduğu orta kısım, ergitme ve dökümün yapıldığı alt

kısımdan oluşmaktadır.

Aynı zamanda bu cihaz bir soğutma sistemi, bir yüksek saflıkta (%99.999 Ar) argon tüpü ve bir adet güç kaynağı ile kullanılmaktadır. Ergitme işleminden önce cihaz vakuma alınmaktadır ($<3 \times 10^{-5}$ mbar). Vakuma alma işleminden sonra cihaza hava girmemesi ve kaçakların sadece argon gazı olması için Ar gazı (~ 1.3 atm) ile cihaz doldurulmaktadır. Cihazın içi her ne kadar argon gazı ile doldurulmuş olsa da cihazın içerisinde kalan ppm seviyesindeki oksijenin alınması için Ti-Zr-Al fedai alaşım ergitilmektedir. Resim 3.3.a'da Ti-Zr-Al fedai alaşım, Resim 3.3.b'de master alaşımın ve Resim 3.3.c'de preslenen tozların ergitme kalıbı içindeki görünümü verilmiştir.



Resim 3.2 Ark Ergitme ve Döküm Ocağı.



Resim 3.3 (a) Zr-Al-Ti fedai alaşım (b) Master alaşım (c) Preslenen tozların ergitme kalıbındaki görünümü.

3.4 Döküm İşlemleri

Metalik cam üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden birisi de vakum ark ergitme ile döküm yöntemidir. Bu yöntem ile iri hacimli metalik camlarda elde edilmektedir. Ayrıca bu döküm tekniği kullanılarak çubuk şeklinde numuneler de elde edilebilmektedir.

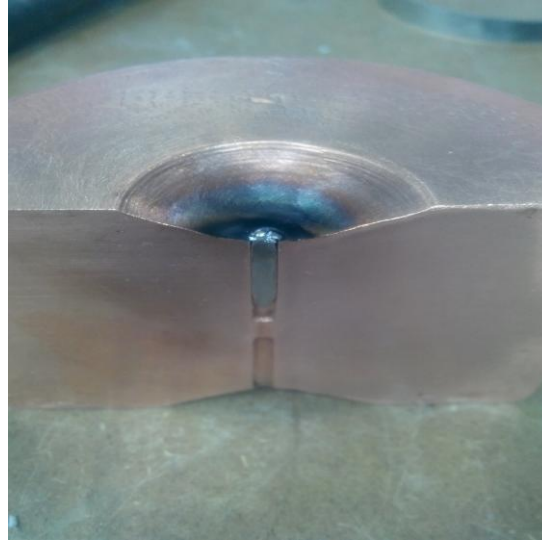
Döküm işlemi yapılmadan önce döküm kalıbı ark ergitme cihazına yerleştirilir.

Daha sonra metalik cam alaşımını kalıba yerleştirilir. Döküm kalıpları %99.8 saflığa sahip bakırdan meydana gelmektedir. Cihaz yaklaşık 5×10^{-4} mbar vakuma alındıktan sonra içeriye yaklaşık 1.3 atm Ar gazı verilir.

Döküm için bütün koşullar sağlandıktan sonra bir güç kaynağı yardımıyla 150-200 amper aralığında bakır kalıp üzerinde metalik cam alaşımını ergitilir. Ergitme işlemi sırasında tungsten ucu taşıyan körük sayesinde tungsten uca yatay ve düşey hareket yaptırılarak metalik cam alaşımının homojen bir şekilde ergimesi sağlanır. Tungsten uç ile ergitilen alaşım akışkan sıvı şeklini alır ve döküm haznesinin altında bulunan vananın açılması ile kalıba emdirilir. Vakum ile emme yönteminde cihazın alt kısmı ile üst kısmı arasındaki basınç farkından yararlanılarak döküm işlemi yapılır.

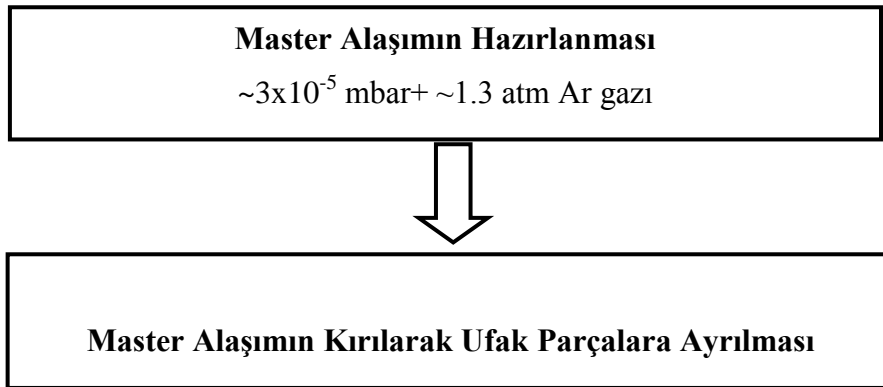
Eriyiğin viskozitesi, ergime sıcaklığı ve soğutma hızı gibi parametreler camlaşma kabiliyeti bakımından çok önemli parametrelerdir. Viskozitesi yüksek olan bir alaşım kalıba emdirme anında kalıba yavaş gitmekte ve kalıba temas eder etmez katılaşmaktadır. Bu sebepten dolayı kalıp yeteri kadar dolmamaktadır. Fakat viskozitesi yüksek olan alaşımlar genel anlamda daha yüksek camlaşma kabiliyetine sahip olabilmektedir. Viskozitesi yüksek olan alaşımların düşük katılaşma aralığı göstermesinin camlaşma kabiliyetini arttırdığı söylenebilir.

Resim 3.4'te vakum ile emme döküm sonrası numune gösterilmiştir.

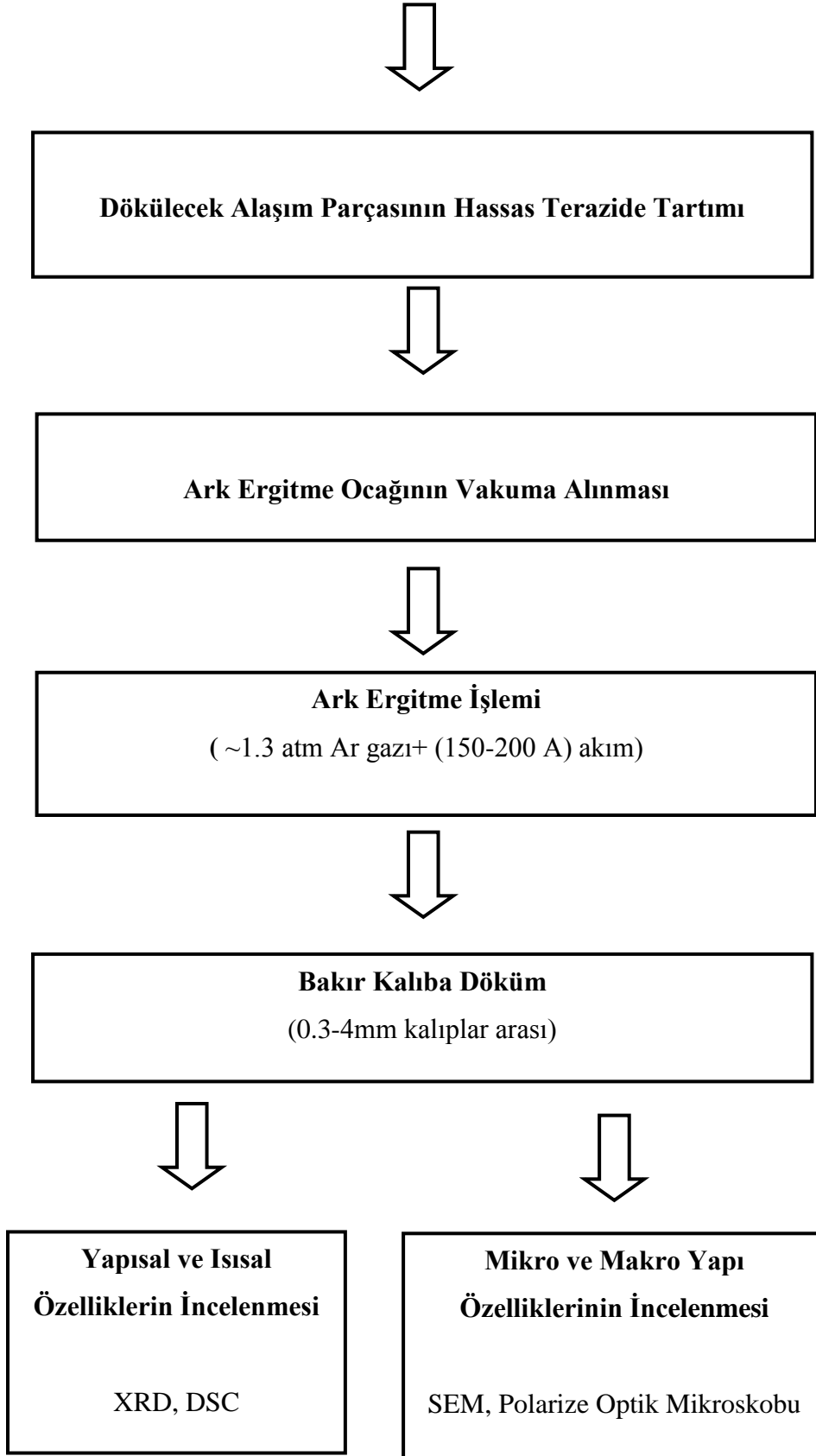


Resim 3.4 Vakum ile emme döküm sonrası numune gösterimi.

Şekil 3.7'de vakum ark ertitme fırınının deney akım şeması verilmiştir



Şekil 3.7 Vakum ark ertitme fırınının akım şeması.

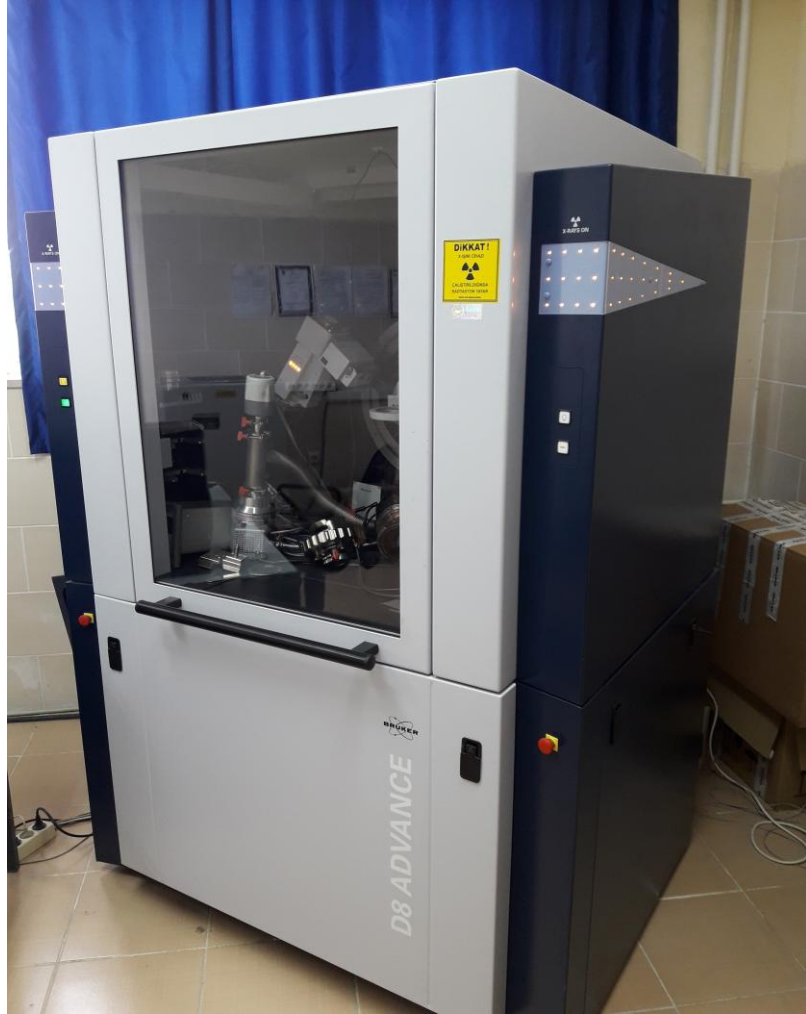


Şekil 3.7 (Devam) Vakum ark ergitme fırınının akım şeması.

3.5 X-Işınları Kırınım Analizi

X-ışını kırınımı analizi yapılmadan önce numuneler 100 μm altına öğütülür. Bunun sebebi numunelerin bütünüünün analiz edilmesidir. X ışınları kırınım analizi yapmamızın amacı amorf fazı gözlemlemektir. Amorf fazın gözleendiği alaşımlarda XRD deseni tek ve geniş bir pik şeklinde gözlemlenirken, kristalin fazlarda XRD desenleri keskin pikler şeklinde görölmektedir. Tarama işlemleri (2θ) 10° ile 100° derece arasında 0.5 derece/dakika hızında Cu- K_α x-ışınları kullanılarak Bruker D8 Advance model XRD cihazıyla yapılmıştır.

Resim 3.5'te Bruker D8 Advance XRD cihazı gösterilmiştir.



Resim 3.5 Bruker D8 Advance model XRD cihazı.

3.6 Arşimet Yöntemi İle Yoğunluk Tespiti

Alaşımların ergitilmesi ve döküm işlemlerinden sonra Arşimet terazisi yardımıyla yoğunlukları ölçülecektir. Alaşımların yoğunluklarının tespiti ile ilk, ikinci ve üçüncü seri alaşımların hazırlanması sırasında bir problem olup olmadığı ortaya koyulacaktır.

Resim 3.6’da AND GR-200 marka Arşimet terazisi gösterilmiştir.



Resim 3.6 And Gr-200 marka Arşimet terazisi.

Yoğunluklar tespit edilirken bulk yoğunluk formülü kullanılacaktır.

$$\text{Bulk yoğunluk } (\rho_b) = [W_K / (W_K - W_D)] \times \rho_{\text{SIVI}} \quad (3.1)$$

W_K = Numunenin kuru ağırlığı

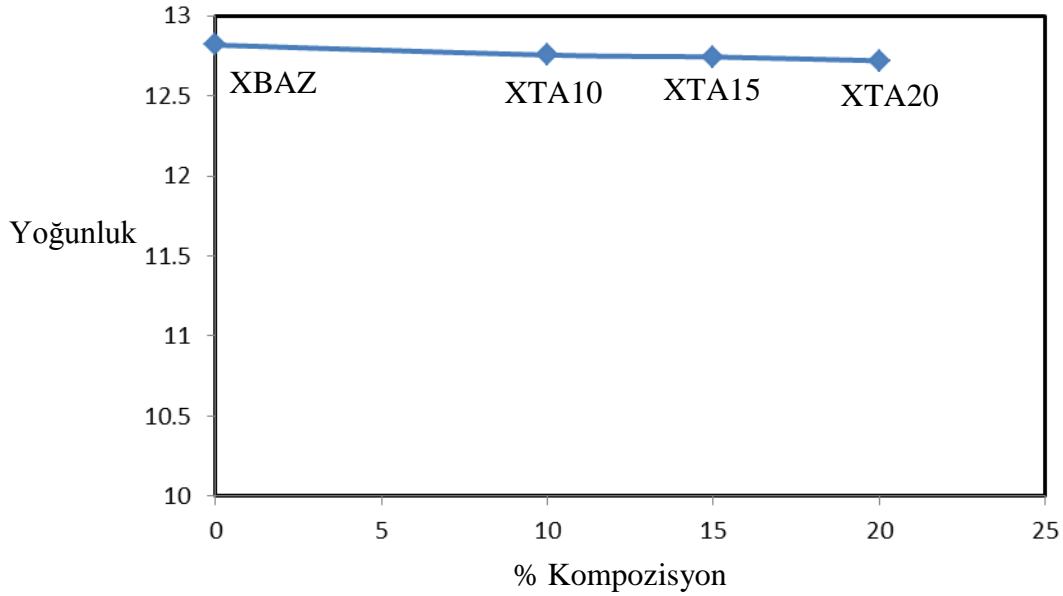
W_D = Numunenin su içindeki ağırlığı

ρ_{SIVI} = Kullanılan sıvının yoğunluğu (Su kullanıldığı için 1 g/cm^3 kabul edildi.)

4. BULGULAR

4.1 Tantal Katkılı Alaşımların Yoğunluklarının Tespiti

Tantal katkılı alaşımlar hazırlanırken bilindiği gibi $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımındaki tungsten elementi yerine tantal elementi eklenmiştir. Tungsten elementinin bulk yoğunluğu 19.3 g/cm^3 (İnt. Kayn. 1) iken tantal elementinin bulk yoğunluğu 16.69 g/cm^3 'tür (İnt. Kayn. 2). Bu sebepten dolayı alaşımdaki tantal elementi miktarı arttıkça alaşımların baz alaşıma gore bulk yoğunluk değerleri dusecektir. Bu şekilde alaşımın doğru kompozisyonda hazırlanıp hazırlanmadığı ortaya koyulacaktır.

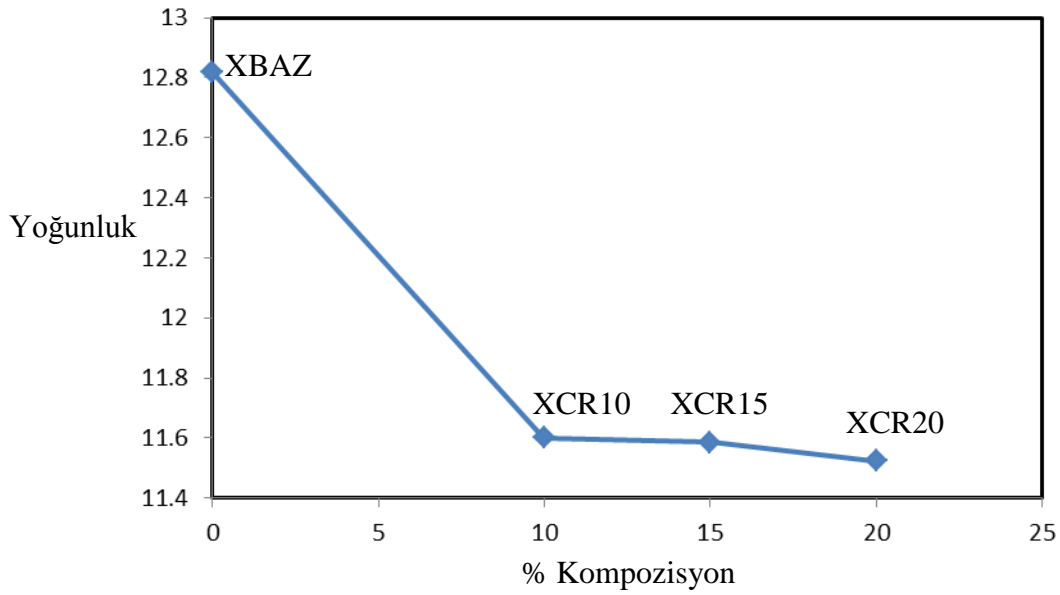


şekil 4.1 Baz alaşım ve tantal katkılı alaşımların bulk yoğunlukları.

Hazırlanan tantal katkılı alaşımların yoğunlukları baz alaşıma gore duşuk olduğu yukarıdaki şekilde de gorlmektedir. Bu duşuşte gostermektedir ki alaşımlar hazırlanırken buyk bir hata yapılmamıştır.

4.2 Krom Katkılı Alaşımların Yoğunluklarının Tespiti

Krom katkılı alaşımlar hazırlanırken bilindiği gibi $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımındaki tungsten elementi yerine krom elementi eklenecektir. Tungsten elementinin bulk yoğunluğu 19.3 g/cm^3 (İnt. Kayn. 1) iken krom elementinin bulk yoğunluğu $7,19 \text{ g/cm}^3$ tür (İnt. Kayn. 3). Bu sebepten dolayı alaşımdaki krom elementi miktarı arttıkça alaşımların baz alaşıma göre bulk yoğunluk değerleri dūőecektir. Bu Őekilde alaşımın doğru kompozisyonda hazırlanıp hazırlanmadığı ortaya koyulacaktır.

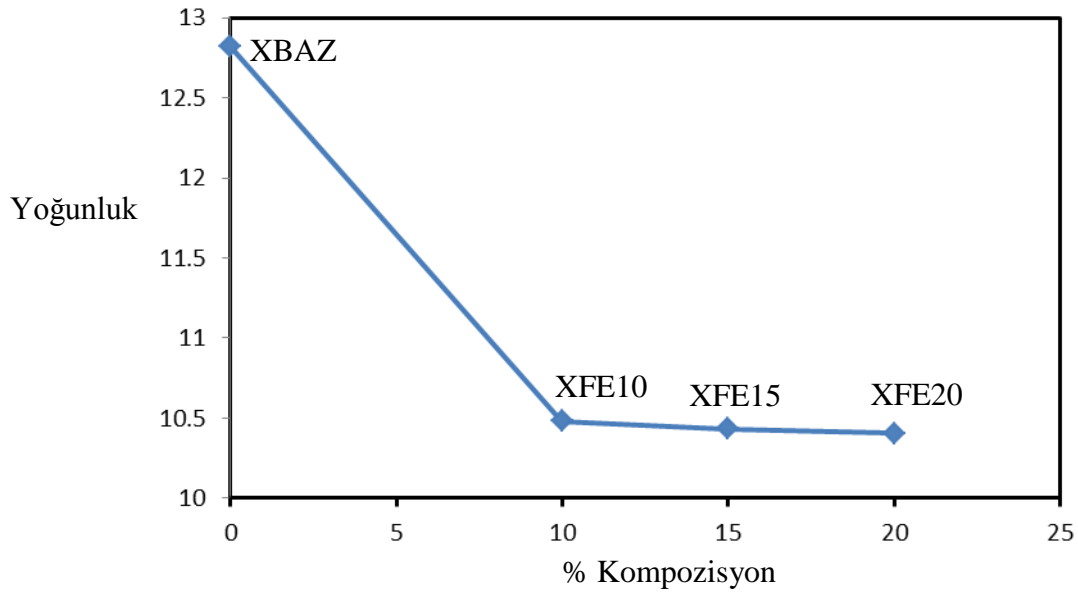


Şekil 4.2 Baz alaşım ve krom katkılı alaşımların bulk yoğunlukları.

Hazırlanan krom katkılı alaşımların yoğunlukları baz alaşıma göre dūőük olduğu yukarıdaki Őekilde de gōr÷lmektedir. Bu dūőüşte gōstermektedir ki alaşımlarımız hazırlanırken b÷y÷k bir hata yapılmamıŐtır.

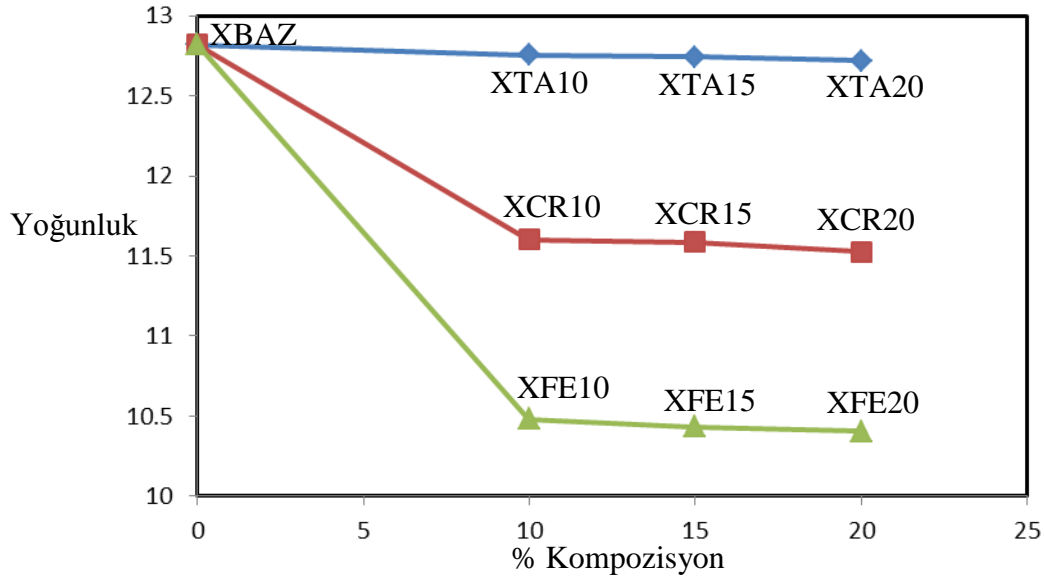
4.3 Demir Katkılı Alaşımların Yoğunluklarının Tespiti

Demir katkılı alaşımlar hazırlanırken bilindiği gibi $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ baz alaşımındaki tungsten elementi yerine demir elementi eklenecektir. Tungsten elementinin bulk yoğunluğu 19.3 g/cm^3 (İnt. Kayn. 1) iken demir elementinin bulk yoğunluğu $7,87 \text{ g/cm}^3$ tür (İnt. Kayn. 4). Bu sebepten dolayı alaşımdaki demir elementi miktarı arttıkça alaşımların baz alaşıma göre bulk yoğunluk değerleri dūőecektir. Bu Őekilde alaşımın doğru kompozisyonda hazırlanıp hazırlanmadığı ortaya koyulacaktır.



Şekil 4.3 Baz alaşım ve demir katkılı alaşımların bulk yoğunlukları.

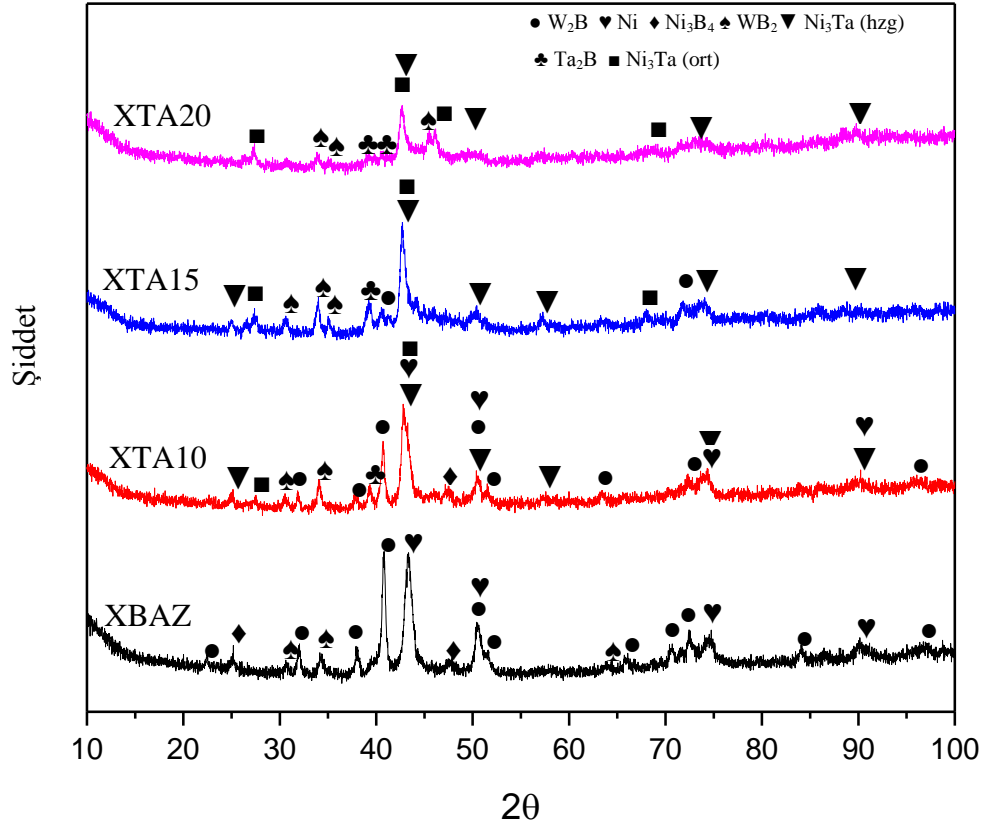
Hazırlanan demir katkılı alaşımların yoğunlukları baz alaşıma göre dūőük olduğu yukarıdaki Őekilde de gōr÷lmektedir. Bu sonuç alaşımlar hazırlanırken b÷y÷k bir hata yapılmadığını gōstermektedir.



Şekil 4.4 Baz alaşım ve bütün alaşımların bulk yoğunlukları.

4.4 Tantal Katkılı Alaşımların XRD Analizi Sonuçları

Baz alaşım ve tantal katkıli alaşımlar başarıyla 0.5 mm'lik kalıplara dökülmüştür. Daha sonra alaşımların cam olup olmadığının kontrolü için XRD (X-ışınları kırınımı) analizi yapılmıştır. Şekil 4.5'te baz alaşım ile tantal katkıli alaşımların XRD analizi sonuçları verilmiştir.



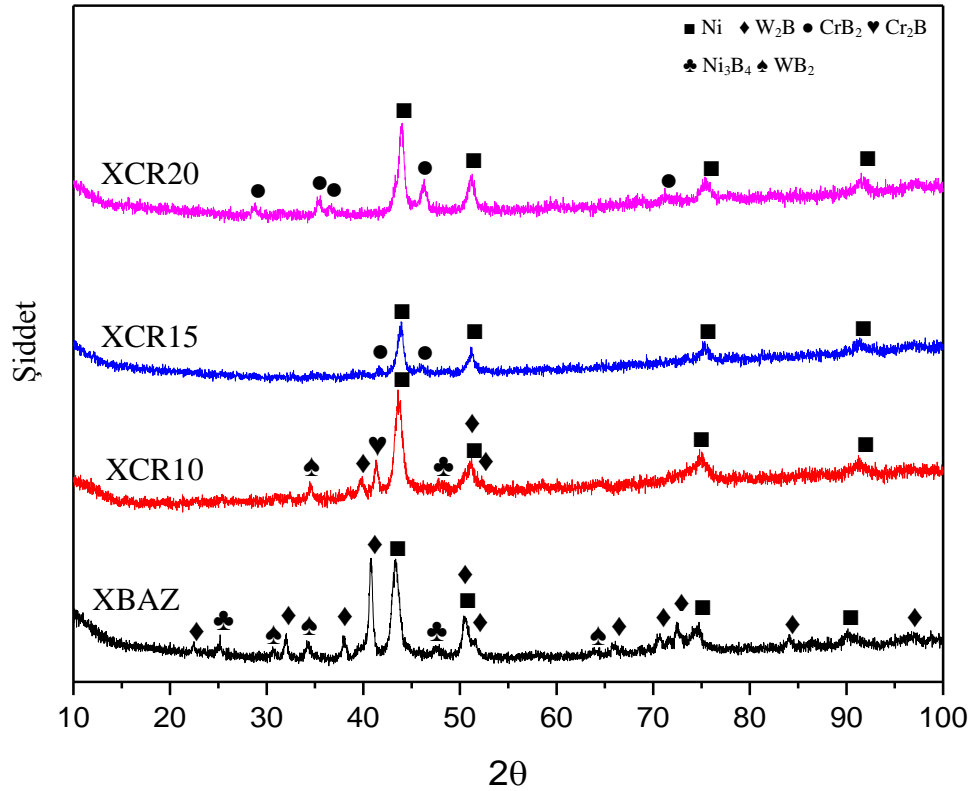
Şekil 4.5 Baz alaşım ve tantal katkılı alaşımların XRD sonuçları.

Yapılan XRD analizi sonucu baz alaşımında tungsten yerine tantal elementi eklenmesi sonucu camlaşma kabiliyetinin az da olsa arttığı gözlenmiştir. Fakat tungsten yerine tantal eklenmesi ile Ni_3Ta fazı oluşmuştur. Tungsten yerine tantal eklenmesi ile oluşan Ni_3Ta fazı miktarı da artmıştır. Fakat XTA15 alaşımından itibaren hekzagonal kristal yapıya sahip Ni_3Ta fazı, ortorombik Ni_3Ta fazına dönüşmüştür. Aynı zamanda baz alaşımdaki tantal elementinin molce oranı arttıkça W_2B fazının pik şiddeti düşmektedir. Bununla birlikte XBAZ alaşımına göre XTA10 ve XTA15 alaşımındaki WB_2 fazının pik şiddeti artmaktadır. Çünkü alaşımdaki tantal elementi miktarı arttıkça $(W,Ta)B_2$ fazı oluşturduğu söylenebilir. XTA20 alaşımında ise hacimce daha fazla Ni_3Ta fazının oluşumunun arttığı için WB_2 fazının pik şiddeti XTA15 alaşımına göre düşmektedir. Beklenildiği gibi alaşımlarda Ta_2B fazı (XTA10, XTA15, XTA20 için) oluşmuş ama T_1 sıcaklığını düşürecek kadar oluşmamış olduğu söylenebilir. Ni_3Ta fazı oluştuğu andan

itibaren (XTA10, XTA15, XTA20 için) alaşımların içerisindeki nikel fazı miktarı düşmektedir. Bu sebepten dolayı alaşımın tokluğunun düşeceği varsayılmaktadır ve bu alaşımdan elde edilecek metalik cam malzemenin istenen özellikleri sağlamayacağı düşünülmektedir.

4.5 Krom Katkılı Alaşımların XRD Analizi Sonuçları

Baz alaşım ve krom katkı alaşımlar başarıyla 0.5 mm'lik kalıplara dökülmüştür. Daha sonra alaşımların cam olup olmadığının kontrolü için XRD (X-ışınları kırınımı) analizi yapılmıştır. Şekil 4.6'da baz alaşım ile krom katkı alaşımların XRD analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.6 Baz alaşım ve krom katkı alaşımların XRD sonuçları.

Krom katkı alaşımlara yapılan XRD analizi sonucunda camlaşma kabiliyetinin belirgin bir biçimde arttığı gözlenmiştir. Baz alaşımda tungsten yerine krom elementi eklenerek

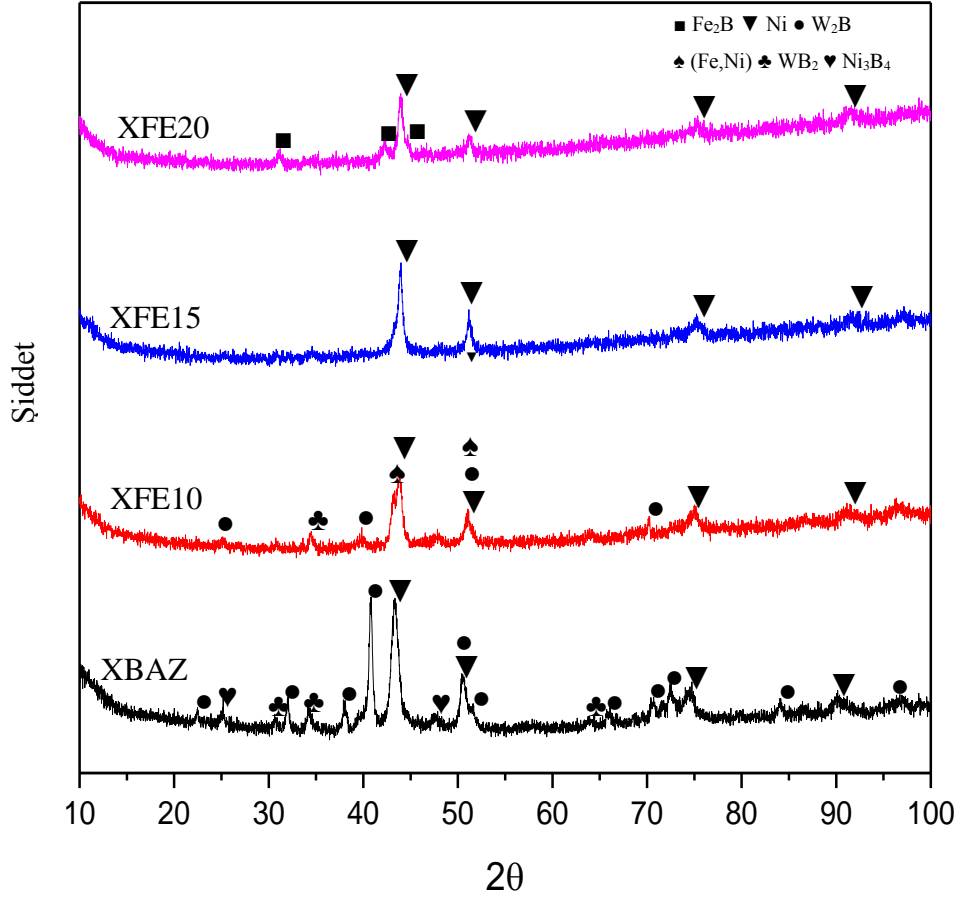
Cr_2B fazı oluşmuştur. Oluşan Cr_2B fazının içerisinde tungsten elementinin de bulunduğu düşünülmektedir. Yani alaşımın camlaşma kabiliyetinin iyileşmesinin sebebi $(W,Cr)_2B$ fazının oluşarak, alaşımın T_1 sıcaklığının düşmesi olarak düşünülebilir. Alaşımlardaki krom miktarı daha fazla arttırılırsa CrB_2 fazı oluşmaktadır (XCR20 alaşımında görüldüğü gibi).

XCR15 alaşımı camlaşma açısından en iyi alaşım olarak kabul edilebilir. Çünkü XCR15 alaşımı neredeyse sadece nikel piklerinden oluşmaktadır. Eğer XCR15 alaşımı tam anlamıyla tamamen cam elde edilmek isteniyorsa alaşımdaki nikel miktarının azaltılması gerekmektedir.

Fakat krom miktarının molce %15'ten fazla ve az olmaması gerektiği ortaya çıkmıştır. XCR20 alaşımında tungsten yerine katılan krom elementi miktarı fazla gelmektedir ve CrB_2 fazı oluşmaktadır. Bu sebepten dolayı XCR15 alaşımına göre XCR20 alaşımının daha düşük camlaşma kabiliyeti gösterdiği söylenebilir. Hem de XCR15 alaşımının neredeyse sadece nikelden oluşması tokluğunun yüksek olabileceğinin göstergesidir. Bu şekilde amacımıza uygun şekilde tok metalik cam elde edilebilir.

4.6 Demir Katkılı Alaşımların XRD Analizi Sonuçları

Baz alaşım ve demir katkılı alaşımlar başarıyla 0.5 mm'lik kalıplara dökülmüştür. Daha sonra alaşımların cam olup olmadığının kontrolü için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.7'de baz alaşım ile demir katkılı alaşımların XRD analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.7 Baz alaşım ve demir katkılı alaşımların XRD sonuçları.

Demir katkılı alaşımlarda tungsten elementi yerine yapılan demir elementi katkısı sonucunda alaşımların camlaşma kabiliyeti çok yüksek seviyede artmıştır. Oluşan Fe_2B fazının içerisinde tungsten elementinin de bulunduğu düşünülmektedir. Yani alaşımların camlaşma kabiliyetinin iyileşmesinin sebebi $(W,Fe)_2B$ fazının oluşarak, alaşımların T_1 sıcaklığının düşmesi olarak düşünülebilir. XFE15 alaşımı sadece nikel piklerinden oluşmaktadır. Bu da göstermektedir ki camlaşma kabiliyeti en yüksek olan alaşım XFE15 alaşımıdır. Baz alaşıma yapılan demir katkısı molce %15'in üzerine çıkarsa (XFE20'de görüldüğü gibi) Fe_2B pikleri ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle demir katkısının molce %15'in üzerine çıkmaması gereklidir.

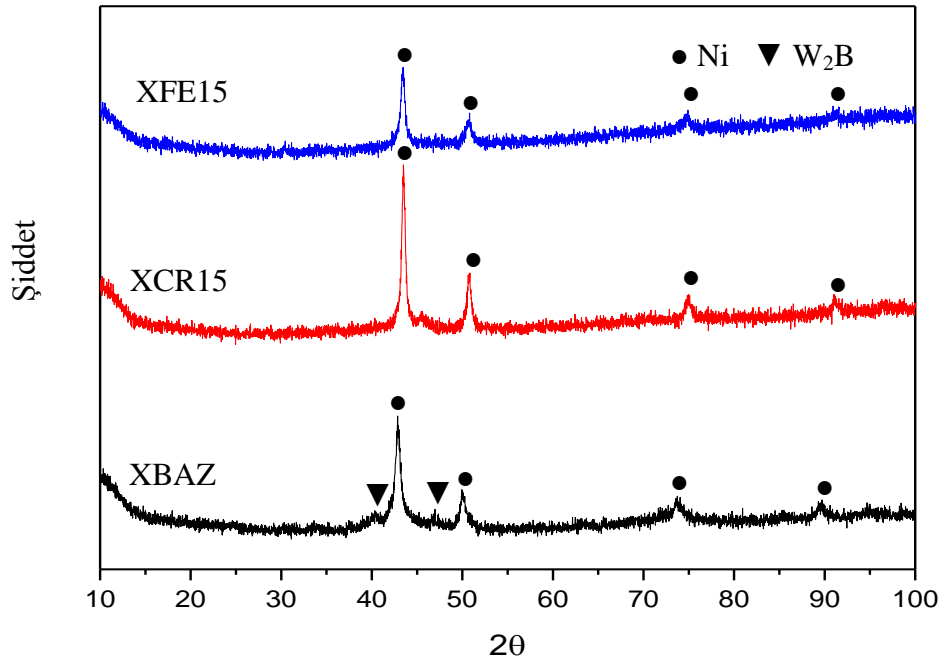
Demir katkılı alaşımlarda nikel piklerinin şiddetinin diğer alaşım serilerine göre fazla

olduğu grlmektedir. Dolayısıyla en tok alaşım serisinin üçüncü seri alaşımlar olduğu düşünülmektedir. Hedeflenen doğrultuda gidildiğinde hem yüksek tokluğa hem de yüksek sertliğe sahip olan metalik cam alaşımı XFE15 alaşımından nikel elementi miktarı azaltılarak elde edilebilir. Aynı zamanda XFE10 alaşımında YMK yapıya sahip (Ni,Fe) fazı çökelmiştir ve bu faz gama(γ) fazı olarak kabul edilmektedir. Bu sebepten dolayı alaşımların tokluğuna ekstra bir katkı yapabileceği söylenebilir.

4.7 Camlaşma Kabiliyeti İyi Olan Alaşımların 0.3 mm Döküm Sonuçları

XCR15 ve XFE15 alaşımlarının genel olarak bu çalışmadaki diğer alaşımlara göre camlaşma kabiliyetinin iyi olduğu 0.5 mm kesit kalınlığına sahip kalıba dökülüp XRD analizi yaptığımızda ortaya çıkmıştı. Bu sebepten dolayı XCR15 ve XFE15 alaşımları 0.3 mm'lik kalıplara yeniden dökülüp XRD analizleri yapılmıştır.

0.3 mm'lik kalıplara dökümden sonra yapılan XRD analizi şekil 4.8'de verilmiştir.



şekil 4.8 Baz alaşım ile XCR15 ve XFE15 alaşımlarının XRD sonuçları.

XBAZ, XFE15, XCR15 alaşımları 0.3 mm'lik kalıba başarıyla dökülmüştür. Daha sonra yapılan XRD sonuçlarına göre XCR15 ve XFE15 alaşımlarında sadece nikel piklerine rastlanılmıştır. Baz alaşımda ise az da olsa nikelin yanı sıra W_2B piklerine de rastlanılmıştır. Her ne kadar kesit çapı küçültölüp soğuma hızı arttırılrsa da camlaşma kabiliyetinde belirgin bir fark olmamıştır. Sadece XCR15 alaşımının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunesinde çökelen CrB_2 fazı, 0.3'mm kesit kalınlığında gözlenmemiştir.

Yine XBAZ alaşımına göre XFE15 ve XCR15 alaşımlarının camlaşma kabiliyetinin arttığı söylenebilir. 0.3 mm'lik kesit kalınlığına sahip bu alaşımlar ister doğrudan tokluğun önemli olduğu yerlerde veya ısıl işleme $(W,Cr)_2B$ ve $(W,Fe)_2B$ sert fazı çökeltilerek kullanılabilir.

Tantal serisi alaşımlar her ne kadar camlaşma kabiliyetini arttırsa da Ni_3Ta fazı oluştuğu için 0.3 mm'lik kalıplara dökülmemiştir. Ni_3Ta kararlı bir faz olduğu için bizim alaşımımızdaki nikel miktarını azaltacaktır. Bu sebepten dolayı tantal serisinin beklenen tokluğa sahip olamayacağı tahmin edilmektedir.

Camlaşma kabiliyeti iyi olan bu alaşımlara yapılan XRD analizleri sonuçlarına göre tamamen camsı elde edilmek istenirse alaşımlardaki nikel miktarı azaltılmalıdır. Nikel miktarı azalınca XFE15 ve XCR15 alaşımlarının tamamen cam olma olasılığı artacaktır. Camlaşma kabiliyetini arttırmak için bir başka yaklaşımda başka bir döküm sistemi kullanmaktır. Örneğin; enjeksiyon dökümle bu alaşımlar aynı kesit kalınlığında daha hızlı soğuyacak ve camlaşma kabiliyeti artacaktır.

Çizelge 4.1 Camlaşma kabiliyeti iyi olan alaşımlarda çökelen fazlar.

Alaşım Adı	ökelen Fazlar
XBAZ	$Ni+W_2B$
XCR15	Sadece Ni
XFE15	Sadece Ni

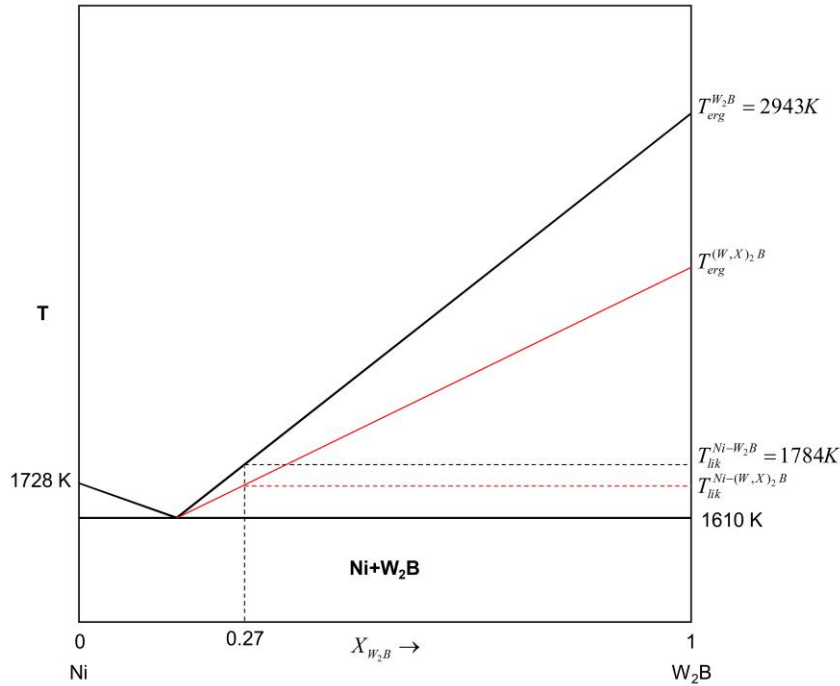
Çizelge 4.1'den de anlaşılacağı gibi en tok alaşımların XCR15 ve XFE15 alaşımlarının olabileceği söylenebilir. Bu alaşımlar eriyik döndürme metoduyla ribbon(plaka) şeklinde 0.1 mm veya 0.2 mm'lik kalıplara dökülüp cam elde edilip ısıtılarak kompozit yapılabilir.

Elde edilen kompozit malzemeler kaplama sektöründe önemli yer tutabilir. Kaplama magnetron sputtering, plazma sprej ve soğuk gaz tünel spreyleme ile yapılabilir

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan çalışmalar sonucunda baz alaşımın camlaşma kabiliyeti az da olsa arttırılmıştır. Baz alaşımından molce %15 W azaltılarak, molce %15 Fe ve %15 Cr elementi eklenilmesi sonucunda elde edilen XFE15 ve XCR15 alaşımları camlaşma kabiliyeti olarak gözlenmiştir. XFE15 ve XCR15 alaşımlarının 0.5 mm ve 0.3 mm döküm kalınlığına sahip dökümlerinde sadece Ni piklerine rastlanmıştır. Bor elementi nikel içinde çözünmediği ve XRD sonuçlarına göre yapıda herhangi bir borür çökelmediği için alaşımda bulunan bor elementinin bulunabileceği tek yapı amorf yapıdır. Bu sonuç göstermektedir ki yapıda kayda değer bir hacim oranında amorf faz bulunmaktadır. Bu alaşım serilerinden tamamen camsı elde edilmek istenirse, alaşımlar hazırlanırken Ni elementi miktarı azaltılmalıdır. Aynı zamanda bu alaşımların camlaşma kabiliyetinin artmasının sebebinin, alaşımların T_1 sıcaklıklarının, baz alaşımın T_1 sıcaklığına göre daha düşük olduğu söylenebilir. Yani alaşımlar hazırlanmadan önceki yapılan tahminler tamamen doğrudur.

Yapılan çalışmalar sonucunda tahmini olarak çizilen faz diyagramı Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Yapılan çalışmalar sonucunda tahmini olarak çizilen Ni-X₂B faz diyagramı.

Bu çalışmadan yola çıkarak yüksek tokluğun ve sertliğin istendiği Ni-X₂B kompozit malzemelerin metalik camdan üretilebilmesine imkan tanınacaktır. Metalik camın ısıtılmasıyla alaşımlarda çökelen fazların faz oranları kontrol edilip istenen sertlik ve tokluk değerleri elde edilip geniş bir ürün yelpazesi oluşturulabilir.

Çizelge 5.1 Alaşımların içerdiği fazlar.

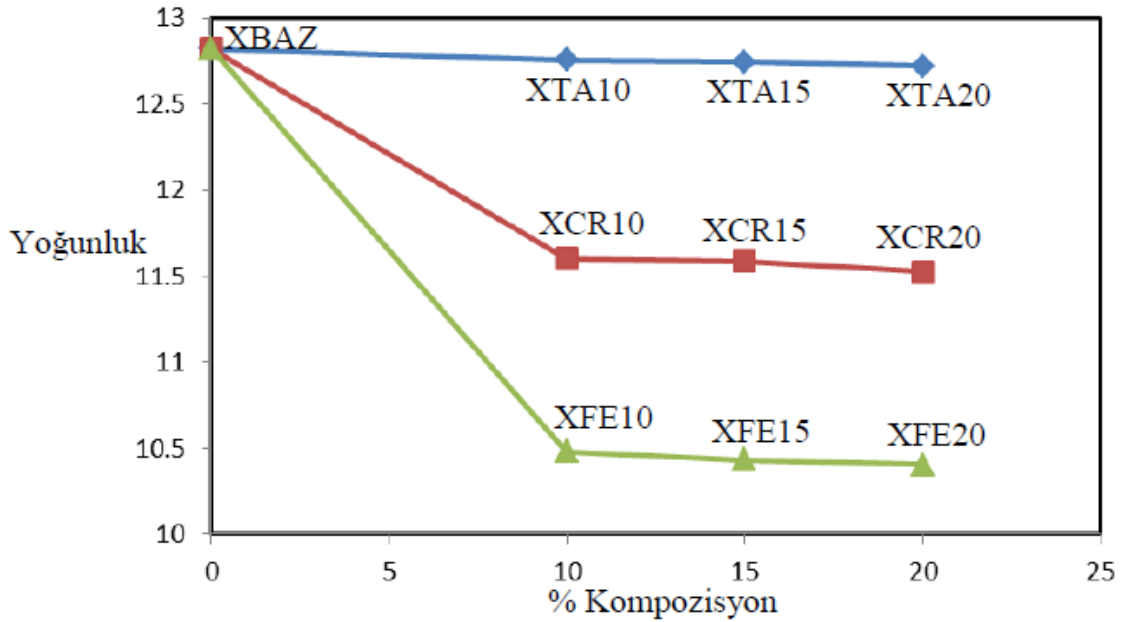
Alaşım Adı	İçerdiği Fazlar
XBAZ	Ni+W ₂ B+WB ₂
XTA10	Ni ₃ Ta+Ta ₂ B+W ₂ B+Ni
XTA15	Ni ₃ Ta+Ta ₂ B+W ₂ B+WB ₂
XTA20	Ni ₃ Ta+Ta ₂ B+W ₂ B+WB ₂
XCR10	Ni+W ₂ B+WB ₂ +Cr ₂ B
XCR15	Sadece Ni
XCR20	Ni+CrB ₂
XFE10	Ni+W ₂ B+(Fe,Ni)
XFE15	Sadece Ni
XFE20	Ni+Fe ₂ B

Yapılan XRD analizi sonuçlarına göre çökelen fazlar yukarıda Çizelge 5.1’de verilmiştir. Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi tokluğu en yüksek alaşımların XCR15 ve XFE15 olacağı düşünülmektedir. XBAZ alaşımından molce %10, 15 ve 20 tungsten azaltarak, tantal kattığımız zaman Ni₃Ta fazı oluşmaktadır. Dolayısıyla tantal katkılı alaşımlarda beklenen tokluk değerlerine ulaşamayacağı düşünülmektedir.

Alaşımlardan tungsten miktarını molce %15’in üzerinde azaltırsak T_g sıcaklıklarının düşebileceği söylenebilir. T_g sıcaklıklarının düşmesi cam oluşturma parametrelerinden biri olan T_g/T₁ oranını düşürecek ve bu da kullanım alanlarını düşürecek. Yine alaşımlardaki tungsten miktarını molce %10 ve altında azaltırsak bu sefer de (W,Fe)₂B ve (W,Cr)₂B oluşumu yeterli miktarda olmayacaktır. Yeterli miktarda bu fazların oluşmaması T₁ sıcaklığının istediğimiz şekilde düşmemesine sebep olacaktır.

Camlaşma kabiliyetinin artırılması için alaşım elementi sayısı da arttırabilir. Yani molce %15 tungsten azaltılıp yerine molce %7.5 demir ve %7.5 krom aynı anda katılabilir. Bu şekilde alaşım elementi sayısı artar ve karmaşa olur. Aynı zamanda $(W,Fe,Cr)_2B$ fazının T_1 sıcaklığı W_2B fazının T_1 sıcaklığına göre daha da düşmüş olacaktır. Camlaşma kabiliyeti bu şekilde 0.5 mm'nin de üzerine çıkabilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre bu alaşım yüksek sertliğin ve tokluğun istendiği yerlerde kaplama malzemesi olarak kullanılabilir. Kaplama için plazma sprej, soğuk gaz sprejleme teknikleri kullanılabilir.



Şekil 5.2 Yapılan çalışmalar sonucunda tüm alaşımların yoğunlukları

Yapılan yoğunluk analizi göstermektedir ki camlaşma kabiliyeti arttıkça yoğunluk değeri düşmektedir. YMK yapının yoğunluğu amorf yapının yoğunluğuna göre fazladır. Camlaşma kabiliyeti en yüksek demir alaşımı serisinin yoğunluğu bu sebepten dolayı krom serisi alaşımlara göre düşüktür.

6. KAYNAKLAR

- Ashby, M.F., Greer, A.L. (2006). Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, **54**: 321.
- ASM Handbook (1998). Alloy phase diagrams. Volume: 3
- 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.
- Basu, J. and Ranganathan, S. (2003). Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials. *Indian Institute of Science*, **28**: 3-4
- Busch, R., Kim, Y.J., Johnson W.L. (1995). Thermodynamics and kinetics of undercooled liquid and the glass transition of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. *Journal of Applied Physics*, **77**: 4039-4043
- Chen, H.S. (1976). Stored energy in a cold -rolled metallic glass. *Applied Physics*, **29**: 328.
- Ertan, S. (2012). Kobalt bazlı iri hacimli metalik camların camlaşma kabiliyetinin demir oranına bağlı değişiminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Fan, J., Zhang, Z., Shen, B., Mao, S.X. (2008). Plastic deformation of a Co based metallic glass composite with in situ precipitated dendritic phases. *Scripta Materialia*, **59**: 603-606.
- Fengxiang, Q., Yoshimura, M., Wang, X. Zhu, S. Kawashima, A. Asami, K., Inoue, A. (2007). Corrosion behavior of a Ti-based bulk metallic glass and its crystalline alloy. *Materials Transactions*, **48**: 1855-1858.
- Gusev, A.I. and Rempel, A.A.(2004). Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 351.
- Groza, J.R., Shackelford, J.F., Lavernia, E.J., Powers, M.T. (2007). Material Processing Handbook. CRC Press, Taylor&Francis Group, FL,USA.
- Hitit, A., Şahin, H., Öztürk, P., Aşgın, A.M. (2015). A new Ni based metallic glass with high thermal stability and hardness. *Metals*, **5**: 162-171.
- Hasdemir, B. (2013). Zr- esaslı kütleli metalik camın döküm sonrası kalıntı gerilme analizi ve üretim sorunları. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Inoue, A., Zhang, T., Masumoto, T. (1989). Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Materials Transactions*, **30**: 965-972.
- Inoue, A., Zhang, T., Masumoto, T., Kato, A., Kim, S.G. (1991). Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting methods. *Materials Transactions*, **32**:609-616.
- Inoue, A., Nishiyama, N., Kimura, H. (1997). Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions*, **38**: 179-183.
- Inoue, A., Zhang, T. (1998). Production of metallic glasses by a suction casting method. Patent No: US005740854A.
- Inoue, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, **48**: 279.
- Inoue, A., Zhang, W., Zhang, T., Kurosaka, K. (2001). High strength Cu- based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. . *Acta Materials*, **49**: 2645.
- Inoue, A. and Takeuchi, A. (2002). Recent progress in bulk metallic glasses. *Materials Transactions*,**43(8)**: 1892-1906.
- Inoue, A., Wang, X.M., Zhang, W. (2008). Developments and applications of bulk metallic glasses. *Rewiew on Advanced Materials Science*, **18**: 1-9.
- Jones, H. (2001). A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future. *Material Science and Engineering: A*, **304-306**: 11-19.
- Kobayashi, A., Kuroda, T., Kimura, H., Inoue, A. (2010). Effect of spraying condition on property of Zr-based metallic glass coating by gas tunnel type plasma spraying. *Materials Science and Engineering: B*, **173**: 122-125.
- Kumar, G.P., Zadeh, J.M., Cui, F. (2016). Deployment of a bulk metallic glass based self-expandable stent in a patient specific descending aorta. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, **2(11)**: 1951-1958.
- Laws, K.J., Gun, B., Ferry, M. (2006). Effect of die casting parameters on production of high quality bulk metallic glass samples. *Material Science and Engineering: A*, **425**: 114-120.
- Li, H.F., Zheng, Y.F. (2016). Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, **36**: 1-20.
- Liang, H., Haipeng, W., Wenjun, X., Bingbo, W. (2010). Electrostatic levitations under the single axis feedback control condition. *Science China Physics*, **53**: 1438-1444.

- Liu, C.T., Lu, Z.P. (2002). A new glass forming ability criterion for bulk metallic glass. *Acta Materialia*, **50**: 3501-3512.
- Lu, Z.P., Liu, C.T. (2004). A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. *Intermetallics*, **12**: 1035-1043.
- Nowosielski, R., Babilas, R. (2006). Fabrication of bulk metallic glasses by centrifugal casting method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **20**: 1-2.
- Ohtsuki, M., Nagata, K., Tamura, R., Takeuchi, S. (2004). Tungsten based metallic glasses with high crystallization temperature, high modulus and high hardness. *Tokyo University of Science*, **278**: 8510.
- Oskan, Ö. (2008). Co-Fe-Ta-B iri hacimli metalik cam malzemelerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Öztürk, P. (2013). İleri teknoloji uygulamaları için tungsten-bor esaslı metalik camların üretilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Park, E.S., Kim, D.H. (2005). Design of bulk metallic glasses with high glass forming ability and enhancement of plasticity in metallic glass matrix composites:A, *Metals and Materials International*, **11**: 19-27.
- Schoroers, J., Pham, Q., Peker, A., Paton, N., Curtis, R.V. (2007). Blow molding of bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, **57**: 341-344.
- Siegrist, M.E., Löffler, J.F., Mortensen, A., Gauckler, L.C. (2007). Bulk metallic glass composites. Doctor of Science, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, USA.
- Şahingöz, R. (1996). Metalik cam üretimi, elektrik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yokoyama, Y., Fukaura, K. (2002). Cast structure and mechanical properties of Zr-Cu-Al-Ni bulk glassy alloys. *Intermetallics*, **10**: 1113-1124.

6.1 İnternet Kaynakları

- 1- <https://www.tungsten.com/materials/tungsten/>, 26.01.2018
- 2- <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ta.htm>, 26.01.2018
- 3- <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm>, 26.01.2018
- 4- <http://www.rsc.org/periodic-table/element/26/iron>, 26.01.2018

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Buğrahan ERYEŞİL
Doğum Yeri ve Tarihi : MUDANYA\29.06.1993
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) :05366412527\bugrahaneryesil@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyonkarahisar Fatih Lisesi (2007-2011)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi \Mühendislik Fakültesi\
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (2011-2015)

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Bilimi ve
Mühendisliği(2015-2018)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : TÜBİTAK 1001 214M111 no'lu proje (2016)
TÜBİTAK 1001 117M116 no'lu proje (2017)

Yayımları (SCI ve diğer) :

A.Hitit, B. Eryeşil, “ İleri Teknoloji Uygulamaları İçin Gümüş Esaslı Metalik Camların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu” 1st International Conference on Enginnering Technology and Applied Sciences, 21-22 April 2016, Afyonkarahisar, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Özel Sayı 7 (s183-186).

A.Hitit, Z.Ö. Yazıcı, H. Şahin, P. Öztürk, N. Barut, B.Eryeşil, “ Production of an iron boride reinforced nanocomposite by devitrification of a Fe-Co-Ni based metallic glass” IMMC'18 International Metallurgy&Materials Congress, 29 September-01 October 2016, İstanbul (s149-152).