

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZR-ESASLI KÜTLESEL METALİK CAMIN ÜRETİMİ VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Azmi TİMUR

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Yüksek Lisans Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZR-ESASLI KÜTLESEL METALİK CAMIN ÜRETİMİ VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Azmi TİMUR
(503091324)**

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa BAKKAL

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503091324 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Azmi TİMUR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ZR-ESASLI KÜTLESEL METALİK CAMIN ÜRETİMİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mustafa BAKKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Turgut GÜLMEZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Murat ÇELİK
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **6 Haziran 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Akademik çalışmamın her aşamasında beni cesaretlendiren ve yol gösteren, bu çalışmanın gerçekleşmesinde de bana her türlü yardımı ve kolaylığı gösteren kıymetli danışmanım Doç. Dr. Mustafa Bakkal'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca özellikle çalışmamın deney aşamasında engin bilgisini ve vaktini benden esirgemeyerek bana yol gösteren sayın Doç. Dr. Bora Derin'e çok teşekkür ederim. Çalışmam sırasında değerli bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen Prof. Dr. Orhan Kamer'e de sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın sırasında benden hiçbir yardımı esirgemeyen sevgili dostlarım Met. Müh. Burcu Hasdemir'e, Ar. Gör. Yük. Mak. Müh. Umut Karagüzel'e, Ar. Gör. Yük. Mak. Müh. Ali Kuzu'ya, ve makine ve kimya metalurji fakültesinde benden yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi ve teknisyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın her aşamasında bana karşı hoşgörülü yaklaşımlarıyla bana destek olan işyerim TETA Kazan ve Makine A.Ş.'deki patronlarıma ve iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bütün kaygılarımı ve tasalarımı paylaşan Kim. Müh. Beyza Arın'a ayrıca teşekkür ederim. Beni günlere getiren, bunu yaparken hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve bana olan desteklerini her daim yanımda hissettiğim çok sevgili annem Yük. Kim Müh. Meral Timur'a, babam Dr. Yük. Kim. Müh. Oktar Timur'a, ablam Doç. Dr. Sinem Nedime Sökücüye, eniştem Op. Dr. Sami Sökücü'ye ve yiğenim Selin Sökücü'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Azmi TİMUR
(Makine Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. METALİK CAM.....	3
2.1 Metalik Camın Geçmişi	3
2.2 Camsı Yapı Oluşturabilme Kriteri (Turnbull Kriteri)	6
2.3 Metalik Camların Kristalleşmesini Etkileyen Faktörler.....	7
2.3.1 Bileşimin etkisi	7
2.3.2 Oksijenin etkisi	11
2.3.3 Numune hazırlamanın etkisi	14
2.4 Metalik Camların Mikroyapısı	15
2.4.1 Metal-metal tipi alaşımlar	16
2.4.2 Metal-metaloit tipi alaşımlar	17
2.4.3 Pd-metaloit tipi alaşımlar	17
2.5 Metalik Camların Mekanik Özellikler	18
2.6 Metalik Camların Deformasyon Davranışı	20
2.7 Metalik Camların Üretim, Şekillendirme ve İşleme Teknikleri.....	21
2.7.1 Sıvıyı ani soğutma(rapid quenching) yöntemleri.....	21
2.7.2 Püskürtme teknikleri (toz metalürjisi).....	23
2.7.3 Santrifüj döküm tekniği	24
2.7.4 Basınçlı kalıba döküm tekniği (pressure die casting)	25
2.7.5 Emme döküm tekniği (suction casting)	26
2.7.6 Termoplastik ekstrüzyon.....	27
2.7.7 Üfleli kalıplama yöntemi (blow molding).....	28
2.7.8 Poröz metalik camların üretilmesi	29
2.7.9 Elektromanyetik titreşimler ile metalik camların üretilmesi.....	30
2.7.10 Metalik camların kaynağı.....	31
2.7.11 Amorf metal yüzeysel kompozit malzeme üretilmesi	33
2.7.12 Seçici lazer ergitme (selective laser melting)	33
2.8 Metalik Cam Uygulama Alanları	34
3. MANYETİZMA	39
3.1 Temel Manyetik Teori.....	39
3.1.1 Ölçülebilir manyetik özellikler	39
3.1.2 Manyetik histerezis eğrisi	39
3.1.3 Elementlerin manyetik sınıflandırılması	40

3.1.4 Manyetik geçirgenlik.....	41
3.1.5 Manyetik domenler	42
3.2 Metalik Camların Manyetik Özellikleri	43
4. DİĞER İLGİLİ KONULAR	47
4.1 Ark Ergitme Ocakları	47
4.1.1 Alternatif akımlı elektrik ark ocakları	47
4.1.2 Doğru akımlı elektrik ark ocakları	48
4.1.3 Pota ark ocağı	49
4.1.4 Vakum tekrar-ergitme ark ocağı (VAR)	50
4.2 Argon Gazı	51
4.2.1 Kimyasal özellikleri	51
4.2.2 Koruyucu gaz olarak kullanım alanları	52
4.3 Soğuk İzostatik Presleme	53
4.3.1 Soğuk izostatik sıkıştırmanın avantajları	53
4.3.2 Soğuk izostatik sıkıştırmanın dezavantajları	53
4.3.3 İzostatik pres ekipmanlarının ana kısımları	53
4.3.4 İzostatik presleme çevrimi:	55
4.3.5 Soğuk izostatik presleme uygulamaları:	56
4.4 X-Işını Analiz Yöntemleri	56
4.4.1 X-ışını kırınım yöntemi (XRD)	56
4.4.2 X-ışını flüoresansı yöntemi (XRF)	57
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	59
5.1 Kullanılan Ekipman ve Deney Hazırlık Çalışmaları	59
5.1.1 Compact arc melter MAM-1	59
5.1.2 Soğuk izostatik pres	60
5.1.3 Sartorius 1412 tartım cihazı	60
5.1.4 Sartorius CP224S tartım cihazı	61
5.1.5 Titreşimli numune manyetometresi	62
5.1.6 Hazırlık çalışmaları	63
5.1.6.1 Tozların soğuk izostatik preslenmesi	63
5.1.6.2 Malzemelerin ön ergitme işlemi	66
5.2 Metalik Cam Üretimi Deneysel Çalışma	66
5.2.1 Malzemeler	66
5.2.2 Deney düzeneği	67
5.2.3 Deneysel prosedür	67
5.2.4 Deneyler	70
5.2.4.1 Deney 1 (18.01.13)	70
5.2.4.2 Deney 2 (23.01.13)	70
5.2.4.3 Deney 3 (25.01.13)	71
5.2.4.4 Deney 4 (14.02.2013 I)	72
5.2.4.5 Deney 5 (14.02.2013 II)	73
5.2.4.6 Deney 6 (22.02.2013 I)	74
5.2.4.7 Deney 7 (22.02.2013 II)	76
5.2.4.8 Deney 8 (22.03.13 I)	77
5.2.4.9 Deney 9 (04.04.13)	78
5.2.4.10 Deney 10 (29.04.2013)	79
5.2.4.11 Deney 11(03.05.2013)	80
5.2.4.12 Deney 12 (16.05.2013 I)	82
5.2.4.13 Deney 13 (16.05.2013 II)	84
5.2.4.14 Deney 14 (16.05.2013 III)	85

5.2.4.15 Deney 15(17.05.2013 I)	86
5.2.4.16 Deney 16 (17.05.2013 II)	88
5.2.4.17 Deney 17 (20.05.2013 I)	89
5.2.4.18 Deney 18 (20.05.2013 II)	90
5.3 Zr-Esaslı Metalik Cam ve Kristal Yapılı Malzemelerin Manyetik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	91
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	93
6.1 Numunelerin Görsel Açıdan İncelenmesi ve Değerlendirilmesi.....	93
6.2 Numunelerin Ebat ve Kütleli Açıdan İncelenmesi ve Değerlendirilmesi	93
6.3 XRF Sonuçları ve Değerlendirilmesi	94
6.4 XRD Sonuçları ve Camlaşmanın Değerlendirilmesi	96
6.5 Üretim Sırasında Karşılaşılan Problemler, Yapılan Gözlemler	101
6.6 Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi	101
6.7 Manyetik Ölçüm Sonuçları, M-H Eğrileri ve Hesaplama Sonuçları.....	102
6.8 Manyetik Özelliklerin Değerlendirilmesi.....	107
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ.....	117

KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
KMC	: Kalın Metalik Cam
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-Işını Flüresens
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Bilinen metalik cam alaşımlarının bileşimlerini gösteren tablo [9].	6
Çizelge 2.2: Zr esaslı KMC'lerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [37].	19
Çizelge 6.1: Numunelerin kütle ve ebatları.	94
Çizelge 6.2: XRF elementer analizi sonuçları.	95
Çizelge 6.3: Çeşitli malzemelerin geçirgenlik değerleri ile Zr-alaşımlarının geçirgenliklerinin karşılaştırılması [99-102].	107

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Metalik cam alaşımlarının yıllara göre kritik döküm kalınlıklarını gösteren grafik [9].	4
Şekil 2.2: Bilinen metalik cam alaşımlarının kompozisyonlarını gösteren şekil [9]...	5
Şekil 2.3: (a)Camsı alaşımlar için DSC. (b)İzotermal tavlama sonrası XRD [17].....	8
Şekil 2.4: $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$ camsı şerit için DSC [21].	10
Şekil 2.5: $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$ şeritlerin XRD ve TEM resimleri [21].	11
Şekil 2.6: $(Zr_{0.65}Al_{0.075}Cu_{0.175}Ni_{0.10})_{100-x}O_x$ camsı şeritlerin DSC izi [23].	13
Şekil 2.7: $(Zr_{0.65}Al_{0.075}Cu_{0.175}Ni_{0.10})_{100-x}O_x$ şeritlerin faz oluşum diyagramları.....	14
Şekil 2.8: Kütleli camsı metallerde üç farklı mikroyapı [27].	16
Şekil 2.9: Beş farklı polyhedra tipi: (a)Arşimet antiprizması. (b)Trigonal prizma. (c)Tetragonal dodekahedron. (d)Tetrahedron. (e)Octahedron [34].	18
Şekil 2.10: KMC'lerin çekme dayanımı ve sertlikleri ile elastisite modülü ilişkisi..	19
Şekil 2.11: Şapırtılı su verme şematik çizim..	22
Şekil 2.12: Sıvı Metala Su Verme Yöntemlerinden bazıları: (a)Damla ezme (drop smasher). (b)Eriyik sıvama (melt spinning). (c)Damla eriyik ekstraksiyonu (pennant-drop melt extraction). (d)İkiz silindir su verme tekniği (twin roller quenching) [15].	23
Şekil 2.13: Santrifüj döküm tekniği şematik resmi [47].	24
Şekil 2.14: Basınçlı kalıp döküm tekniği şematik resmi [14].	25
Şekil 2.15: Arkla ergitme / emme döküm tekniği şematik resmi [51].	26
Şekil 2.16: Chiu ve çalışma arkadaşlarının termoplastik ekstrüzyon için kullandıkları özel ekstrüzyon düzeneğinin şematik resmi [53].	27
Şekil 2.17: Üflemleri kaplama tekniği kullanılarak üretilen ürünler [54].	28
Şekil 2.18: U-dönüslü tüp ile sızdırma döküm düzeneği [56].	29
Şekil 2.19: Elektromanyetik titreşimler ile metalik camların üretilmesinde manyetik akı değerinin etkisi.	31
Şekil 2.20: Kamura ve Ohno'nun ilk defa metalik camların elektron ışını kaynağı deneyinin şematik resmi [58].	32
Şekil 2.21: Seçici lazer ergitme yönteminin aşamaları [63].	34
Şekil 2.22: NASA'nın Genesis görevinde kullanılan metalik camlardan güneş rüzgarı toplayıcı (solar wind collector) [64].	34
Şekil 2.23: Nano boyutlarda üretilmiş metalik cam aletler [68].	36
Şekil 2.24: Metalik camdan imal edilmiş spor gereçleri [69].	36
Şekil 3.1: Şematik histerisiz (M-H) eğrisi. M: mıknastılanma, H: manyetik alan şiddeti [72].	40
Şekil 3.2: Elementlerin manyetik davranışları [73].	41
Şekil 3.3: B: manyetik akı yoğunluğu. H: manyetik alan şiddeti. μ_f : ferromanyetiklerin ve ferrimanyetiklerin geçirgenliği. μ_p : paramanyetiklerin manyetik geçirgenliği. μ_0 : serbest uzayın manyetik geçirgenliği. μ_d : diyamanyetiklerin geçirgenliği.	42

Şekil 3.4: Ferromanyetik bir malzemede manyetizasyon öncesi ve sonrası domenlerin manyetik moment yönleri [78]..	42
Şekil 3.5: Fe ₃₆ Co ₃₆ B ₁₉ Si ₅ Nb ₄ metalik cam alaşımına ait B-H eğrisi [83].	44
Şekil 3.6: Fe ₄₃ Co ₁₄ Ni ₁₄ B ₂₀ Si ₅ Nb ₄ alaşımı metalik cam çubukların relatif manyetik geçirgenlik değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi [84].	45
Şekil 4.1: Alternatif akımlı elektrik ark ocaklarının yapısı [85].	48
Şekil 4.2: Doğru akımlı elektrik ark ocaklarının yapısı [85].	49
Şekil 4.3: Pota ark ocağı [85].	50
Şekil 4.4: VAR ocağının şematik gösterimi: (1)Elektrot besleme sistemi. (2)Ocak odası. (3)Güç ünitesi. (4)Kablolar. (5)Elektrot pistonu (ram). (6)Su soğutmalı hazne. (7)Eksen ayarı. (8)Yük hücresi sistemi [86].	51
Şekil 4.5: Soğuk izostatik presin kısımları [90].	54
Şekil 4.6: Soğuk izostatik presleme çevrimi. (i)Malzemenin malıba doldurulması. (ii) kalıba basınç uygulanması. (iii)Basıncın azaltılması. (iv)Kalıptan çıkarılmış parça [91].	55
Şekil 4.7: Örnek XRF çoklu elementer dağılım diyagramı [95].	58
Şekil 5.1: Deney cihazı Compact Arc Melter MAM-1 [96].	59
Şekil 5.2: Soğuk izostatik pres cihazı.	60
Şekil 5.3: Deney cihazı Sartorius 1412 tartım cihazı [97].	61
Şekil 5.4: Deney cihazı Sartorius 1412 tartım cihazı [98].	62
Şekil 5.5: Titreşimli numune manyetometresi.	63
Şekil 5.6: Silikonun döküldüğü çelik kalıp: (a)Kapağın kalıbı. (b)Haznenin kalıbı..	64
Şekil 5.7: Silikon pres numune kapları: (a)Özel hazırlanan metal kalıba dökülerek hazırlanan kap. (b)Mevcut polimer malzeme kalıba dökülerek hazırlanan kap.	65
Şekil 5.8: Deney düzeneğinin şematik resmi.	67
Şekil 5.9: Bakır kalıp ve üzerindeki yuvaları.	68
Şekil 5.10: Ark ergitme cihazı kontrol paneli.	69
Şekil 5.11: Deney 2’de üretilen numuneler.	71
Şekil 5.12: Deney 3’de malzemenin kalıba yerleştirilmesi.	71
Şekil 5.13: Deney 3’de üretilen numune.	72
Şekil 5.14: Deney 4’de üretilen numune.	73
Şekil 5.15: Deney 5’de üretilen numune.	73
Şekil 5.16: Deney 6’de malzemenin kalıba yerleştirilmesi.	74
Şekil 5.17: Deney 6’de ara aşamada malzeme formu.	75
Şekil 5.18: Deney 6’da üretilen numuneler.	76
Şekil 5.19: Deney 7’da üretilen numuneler.	76
Şekil 5.20: Deney 8’da üretilen numuneler.	77
Şekil 5.21: Deney 9’da parçalanmış numune.	78
Şekil 5.22: Deney 10’da üretilen numune.	80
Şekil 5.23: Deney 11’de malzemenin kalıba yerleştirilmesi.	81
Şekil 5.24: Deney 11’de üçüncü ergitme sonrası gözlenen parlak numune.	81
Şekil 5.25: Deney 11’da üretilen numune.	82
Şekil 5.26: Deney 12’de malzemenin kalıba yerleştirilmesi.	83
Şekil 5.27: Deney 12’da üretilen numune.	84
Şekil 5.28: Deney 13’da üretilen numune.	85
Şekil 5.29: Deney 14’da üretilen numune.	86
Şekil 5.30: Deney 15’da üretilen numune.	87
Şekil 5.31: Deney 16’da üretilen numune.	88

Şekil 5.32: Deney 17’da üretilen numune.	89
Şekil 5.33: Deney 18’da üretilen numune.	90
Şekil 6.1: Metalik cam ve kristal yapıları arasındaki farkı gösteren şematik diyagram [15].	96
Şekil 6.2: Numune K1’in XRD analiz sonucu.	97
Şekil 6.3: Numune K2’in XRD analiz sonucu.	97
Şekil 6.4: Numune K3’in XRD analiz sonucu.	98
Şekil 6.5: Numune A1’in alt yüzeyinin XRD analiz sonucu.	98
Şekil 6.6: Numune A1’in üst yüzeyinin XRD analiz sonucu.	99
Şekil 6.7: Numune A2’in alt yüzeyinin XRD analiz sonucu.	99
Şekil 6.8: Numune A2’in üst yüzeyinin XRD analiz sonucu.	99
Şekil 6.9: Numune A3’in alt yüzeyinin XRD analiz sonucu.	100
Şekil 6.10: Numune A3’in üst yüzeyinin XRD analiz sonucu.	100
Şekil 6.11: $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ (at%) metalik camın XRD analiz sonucu.	100
Şekil 6.12: $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ (at%) M1 metalik cam numune M-H eğrisi. ..	103
Şekil 6.13: $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ (w%) M2 kristal yapıları numune M-H eğrisi. ..	103
Şekil 6.14: $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ (at%) M3 kristal yapıları numune M-H eğrisi. ..	104

ZR-ESASLI METALİK CAMIN ÜRETİMİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Doğada bulunan metaller ve alaşımlarının çoğu kristal yapılıdır ve atomları belli bir düzene göre sıralanmıştır. Belli koşullar gerçekleştiğinde bu düzenli yapı oluşmayabilir. Bunun sonucunda da amorf metaller ortaya çıkar. Metalik cam ya da camsı metal adıyla da anılan bu amorf yapıli metaller birçok alanda geleceğin mühendislik malzemesi olarak gösterilmektedir. Bu malzemeler 1960'ların başına çok ince tabakalar haline üretilebilirken zamanla geliştirilen yeni üretim teknikleri ve keşfedilen alaşımlar sayesinde cm mertebesinde kalınlıklarda üretilebilir hale gelmişlerdir. Kalın metalik cam alaşımları geleneksel alaşımlara göre üstün özelliklere sahiptirler. Bu özellikler alaşımın cinsine göre değişmekle birlikte yüksek dayanım, yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu, yüksek elastik enerji, yumuşak ve sert manyetizma özellikleri, yüksek korozyon ve aşınma dayanımı olarak sıralanabilir. Metalik camlar araba motorlarından golf sopalarına kadar geniş yelpazede kullanılmaktadır. Sahip oldukları mekanik, manyetik ve elektriksel özellikler sayesinde askeri, uzay-havacılık, medikal, otomotiv, tüketici ürünleri ve daha birçok alandaki uygulamalarda da kullanılmak için büyük potansiyele sahiptirler.

Bu çalışmada bu gelişmiş malzemelerin en yakın zamanda bulunmuş olan Zr esaslı alaşımlarından $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ alaşımı kütleli ve atomik oranlarda laboratuvarıda üretilmesi ile üretim parametrelerinin etkileri ortaya konmuş; bunun yanında bu alaşımın manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu alaşım ailesinin seçilmiş olmasının sebebi metalik cam yapı oluşturabilmek için gerekli soğuma hızlarının 1-100 K/s gibi değeri diğer alaşımlara kıyasla düşük olmasıdır.

Çalışmanın ikinci bölümünde metalik camların geçmişi hakkında bilgi verilerek 1960 yıllarda yapılan ilk çalışmalardan 2000'li yıllardaki gelişmelere uzanan bir ön bilgi verilmiştir. Sonrasında metalik camları; camsı yapı oluşturma kriteri, camsı yapıların kristalizasyonu etkileyen faktörler, mekanik özellikleri, deformasyon özellikleri ve mikroyapısı gibi tez çalışmasını ilgilendiren konularda teorik bilgiler verilmiştir. Yine bu bölümde metalik camların üretiminin, şekillendirilmesinin ve işlenmesinin yaygın ve deneysel yöntemleri detaylıca anlatılırken, bölüm sonunda da metalik camın mühendislik malzemesi olarak önemi ve mevcut ve olası kullanım alanlarının üzerinde durulmuştur.

Üçüncü bölümde tez çalışmasının ikinci kısmı olan manyetik özelliklerin incelenmesi ile ilgili temel teorik bilgiler ve metalik camların manyetik özellikleri hakkında bilgiler bulunmaktadır.

Dördüncü bölümde çalışma içerisinde bahsi geçen malzeme, cihaz ve yöntemler ile ilgili teorik ve pratik bilgilere yer verilmiştir. Ark ocakları, XRD ve XRF X-ışını analiz yöntemleri, soğuk izostatik pres gibi konular ile ilgili bilgiler bu bölümde yer almaktadır.

Deneysel çalışmaların anlatıldığı beşinci bölümde öncelikle deneylerin hazırlık aşamasında gerçekleştirilen çalışmalar ve çalışmalarda kullanılan ekipmanlar anlatılmış sonrasında kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilmiştir. Zirkonyum esaslı metalik cam alaşımının üretim deneylerinin prosedürü ve düzeneğinin tanıtılmasının ardından yapılan üretim deneyler detaylı olarak anlatılmıştır. Ardından üretilen numunelerin ve hazır olarak alınmış metalik cam örneklerinin manyetik özellikleri deneysel olarak saptanmıştır.

Sonuçlar ve tartışma bölümünde üretilen numunelerden seçilenlerin XRD ve XRF çeşitli analiz yöntemleri ile camlaşma oranları ve elementer analizleri verilerek sonuçlar yorumlanmıştır. Deneyler sırasında gerçekleşen faktörlerin üretim sonucuna etkileri değerlendirilmiş ve nasıl geliştirilebilecekleri konusunda öneriler sunulmuştur. Son kısımda deneylerde üretilen numuneler ve hazır metalik cam örneklerin manyetik özelliklerini bulunmuştur.

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF ZIRKONIUM BASED METALLIC GLASS

SUMMARY

Metals and their alloys in nature are often have a crystalline struture and their atoms are arranged in specific patterns. Under certain conditions this arranged sucture may not be formed and the atoms are settled randomly. Metallic alloys with no crystalline structures are defined as metallic glasses or amorphous metals. These alloys are seen as the engineering materials of the future by the researchers because of their superior properties. At the beginning of 1960, researchers were only capable of producing metallic glass compounds as thin films with a thickness in scale of micrometers but with the advancement of the production and rapid cooling technics and discovery of new possible compounds, producible material thickness has been increased rapidly. The first bulk metallic glass samples are produced in 1974 by Chen and his colleagues and at the beginning of the 90'ies Peker and Johnson are developed a new metallic glass alloy family that is Zirconium based which includes the alloy studied in this work.

Superior properties of metallic glasses make them useful for many areas. These properties can change from an alloy to another but generally metallic glass alloys are important for their high strenght, high hardness, high fracture toughness, high elastic energy, soft of hard magnetic behavior, high corrosion and wear resistance. Metallic glasses are used in many various production industries and other area. From golf clubs to, car engines, the product range of the metallic glass is very wide. They can be used in military, aerospace, automobile industries; medical and research equipment and tools, consumer products like sport equipments, computers or cell phones. They can be also used in transformer cores due to their magnetic properties. Up to now researchers already investigated magnetic properties of many metallic glass alloys but there is still many alloys to be investigated.

In this work one of the latest metallic glass alloys, $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ (in w% and at%) is producted in an arc Melter using an water cooled copper mold. The objective is to acquire a buton shape with mass of minimum 10 gr and 7 mm thickness. By doing the production in the arc Melter the effect of the production parameters are investigated. Additionally the magnetic properties of the alloy is presented. The main reason to select this special alloy is that its necessary critical cooling rate for glass forming is relatively low. Lower critical cooling rate means higher glass formation capability. The most important production factor other than the cooling rate is the homogeneity of the alloy in liquid form which is directly related with the mixing and homogeneity of the liquid, heating level, amount of oxidation and other impurities in the composition.

In the second chapter of the work, a brief historical information about the metallic glass alloys are given beginning from the first discovery of metallic glass alloys in 1960's to the latest developments in 2000's.

After the historical information the technical and physical information of about the metallic glass are given. Briefly, the glass forming ability, the factors that affect the cristalisation in metallic glasses which are very important in the work because fully amorphous structure is hard to obtain, mechanical properties, deformation behavior and microstructure of the metallic glasses are described.

Widespread and experimental methods of production, shaping and processing of metallic glasses are also mentioned in this chapter. These methods are rapid quenching methods, spray techniques, centrifugal casting technique, pressure die casting, suction casting, thermoplastic extrusion, blow molding, manufacturing of porous structures, production with electromagnetic vibrations, welding of metallic glasses, surface layer composite creation with electrone beam irradiation and selective laser sintering. At the end of this chapter possible and existing applications of metallic glasses are mentioned.

In the beginning of the third chapter, basic magnetic theory is briefly described and the magnetic properties of metallic glass alloys are represented. Different alloys have soft and hard magnetic properties, making them suitable for different applications. Up to now, researchers investigated alloys containing a relatively large amount of ferromagnetic elements. Zirconium based alloys has not been investigated yet in literature.

In the fourth chapter, theoretical and practical information about the techniques, equipment and materials that mentioned in this thesis are represented. Arc furnaces, X-Ray Difrraction (XRD), X-Ray Fluresens analyses, cold isostatic pressing and noble gas Argon and its uses in industry are briefly described in this chapter.

Experimental works are presented in fifth chapter of the thesis. First the information about the equipment used in experiments and preparation are described. After that the raw material for production experiments are described in detail. Production experiments of the Zirkonium based metallic glass alloys are explained elaborately in this chapter. The experimental method and application for determining the magnetic properties of the manufactured and available metallic glasses are presented. The magnetic properties of the Zr-based alloy samples with cristalline and amorphous structures are measured with an vibrating sample magnetometer and the M-H curves are drawn with the computer to find the major magnetic properties like magnetic coercivity, susceptibility and permeability of the material.

In the results and discussion chapter, the results from the XRF and XRD are presented and evaluated. By doing this the glass forming ratio and elemental content of the produced samples are stated. XRF analysis stated that element content of the alloys is acquired as desired. Only the Aluminum element can be stated as low in comprehension with the ideal composition. To increase the percentage of the Aluminum in some experiments extra Aluminum is added but desired increase cannot be achieved. According to the loss of the Aluminum content in the alloy other element contents are relatively higher than the ideal alloys. The initial blow of the Aluminum powder because of the electric arc could explain loss of the Aluminum element and loss by vaporizing of the Aluminum since Aluminum has the lowest melting and boiling points along the other alloy elements.

The percentage of other elements which can be counted as impurities in our allow are low and in error limits of the analysis device. Also in this section, XRD results are presented. We expect to see smooth hills in our XRD pattern to know that we know that we accomplished a fully glassy metal phase all around the surface and the inside.

The results can out that we only are only be able to accomplish a partially glassification in some of the samples. Comparing the alloys in weight and atomic compositions, we acquire better results at samples with atomic composition as expected because it is know that the alloys with higher Zirconium content need a lower critical cooling speed. The distribution of the smooth hills and pikes came up as expected from the Zirconium-alloy metallic glass that we try to produce. In this section possible reasons of the partially glassification are presented. Most of the important reason is the melting method. Arc melting could reach high enough temperatures but probably simple copper mold with water-cooling has insufficient cooling capabilities for the sample thickness we try to produce. We have produced samples with an average thickness of 8.5 mm. By using this mold we can not sufficiently decrease the thickness because as the mass of the sample decrease the thickness do not decrease proportionally and get more spherical as we lower the sample mass. We accuire a an average value of 0,45 for maximum thickness / average diameter for 11.7 gr average mass and this value increase up to 0,63 when the mass is about 2 gr. Very thin samples cannot be archived by this method. Better results come out when combining the arc melting technique with a suction casting apparatus. Other possible improvements of the production parameters and reasons are also discussed at the end of this chapter.

In the last section of this chapter, magnetic properties of the produced and supplied samples of Zirconium-based alloys with crystalline and amorphous structures are determined using measurements and calculations. The M-H hysteresis curves clearly states that the alloys are paramagnetic at room temperature and therefore zero coercivity. The magnetic volume and mass susceptibilities and permeabilities are calculated in GSC and SI unit systems. At the end of the chapter the magnetic property of the material are compared with other known materials.

Increasing number of studies about the metallic glass alloys and their properties may enable great developments in many branches of engineering since their advanced properties but for now, these alloys are not widely known and used by engineers. This work and many others like this one are possible small steps to make these alloys material of the future engineering.

1. GİRİŞ

Metal ve alaşımlarının çoğu kristal yapılıdır. Belli koşullar gerçekleştiğinde bu düzenli kristal yapı oluşmayabilir. Bunun sonucunda da amorf metaller ortaya çıkar. Metalik cam ya da camsı metal adıyla da anılan bu amorf yapılı metaller birçok alanda geleceğin mühendislik malzemesi olarak gösterilmektedir. Metalik camlar 1960'ların başında çok ince tabakalar haline üretilebilirken zamanla geliştirilen yeni üretim teknikleri ve keşfedilen alaşımlar sayesinde üretilebilen kalınlıklar giderek artmış ve birkaç mm'den yüksek olarak üretilebilen malzemeler kalın metalik cam olarak adlandırılmıştır. Günümüzde kalın metalik camlar cm mertebesinde kalınlıklarda üretilebilir hale gelmişlerdir. Kalın metalik cam alaşımları geleneksel alaşımlara göre üstün özelliklere sahiptirler. Bu özellikler alaşımın cinsine göre değişmekle birlikte yüksek dayanım, yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu, yüksek elastik enerji, yumuşak ve sert manyetizma özellikleri, yüksek korozyon ve aşınma dayanımı olarak sıralanabilir. Metalik camlar araba motorlarından golf sopalarına kadar geniş yelpazede kullanılmaktadır. Sahip oldukları mekanik, manyetik ve elektriksel özellikler sayesinde askeri, uzay-havacılık, medikal, otomotiv, tüketici ürünleri ve daha birçok alandaki uygulamalarda da kullanılmak için büyük potansiyele sahiptirler.

Bu çalışmadaki amaç Zr-esaslı metalik camın deneysel olarak üretilmesi ve üretim parametrelerinin etkilerinin araştırılmasıdır. Aynı zamanda bu metalik camların manyetik özelliklerinin incelenerek ortaya konmaya çalışılacaktır.

2. METALİK CAM

2.1 Metalik Camın Geçmişı

Cam yapılı malzemeler, katılaşması sırasında kristalleşmesine engel olunan malzemelerdir. Metallerin çoğunda, katılaşma esnasında atomların düzenli ve tekrarlı bir yapı oluşturacak şekilde düzenlenmeleri ile kristalleşmek gerçekleşmektedir. Metal hızlı soğutulursa atomlar kristal yapı oluşturacak zamanı bulamamakta ve rastgele bir düzende katılaşmaktadır. Oluşan bu yapı metalik cam ya da camsı metal adını almaktadır. Kalınlıkları 1mm'den daha büyük üretilen metalik cam örnekleri kalın metalik cam (KMC) olarak adlandırılmaktadırlar. Metalik camlar atomik ölçekte düzensiz bir yapıya sahip olduklarından tane sınırları yoktur. Metalik camlar, camsı metal, camsı alaşım, amorf alaşım ve kristal olmayan alaşım gibi isimler ile de anılırlar.

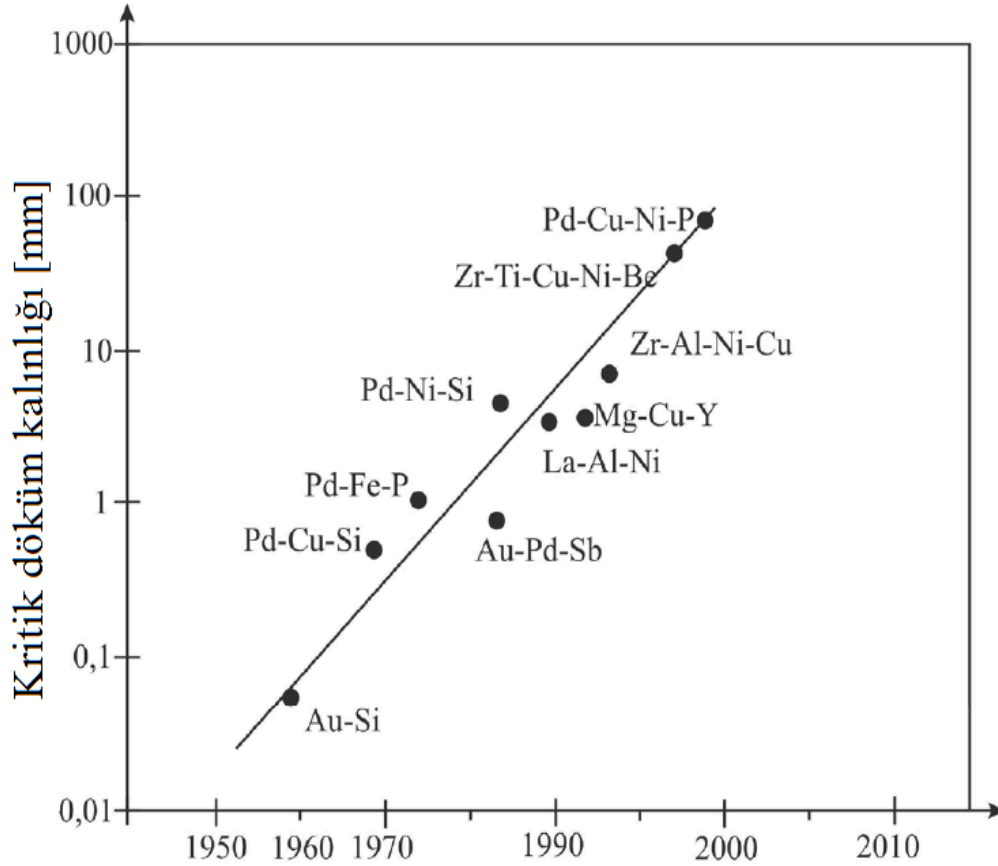
Duwez ve arkadaşları, 1959'da uygulamada 10^5 - 10^6 K/s mertebelerinde soğutma hızlarının elde edilebileceği bir hızlı katılaştırma tekniği geliştirmişlerdir. Böyle bir yüksek soğutma hızını $Au_{75}Si_{25}$ eriyiğine uygulayarak kararlı kristal fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi süreçlerini engelleyerek metalik cam üretmeyi başarmışlardır [1].

1960'ların başında Turnbull ve grubu konuya bir başka kritik katkı yapmışlardır. Bu çalışmada metalik camlar ile seramik camların ve silikatların benzerlikleri araştırılmıştır. Turnbull, Chen ve diğer araştırmacıların çalışmaları Au-Si alaşımı dışında hızlı soğutma tekniği ile Pd-Si ve Pd-Cu-Si alaşımlarının da camsı dönüşümü gerçekleştirebilecek alaşımlar olduğunu göstermişlerdir. [2,3]

Ötektik yapı, eriyiğe viskozitenin yüksek olduğu düşük sıcaklıklara soğuma imkânı vermektedir ve sonuç olarak eriyikteki atomsal hareketlilik azalmakta ve böylece çekirdeklenme engellenmektedir. Bu fikir 1960'lı yılların sonlarına doğru diğer cam yapıcı sistemleri araştırmak için mantıksal bir zemin sağlamış ve Nb-Ni, Fe-C-P alaşımları ve Zr esaslı alaşımlarını içeren çok sayıda alaşımda cam oluşumunun keşfedilmesine yol açmıştır [4-6].

Milimetre mertebesi “kalın” olarak tanımlanırsa, bu kalın metalik camın (KMC) ilk örneği olarak düşünülebilecek ilk camsu numuneler Pd-M-P (M=Ni, Co ve Fe) alaşımlarının sistematik olarak inceleyen Chen tarafından üretilmiştir [7].

1984’te Kui ve arkadaşları eriyiği saflaştırmak ve heterojen çekirdeklenmeyi önlemek için bor oksit flaks (flux) kullanarak Pd-Ni-P sisteminde ilk santimetre kalınlığındaki camı başarılı bir şekilde hazırlamışlardır [8].

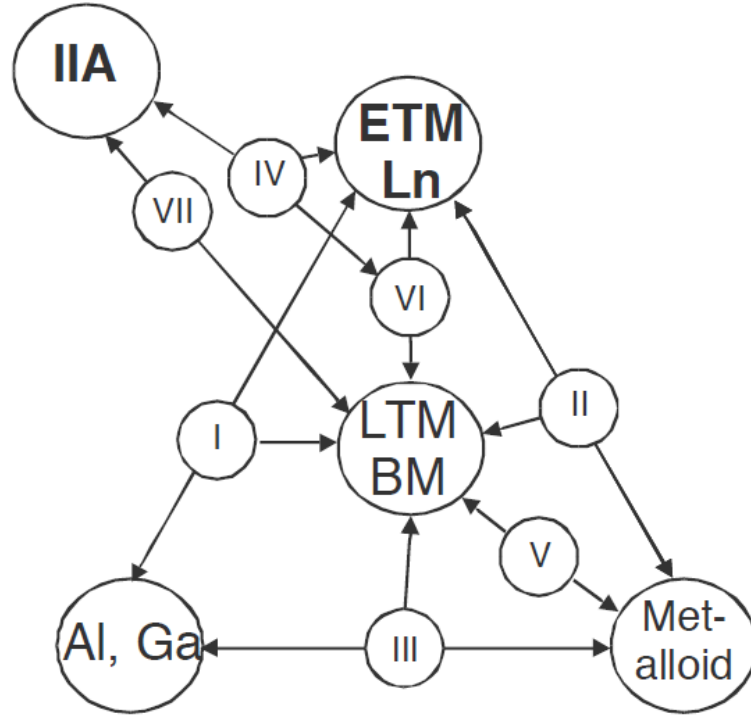


Şekil 2.1: KMC alaşımlarının yıllara göre kritik döküm kalınlıkları [9].

1980 sonlarında Inoue ve arkadaşları amorf alüminyum alaşımları üzerine çalışmalar yaptılar. Bu çalışmalarda üçlü alaşımlar üzerinde durdular. Bu üçlü alaşımların hızlı soğutulması üzerinde çalışırken La-Al-Ni ve La-Al-Cu alaşımlarının yüksek cam oluşturma kabiliyetlerini keşfettiler. Alaşımları bakır kalıplara dökerek milimetrelerce kalınlıkta tamamen camsı çubuklar elde ettiler. [10] 1991’de aynı grup, camsı Mg-Cu-Y ve Mg-Ni-Y camsı alaşımlarını geliştirmiştir.[11]. Aynı zamanda Inoue grubu, yüksek bir camsı yapı oluşturma yeteneği ve ısı kararlılığına sahip olan Zr esaslı bir Zr-Al-Ni-Cu alaşım ailesi geliştirmiştir Bu alaşımlarda kritik döküm kalınlığı 15 mm’ye kadar çıkmıştır [12].

1990'lı yılların başında Peker ve Johnson, 1-100Ks⁻¹'ye kadar düşük kritik soğutma hızlarına sahip Zr-Ti-Cu-Ni-Be esaslı yeni bir camsı alaşım ailesi geliştirmişlerdir. Bu hız, yüksek seviyelerde aşırı soğutma elde etmek için ve yaklaşık 135K'lık geniş bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesine sahip, santimetrelerce çapı olan tamamen camsı çubuklar üretebilmek için yeterli bir hızdı. Metalik camların yapısal uygulamalarda kullanımı açısından başlangıç noktası olacak ve kritik döküm kalınlığı birkaç santimetreye kadar ulaşan ticari adı Vitreloy1 olarak bilinen Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5} alaşımını geliştirmişlerdir [13].

Şekil 2.1'de Kritik döküm kalınlıkları, alaşımların geliştirildiği yılların bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Duwez ve diğerleri tarafından geliştirilen ilk metalik camlardan başlayarak kritik döküm kalınlığı 40 yılda üç mertebeden daha fazla bir artış göstermiştir. Bu dataya uydurulan bir eğilim, yaklaşık her 12 yılda kritik döküm kalınlığının bir mertebe arttığını göstermektedir. Eğer böyle bir eğilim gerçekten doğru ise gelecek 10 ila 20 yılda kalın metalik camların oksit camlara benzer olarak kristalleşmesi zor malzemeler olmaları mümkün hale gelecektir [14]. Bilinen metalik cam alaşımlarının tablosu Şekil 2.2 ve Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Bu şekil ve tablolarda ETM: erken geçiş metalleri, LTM: geç geçiş metalleri, IIA: Alkali metaller, Ln: Lantanit metaller, BM: In, Sn,Ti, Pb elementleri [9].



Şekil 2.2: Bilinen metalik cam alaşımlarının kompozisyonlarını gösteren şekil [9].

Çizelge 2.1: Bilinen metalik cam alaşımlarının bileşimlerini gösteren tablo [9].

I	ETM/Ln- LTM/BM- Al/Ga	Zr-Al-Ni, Ln-Al-Ni Zr-Al-Cu, Ln-Al-Cu Zr-Al-Ni-Cu, Ln-Al-Ni-Cu Zr-Ti-Al-Ni-Cu Zr-Ga-Ni, Ln-Ga-Ni, Ln-Ga-Cu
II	ETM/Ln- LTM/BM- Metalloid	Fe-Zr-B, Fe-Hf-B Fe-Zr-Hf-B Fe-Co-Ln-B Co-Zr-Nb-B Co-Fe-Ta-B
III	Al/Ga-LTM/BM- Metalloid	Fe-(Al, Ga) – Metaloid
IV	IIA -ETM/Ln- LTM/BM	Mg-Ln-Ni, Mg-Ln-Cu Zr-Ti-Be-Ni-Cu Ti-Cu-Ni-Sn-Be Ti-Cu-Ni-Sn-Be-Zr
V	LTM/BM-Metalloid	Pd-Ni-P Pd-Cu-Ni-P Pt-Ni-P
VI	ETM/Ln-LTM/BM	Cu-Zr-Ti Ni-Nb-Ta, Ni-Nb-Sn Ti-Zr-Cu-Ni Ti-Ni-Cu-Sn Ti-Cu-Ni-Mo-Fe
VII	IIA- LTM/BM- Metalloid	Ca-Mg-Cu Ca-Mg-Zn

2.2 Camsı Yapı Oluşturabilme Kriteri (Turnbull Kriteri)

Metalik camları üretmekteki zorluk araştırmacıları camsı yapının oluşumu için gerekli bilimsel prensiplerin bulunmasına yönlendirmiştir. Turnbull ve çalışma arkadaşları metalik camlar ile silikat camları, seramik camları ve polimerler gibi metalik olmayan malzemelerin benzerliklerini ortaya koymuşlardır. Hızlı soğutulan metalik camlarda geleneksel camsı eriyiklerin cama dönüşme özelliklerinin bulunabileceğini göstermişlerdir. Tane büyümesini ilgilendiren kristalizasyonun termodinamik ve kinetik değerlendirilmesinden yola çıkarak Turnbull, azaltılmış cam geçiş sıcaklığı (reduced glass transition temperature) $T_{rg} = T_g/T_m$ oranını tanımlamıştır. (T_g : cam geçiş sıcaklığı, T_m = alaşımların erime noktası) Bu oran, bir alaşımların camsı yapı oluşturabilme yeteneğini tanımlamaktadır. Turnbull kriterine

göre bir sıvı $T_g/T_m = 2/3$ oranına sahip ise çok durağan bir yapıya ulaşmaktadır. Böyle sıvılar kolaylıkla düşük soğuma hızlarında camsı yapı oluşturacak şekilde aşırı soğutulabilirler [15].

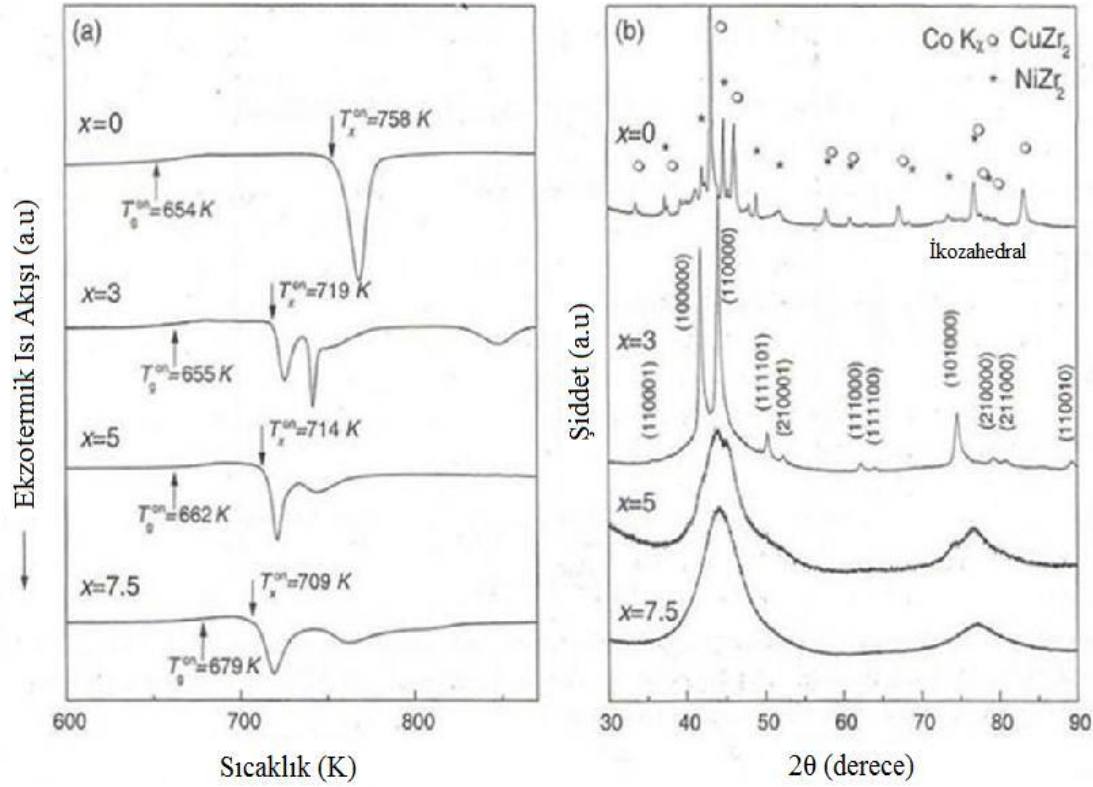
2.3 Metalik Camların Kristalleşmesini Etkileyen Faktörler

2.3.1 Bileşimin etkisi

Çok bileşenli Zr-esaslı alaşımların yüksek cam yapabilme özelliği, milimetreden santimetrelere kadar boyutlarda tamamen camsı numunelerin üretimde ya da kalın nano yapılı malzemelerin oluşumunda kullanılabilir. Ancak kristalleşme sırasındaki faz seçimi kuvvetli bir şekilde camsı fazın kimyasal bileşimi tarafından etkilenmektedir. Nano yapılı malzemeler elde etmek için camsı numuneler tipik olarak ya aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi içindeki sıcaklıklarda ya da kristalleşme başlangıcına yakın sıcaklıklarda tavlansaktadır. Bu prosedür ilk olarak Zr-Al-Ni-Cu-M (M=Ag, Au, Pt, Pd) ve Zr-Cu-Al-Ni-Ti gibi çeşitli Zr-esaslı kalın cam yapıcı alaşım için gözlenen kademeli kristalleşmenin gerçekleştiği hızla soğutulmuş üretilmiş ince şeritler için elde edilmiş sonuçlara dayanmaktadır. Kademeli kristalleşme davranışı, eriyikten hızla soğutulmuş elde edildiği ilk haline göre değişmiş bir bileşime sahip olarak geride kalan camsı faz içinde metaller arası fazların ya da kuasikristal fazların çökmesine yol açmaktadır.

Şekil 1.3a dökülmüş haldeki kalın camsı $Zr_{62-x}Ti_xCu_{20}Al_{10}Ni_8$ numuneleri için diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimetry-DSC) taramalarını göstermektedir [16, 17]. $Zr_{62}Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ alaşımı, metaller arası bileşiklerin eş zamanlı oluşumunu belirten bir keskin ekzotermik piki ile kristalleşmektedir. Ti ilavesi ile cam geçiş sıcaklığı T_g^{on} ve kristalleşme sıcaklığı T_x^{on} (T_g^{on} ve T_x^{on} sırasıyla endotermik cam geçişin ve ekzotermik kristalleşmenin başlangıç sıcaklıkları olarak tanımlanmaktadır) arasındaki geniş aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi korunurken kristalleşme şekli denge bileşiklerine kademeli (iki adımlı) bir dönüşümü belirten bir prosese doğru değişmektedir. Artan Ti içeriğiyle birlikte ilk DSC piki daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır ve ikinci ekzotermik pik ile alakalı entalpi azalmaktadır. Kristalleşme sürecini daha fazla incelemek için numuneler T_x^{on} altında farklı zamanlarda izotermal olarak tavlansaktadır. $x=0$ için kısmi kristalleşme, kristalleşme piki daha küçük bir kristalleşme entalpisine karşılık gelecek şekilde küçülürken ve T_x^{on} daha düşük bir sıcaklığa kayarken neredeyse aynı

T_g^{on} değerini korumaktadır. Ti içeren numuneler için ilk ekzotermik pik tavlama sırasında yok olmakta ancak ikinci pik bir sonraki DSC taraması ile kontrol edildiğinde değişmeden kalmaktadır. Bu ise geride kalan camsı matris içinde gömülü çökeltilere yol açan bir birincil kristalleşme modunu belirtmektedir.



Şekil 2.3: (a) Camsı alaşımlar için DSC (b) izotermal tavlama sonrası XRD [17].

Kristalleşme ürünlerinin doğası ve tavlama sonrasında oluşan mikro yapı X-ışını difraksiyonu (XRD) ile incelenmiştir (Şekil 2.3b). $Zr_{62}Cu_{20}Al_{10}Ni_8$, kübik $NiZr_2$ ve tetragonal $CuZr_2$ tipi bileşiklere dönüşmektedir. $x=3$ olan alaşımların tavlama sonrası morfolojiye ve yaklaşık olarak 50 ila 100nm'lik bir boyuta sahip bir ikosahedral kuasikristal fazın birincil çökmesine yol açmaktadır. $x=5$ için difraksiyon pikleri şiddet olarak daha zayıftır ve daha geniştir, çünkü çökeltiler yaklaşık 5nm'dir. $x=7.5$ için çökeltiler yaklaşık 3nm boyutundadır. İlk bakışta tavlama sonrası XRD paterni açık bir yansıma göstermemektedir, ama sadece geniş amorf benzeri maksimum göstermektedir. Ancak tavlama sonrası yüksek şiddetli sinkotron ışınımı ile dikkatli incelemesi dökülmüş halle kıyaslandığında açık bir şekilde saçınım şiddetinde farklılıklar göstermektedir ve bu geriye kalmış camsı faz ile bir arada var olan yaklaşık 2nm tane boyutuna sahip yarı kararlı kübik bir fazın çökeldiğini işaret etmektedir. Bu da TEM sonuçlarıyla tutarlıdır ve aşırı küçük tanelerin/kümelerin cam

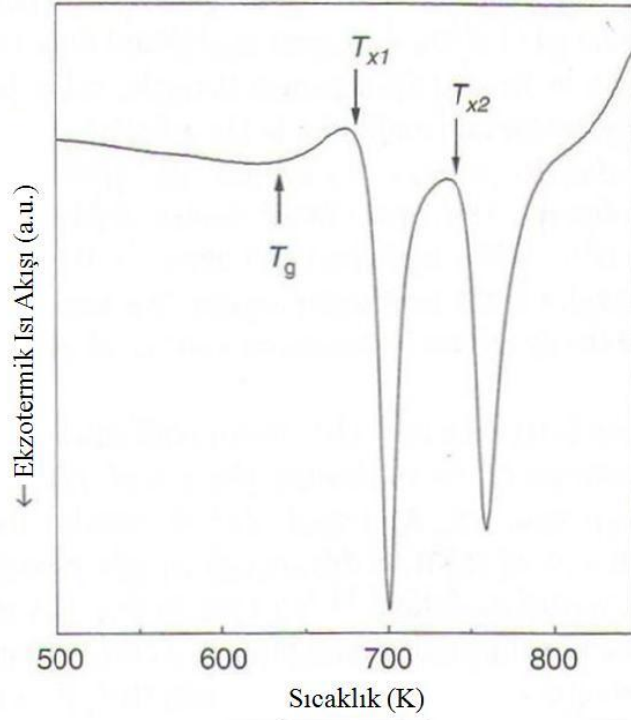
içinde gömüldüğüne dair buluşu doğrulamaktadır. Bu, Zr-esaslı çok bileşenli alaşımların kalın nano yapıları kusaikristal esaslı iki fazlı malzemelerin üretimi için ümit verici adaylar olduğunu belirtmektedir.

Tavlama koşullarını ayarlamanın dışında arzu edilen mikro yapı amorf fazın uygun kimyasal bileşimini seçerek de elde edilebilmektedir. Cam-kompozit malzemeler camsı bir öncünün kısmi kristalleşmesi ile üretildiğinde mikro yapıyı tahmin etmek ve kontrol etmek için kristalleşme mekanizmasının bilgisi gerekli bir ön koşuldur. Aslında kristalleşme mekanizmasının detaylı bilgisi ile ve uygun bileşimin ve tavlama koşullarının seçilmesi ile mikro yapıyı ayarlamak ve kontrol etmek mümkün olabilmektedir.

Bileşimin Zr-esaslı metalik camın kristalleşmesi üzerindeki etkisi eriyik savurma (melt spinning) ile üretilmiş $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$ camsı şeritler için detaylı bir şekilde incelenmiştir. $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$ alaşımı özellikle ilgi çekicidir, çünkü bu alaşım kullanılan işlem rotasına bağlı olarak farklı mikro yapılar ile karakterize edilmektedir ve böylece muhtemel ticari uygulamalar için ilginç fırsatlar sunabilmektedir [18-21]. Örneğin alaşım, bakır kalıba döküm ile üretilirse dökülmüş haldeki mikro yapı arta kalan camsı faz ile ayrılan mikrometre boyutlardaki ikosahedral kuasikristal parçacıklardan oluşmaktadır.

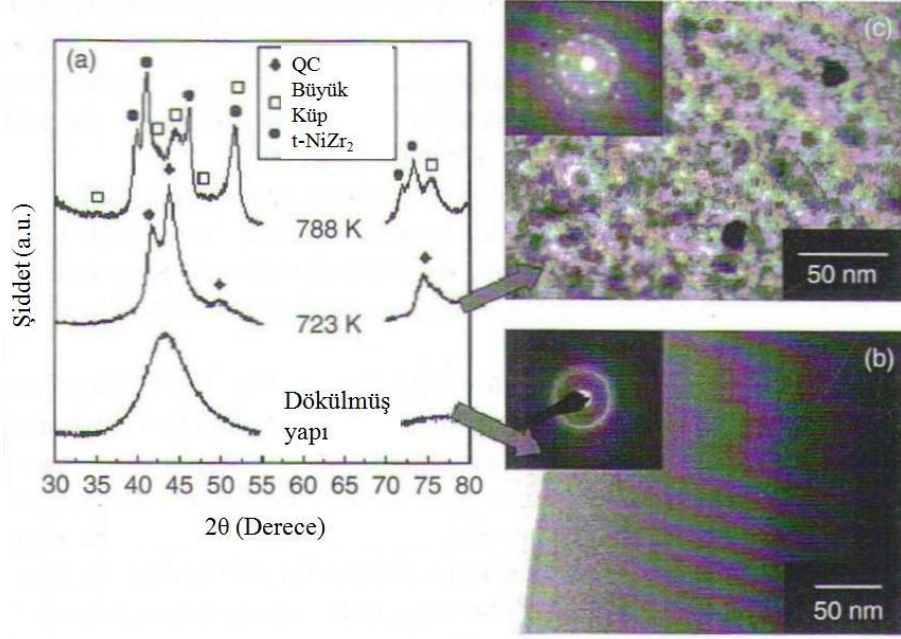
Diğer taraftan, daha yüksek bir soğutma hızı (örneğin eriyik savurma) ya da katı hal dönüşümü kullanıldığında hazırlanan numuneler amorfudur ve cam içinde gömülü nanometre boyutlarda kuasikristal parçacıkların çökmesi ile kristalleşmektedir.

Şekil 2.4’de savrulma yöntemi ile üretilmiş $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$ alaşımı şeridin DSC taramasını gösterilmiştir [21]. Göz önüne alınan sıcaklık aralığında DSC eğrisi katı haldeki camdan aşırı soğutulmuş sıvıya dönüşümü belirten cam geçiş sıcaklığı T_g ile alakalı endotermik bir olay ve bunu takiben daha yüksek sıcaklıklarda (sırasıyla aşırı soğutulmuş sıvının ve birincil fazın kristalleşmeye karşı ısı kararlılıklarını yansıtan T_{x1} ve T_{x2} başlangıçları ile) aşırı soğutulmuş sıvının kristalleşmesine bağlı olarak meydana gelen iki ekzotermik ısı akış olayı ile karakterize edilmektedir. Bu, Şekil 2.5b’deki TEM resmi ile de doğrulanmaktadır. Resimde her hangi bir yapı yoktur ve bu da camsı malzemeler için karakteristiktir. Seçili alan elektron difraksiyon paterni bu tip bir malzeme için karakteristik olan tipik difüzyon difraksiyon halkaları göstermektedir (Şekil 2.5b’de içteki resim).



Şekil 2.4: $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_8\text{Nb}_{2.5}\text{Cu}_{13.9}\text{Ni}_{11.1}\text{Al}_{7.5}$ camsı şerit için DSC [21].

Numune ilk kristalleşme pikinin üzerindeki bir sıcaklık olan 723K'ye ısıtıldığında XRD paterni ikosahedral kuasikristallerin difraksiyon paternleri için tipik konumlarda ve şiddet oranlarında olan birkaç difraksiyon piki göstermektedir. Kuasikristal fazın yanında geriye kalan amorf faza bağlı olarak kuasikristallerin difraksiyon pikleri ile üst üste binen geniş pik de gözlenebilmektedir ve bu da amorf fazın kristalleşmesinin tamamlanmadığını belirtmektedir. İlk ekzotermik DSC olayının tamamlanmasına ısıtılmasından sonra şeridin TEM mikrografı 5 ila 10nm mertebelerinde bir boyuta sahip parçacıkların homojen dağılımını göstermektedir. Şekil 2.5c'de içte gösterilen nano ışın elektron difraksiyon paterni çökelen parçacıkların kuasikristal doğasını doğrulamaktadır. Beş kat dönel simetriyi karakterize eden yapıları göstermektedir. Kuasikristal fazın difraksiyon noktalarına ilave olarak geriye kalan amorf fazın varlığını gösteren zayıf bir difraksiyon ışık halkaları görülebilmektedir. Son olarak ikinci ekzotermik DSC pikinin tamamlanmasına (788K) ısıtma tetragonal NiZr_2 tipi bir fazın ve küçük bir oranda yüzey merkezli kübik NiTi_2 tipi (büyük küp) bir fazın oluşumuna yol açmaktadır. Kristalleşmenin bu aşamasında her hangi bir kuasikristal bulunamamıştır ve bu kuasikristal fazın yarı kararlı olduğunu ve daha kararlı kristal fazlara dönüştüğünü belirtmektedir.



Şekil 2.5: $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$ şeritlerin XRD ve TEM resimleri [21].

Kristalleşme sürecini tamamen açıklığa kavuşturabilmek için çekirdeklenen fazın bileşiminin bilinmesi birincil dereceden önemlidir. $Zr_{57}Ti_8Nb_{2.5}Cu_{13.9}Ni_{11.1}Al_{7.5}$ camsı şeridin incelemesi Al konsantrasyonunun matristekinin yaklaşık yarısı kadar (atomik %4.7) olduğunu göstermiştir. Bu alanda Zr miktarı çok az artmıştır (atomik olarak savrulmuş haldeki camsı durumda var olan %57.5'ten tavlama sonrasında %61.7'ye). Bu ise nano boyutlu kuasikristal çökeltilerde Al'ın azaldığını ve Zr'nin arttığını kanıtlamaktadır ve kristalleşme sırasında Al ve Zr'nin ikosahedral ve amorf faz arasında paylaşıldığını göstermektedir. Bu da bu alaşımlarda kuasikristal oluşumunun birincil bir dönüşüm olduğunu belirtmektedir (amorf matristen farklı bir bileşime sahip bir fazın kristalleşmesi).

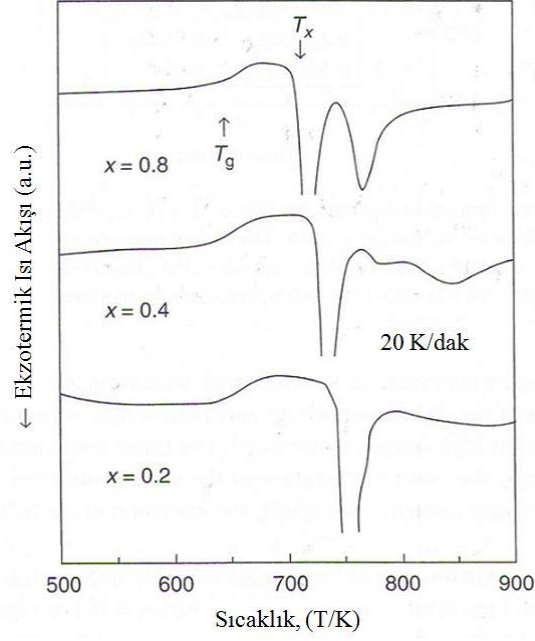
Bir başka önemli husus kuasikristallerin kararlı olduğu sıcaklık aralığıdır. Bu şekilde kısmi olarak kristalleşmiş bir malzemenin kullanımı, kuasikristal oluşumu ile daha sonraki kristalleşme olayları arasında geniş bir sıcaklık aralığı gerektirmektedir. Isıl kararlılık ve mikro yapı evrimi kimyasal bileşim ile sıkı bir şekilde alakalı olduğundan bileşimin bu iki özellik üzerindeki etkisinin detaylı bir şekilde bilinmesi oldukça önemlidir.

2.3.2 Oksijenin etkisi

Zr-esaslı alaşımların katılma ve ısıtılması sırasındaki kristalleşme davranışlarının her ikisini de etkileyebilen muhtemel değişkenler arasında oksijen kirliliği birincil

dereceden önemlidir. Örneğin oksijen ilavesinin aşırı soğutulmuş Zr-Ti-Cu-Ni-Al eriyiği için kristal çekirdeklenmesini şiddetli bir şekilde etkilediği ve cam oluşumu için gerekli kritik soğutma hızını arttırdığı ve böylece kalın cam oluşumunu sınırlandırdığı ve elde edilebilecek maksimum numune kalınlığını azalttığı belirtilmiştir. Çalışılan oksijen içeriği aralığında zaman-sıcaklık-dönüşüm eğrileri, zaman eksenini boyunca kabaca iki kat değişmektedir. Diğer bir deyişle atomik olarak %0.5 oranına kadar oksijen kirliliği cam oluşumu için gerekli soğutma hızını şiddet olarak iki kat arttırmaktadır [22].

Camsı malzemelerin kristalleşmesinde oksijenin etkisi eriyik savurma ile üretilmiş $(\text{Zr}_{0.65}\text{Cu}_{0.175}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.075})_{100-x}\text{O}_x$ ($x=0.2, 0.4$ ve 0.8) şeritler için detaylı bir şekilde incelenmiştir [30]. $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$, 127K'lık bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi gösteren ve 16mm'ye kadar çapa sahip çubuklar şeklinde dökülebilen iyi bilinen bir cam yapıcı sistemdir. Bu da cam oluşumu için düşük bir kritik soğutma hızı olduğu anlamına gelmektedir. Oksijen ilavesi hızlı katılaşma sırasında kristal oluşumunu etkilememektedir. Hazırlanan bütün numunelerin tamamen amorf olduğu XRD ve TEM ile gösterilmiştir. Şeritlerin DSC eğrileri katı halli camdan aşırı soğutulmuş sıvıya geçişi belirten cam geçişiyle alakalı bir endotermik olay ve bunu takiben aşırı soğutulmuş sıvının daha yüksek sıcaklıklarda kristalleşmesine bağlı olarak oluşan ekzotermik ısı akış olayları ile karakterize edilmektedir (Şekil 2.6). $x=0.2$ olan şerit T_g üzerinde 100K'den daha fazla olan geniş bir aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi ($\Delta T_x = T_{x1} - T_g$) göstermektedir ve keskin bir ekzotermik pik ile kristalleşmektedir. Artan oksijen içeriği ile DSC sinyali $x=0.2$ 'de görülen tek bir keskin ekzotermik pikten yarı kararlı aşırı soğutulmuş sıvıdan farklı sıcaklıklarda kararlı kristal yapıları metaller arası fazlara çok adımlı bir dönüşümü belirten iki ya da üç iyi çözölmüş kristalleşme olayına değişmektedir. $x>2$ için görülen bu tek kristalleşme pikinin bölünmesine bağlı olarak kristalleşmenin birinci adımı sırasındaki entalpi bırakışı azalırken daha yüksek sıcaklıklardaki ekzotermik olaylarla alakalı ısı bırakışı artan oksijen içeriğiyle birlikte artmaktadır. Cam geçişin başlangıç sıcaklığı T_g biraz artarken ana ekzotermik kristalleşme olayının başlangıç sıcaklığı T_x artan oksijen miktarıyla azalmaktadır. Sonuç olarak aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinin genişliği ΔT_x oksijen zengin numunelerde azalmaktadır. $(\text{Zr}_{0.65}\text{Cu}_{0.175}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.075})_{100-x}\text{O}_x$ camsı şeritlerin kristalleşmesi sırasında oluşan fazlar sıcaklık ve zaman çözünürlüklü XRD ile incelenmiştir [23].

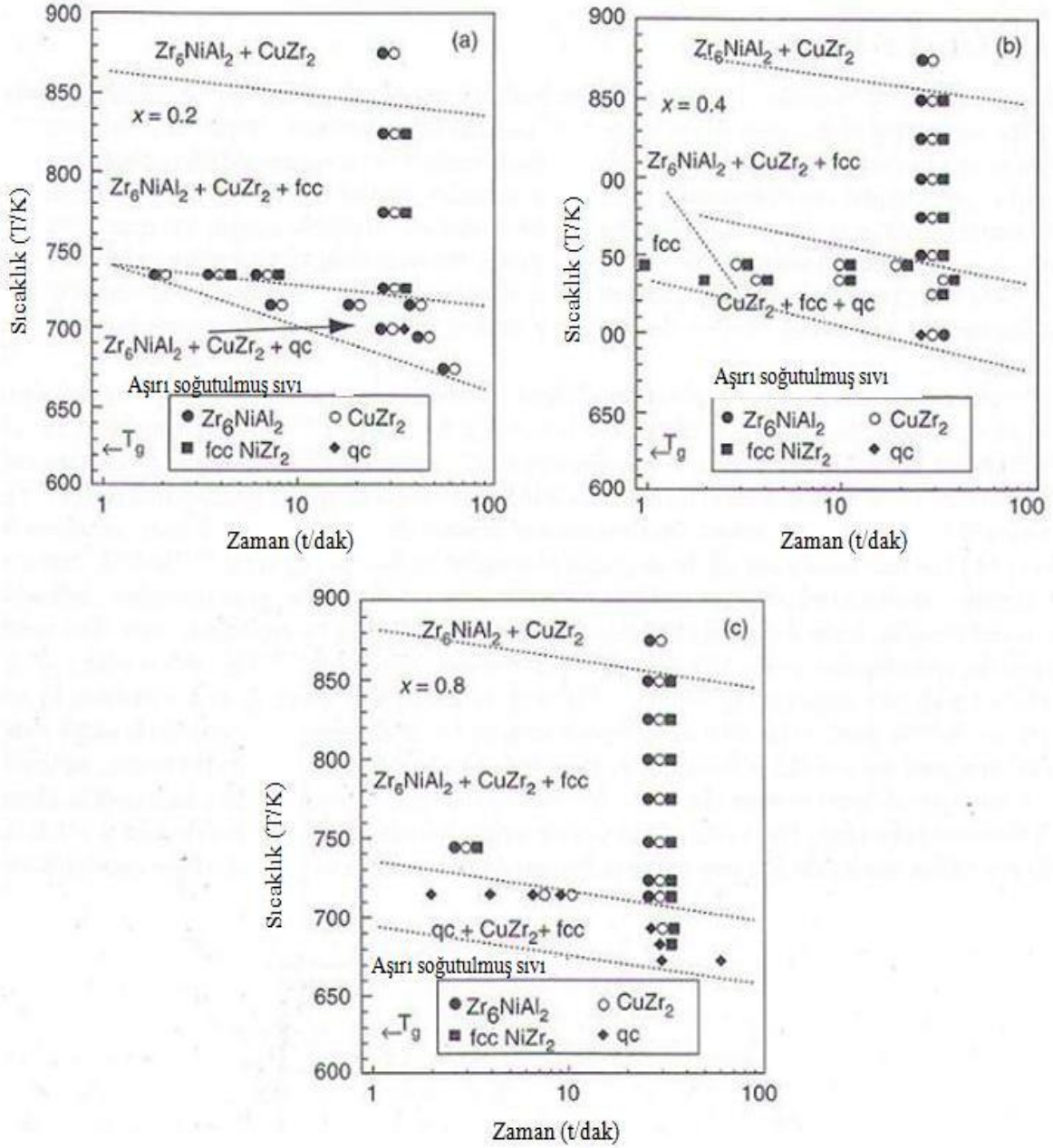


Şekil 2.6: $(\text{Zr}_{0.65}\text{Al}_{0.075}\text{Cu}_{0.175}\text{Ni}_{0.10})_{100-x}\text{O}_x$ camsı şeritlerin DSC izi [23].

Şekil 2.7a, Şekil 2.7b ve Şekil 2.7c farklı oksijen içeriğine sahip şeritler için şematik faz dönüşüm diyagramlarını göstermektedir. $X=0.2$ olan numunenin kristalleşmesi arta kalan amorf matris içinde gömülü olan kuasikristal, tetragonal Zr_2Cu ve hekzagonal Zr_6NiAl_2 fazlarının eş zamanlı çökmesi ile gerçekleşir. Yarı kararlı bir yüzey merkezli kübik Zr_2Ni tipi faz bir ara kristalleşme ürünü olarak oluşur. Yüksek sıcaklıklarda kuasikristal Zr_2Cu 'ya, yüzey merkezli kübik faz ise hekzagonal Zr_6NiAl_2 'ye dönüşür. Aşırı soğutulmuş sıvıdan kuasikristal faz ve metaller arası bileşiklere sıralı dönüşüm daha yüksek oksijen içeriğine sahip numunelerde de görülmektedir. $X=0.4$ olan şerit için araştırmalar ilk kuvvetli DSC pikinin kuasikristallerin, YMK Zr_2Ni tipi ve Zr_2Cu fazlarının oluşumuyla alakalı iken ikinci küçük DSC sinyalinin Zr_6NiAl_2 oluşumuyla ve kuasikristallerin Zr_2Cu 'ya dönüşümüyle alakalı olduğunu göstermiştir. Son olarak üçüncü DSC piki geriye kalan amorf fazın kristalleşmesine ve YMK Zr_2Ni tipi fazın Zr_6NiAl_2 'ye dönüşümüne bağlı olarak oluşmaktadır. $X=0.8$ için ilk kristalleşme olayı kuasikristal fazın çökmesine bağlı olarak oluşmaktadır, daha yüksek sıcaklıklardaki ikinci DSC piki Zr_6NiAl_2 'nin oluşumuyla birlikte kuasikristalin Zr_2Cu 'ya dönüşmesine karşılık gelmektedir. Farklı fazların tane boyutları tavlama koşullarına bağlı olarak 10 ve 70nm arasında değişmektedir.

Artan oksijen içeriğiyle birlikte yarı kararlı YMK ve kuasikristal fazların var olduğu bölgeler daha geniş olmaktadır. Bu ise oksijen varlığının bu ara fazların oluşumuna

yardımcı olduğu ve denge bileşiklerine dönüşmeye karşı yarı kararlı yapıları dengelediği görüşünü desteklemektedir. Ancak malzemenin oksijen içeriğinden bağımsız olarak son kristalleşme ürünleri aynı olmaktadır.



Şekil 2.7: $(Zr_{0.65}Al_{0.075}Cu_{0.175}Ni_{0.10})_{100-x}O_x$ şeritlerin faz oluşum diyagramları: (a) O_2 içeriği %0,2. (b) O_2 içeriği %0,4. (c) O_2 içeriği %0,8.

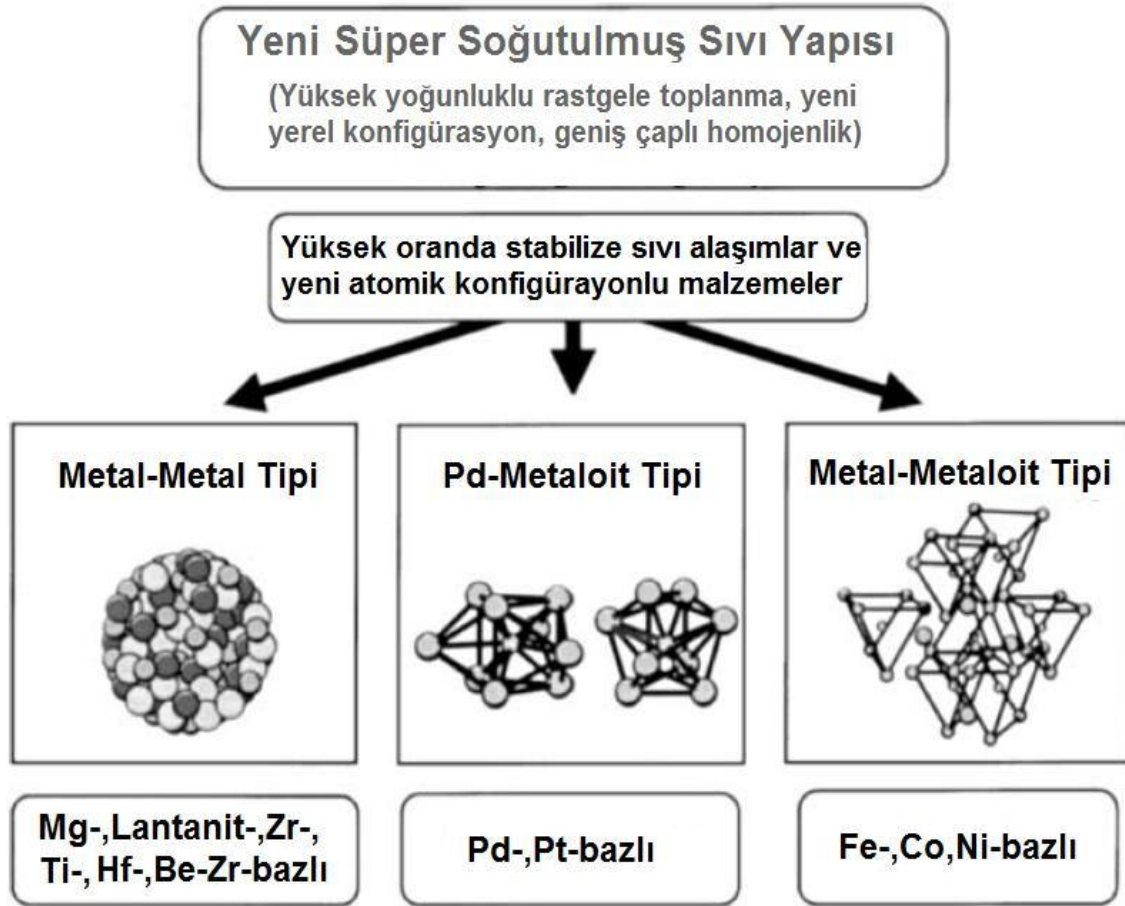
2.3.3 Numune hazırlamanın etkisi

Zr-esaslı camsı metallerin kısmi kristalleşmesi sırasında bir quasikristal fazın keşfedilmesinden beri çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen, katı hal işlemleri ile üretilen Zr-esaslı camsı alaşımlarda kuasikristal oluşumunun olmayışının özel bir

soğutulmuş kısa mesafe düzeninin olmasına mı yoksa öğütme sırasında oluşan katışkıların etkisine mi bağlı olduğu sorusu hala tartışılmaktadır. Genellikle katı hal teknikleri ile üretilen Zr-esaslı alaşımlarda kristalleşme sırasında kuasikristal oluşumu olmamaktadır [24]. Bu eriyik savurma ile hazırlanan aynı alaşımın kristalleşme davranışının tersidir. Bu farkın muhtemel açıklamalarından bir tanesi camdaki kısa mesafe düzenin işleme rotasına bağlı olduğu olabilir. Camı alaşımlarda ikosahedral kısa mesafe düzene sahip kümelerin eriyikten soğutma sırasında soğutulabilir olduğu öne sürülmektedir ve bu daha sonra quasikristallerin oluşumunu teşvik edebilmektedir. Bu açıdan eriyikten soğutma işlemi içermeyen katı hal teknikleri bu ikosahedral kısa mesafe düzenlerin oluşumuna engel olabilmektedir ve farklı bir kristalleşme davranışına yol açabilmektedir.

2.4 Metalik Camların Mikroyapısı

Yüksek camsı yapı oluşturabilme kabiliyetine sahip olan KMC'ler elde etmek için metalin yapısında miktar olarak birbirlerinden farklı üçten fazla element bulunması beklenmektedir. Bu çok komponentli yapı nedeniyle, yeni yerel konfigürasyonlar ve geniş çaplı homojenlikte, yüksek yoğunluk derecesinde rastgele toparlanma ile karakterize edilmiş yeni bir süper soğutulmuş sıvı yapısı KMC içinde oluşur [25]. Mikroyapıları bize KMC'lerin mükemmel camsı yapı oluşturma kabiliyetleri hakkında makul açıklamalar sunar. Düşük camsı yapı oluşturma kabiliyetine sahip geleneksel metalik camlar yerel kompozisyon ve yapılarında amorf alaşımlara benzer özellikte kristalimsi yapılara sahiptirler[26]. Bu alaşımlar için, soğutma hızları, çekirdeklenme ve kristal fazlarının büyümesinin engellenmesi için en önemli faktördür. Ancak KMC'ler için kritik soğuma hızları çok daha düşüktür ve yerel mikroyapının karakterizasyonu camsı yapı oluşturma açısından en önemli faktördür. KMC'lerde görülen 3 ayrı tip konfigürasyon Şekil 2.8'de gösterilmiştir [25]. Inoue alaşım bileşenlerine göre kalın camsı metalleri üç tipe ayırmıştır. Bu tipler aşağıda Şekil 2.8'de gösterildiği üzere aşırı (süper) soğutulmuş yapıdan dönüştürülmek suretiyle Metal-Metal tipi, Metal-Metaloit tipi ve Pd-Metaloit tipi [27] olarak tanımlanmıştır. Metalloit'den kasıt yarı metal özellikteki malzemelerdir ve bu malzemeler hem metal hem ametallerin bazı özelliklerine sahip olan malzemeler olarak bilinirler. Bu malzemeler mikroyapı tiplerinin tanımlanmasında önem arz etmektedirler.



Şekil 2.8: Kütlesel Camsı Metallerde üç farklı mikroyapı [27].

2.4.1 Metal-metal tipi alaşımlar

Metal-Metal alaşımlarında, yüksek çözünürlüklü TEM, XRD ve nötron difraksiyon incelemeleri göstermiştir ki bu tipteki kalın camsı metaller icosahedral kümelenmeler içermektedir [28-30]. İcosahedral kümelenmeden icosahedral faza geçiş için kritik büyüklük 8 nm'dir [27]. Eğer KMC süper-soğutulmuş sıvı bölgesinde tavlınırsa icosahedral quasicrystalline fazı (I-fazı) birincil kristalizasyon adımı içerisinde çökelmekte ve daha yüksek sıcaklıklarda I-fazı kararlı kristal yapısında dönüşmektedir [28-31]. I-fazının çökmesi KMC'nin yerel yapısının yapısal kalıtımı sebebiyle olmaktadır. İcosahedral kümelenmelerin varlığı I-fazının çökmesi için çekirdeklenme noktaları sunmaktadır ve temel yapı birimi olarak icosahedral kümelenmelerin önemini belirtmektedir. Çekirdeklenme teorine dayanan analizler göstermiştir ki I-fazının çekirdeklenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi, yetersiz soğutulmuş alaşımlardaki kristallerin çekirdeklenme aktivasyon enerjisinden daha küçüktür [32]. Amorf durumdaki icosahedral kümelenmeler, kristalin fazının çekirdeklenmesine karşı artı bir bariyer oluştururlar. I-fazının beş katlı döner

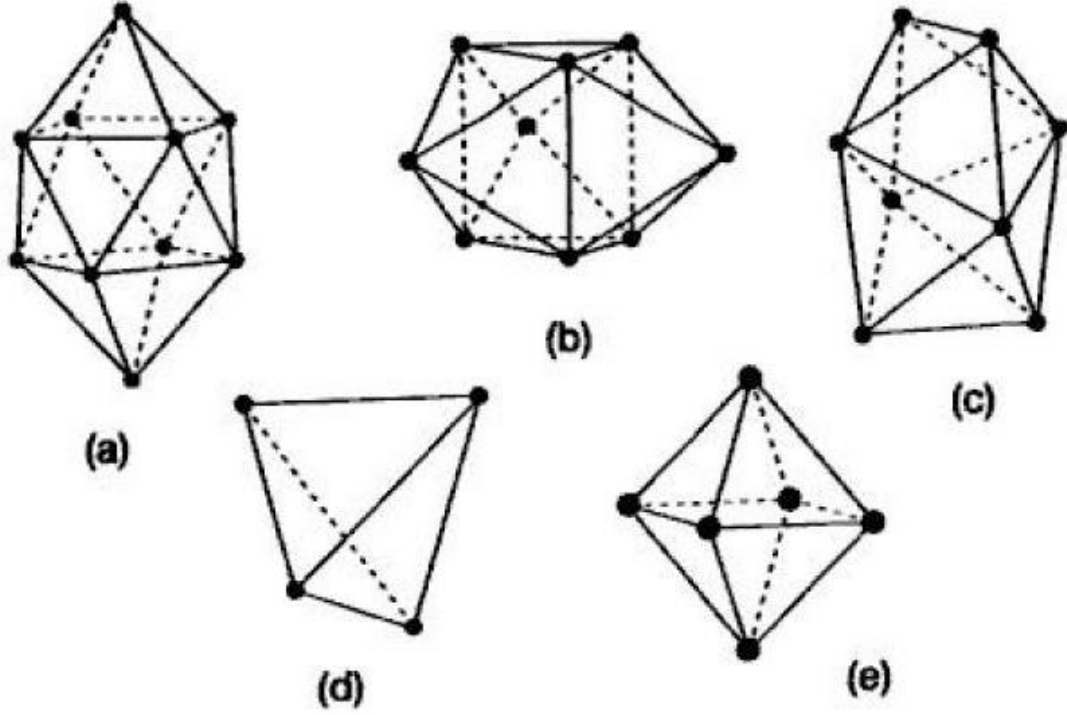
simetrisi normal kristal fazının dönüştürülebilir (translational) simetrisi ile uyumlu değildir bu sebeple önce yapısı çözülmelidir ki kristal fazına dönüşümü gerçekleştirebilsin. Kinetik açıdan bakıldığında, kütsel metalik camın kristalizasyonu bileşen elementlerin icosahedral sıvı boyunca azımsanmayacak oranda yeniden dağılmasını gerektirmektedir. Süper soğutulmuş durumunda yüksek yoğunluklu, rastgele toplanmış kütsel metalik cam yapısı atomik hareketliliğin aşırı yavaş olmasına neden olur [33] ki bu da atomların geniş çaplı olarak yeniden dağılmasını çok zor hale getirir. Kristal ve amorf durumlar arasındaki temel yapısal süreksizlikler, aşırı (süper) soğutulmuş sıvıdan çekirdeklenme ve kristal fazının büyümesine engeller oluşturmak suretiyle baskılar ve yüksek camsı yapı oluşturma kabiliyeti ortaya çıkartır.

2.4.2 Metal-metaloit tipi alaşımlar

Metal-Metaloit tipi metalik cam alaşımlarında yaygın olarak Zr, Nb, Ta ya da lantanit metallere oluşturan bağlayıcı atomlar ile birbirlerine bağlanmış trigonal prizmalar içeren atomik bir konfigürasyonlar ağı bulunmaktadır. Fe bazlı KMC'lar, 1.1 nm lattice parametresi ve 96 atomluk birim hacimli kompleks f.c.c-Fe₂₃B₆ fazında birincil kristaller oluşturlar [25].

2.4.3 Pd-metaloit tipi alaşımlar

Pd bazlı alaşımlar Inoue tarafından öne sürülen üç ampirik kuralları tam olarak sağlamazlar. Yapısal incelemeler göstermiştir ki Pd-Cu-Ni-P KMC'ları Şekil S1'de gösterildiği gibi Pd-Ni-P bölgesi için üç yarım octahedra ve Pd-Cu-P bölgesi için tetragonal dodecahedron ile kaplanmış iki büyük kümelenmiş trigonal prizma birimi içerirler. Birbirinden oldukça farklı camsı yapı oluşturma özelliğine sahip Pd-Ni-Cu-P ve Pd-Ni-P varlığı temel alındığında, Pd-bazlı alaşımlarda, süper soğutulmuş sıvının stabilizasyonu için birbirinden ayrı 2 büyük kümelenme biriminin birlikte varlığı önemli rol oynamaktadır. Bu durum kümelenmiş birimler içindeki metal-metaloit atomik çiftlerinin kuvvetli bağların doğasına ve iki tipteki kümelenme birimleri arasında tekrar düzenlenmenin zorluğuna bağlanmaktadır [27]. Şekil 2.9'da adı geçen farklı geometrik formlardan Arşimet antiprizması, trigonal prizma, tetragonal dodecahedron, tetrahedron ve octahedron adı verilen polihedra geometrik formları resmedilmiştir.



Şekil 2.9: Beş farklı polyhedra tipi: (a)Arşimet antiprizması. (b)Trigonal prizma. (c) tetragonal dodecahedron. (d)Tetrahedron. (e)Octahedron [34].

2.5 Metalik Camların Mekanik Özellikler

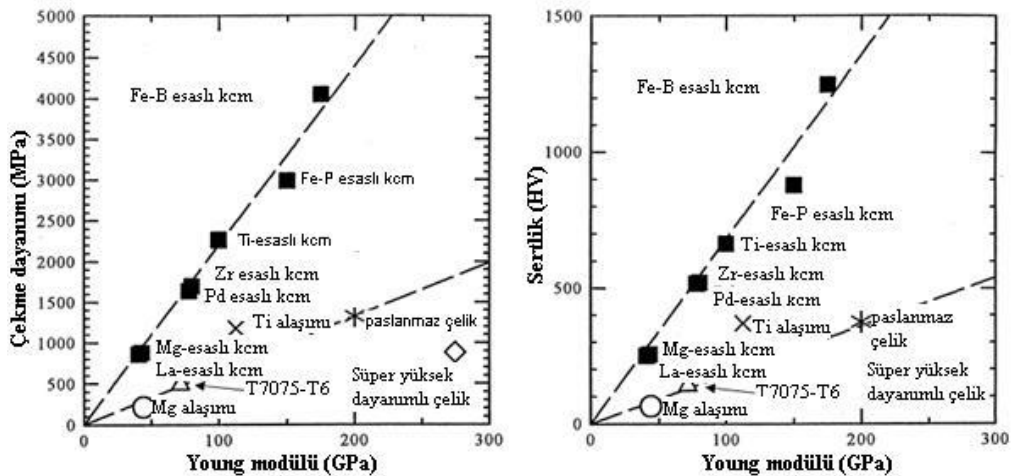
KMC'ların üstün mekanik özellikleri birçok uygulama için oldukça ümit vericidir. Plastik deformasyon için dislokasyon mekanizmalarının olmamasından dolayı KMC'lar yüksek dayanımlı malzemelerdir. Elestisiteleri ise kristal yapıli alaşımlara göre nispeten daha düşüktür. Metalik camların birçok durumda kristalin rakiplerine göre oldukça üstün özellikleri vardır. Çekme yüklemesinde metalik camların elastik şekil değıştirme sınırları $\epsilon_{el}=\%2$ 'dir ve bu değeri kristalin metal alaşımların sahip olduğu değeri den çok daha yüksektir. Sahip oldukları bu özellik sebebiyle plastik olarak hasara uğramaları daha zordur. Bu nedenle basmada ve çekmede metalik camların akma dayanımları nispeten yüksektir [35]. Metalik camlar genel olarak belirgin akma göstermeden kopma davranışını sergilerler. Kalın camslı alaşımlar herhangi bir kristalin alaşımdan daha yüksek çekme dayanımı ve sertlik değeri ile daha düşük E değeri lerine sahiptirler [36]. Çizelge 2.2'de bir Zr-esaslı KMC'nın çeşitli özellikleri bazı malzemelerle karşılaştırmalı olarak görölmektedir.

Bilimsel öneminin yanı sıra kalın metalik camların mühendislik malzemeleri olarak da mekanik özelliklerini belirlemek son derece önemlidir.

Çizelge 2.2: Zr esaslı KMC'lerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [37].

Malzeme	Elastisite modülü (GPa)	Poisson oranı	Çekme dayanımı (MPa)	Kırılma uzaması (%)	Isıl iletkenlik (W/m-K)	Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})
Zr esaslı KMC	96	0.36	1900	2	4	40 – 55
Ti alaşımları	110	0.34	1000	14	7.2	60
Alüminyum Alaşımları	70 – 79	0.33	100 – 550	1 – 45	177 – 237	36
Yüksek day.çelik	190 – 210	0.27 – 0.3	600 – 2500	2	35 – 60	50
Plastik	2.1 – 3.4	0.4	40 – 80	20 – 100	0.3	1

Şekil 2.10'da çeşitli kalın amorf alaşımlarla birlikte geleneksel kristalin alaşımlar için çekme dayanımı veya sertlikleri ile elastisite modülleri arasındaki bağıntıyı göstermektedir. Artan elastisite modülü değeri ile birlikte çekme dayanımı değerinin de artma eğilimi gösterdiği açıkça görülmektedir. KMC alaşımları bileşimlerine bağlı olarak 840-2100 MPa aralığında yüksek bir çekme kırılma dayanımı ile 42-102 GPa aralığında bir elastisite modülü değeri göstermektedir.



Şekil 2.10: KMC'lerin çekme dayanımı ve sertlikleri ile elastisite modülü ilişkisi.

Kalın camı alaşımların mekanik özelliklerinin temel özellikleri kristalin malzemelerinkinden önemli derecede farklıdır. 2,5 mm kalınlığındaki Zr_{70-x}

$_{y}Ti_xAl_yCu_{20}Ni_{10}$ kalın amorf levhalar için Charpy darbe kırılma enerjisinin bileşime bağımlılığı daha detaylı incelenmiştir [22]. %0-5 Ti ve %10 Al içeren Zr-esaslı alaşımların darbe kırılma enerjileri 122-135 kJ/m² aralığındadır ve bu alaşım bileşimi aralığından sapıldığında azalma eğilimi göstermektedir.

KMC'ların yüksek Charpy darbe kırılma enerjisi, yüksek eğilme sehim ve yüksek elastik uzamasının yanında, yüksek dayanımlı malzemeler olarak uygulama alanlarını genişletmek için kırılma tokluğu ve kırılma mekaniğinin de açıklığa kavuşturulması önemlidir. KMC'ların bazı çatlaklar ve kusurlar içermesi olasıdır. Eğer KMC belirli bir boyut ve geometride bir çatlak içeriyorsa, dayanabileceği maksimum gerilmenin bilinmesi istenmektedir. Kırılma tokluğu bir çatlak içeren amorf alaşımın uygulanan bir dış yüke dayanabilme yeteneğini temsil eder. Bir darbe testinin sonuçları ile kıyaslandığında kırılma tokluğu alaşım için daha niceleyici bir özelliktir. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ KMC'nın kırılma tokluğu ölçümü için ASTM kriteri ile uyumlu şekil ve boyutlarda bir numune kullanılmaktadır. 3 mm kalınlığındaki Zr-esaslı KMC'ların ölçülen K_c değerleri $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ için 67MPa $\sqrt{m}$ ve $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{29}Nb_1$ için 70MPa $\sqrt{m}$ 'dir [36].

2.6 Metalik Camların Deformasyon Davranışı

Plastik deformasyona direncin bir boyutlu kafes kusurlarının (dislokasyonların) çalışmasına bağlı olarak önemli miktarda daha düşük olduğu kristallerin tersine metalik camlar kolay kaymayı sağlayan atomsal kayma düzlemlerine bile sahip değildir [38].

Metalik camların deformasyon davranışını tanımlamak için birkaç model bulunmaktadır. Bunlardan birincisi ve metalik camların deformasyon davranışını açıklamak için sıklıkla kullanılan Spaepen'in serbest hacim modelidir [39]. Spaepen dış gerilme ile atomların ayrı ayrı sıçrayarak daha küçük boşluklara girmesi sonucunda serbest hacimlerin oluşturulması ve difüzyonla bu hacimlerin yok olmasına dayanan bir teori ortaya koymuştur. Bu modele göre eğer dış gerilme ile oluşturulan serbest hacim ve atomların difüzyon ile yeniden düzenlenmesi sonucunda yok olan serbest hacim eşit ise deformasyon homojen olmaktadır. Eğer dış gerilme nedeni ile yaratılan serbest hacim difüzyonla yok edilenden fazla ise oluşan serbest hacim yerel olarak malzemenin viskozitesinin düşmesine ve malzemenin yumuşamasına yol açmakta ve malzeme, bu yerel olarak zayıflayan kayma bandı

bölgelerden ani olarak hasara uğramaktadır [39]. Serbest hacim oluşumuna dayanan diğer bir modelde ise Argon, Pd-Si metalik camların homojen ve homojen olmayan akması arasındaki sınırı analiz etmek için yayınma kayma dönüşümü (diffuse shear transformation) ve dislokasyon döngüsü oluşumu (dislocation loop formation) olarak iki deformasyon tipinin idealleştirilmesine dayanan bir model geliştirmiştir. Bu modelde atomların tekil olarak sıçramalarından ziyade serbest hacim bölgelerinde birlikte hareket etmeleri sonucunda kayma dönüşümü bölgeleri meydana gelmekte ve bu bölgeler üzerinden deformasyon gerçekleşmektedir [40].

2.7 Metalik Camların Üretim, Şekillendirme ve İşleme Teknikleri

Metalik camların üretilmesi için gerekli hızların yıllar içerisinde düşmesi sayesinde geleneksel üretim teknikleri metalik camlara uygulanabilir hale gelmiştir. Bunun yanında elektron ışını, lazer ışını, manyetik titreşimler gibi geleneksel olmayan tekniklerde yine metalik camların üretilmesi ve şekillendirilmesi için potansiyele sahiptir.

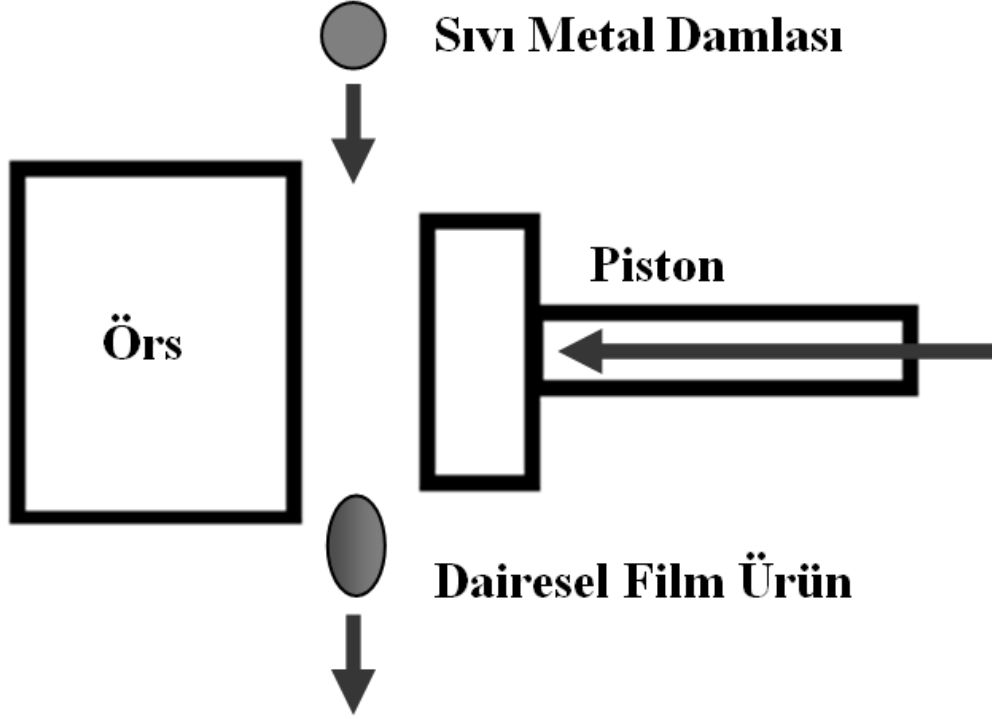
Bu bölümde metalik camların üretilmesinde, şekillendirilmesinde ve işlenmesinde kullanılan yaygın ve deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Her yöntemin uygulama şekli kısaca açıklanarak, o yöntem için deneysel ve yaygın anlamda kullanılan alışımlar ve işlem sonucu elde edilen ya da edilebilecek ürünler hakkında bilgi verilmiştir.

2.7.1 Sıvıyı ani soğutma(rapid quenching) yöntemleri

Bu gruba giren yöntemlerde sıvı haldeki metal hızlıca soğutularak katı halde teller, şeritler, bantlar, yaprak ve ısının uzaklaştırılma hızına bağlı olarak oluşturulabilecek film tabakası kalınlığının izin verdiği diğer düzenli ve düzensiz şekiller oluşturulabilir [41].

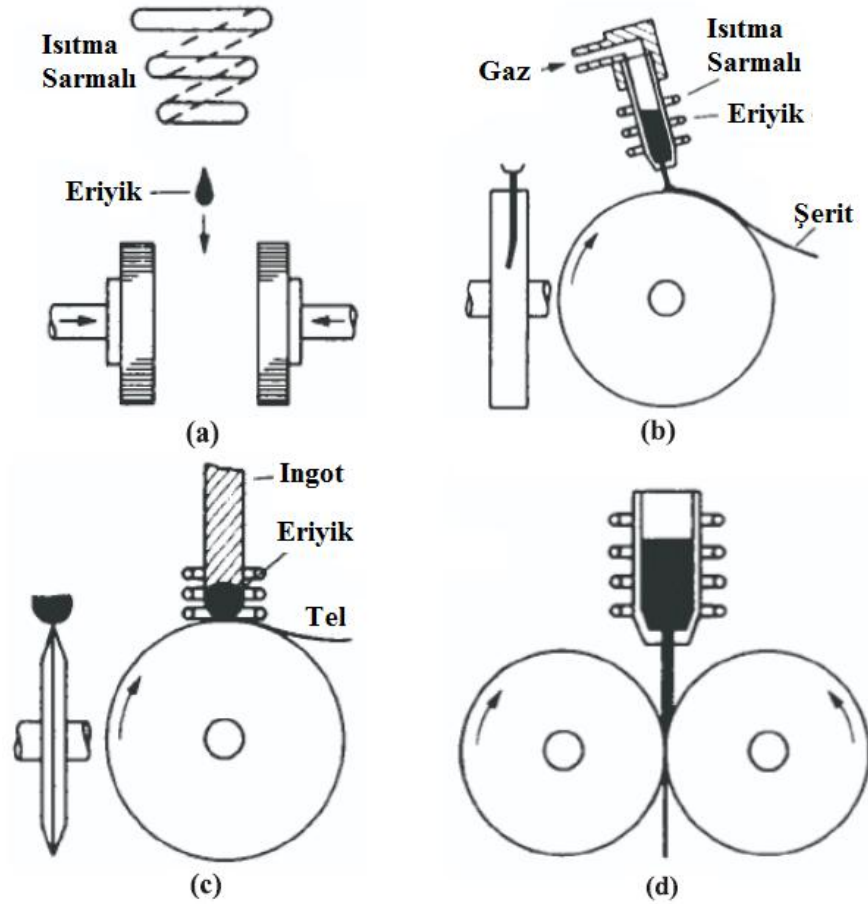
Bu yöntemlerin ilk örneğini Duvez ve Willensin tabanca tekniği (gun-technique) olarak 1960'da gerçekleştirmişlerdir. Bu teknikte gaz şok dalgaları kullanılmışlar, bu şok dalgaları eriyik metali damlalar haline getirerek bakır tabakalara çarptırılarak 10^6 K/s civarında çok yüksek hızlarla soğutulmaları sağlanmıştır. Bu yöntemde üretilen malzemenin poröz yada kesintili yapısı tekniği bir kısıtlama olarak ortaya çıkmıştır [15,41]. Daha sonra sıvı damlasını çok hızlı hareket eden bir piston ve örs arasında yakalayan ve bu sayede dairesel, ince ve sürekli bir film tabakası halinde üretebilen

yöntem geliştirilmiştir [42]. Geliştirilen bu iki teknik Ramachandrarao tarafından 1970’de birleştirilerek şapırtılı su verme (splat quenching) dediğimiz yöntem ortaya çıkmıştır [43]. Bu tekniğin şematik görünümü Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Şapırtılı su verme şematik çizim.

Daha sonrasında birçok yeni su verme teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerden bazıları aşağıda Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Özellikle Eriyik Sıvama (Melt Spinning) yöntemi uzun bant şeklinde ürünler üretmeye elverişli olduğu için dikkati çekmektedir. Bu yöntem iki teknik ile uygulanmıştır. Kalıptan basılan eriyik haldeki metal soğuk bir ortama serbest olarak püskürtülür bu yöneme serbest jet eriyik sıvama tekniği (free jet melt spinning) adı verilir. Daha çok rağbet gören ve eriyik sıvama denince akla gelen ikinci teknik ise soğutucu blok eriyik sıvama tekniğidir (chill-black melt spinning). Bu teknikte eriyik haldeki metal dönen bir silindirik tekerlek üzerine soğutulur [15,41]. Şekil 1.15’de Sıvı Metala Su Verme yöntemlerinden bazıları: damla ezme (drop smasher), eriyik sıvama (melt spinning), damla eriyik ekstraksiyonu (pennant-drop melt extraction), İkiz silindir su verme tekniği yöntemlerinin şematik resimleri verilmiştir. Bu yöntemlerden ilki metal film tabakaları üretmek için kullanılırken diğer üç yöntemde şerit, bant ve tel ve benzeri sürekli malzemeler üretilmektedir. Tozların eritilmesi veya ingottan ergitilen malzemeleri yüksek soğutma hızlarına ulaşmak bu yöntemlerle mümkündür.



Şekil 2.12: Sıvı metala su verme yöntemlerinden bazıları: (a)Damla ezme (drop smasher). (b)Eriyik sıvama (melt spinning). (c)Damla eriyik ekstraksiyonu (pennant drop melt extraction). (d)İkiz silindir su verme tekniği (twin roller quenching) [15].

2.7.2 Püskürtme teknikleri (toz metalürjisi)

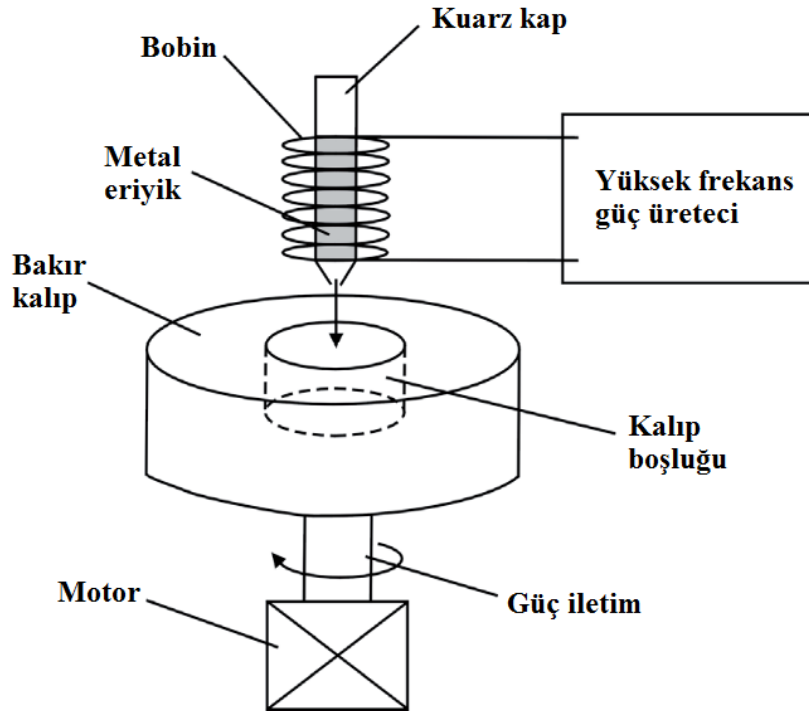
Metalik cam tozların, pulsu tanecikler (flakes) ve diğer benzer şekillerin dinamik ve durağan metotlar ile soğuk yada ılık deformasyon koşulları altında üretilebilir oluşları geleneksel toz metalürjisi yolu ile üretilmesini mümkün kılmıştır. Tanecik boyutları 0.01 olduğunda soğuma hızları 10^7 K/s mertebesine ulaşmakta ve metalik cam oluşumuna imkan vermektedir [41,44]. En yaygın atomizasyon (parçacıklara ayırma) yolları yüksek hızlı hava, su ya da buhar jetleri ile sıvı metalin püskürtülmesidir. Daha karmaşık ultrasonik atomizasyon metotta Hartman şok dalgası tüpleri vasıtasıyla hızlar ses hızının iki katı mertebesine ulaşabilmektedir [45]. Bunların yanında sıvının atomizasyonu mekanik (santrifüj), manyetik ya da elektromanyetik kuvvetleri kullanan teknikler ile yapılabilir [41].

Üretilen parçacıkların ve tozların birleştirilmesinde sıcak izostatik presleme, ekstrüzyon, dövme ve haddeleme gibi metodlar kullanılabilir. Bununla

beraber kullanılan tekniklerde çıkılabilecek sıcaklıklar metalin kristalleşme sıcaklığının altında kalmak durumundadır. Birleştirme işleminin hızlı olduğu patlayıcı etkili sıkıştırma teknikler sadece yüzeyde ısı yükseklemelere sebep olup malzeme genelinde daha az ısı artışına sebep olduğundan bu teknikler daha çok uygulama alanı bulmaktadır [41, 46].

2.7.3 Santrifüj döküm tekniği

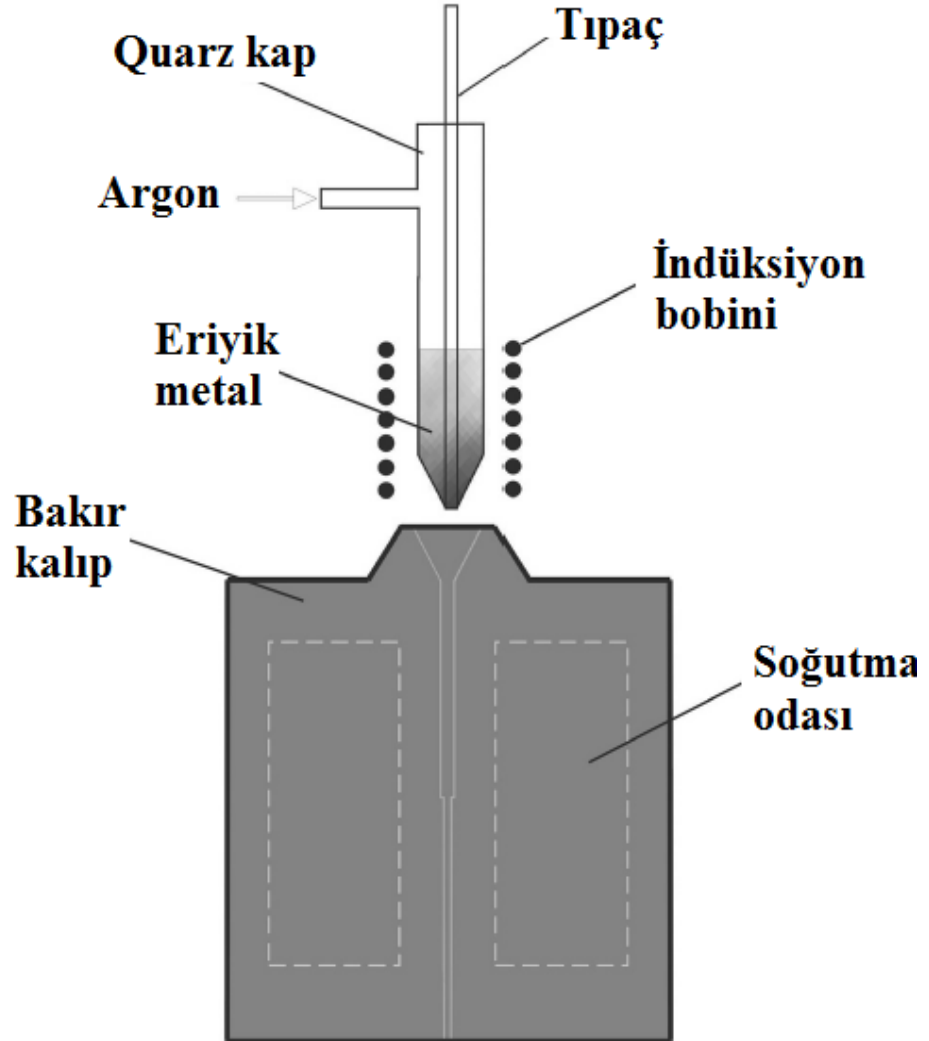
Bu teknikte bir metal ingot bir kuarz kap içersine konur ve çevresinde indüksiyon bobini sarılıdır. Yüksek frekanslı güç üreticinin sağladığı enerji ile metal ergitilir. Ergitilen metal, transmisyonlu bir motor vasıtası ile tahrik edilerek dönen silindirik şekilli bir kalıp içersine dökülür. Kalıbın dönme hızı transmisyon sayesinde ayarlanabilir. Şekil U3’de santrifüj döküm ekipmanının şematik resmi gösterilmiştir. Metalin eritilmesi koruyucu argon atmosferinde gerçekleşmektedir. Silindirik bakır kalıbın dönme hızlar 2500-3500 devir/dakika olmaktadır. Bu teknik ile çapı 25 mm’ye kadar çıkabilen kalın metalik cam halkalar üretilebilmektedir. Malzemenin kalınlığı eritilen malzeme miktarına göre değişmektedir. Nowosielski ve Babilas bu tekniği kullanarak $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alaşımını kullanarak dış çapı 25 mm, kalınlığı 1mm olan metalik cam halkalar üretmişlerdir [47]. Santrifüj döküm tekniğinin şematik resmi Şekil 2.13’de gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Santrifüj döküm tekniği şematik resmi [47].

2.7.4 Basınçlı kalıba döküm tekniği (pressure die casting)

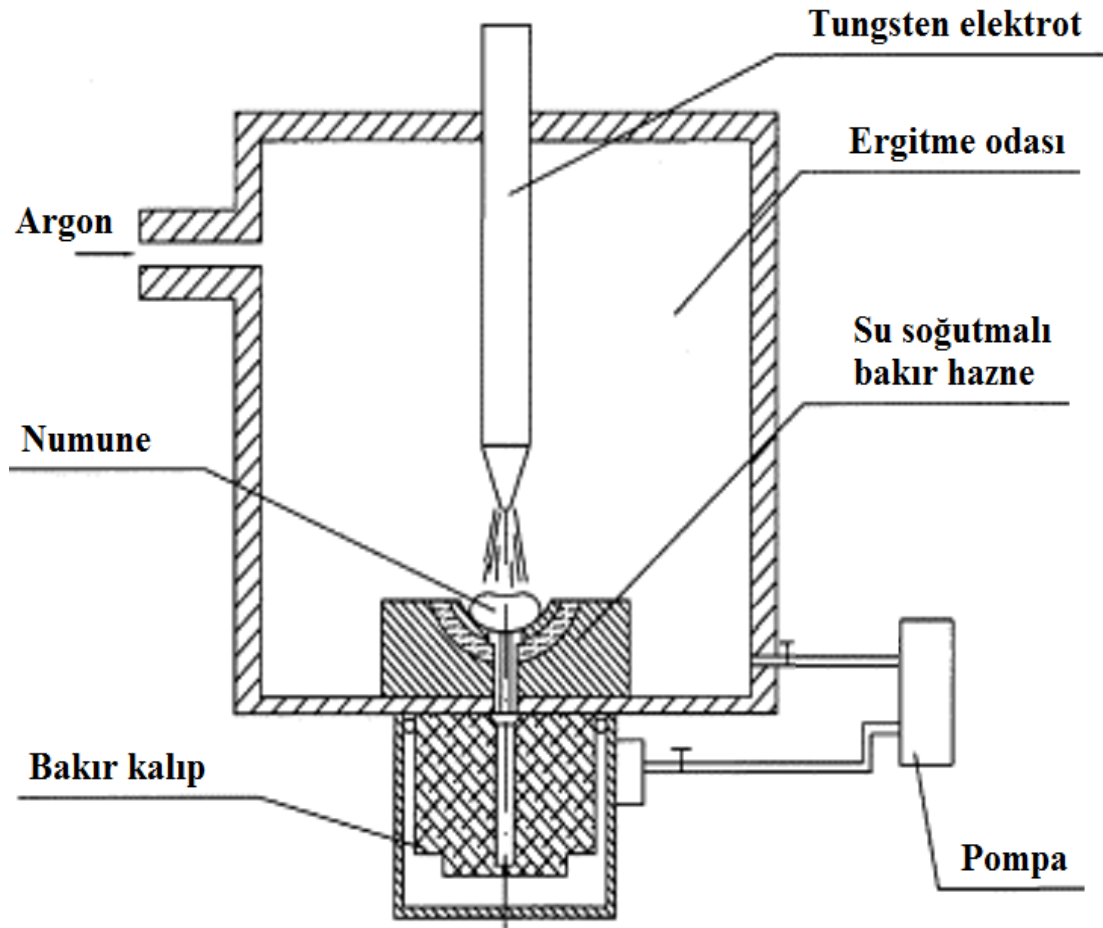
Bu teknikte metal malzeme ingotu basınçlı asal gaz altında ergitilerek bakır kalıpların içerisine basılır. Soğuma hızının önemli olmadığı başka metallerde çelik kalıplar kullanılmaktadır. Şekil U4'te basınçlı kalıp döküm tekniğinin şematik resmi gösterilmiştir Metal, kalıp içerisinde katılaşırken istenen şekil verilmiş olur. Metalin ergitilmesi ısıtıcı bobin vasıtasıyla gerçekleştirilir. Kalıp içerisinde katılaşmanın hızlanması için su soğutmalı bölmeler bulunmaktadır.. Inoue ve çalışma arkadaşları Mg65Cu25Y10 alaşımını yüksek basınçlı kalıba döküm tekniği kullanarak 7 mm çapa kadar ulaşan numuneler üretmişlerdir . Nowosielski ve çalışma arkadaşları ise daha düşük basınçlarda aynı alaşımdan 1,5 ve 2 mm kalınlığında metalik cam çubuklar üretmişlerdir [14,48].



Şekil 2.14: Basınçlı kalıp döküm tekniği şematik resmi [14].

2.7.5 Emme döküm tekniği (suction casting)

Bu teknikte metal ark vasıtası ile Argon atmosferinde ergitme odasında ergitildikten sonra döküm bölümü ile ergitme bölümü arasındaki basınç farkından faydalanarak kalıba doldurulur. Basınç farkı ön basınçlandırılmış bir odaya açılan bağlantı üzerindeki selenoit valfin açılması ya da piston vasıtası ile sağlanır. Yüksek soğutma hızlarının sağlanması için bakır kalıplar kullanılır. Emme döküm tekniğinin yüksek basınçlı kalıba döküm tekniği ile yüksek soğuma hızı gibi benzer avantajları vardır. Şekil U5'te emme döküm tekniği ekipmanlarının şematik resmi gösterilmiştir. Figueroa ve çalışma arkadaşları emme döküm tekniğini kullanarak soğuma hızının 540 K/s nin üzerinde gerçekleştiği denemelerde Cu-Hf bazlı 2-4 mm kalınlığında metalik cam çubuklar üretmişlerdir [49].

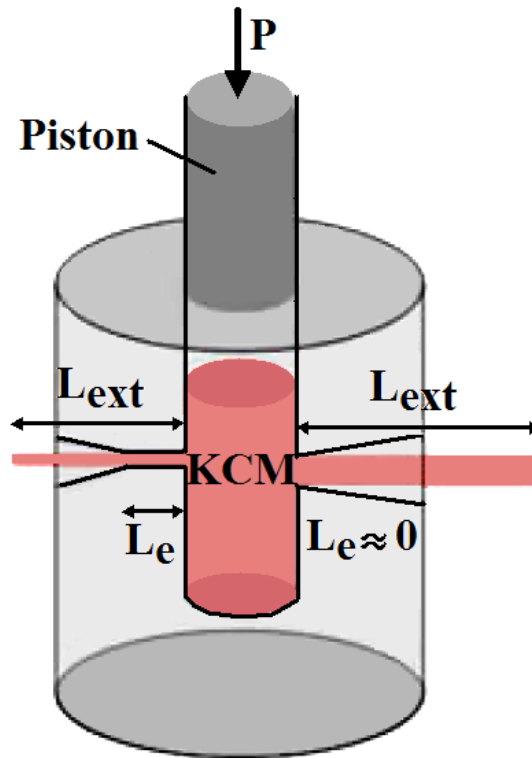


Şekil 2.15: Arkla ergitme / emme döküm tekniği şematik resmi [51].

Bu teknikte sıcaklık kontrolü dikkatli bir şekilde yapıldığında polimer malzemelerin dökümünde uygulanan yöntemler ile sadece çubuklar değil kompleks yapıları şekilleri dökmek mümkündür [50].

2.7.6 Termoplastik ekstrüzyon

Direk döküm tekniklerinden ayrı olarak kalın metalik camları üretmenin bir diğer yolu da termoplastik şekillendirme yöntemleridir. Bu yöntemlerde malzeme aşırı soğutulmuş (super-cooled) sıvı bölgesindeyken yaşadığı yumuşamadan faydalanılarak şekillendirme gerçekleştirilir. Bazı metalik camlardabu aşamada vizkozite ve işlem sıcaklığı nerdeyse plastik malzemelere yakındır. KMC'lerin ekstrüzyon ile üretilmesinin ilk çalışmaları Kawamura ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır [52]. Ekstrüzyon kalıp uzunluğu, piston hızı gibi parametrenin optimizasyonu işlemin başarısı için önemlidir. Chiu ve çalışma arkadaşları $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ alaşımının ekstrüzyonu üzerinde çalışmışlardır. Ark eritme yöntemi ve hızlı soğutarak elde ettikleri katı metalik camı, $1030^{\circ}C$ 'un üzerinde ekstrüzyonu iki çıkışlı özel kalıplarda gerçekleştirmişlerdir. Kullanmış oldukları ekstrüzyon düzeneği Şekil U6'te gösterilmiştir. Değişik kalıp çapları ($\phi 0,5 - \phi 2,5mm$) ve efektif kalıp uzunluklarını ($L_{eff} = 0,1,2,4$ ve 8 mm) test etmişler ve en uzun çubuk yapıyı elde etmeye çalışmışlardır. 377 MPa basınç kullanarak, kalıp çapı 2 mm ve efektif kalıp uzunluğu 0 'a yakın olan deneyde 500 mm uzunlukta çubuklar üretmeyi başarmışlardır [53].



Şekil 2.16: Chiu ve çalışma arkadaşlarının termoplastik ekstrüzyon için kullandıkları özel ekstrüzyon düzeneğinin şematik resmi [53].

2.7.7 Üflemlı kalıplama yöntemi (blow molding)

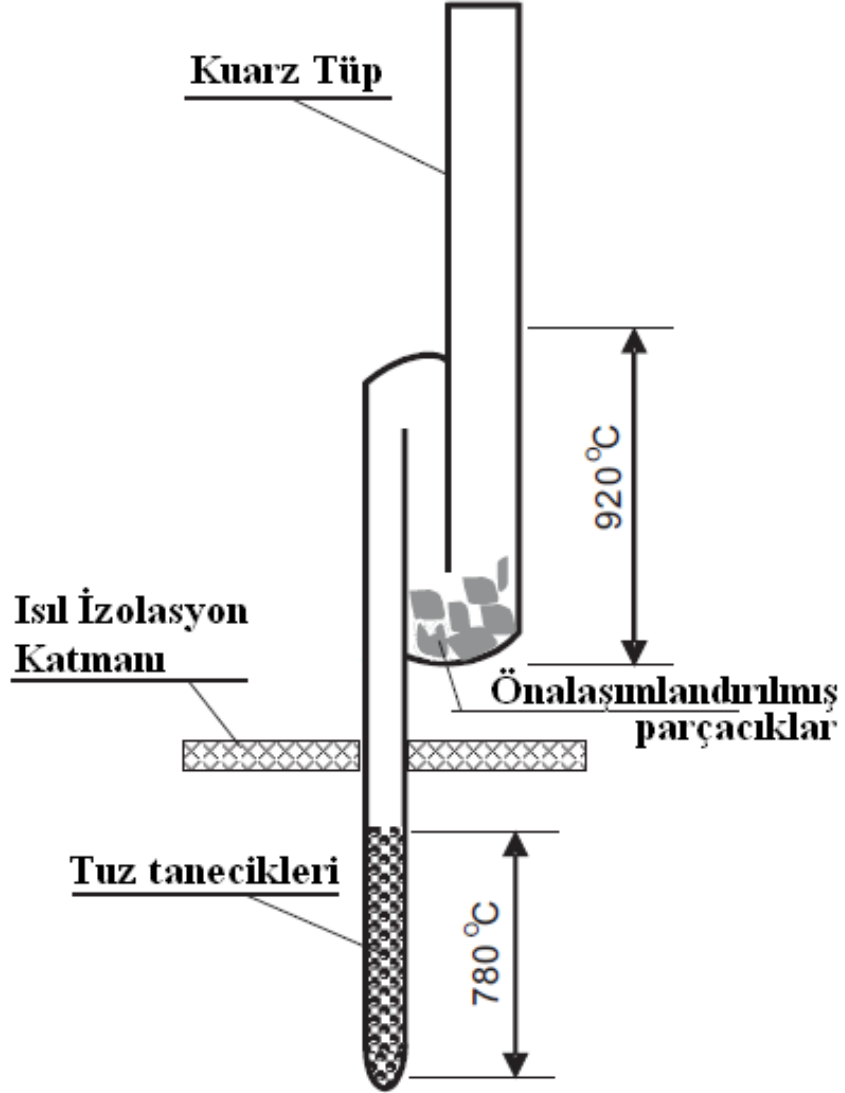
Diğer birçok alaşıma göre üstün mekanik özelliklere sahip olan metalik camlar günümüzde plastikler gibi üflemlı kalıplama yöntemi ile şekillendirilebilmektedir. Son on yılda camsı yapı oluşturmak için gerekli soğuma sıcaklıkları 100 K/s'nin altında değerlerde alaşımlar bulunmuş ve termoplastik deformasyon sırasındaki şekillendirme ile hızlı soğuma arasındaki bağlantı zayıflamış da olsa kalıpla temas eden ince kısımlarda KMC'ların yapısında sorun oluşturmaktadır. KMC'ların üflemlı kalıplama yöntemi kalıp sürtünmesini ortadan kaldırarak bu sorunların üstesinden gelinmeye çalışıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemde gerekli minimum basınç KMC'ın akma değeridir. Bu yöntemde malzemenin uzama değerleri %100'ün üzerine çıkmaktadır. İç kısmı oyuk geometrileri üretmek mümkündür (Şekil 2.17b) ve son ürün haline yakın ürünler (net shape) üretilebilir (Şekil 2.17a). Aynı zamanda üflemlı kalıplama yöntemi diğer teknikler ile kombine edilerek yüzey desenleri yapılması (Şekil 2.17d) veya parçaların birleştirilmesi için uygun bir yöntemdir (Şekil 2.17c) [54].



Şekil 2.17: Üflemlı kaplama tekniği kullanılarak üretilen ürünler [54].

2.7.8 Poröz metalik camların üretilmesi

Poröz camsı metaller kompozit malzemelerde kullanıldıklarında kompresyon altında yüksek süneklik kabiliyeti gösterirler bu sebeple yapısal uygulamalarda kullanılabilirler [55]. Kompresyon gerilmesi altında plastik deformasyon gösteren diğer KMC matrisli kompozitlerin (fiber, parçacık, dendrit matrisli) aksine poröz yapılu KMC'lar homojenliklerini korurlar ve bu özellikleri ile biyo-medikal uygulamalar içinde çok uygundur. Açık hücreli en az 6 mm çapında poröz metalik camların üretilmesinin bir yolu sızdırma döküm (infiltration casting) olarak adlandırılan yöntemdir. İşlemden boşluk oluşturmak için NaCl, SrF₂ ya da BaF₂ gibi tuzlar kullanılmak ile birlikte en kolay uzaklaştırabilen ve ucuza mal olan malzemenin NaCl olduğu görülmüştür [56].

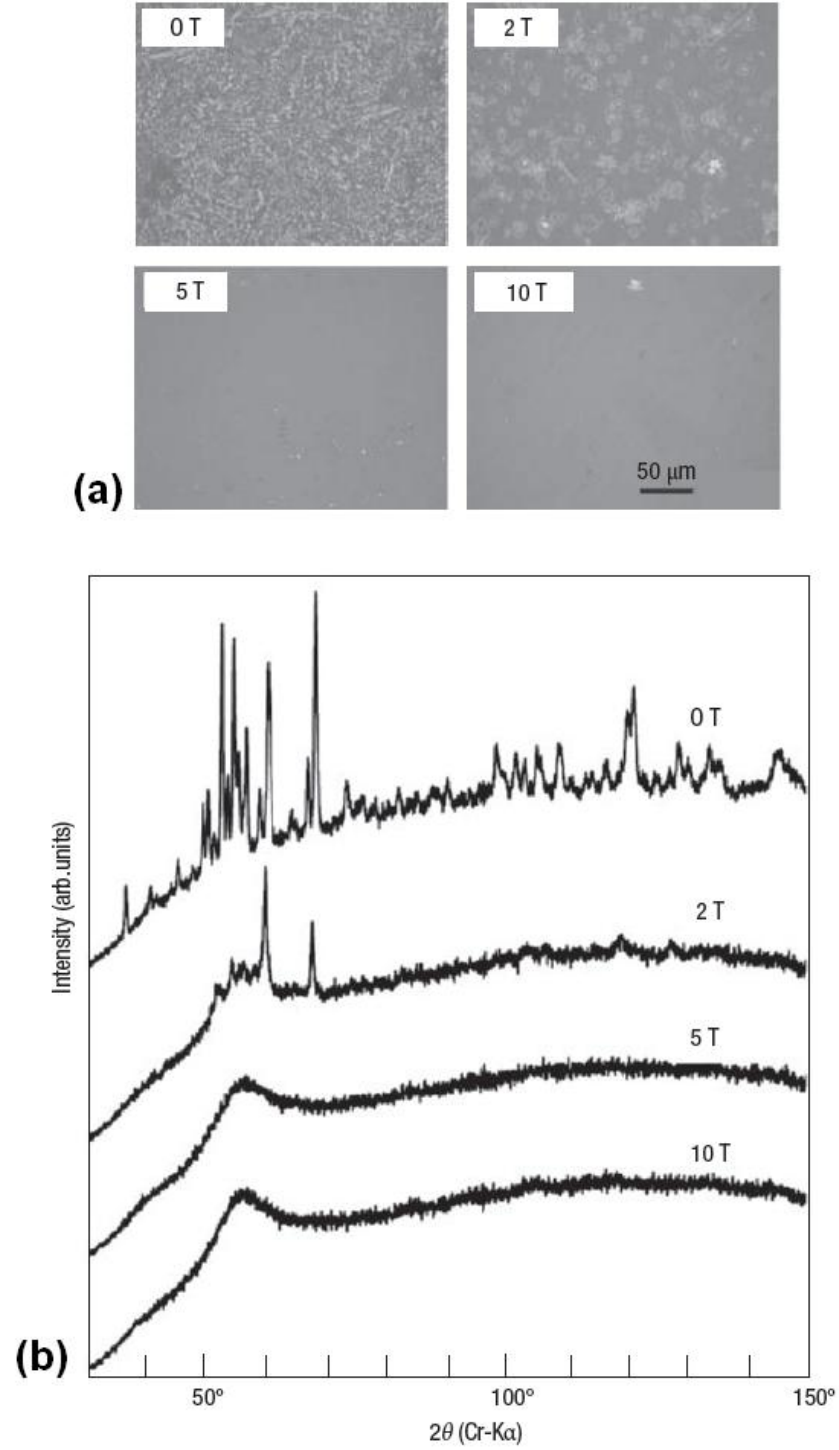


Şekil 2.18: U-dönüslü tüp ile sızdırma döküm düzeneği [56].

Bu yöntemde U-dönüştürücü tüp ve boşlukları oluşturacak tuz tanecikleri kullanılmaktadır. Poröz yapıyı KMC üretmekte kullanılan deneysel düzeneğin şematik resmi Şekil U8’de gösterilmiştir. Ezilerek toz haline getirilen tuz ayrı bir kapta 2 saat süre ile düşük vakumda kurutulur. Tozlar U-dönüştürücü tüp içerisine alt bölüme yerleştirilir ve tekrar tam vakumda kurutulur. Sonrasında tozlar elektrik direnç fırını ile metalik camın ergime sıcaklığının üstünde sıcaklıklarda ısıtılır. Aynı anda üst kısımdaki tozlar da ergime sıcaklığının 200°C üstünde, yüksek vakumda ergitilir. Eriyik haldeki metal, tüp içinde sızdırmaz bir sınır yüzey oluşturduktan sonra tuzun için karışması için şekilde önce yukarı sonra aşağı tüp içinde hareket ettirilir. Kısa süreli yüksek basınç uygulanarak metalin tuz içerisine sızması sağlanır. Sonra 80°C de ısıtılmış suya daldırılarak tuzun ayrılması sağlanır. Qui ve Ren bu yöntemi uygulayarak $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (Vit1) alaşımından 6,1 mm çapında 90 mm uzunluğunda metalik cam çubuklar üretmişlerdir [56].

2.7.9 Elektromanyetik titreşimler ile metalik camların üretilmesi

Soğuma hızlarının metalik cam yapı oluşturmadaki önemi yaygın olarak bilinmektedir. Ancak soğuma sırasında kullanılacak elektromanyetik titreşimler de metalik cam oluşturmada önemli bir faktör olabilmektedir. Oluşturulan manyetik akılar vasıtası ile eriyik malzeme içerisinde güçlü titreşimler yaratılarak kristal yapı çekirdeklenmeleri engellenebilmekte soğuma sonunda metalik cam oluşturulabilmektedir. Tamura ve çalışma arkadaşlarının $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alaşımı üzerinde yaptıkları çalışmalarda alaşım elementleri kristal yapı oluşturacak şekilde bir ön ergitme- katılaşma işleminden sonra tekrar ergitilmiştir. Malzeme sıcakken ve tekrar soğutulma aşamasında manyetik akı uygulanarak malzeme içerisinde titreşimler yaratmak suretiyle soğutulduğunda uygulanan akı değerine göre malzeme içerisinde camlaşma olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan deneylerde manyetik akının 10 T civarına çıktığında yapının tamamen camsıya döndüğü gösterilmiştir. Manyetik akının arttırılması malzeme içerisinde amorf yapının daha kolay üretilmesine olanak verdiği görülmüştür. Henüz bu teknik seri üretimde kullanılmamakla beraber gelecek için önem arz etmektedir. Üretilebilecek boşluklu malzemeler özellikle inşaat ve sanayinde kullanılmaya elverişlidir. Bu poröz malzemelerden üretilecek son ürünler yüksek yoğunluk/dayanım’a sahip olurlar. Deneysel çalışmada üretilen malzemelerin optik mikroskoptaki görüntüleri (a) ve X-ray difraksiyonu sonuçları (b) Şekil 2.19’da gösterilmiştir [57].

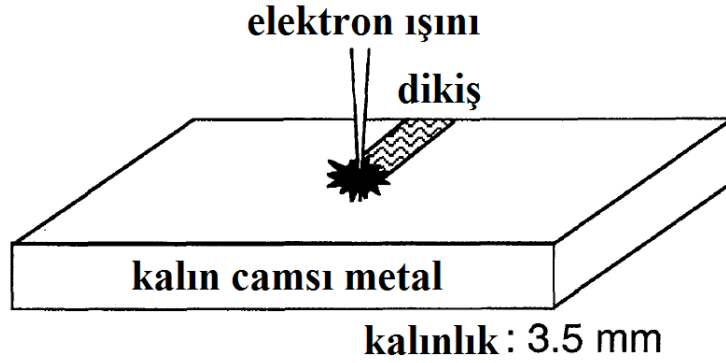


Şekil 2.19: Elektromanyetik titreşimler ile metalik camların üretilmesinde manyetik akı değerinin etkisi: (a)Optik mikroskop görüntüleri. (b)XRD [57].

2.7.10 Metalik camların kaynağı

Metalik camların diğer metalik camlar ve diğer metal ve alaşımlarla kaynağı ısı oluşumunun kontrol altında tutulduğu yöntemler kullanılarak başarılı şekillerde yapılabilmektedir.

Kawamura ve Ohno 2001 yılında ilk defa bir metalik cam plakayı elektron ışın kaynağı ile birleştirmeyi başarırlar. Kullandıkları düzeneğin şematik resmi Şekil U10'da gösterilmiştir. Deneyde malzeme olarak $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ alaşımdan 3,5 mm kalınlığında bir plakalar kullanmışlardır. Dikiş ve ısı etkisi altında kalan bölgede hata yahut kristalizasyon oluşmamıştır [58]. Deneyin şematik resmi Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20: Kamura ve Ohno'nun ilk defa metalik camların elektron ışını kaynağı deneyinin şematik resmi [58].

Kawamura ve çalışma arkadaşları daha sonraki çalışmalarında $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ve $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ camsı alaşımlarının sürtünme kaynağını başarılı şekilde yapmışlardır. Bu deneyde 6000 dev/dak dönme hızı ve 100-150 MPa arası basınç kullanmışlardır. Bu deneyele bağlantı noktasında metalik cam yapı korunmayı başarmış ve yüksek dayanım özelliğini korumuştur. Aynı zamanda KMC'ların Al 2017 ve 5038 alaşımlarına sürtünme kaynağı ile bağlanması başarılı şekilde yapılmıştır [59].

Yine aynı çalışmada $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ve $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ alaşımlarının elektron ışını kaynağı (Electron Beam Welding) yöntemi ile kaynağı gerçekleştirilmiş ve sağlam bir kaynak bağlantısı başarılı şekilde oluşturulmuştur. 1,7-3,5 mm kalınlığında 10 mm genişliğinde ve 40 mm kalınlığında parçalar ve maksimum gücü 9 kW olan bir elektron ışını üretici kullanılmıştır. İşlem sırasında ışının akım değeri 4-20 mA ve tarama hızı 33 mm/s olmuştur. İşlem sonunda kaynak dikişinde çatlak, gözenek gibi hatalar gözlenmemiş, yüksek dayanım sağlanmıştır. Ayrıca KMC ların kristal yapılı Zr ve Zircaloy-4 metalleri ile elektron ışını kaynağı başarılı şekilde yapılmıştır [59]. Gelecekte kullanım alanları giderek artacağı ve kaynak methodunun sanayide en yaygın kullanılan imalat yöntemi olduğu düşünüldüğünde metalik camların kaynağı büyük önem arz etmektedir.

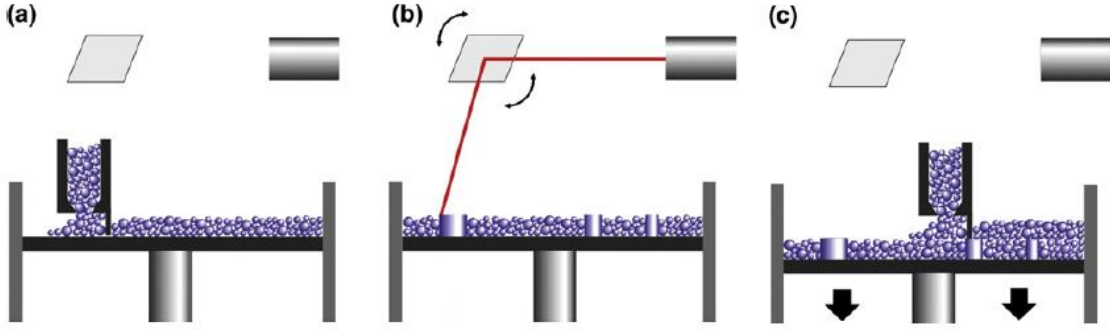
Kagao ve çalışma arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmalarda Zr-esaslı metalik camın kristal yapılı Zr ile kaynağı başarılıysa da Ti elementine kaynağı geçiş bölgesinde ortaya çıkan kırılgan yapı nedeniyle başarılammıştır [60]. Ancak bundan üç yıl sonra Kim ve Kawamura bir başka çalışmada 3 mm kalınlığında $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ metalik cam alaşımını bir sacı Ti metaline elektron ışını kaynağı ile sorunsuz birleştirmeyi başarmışlardır. Geçiş bölgesinin metalik cam tarafında 0,4 mm yakınında 20 mA ışın akımı ve 66 mm/s ışın ilerleme hızı ile yapıldığında Zr alaşımı ve Ti arasında 10 μm 'lik bir geçiş bölgesi oluşmuş, kaynakta hata yada kristalizasyon oluşmamıştır [61].

2.7.11 Amorf metal yüzeysel kompozit malzeme üretilmesi

Lee ve çalışma arkadaşları yüksek enerjili elektron ışını ışınlendirme ile (electron beam irradiation) Zr ve Cu temelli kalın metalik camlardan yüzey kompozitleri üzerinde çalışmışlardır. Bunun yapılması için metalik cam amorf tozları ve $LiF + MgF_2$ eriyiği saf Cu plaka üzerine yayılmakta ve ışınlendirme sonrasında katmanlı bir metalik cam kompozit yapısı oluşturulmaktadır. Öncelikle 0,6-0,8 mm kalınlığında tek katmanlı yapı oluşturulmuş ve incelenmiştir. Sonrasında 1.4-1.7 mm kalınlığında iki katmanlı kompozit yapı da aynı deneylerde oluşturulmuş Zr bazlı alaşımlarla yapılan deneyler homojen şekilde dağılmış çok az miktarda kristal yapısı oluşumu gözlemlenirken, Cu-bazlı metalik camlar ile yapılan deneylerde camsı yapının tamamıyla kristal yapıya dönüştüğü gözlenmiştir [62].

2.7.12 Seçici lazer ergitme (selective laser melting)

Seçici lazer ergitme yöntemi, asıl olarak metal tozlarının kademeli olarak yüksek enerjili bir lazer vasıtasıyla eritilip, hızlı şekilde katılaşması sonucunda kompleks geometrik şekillerin üretilebildiği bir yöntemdir. Yöntem demir bazlı metalik cam alaşımlarında denenmiş ve başarılı olmuştur aynı zamanda Zr- ve Ti-bazlı metalik camda da kullanılmaya uygundur. Yöntemin aşamaları Şekil 2.21'de gösterilmiştir. İlk aşamada (a) çeşitli yöntemler ile toz haline getirilmiş metal bir tabaka halinde alt tablanın üzerine boşaltılır. İkinci aşamada (b) daha önceden çizilmiş bir üç boyutlu şekle göre programlanmış bilgisayar tarafından yönetilen ayna, yüksek enerjili bir lazer ışını istenen noktaya yansıtarak lokal olarak tozları ergitir. Eriyik hemen katılaşarak daha önce katılaşan kısımlarla birleşir. (c) Lazer ışını aşaması bittiğinde katılaştırılan yüzey tablanın aşağı doğru hareket etmesiyle aşağı indirilmiş olur,

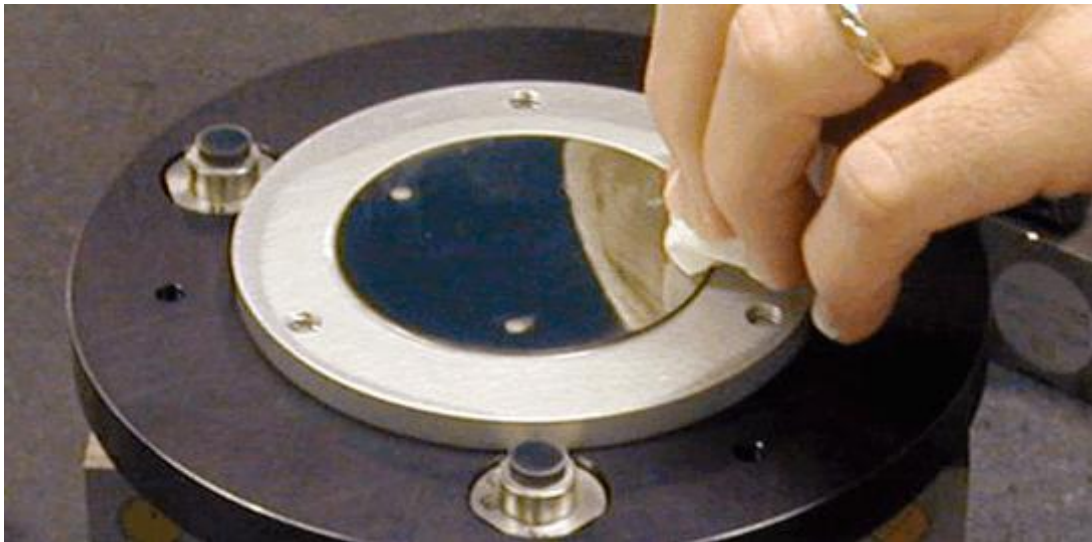


Şekil 2.21: Seçici lazer ertitme yönteminin aşamaları [63].

Üzerine tekrar toz doldurulmak suretiyle işlem birinci aşamadan (a) tekrar edilir [63]. Yöntemde eriyiğin soğuması görece olarak oldukça hızlı gerçekleşir. İşlemde 10^3 - 10^4 K/s soğutma hızlarına ulaşılır ki bu değer kristal oluşumuna mahal vermeyecek kadar hızlı değerlerdir. İstenen hassasiyete göre kullanılan toz tabaka kalınlığı değişir. Pauly ve çalışma arkadaşlarının $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ alaşımı yaptıkları deneylerde karmaşık şekilli parçalar üretmeyi başarmışlardır [63].

2.8 Metalik Cam Uygulama Alanları

Metalik camlar araba motorlarından golf sopalarına kadar geniş yelpazede kullanılmaktadır. Sahip oldukları mekanik, manyetik ve elektriksel özellikler sayesinde askeri, uzay-havacılık, medikal, otomotiv, tüketici ürünleri ve daha birçok alandaki uygulamalarda da büyük potansiyele sahiptirler. Nasa'nın Genesis projesinde kullandığı metalik cam malzeme örneği Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



Şekil 2.22: NASA'nın Genesis görevinde kullanılan metalik camlardan güneş rüzgarı toplayıcı (solar wind collector) [64].

Demir, Nikel ve/veya Kobalt bazlı metalik camlar transformatörlerin, bobin, indüktör ve benzeri birçok tip cihazın yüksek frekans çekirdeklerinde yer almaktadır. Bu malzemeler aynı zamanda yüksek aşınma dayanımı sebebiyle manyetik kayıt cihazlarında kullanılabilir [65].

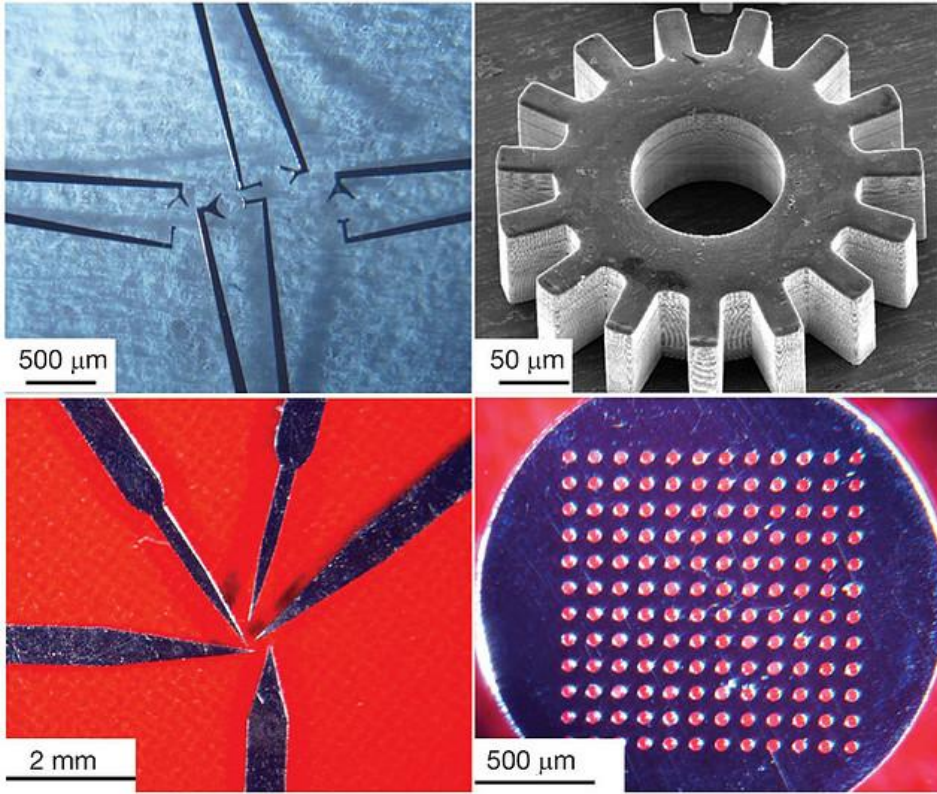
Özellikle demir esaslı metalik cam alaşımları düşük koersivite ve yüksek dayanım özelliklerine sahiptir. Kalınlık olarak 30-40 μm genişlik olarak 1m ve uzunluk olarak pratikte sınırsız büyüklükte şeritler üretilebilmektedir. Transformatörlerin çekirdeklerinde kullanılmaya çok uygundur. Güç dönüşüm sistemlerinde kullanılacak ferromanyetik metalik camlar güç dağıtım sistemlerindeki Eddy akım kayıpları ve çekirdek kayıpları azaltırken ekonomik kayıpları minimum indireceklerinden ve sonuç olarak da fosil yakıtların kullanımının ve CO₂ emisyonlarının düşmesini sağlarlar. Aynı zamanda korozyon hasarını azaltarak transformatörlerin daha uzun ömürlü olmasını sağlarlar [65, 66].

Manyetik özellikleri sayesinde manyetik alan, gerilme, tork ve yer değişimi için kullanılan sensörlerinin aynı zamanda kimyasal analiz sensörlerin çekirdeklerinde kullanılabilirler [67].

metalik camlar 100 $\Omega\cdot\text{cm}$ ve daha yüksek seviyede elektrik dirençlere sahiptir. Bu seviyelerde direnç özelliği gösteren alaşımlar yaygın olarak elektrik devrelerinde rezistans (direnç) elemanı olarak kullanılmaktadır. Metalik camların bir diğer elektriksel ilginç özelliği de elektriksel dirençlerinin sıcaklık ile fazla değişmiyor olmasıdır. Sıcaklığın metalik camların elektriksel özelliklerine karşı böyle etkisiz olması onları elektriksel sabit değerlerin önemli olduğu uygulamalar için çok önemli kılmaktadır. [65]

2000 MPa gibi yüksek çekme dayanımına ve yüksek camsı yapı oluşturabilme kabiliyetine sahip Cu bazlı metalik cam alaşımları yüksek hassasiyetli dişlilerde kullanılmaktadır [65]. Örnek mikroölçek parçalar Şekil 2.23’de gösterilmiştir.

Yüksek akma gerilmesine sahip olan metalik camlar kompozit malzemeler içerisinde destekleyici elyaf olarak kullanılırlar. Bazı metalik camlar 7 GPa gibi çok yüksek akma değerlerine sahiptirler. Hacimsel yüzde olarak çok düşük miktarlarda metalik camlar içersine katılması malzemenin kırılması için gereken yük miktarını yüz katına kadar çıkarabilmektedir [66]. Bu tip kompozit malzemeler özellikler hafifliğin dayanımla birlikte gereklilik olduğu uçak-uzay sanayinde önem arz etmektedirler.



Şekil 2.23: Nano boyutlarda üretilmiş metalik cam aletler [68].

Vitreloy 1 ticari isimli metalik cam ($\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$) biyo-uyumlu yapısı ve yüksek aşınma direnci sayesinde medikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Kalp ritim ayar cihazları, protezler ve ameliyat aletlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca aynı alaşım golf sopaları, beysbol ve softbol sopaları, tenis raketleri ve kayakların yapımında da kullanılmaktadır [66, 69].



Şekil 2.24: Metalik camdan imal edilmiş spor gereçleri [69].

Metalik camlar sahip oldukları düşük sürtünme katsayısı, tekrarlı termal yüklemelere karşı dirençli olması, yüksek sıcaklıklardaki muhafaza edilebilen sertlikleri ve mükemmel ısı iletkenlikleri ile yüksek derecede aşınmanın, sıcaklığın ve korozyonun etkin olduğu çevresel şartlarda kaplama olarak kullanılmaktadırlar [70].

Metalik camların yüksek dayanım, yüksek sertlik, yüksek elastik limit ve çok iyi korozyon direnci özellikleri savunma sanayisi için bu malzemeleri cazip kılmaktadır. Savunma sanayisinde öncelikli kullanım alanı Kinetik Enerji Penetratr (KEP) adı verilen mühimmat kalkanıdır. Daha önce uranyum alaşımindan (DU) imal edilen bu kalkanlar artık metalik cam malzemeden üretilmeye başlanmıştır [70].

3. MANYETİZMA

3.1 Temel Manyetik Teori

3.1.1 Ölçülebilir manyetik özellikler

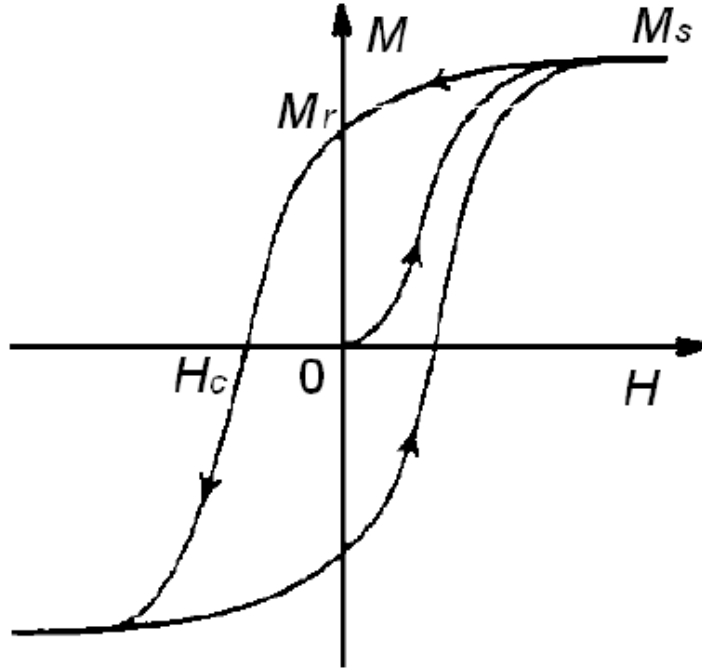
Manyetizmanın farklı karakteristik özelliklerinden bahsedebilmek için ölçülebilir özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Manyetik alan şiddeti H 'dir ve birimi A/m 'dir. 1 A sürekli elektrik akımı taşıyan 1 m çapa sahip dairesel bir iletkenin merkezinde 1 A/m gücünde manyetik alan oluşur.

Belirli bir alandaki yüzeyin içinden dik açı ile kesip geçen manyetik alan gücü çizgilerinin sayısına manyetik akı yoğunluğu, B denir. Akı yoğunluğu ya da manyetik indüksiyonun birimi Tesla'dır $[T]$. 1 Tesla birimi $1 N/(A \cdot m)$ 'ye eşittir. Bu birimlere dayanarak bir akı yoğunluğunun parçacık üzerinde etkiyen kuvvetin ölçütü olduğu görülebilir. Bir malzeme içersindeki manyetik güç çizgilerinin toplam sayısına manyetik akı, Φ denir. Akının gücü malzeme içersinde yönelmiş manyetik domenlerin (bölgeler) sayısı ile belirlenir. Toplam akı basitçe bir alan üzerindeki akı yoğunluğudur. Akının birimi Weber'dir $[Wb]$ ve $T \cdot m^2$ 'ye eşittir. Manyetizasyon bir cismin ne kadar manyetikleştirilebildiğinin ölçütüdür. Cismin birim hacmi başına manyetik dipol momentinin ölçütüdür. (Hacimsel) Mıknatıslanma manyetik alan şiddeti ile aynı birime yani A/m 'ye sahiptir $[71]$. (Kütleli) Mıknatıslanma ise Am^2/kg (emu/g) birimine sahiptir.

3.1.2 Manyetik histerezis eğrisi

Bir malzemenin manyetik özellikleri bir manyetik alan H uygulandığında verdiği tepkiye genellikle mıknatıslanma M 'ye göre tanımlanır. Şekil 3.1'de şematik bir M - H eğrisi gösterilmiştir. Şekilde gösterilen içsel koersivite H_c ters manyetik alan olarak kabul edilir ve manyetik akı yoğunluğunu sıfıra doğru azaltır. M_s uygulanan manyetik alandaki mıknatıslanma doyma noktasını göstermektedir. M_r uygulanan manyetik alan sıfıra indiğinde kalan mıknatıslanmadır. Histeresis eğrisine göre bir malzeme düşük bir alan şiddedi uygulandığında doyma noktasına ulaşabiliyor ise

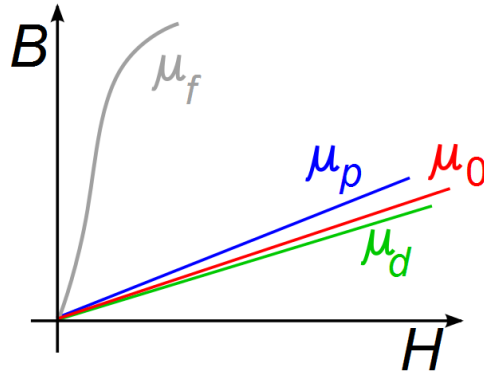
yumuşak mıknatıslanma özelliğinde, eğer doyma noktasına ulaşması için yüksek alan şiddeti gerekiyorsa sert mıknatıslanma özelliğine sahiptir. Yumuşak ve sert mıknatıslanma özelliğini ayıran kesin sayısal kısıtlamalar olmamakla birlikte. İçsel koersivitesi 10 kA/m'nin üstünde olan malzemeler sert manyetik özellikte, 1 kA/m nin altında olanlar yumuşak manyetik özellikte kabul edilir [72].



Şekil 3.1: Şematik Histerisiz (M-H) Eğrisi: M: mıknatıslanma, H: manyetik alan şiddeti [72].

3.1.3 Elementlerin manyetik sınıflandırılması

Tüm elementler manyetik davranışlarına göre beş kategoride sınıflandırılabilirler. En yaygın iki sınıf diyamanyetik ve paramanyetik olarak adlandırılırlar. Şekil 3.2’de elementlerin manyetik özelliklerine göre renklendirildiği periyodik tablo görülmektedir. Diyamanyetik elementlerin duyarlılığı küçüktür ve negatiftir atomlarında manyetik moment yoktur. Paramanyetik malzemelerin duyarlılığı küçüktür ve pozitifdir. Atomları rastgele yönelmiş manyetik momentlere sahiptir. Ferromanyetik malzemelerin büyüktür ve pozitifdir. Atomları paralel düzenli manyetik momente sahiptir. Antiferromanyetik malzemelerin duyarlılığı küçük ve pozitifdir. Atomları anti-paralel düzende momente sahiptir. Ferrimanyetik malzemeler de büyük duyarlılığa sahiptir paralel ve anti-paralel düzenlerin karışımı şeklinde manyetik momente sahiptirler [73].



Şekil 3.3: B: Manyetik akı yoğunluğu, H: manyetik alan şiddeti, μ_f : ferrromanyetikleri ve ferrimanyetiklerin geçirgenliği, μ_p – paramanyetiklerin manyetik geçirgenliği, μ_0 – serbest uzayın manyetik geçirgenliği ($4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ H/m), μ_d – diyamanyetiklerin geçirgenliği.

3.1.5 Manyetik domenler

Manyetik domenler ilk defa Weiss tarafından ferromanyetik özellikleri açıklamak için öne sürülmüştür. [75] Weiss'e göre ferromanyetik malzemelerin içinde bugün Weiss moleküler alanı olarak bilinen içsel bir manyetik alan bulunmaktadır. Bu alan birbirlerine komşu moleküller arasında oluşur ve dışsal manyetik alan ile bağlantılı olarak gözle görülen birçok ferromanyetik fenomenin oluşmasını sağlar. Dışsal alanın olmadığı durumlarda dahi, atomik momentler paralel düzende kalırlar ve domen neredeyse doymuş haldedir. Ancak domenler arasındaki yönelmeler farklılık gösterir ve moleküler alan tarafından yaratılan enerjiyi düşürür. Bitişik iki domen arasındaki sınıra domen sınırı adı verilir [76]. Bu domen sınırları çok uzun zamandır ancak iki boyutlu olarak görüntülenebilmekteydi. Manke ve çalışma arkadaşları 2010 yılında ışık ışınları yerine nötron ışınlarını kullanarak domenleri üç boyutlu olarak görüntülemeyi başarmışlardır [77]. Bireysel olarak domenlerin şekil ve dağılım açısından incelenmesi konusunda büyük bir ilerleme olmuştur.



Şekil 3.4: Ferromanyetik bir malzemede manyetizasyon öncesi ve sonrası domenlerin manyetik moment yönleri [78].

3.2 Metalik Camların Manyetik Özellikleri

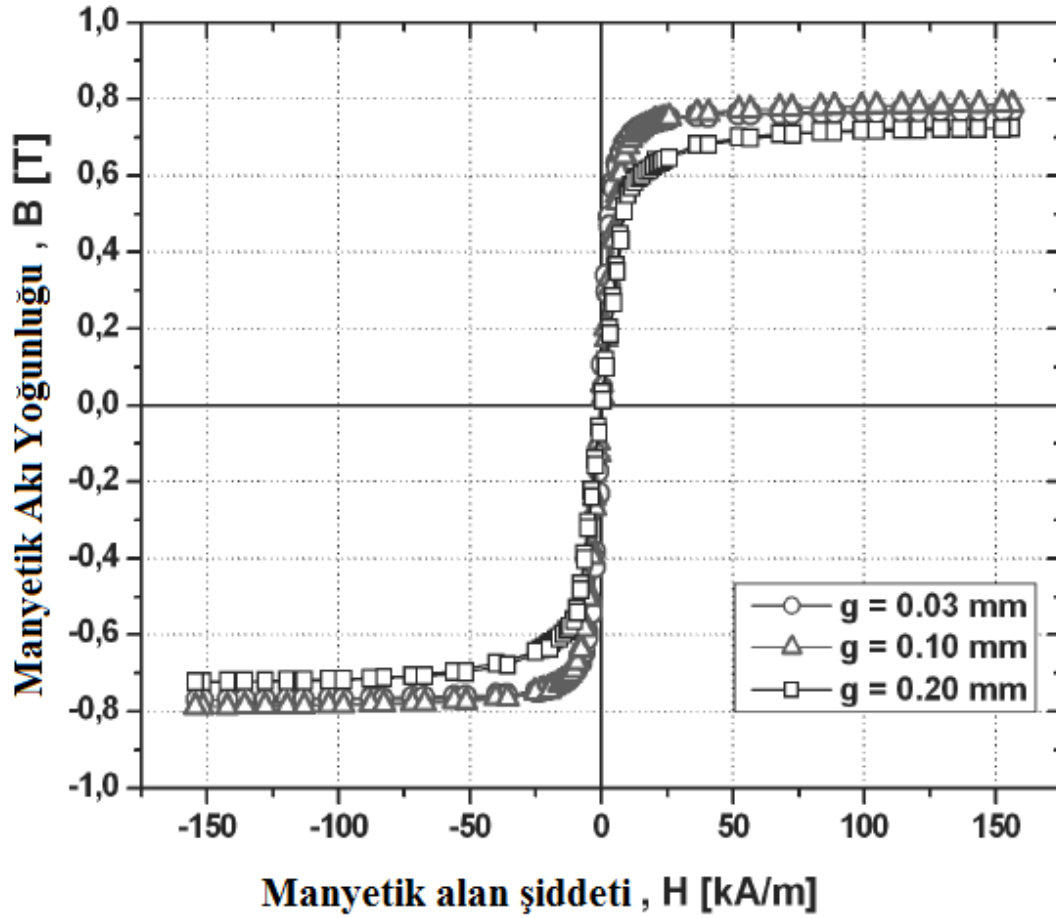
Metalik camların sert manyetik özellikleri potansiyel uygulama alanları ile yakından bağlantılıdır ve araştırma anlamında büyük öneme sahiptir. Aşırı manyetik yumuşaklığın amorf yapının düzensizliği ve homojenliği ile ilişkilendirildiği bilinmektedir. Tane sınırı ve diğer hataların domenlerin hareketini engelleyeceğinden Manyetizasyon işlemini kötü etkilemektedirler. Bu bağlamda metalik camların yapısı Manyetizasyon için uygun aday olmaktadır [79].

Inoue kümelenmeler içeren rahatlamış amorf yapının yüksek koersivitesini ve yüksek manyetik anizotropiye sahip Ln-Fe ve Ln-Fe-Al kümelenmelerinin homojen dağılımının Ln zengini metalik camlarda yüksek koersiviteye sebep olacağını göstermiştir. O zamandan beri araştırmacılar yüksek koersivitenin kaynağını araştırmaya devam etmektedirler. Örneğin Nd-Fe-Al alaşımlı metalik cam için yapılmış açıklamalardan bazıları yüksek koersiviteyi manyetik olarak düngün şekilde düzenlenmiş, yüksek raslantısal manyetik anizotropiye sahip Fe-zengin kümelenmelerin manyetik-değişim çiftlenmesi ilişkisine (magnetic-exchange coupling) bağlamışlardır. Başka araştırmacılar yüksek manyetik anizotropinin Nd atomlarından dolayı oluştuğu görüşünü savunmuşlardır [79].

Anizotropi modeline göre, yüksek lokal manyetik anizotropiye sahip amorf malzemelerde eğer manyetik birim (örneğin manyetik kümelenme) değişim-çifti korelasyon uzunluğu ile kıyaslanabilir bir büyüklüğe sahipse, yüksek koersivite gözlemlenebilir. Bu koşullarda manyetik vektör lokal anizotropinin oryantasyonuyla sıkıca sınırlandırılmış olur. Daha basitçe söylemek gerekirse eğer manyetik kümelenmenin büyüklüğü tek bir domen büyüklüğüne yakın ise sert manyetik özellikler beklenir. Zıt şekilde eğer kümelenme değişim uzunluğundan çok daha küçükse manyetik anizotropi diğer yönlere doğru dağılır ve koersivite zayıflar [80].

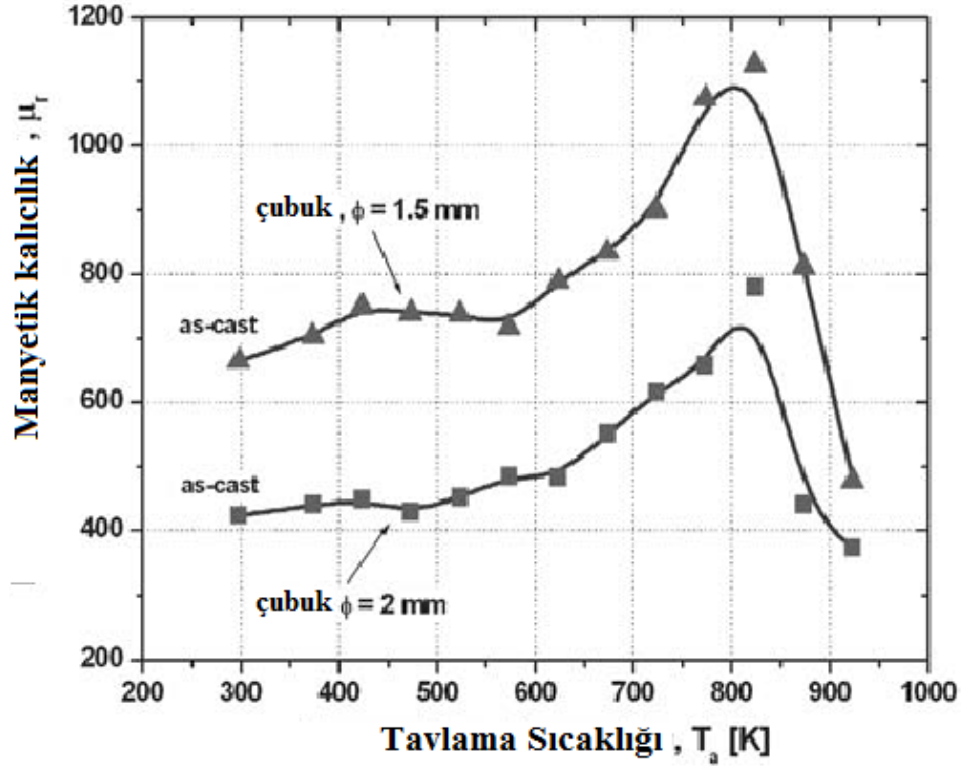
Ayrıca koersivitenin sıcaklığa bağlı olarak değişmesini açıklamak için, domen duvarlarının sabitlenmesinin, metalik cam alaşım sistemlerindeki manyetik sertliği kökeni olarak düşünülmektedir. Kalın malzemelerde yüksek koersivite domen duvarındaki manyetik homojenlik dışı durumlar, yapısal hatalar, manyetik olmayan katışkılar, farklı manyetik özelliklere sahip bölgeler gibi engeller sebebiyle ortaya çıkabilmektedir [81, 82]. Nowosielski ve çalışma arkadaşlarının $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$ metalik cam alaşımının manyetik özellikleri üzerine araştırmalar yapmışlardır.

Bu çalışmaların ilkinde manyetik kalıcılık (μ_r) 0,03 mm kalınlığındaki şeritlerde $\mu_r = 763$ ve 0,20 mm kalınlığındaki şeritlerde $\mu_r = 1966$ olarak ölçülmüştür. Bunun yanında koersivite alanı 0,03 mm kalınlığındaki şeritlerde $H_c = 8,8$ A/m ve 0,20 mm kalınlığındaki şeritlerde $H_c = 7,2$ A/m olarak bulunmuştur. Manyatıslanma doyma değeri 0,03 mm şeritlerde $B_s = 0,77$ T ve 0,20 mm şeritlerde $B_s = 0,72$ olarak ölçülmüştür. Şekil 3.5’de B-H eğrisi gösterilmiştir [83]. Bu değerler için malzemenin yumuşak manyetik özellikte olduğu söylenebilir.



Şekil 3.5: Fe₃₆Co₃₆B₁₉Si₅Nb₄ metalik cam alaşımına ait B-H eğrisi [83].

Yapılan bir diğer çalışmada Fe₄₃Co₁₄Ni₁₄B₂₀Si₅Nb₄ alaşımı metalik camların manyetik özelliklerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Bu incelemelerde 1,5 ve 2 mm çapında çubukların en yüksek manyetik geçirgenliğe sahip oldukları optimum tavlama sıcaklığı 873 K olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta tavlanan camsı çubuklar sırasıyla $\mu_r = 1127$ ve 780 değerine sahiptir. Bu çubukların oda sıcaklığından başlayarak tavlama sıcaklıklarına göre manyetik kalıcılık değerlerini gösteren diyagram Şekil 3.6’da gösterilmiştir [84].



Şekil 3.6: Fe₄₃Co₁₄Ni₁₄B₂₀Si₅Nb₄ alaşımı metalik cam çubukların relatif manyetik geçirgenlik değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi [84].

4. DİĞER İLGİLİ KONULAR

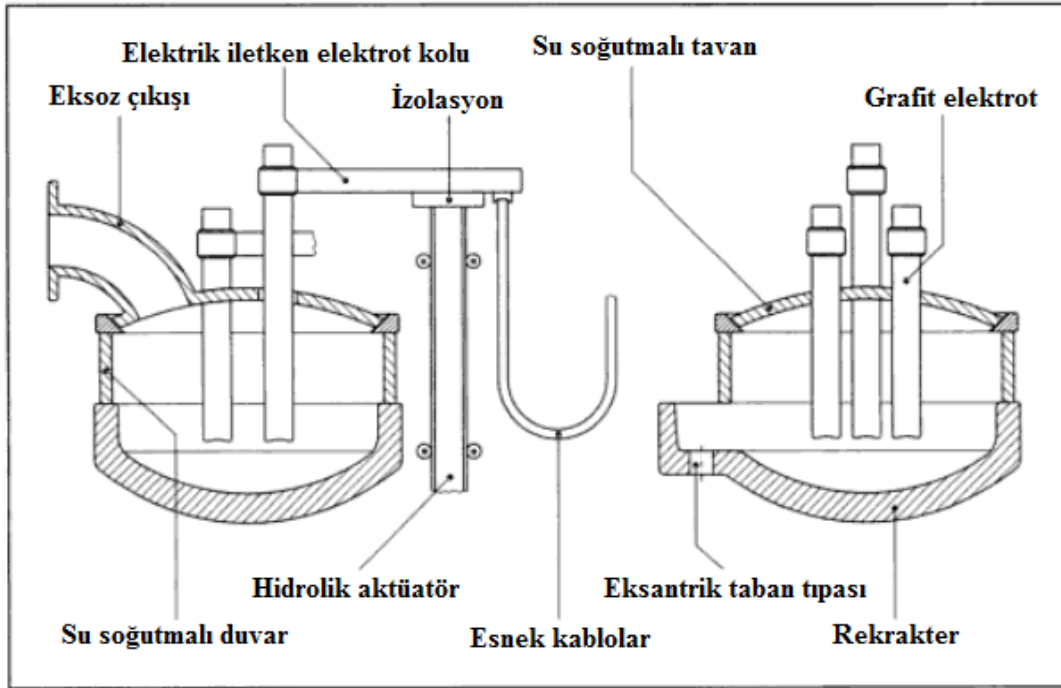
4.1 Ark Ergitme Ocakları

Ark ocakları çelik üretiminde çok önemli bir yere sahiptirler. Dünyadaki toplam çelik üretiminin %34 kadarı bu fırınlar ile gerçekleştirilmektedir. Geleneksel işlemlere göre daha esnek ve daha çok fazla çevre dostu bir işlemdir. Kullandıkları ark voltajına bağlı olarak alternatif akım (AC) ve doğru akım (DC) ark ocakları olarak ikiye ayrılırlar. AC elektrik ark ocakları yüz yıla aşkın zamandır sanayide çelik üretimi için kullanılmaktadır. DC ark ocaklarının endüstride kullanılmaya başlanması 1982 yılından itibaren yüksek güçlü yarı iletkenlerin geliştirilmesi sonrası başlamıştır [85]. Günümüzde her iki tip ocak da endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. İkincil metalürjik işlemler pota ocaklarında yapılmaktadır. Bunlar düşük güçlü AC elektrik ark ocaklarıdır. Bunların dışında vakum altında çalışan vakum ark yeniden ergitme ocakları ve deneysel çalışmamızda kullanılan gibi ufak kapasitede laboratuvar tipi mini ark ocakları bulunmaktadır. Mini ark ocakları hakkında bilgi deney düzeneği bölümünde verilmiştir.

4.1.1 Alternatif akımlı elektrik ark ocakları

Şekil 4.1’de AC elektrik ark ocağının şematik yapısı gösterilmiştir. Banyonun üzerinde kalan ocak kısmı, tavanı ile birlikte su soğutmalıdır. Banyonun alt kısmı ise refraktar malzemeden yapılmıştır. Tipik bir ocağın ağırlığı 120 ton, çapı 6,8 m ve banyo yüzeyinden yüksekliği 2,6 m’dir [85].

Üst kapak açıldığında bir sepet kullanılarak hurda içersine konulur. Eritme işlemi sırasında direk indirgenmiş (direct reduced iron) demir ve pik demir sürekli olarak beslenebilir. İşlem sonunda sıvı çelik üstteki eksantrik musluktan bir potaya dökülür. 3-fazlı yüksek akım ocağa elektrik enerjisi besler. Ocak transformatöründen başlayarak elektrik; esnek kablolar, elektrik iletken elektrot kollarına ve grafit elektrotlara aktarılır. Banyonun içersinde üçgen formasyonunda yerleştirilmiş elektrotların alt uçları arasında AC arkları oluşur.



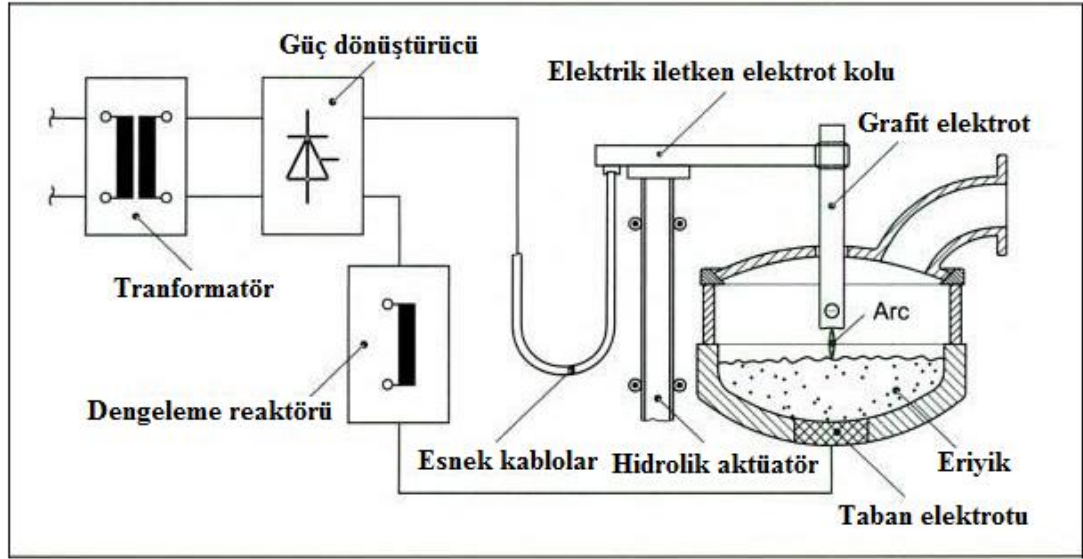
Şekil 4.1: Alternatif akımlı elektrik ark ocaklarının yapısı [85].

Arklar oluşurken elektrotlar aşınır bu sebeple sürekli beslenmeleri gerekir. Hurda metalin erirkenki dinamik davranışları arkın boyutunu etkiler buda güç harcamalarında artışa neden olur. Bunun engellenmesi amacıyla, elektrotları dikey olarak hareket ettirmek için hidrolik aktüatörler kullanılır [85].

4.1.2 Doğru akımlı elektrik ark ocakları

İlk yapılan DC elektrikli ark ocakların amacı eşmerkezli (concentric) bir enerji kaynağı oluşturmaktı. Ayrıca doğru akım enerji akışındaki düzensizliklerin azaltılmasında ve elektrotların daha yavaş tükenmesi gibi konularda gelecek vaat ediyordu. Modern DC elektrik ark ocaklarının kapasiteleri 208 MVA'ya transformatör gücüne ve 200 tona kadar ağırlıklara ulaşabilmektedir.

Şekil 4.2'de görüldüğü üzere DC elektrik ark ocağının yüksek akım hattı transformatörde (power converter transformer) başlamaktadır. Hat güç dönüştürücü (power converter), dengeleyici reaktörden geçerek, taban elektrotuna ulaşmaktadır. Anot görevi gören taban elektrotu yüklü bir elektrik kontağıdır. Katot ise transformatöre elektrik iletken elektrot kolu ve esnek kablolar ile bağlı tek bir grafit elektrottur.



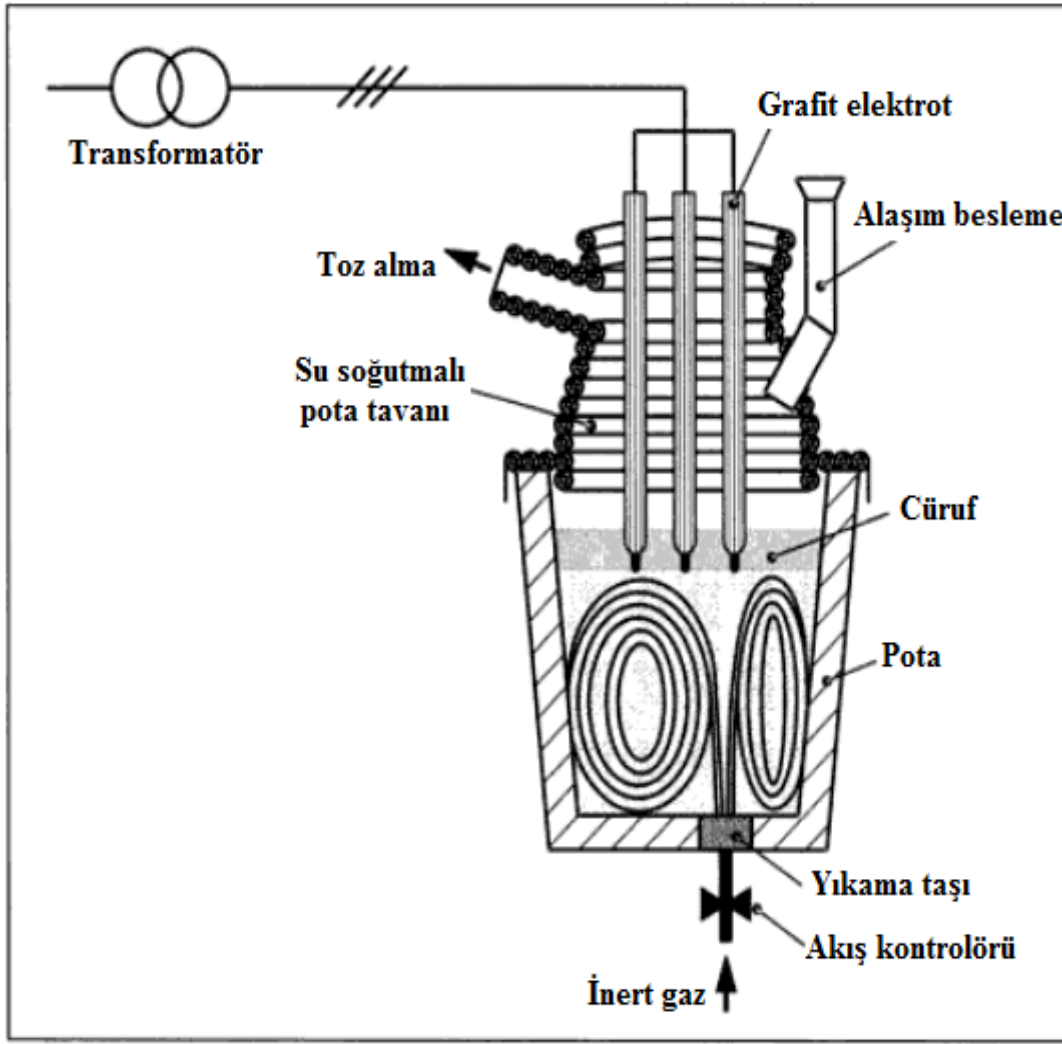
Şekil 4.2: Doğru akımlı elektrik ark ocaklarının yapısı [85].

Bazı tasarımlarda elektrik iletken kol yerine, üzerine elektrik hattı monte edilmiş elektrot kolları da kullanılabilir. Elektrot kolunun dikey hareketi sayesinde elektrotlar arasında oluşturulan ark boyu kontrol edilmektedir. Bu işlem aynı AC elektrik ocaklarındaki gibi yapılmaktadır. AC elektrik ocaklarından farklı olarak DC elektrik ark ocaklarında güç dönüştürücü yüksek hızlı kapalı çevrim akım kontrolünü mümkün kılmaktadır. Taban elektrotu tipine bağlı olarak 2000-3000 ergitmeden sonra değiştirilmektedir. Dört tip farklı taban elektrotu bulunmaktadır. Bunlar kanatçık tipi (fin type), pim tipi (pin type), kütük tipi (bilet type) ve karbon tuğla tipi'dir (C-brick type) [85].

4.1.3 Pota ark ocağı

Pota ark ocağı AC ve DC Elektrik ark ocaklarında üretilen eriyiklerin ısı işlemlerinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda, girerek artan şekilde konverterlerde (converter) üretilmiş eriyiklerin ısı işlemlerinde de kullanılmaktadırlar. Ocağın şematik olarak yapısı Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Pota ark ocakları genel olarak AC teknolojisi ile çalışırlar. Yapıları ve çalışma şekilleri AC elektrik ark ocakları ile aynıdır. Üç elektrotu aynı anda hareket ettiren tek bir hidrolik piston ile sistem basitleştirilmiştir. Isıtma kapasitesi ve potanın büyüklüğüne göre pota ark bağlı yükleri (connected load) olarak 3 MVA ile 50 MVA (Mega Volt Amper) arasında değişmektedir.

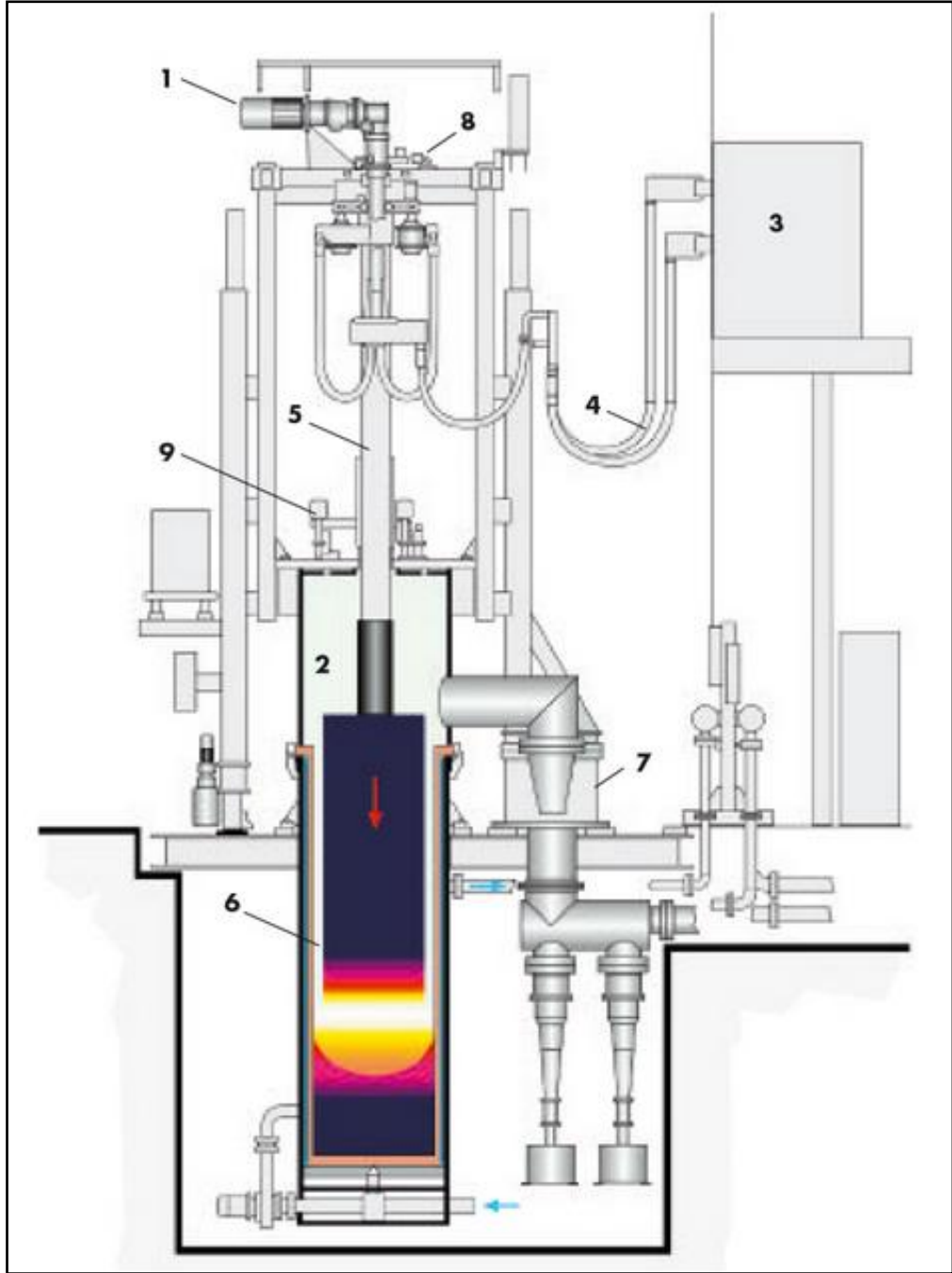


Şekil 4.3: Pota ark ocağı [85].

Homojenliği sağlamak için potanın altından eriyik içine inert gaz beslenir. Bu sayede banyo içinde sirkülasyon gerçekleşir [85].

4.1.4 Vakum tekrar-ergitme ark ocağı (VAR)

Bu ocaklar geleneksel ocaklarda üretilen metallerin yapısının saflaştırılması için yaygın olarak kullanılırlar. VAR çelikleri, süperalaşımlar ve ayrıca Titanyum ve Zirkonyum gibi elementlerin alaşımları gibi saflık, homojenlik, yorulma ve kırılma dayanımı özelliklerinin önemli olduğu ürünlerini üretimi bu ocaklarda yapılmaktadır. Genellikle bu tip ocaklarda su soğutmalı bakır kalıplar kullanılır ve DC akımı ile çalışırlar. İşlem sırasında sisteme yüksek vakum uygulanır. Bir VAR ocağının şematik gösterimi Şekil 4.4’de gösterilmiştir [86]. Şekil üzerinde kırmızı ok piston hareketini göstermektedir. Su soğutmalı hazne sayesinde haznenin aşırı ısınması engellenmektedir.



Şekil 4.4: VAR ocağının şematik gösterimi: (1)Elektrot besleme sistemi. (2)Ocak Odası. (3)Güç ünitesi. (4)Kablolar. (5)Elektrot pistonu (ram). (6)Su soğutmalı hazne. (7)Eksen ayarı. (8)Yük hücresi sistemi [86].

4.2 Argon Gazı

4.2.1 Kimyasal özellikleri

Argon, periyodik tablonun 8A grubunda yeralan elementtir. Simgesi Ar dir. Renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Soy gazlardandır. 8'inci grup elementlerinde 3'üncü

sıradadır. Sanayide gazla doldurulan elektrik lambalarında yaygın olarak kullanılır. Proton sayısı 18'dir. Dünya atmosferinde % 1'den az oranda bulunmakta ve böylece en yaygın soy gaz olmaktadır. En dış elektron kabuğu dolu ve diğer kimyasal elementlerle bağ yapmaya karşı dirençlidir.

1785 yılında havada argon olduğu ilk defa Henry Cavendish tarafından iddia edilmiş ve 1894 yılında Lord Rayleigh ve William Ramsay tarafından keşfedilmiş. İnert bir elementtir. Gaz ve sıvı formda bulunabilir. Havada bulunur ve saf olarak havadan ayrıştırılması ile elde edilir [87].

4.2.2 Koruyucu gaz olarak kullanım alanları

Argon gazı en ucuz asal gazlardan biri olması sebebi ile endüstriyel olarak çok geniş anlamda kullanılmaktadır. Metal üretimi, inşaat, makine imalatı, elektronik gibi alanlarının yanında sağlık ve yiyecek sektörlerinde de kullanım alanları bulunmaktadır.

Metal üretiminde kullanılan en önemli gazlardandır. Alaşımlı çelik imalatlarında argon gazının eriyik metale üflenmesi krom kayıpları önlemekte istenen karbon miktarına daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmasını sağlamaktadır. Yüksek kalite çeliklerin imalatında argon gazı üflenmesi nitrür oluşumunu engellemektedir. Alüminyum üretiminde Argon gazı çözülmüş hidrojen ve partiküllerin eriyikten uzaklaştırılmasını sağlar. Titanyum üretiminde kullanılan argon oksidasyonu önler ve azotla reaksiyona girmesini önler. Zirkonyum üretiminde de koruyucu gaz olarak kullanılır [88].

Saf Argon gazı paslanmaz çeliklerin TIG kaynağında tüm uygulamalarda, MIG kaynağında parça kalınlığı 6 mm'ye kadar olan parçalarda kullanılır. Düşük alaşımlı çeliklerin TIG kaynağında kaynak dikişinin malzemeyi yakarak delmesini önlemek ve kararlı bir ark oluşumu için kullanılır. 6 mm kalınlığı kadar Alüminyum alaşımı ve Bakır alaşımlı sacların MIG kaynağında ve Alüminyum ve Bakır alaşımlarının tüm TIG kaynağı uygulamalarında kullanılır. Magnezyum, Titanyum, Nikel ve Zirkonyum alaşımlarında özellikle yüksek saflıkta Argon MIG kaynağında izleyici ve temizleyici gaz olarak, TIG kaynağında tüm uygulamalarda ve özellikle oksit oluşumuna hassas malzemelerde kullanılır [89].

4.3 Soğuk İzostatik Presleme

Soğuk izostatik sıkıştırma işleminde içerisine toz doldurulmuş esnek bir kap, su yada yağ gibi bir akışkan kullanılarak izostatik olarak basınçlandırılır. Genellikle 350 MPa basınçtan daha düşük basınç değerlerinde gerçekleştirilir. Lastik (rubber) kalıpların kullanılması kompleks şekillerin yaratılmasına olanak verir [90].

4.3.1 Soğuk izostatik sıkıştırmanın avantajları

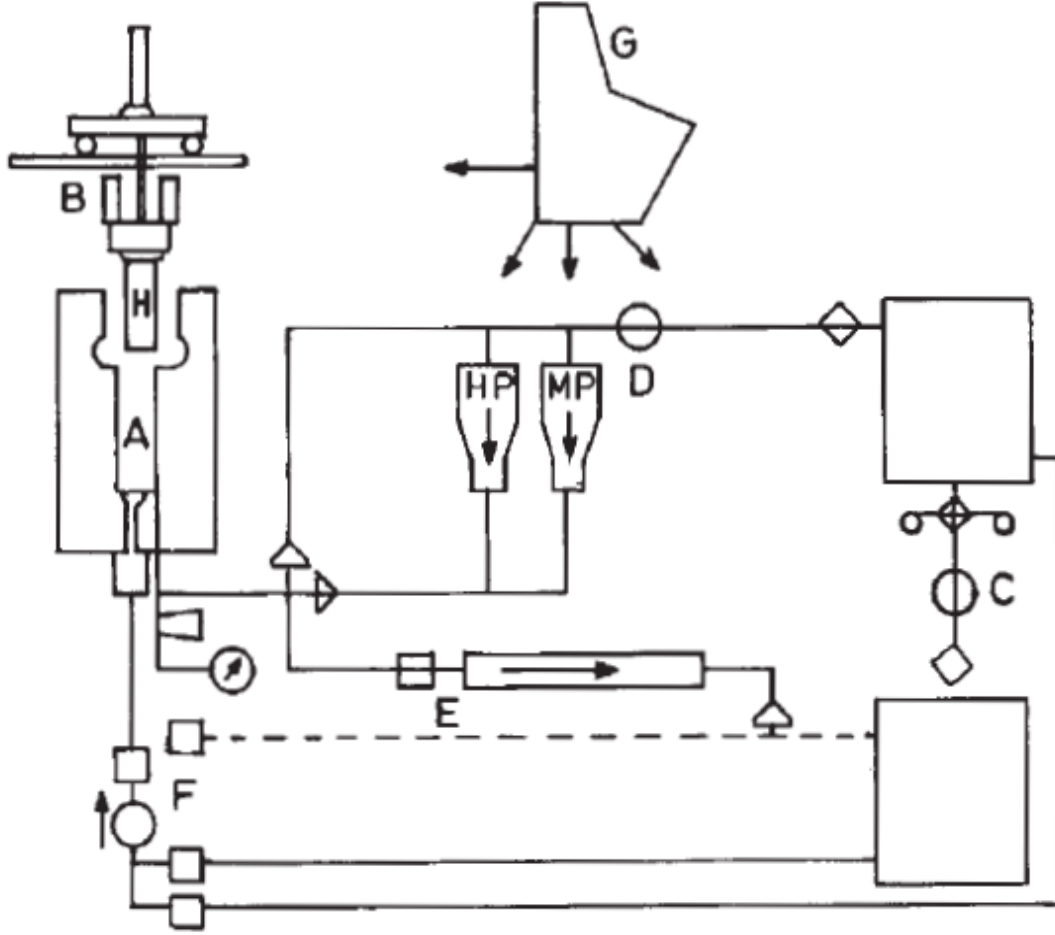
1. Sıkıştırılmış cisimlerde uniform yoğunluk dağılımı
2. Yüksek yoğunluk. Aynı basınçta kalıpta sıkıştırmaya göre %5-10 daha yüksek elde edilir.
3. İç gerilmelerde azalma.
4. Bağlayıcı ve yağlayıcı katkıları kullanmadan tozu sıkıştırma imkanı.
5. Kompleks yada çok uzun şekilleri uniform yoğunluk dağılımı ile birlikte üretebilme imkanı.
6. Kompozit yapılar kolaylıkla elde edilebilir.
7. Lastik ya da plastik kalıpların kullanılması sebebiyle düşük kalıp masrafı.
8. Düşük malzeme ve son işleme maliyeti [90].

4.3.2 Soğuk izostatik sıkıştırmanın dezavantajları

- 1- Rijit kalıpla preslemeye kıyasla sıkıştırılmış malzemenin boyut kontrolü daha az hassas.
- 2- İzostatik preslenmiş yüzeyler daha pürüzlü.
- 3- İzostatik preslemenin prodüktivitesi önemli oranda daha düşük.
- 4- Esnek kalıpların ömrü rijit çelik ya da karbid kalıplara göre daha kısa [90].

4.3.3 İzostatik pres ekipmanlarının ana kısımları

Basınçlı kap: İzostatik preslemenin en önemli elamanıdır. Yekpare yapıdan dövme olarak imal edilenleri tercih edilir. Teğetsel, radyal ve boylamsal olarak yüksek mekanik özelliklere sahip olacak şekilde dövülür. Yüksek çevrimsel gerilmelere maruz kalacağından yorulma dayanımı yüksek olmalıdır. Mutlak kapama kontrolü, mutlak basınç kısıtlayıcı ve enerji sönümleyici koruyucu kalkan direk olarak basınçlı kapla birlikte yerleştirilmelidir. Ana kısımlar ve şematik resim Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Soğuk izostatik presin kısımları [90].

Kapama Sistemi: Basınçlı kabın kapatılmasından sorumludur. Diş açılmış kapaklar yaygın olarak kullanılır. Dikkatli tasarlanmalıdır. Aksi takdirde ilk dişin üzerinde oluşacak gerilme birikimleri basınçlı kabın ömrünü kısıtlayabilir (Şekil 4.5’de B ile gösterilen kısım).

Filtre sistemli hazne: Geleneksel filtreler ve normal hidrolik sistemler vasıtası ile sıvının kirlenmesi önlenir (Şekil 4.5 ‘de C ile gösterilen kısım).

Yüksek basınç ünitesi: Hava itkili piston küçük bir yüksek basınç hidrolik pistonunu hareket ettir ki bu da sıvıya istenen yüksek basıncı sağlar. Düşük basınç hava pistonu ile hidrolik piston arasındaki yüzey alanı 600:1 yada daha yüksek değerlerdedir (Şekil 4.5 ‘de D ile gösterilen kısım).

Basınç azaltma sistemi: Ani basınç azaltma esnasında oluşabilecek hasarları engelleyebilecek çok çeşitli sistemler bulunmaktadır (Şekil 4.5 ‘de E ile gösterilen kısım).

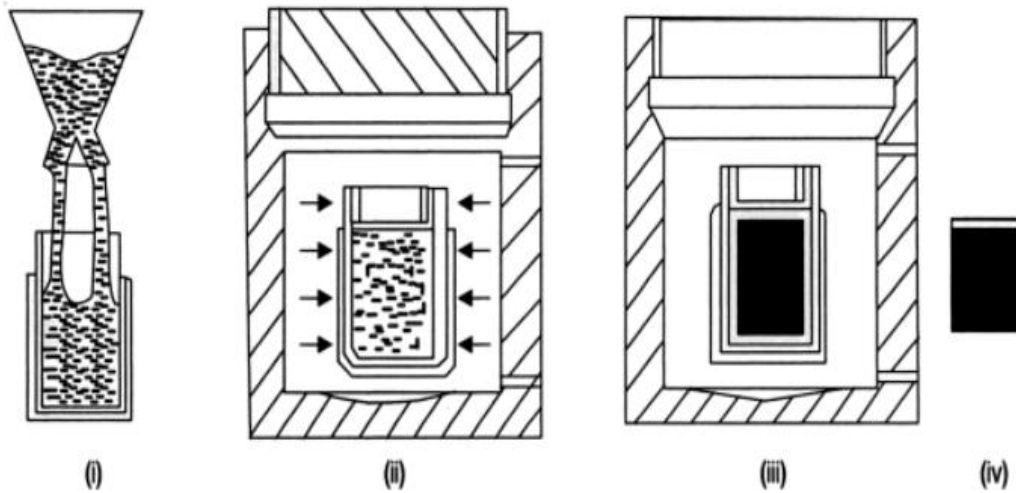
Sıvı transfer sistemi: Sıkıştırma adımı sonrasında, basıncın düşmesinden sonra kalan sıvının mümkün olan en kısa sürede kaptan uzaklaştırılması gerekir. Bu standart bir transfer pompası vasıtası ile gerçekleştirilir. (Şekil 4.5 ‘de F ile gösterilen kısım)

Kontroller: Basit ünitelerde pompa, vana ve kapak mekanizması manuel olarak kontrol edilir. Otomatik kontrollü cihazlarda servo-motorlu vanalar ve eş kapama ve açma kuvvetleri kullanılır (Şekil 4.5 ‘de G ile gösterilen kısım).

Kalıplar: Kullanılacak kalıp presin tipine, sıkıştırılacak tozun cinsine, torba malzemesine, üretim hızına, istenen kalıp ömrüne, sıkıştırılmış mamulde istenecek hassaslığa ve şekline, operatörün becerisine göre değişim gösterir (Şekil 4.5 ‘de H ile gösterilen kısım) [90].

4.3.4 İzostatik presleme çevrimi:

- 1- Malzeme kalıba doldurulur, sıkıştırılır, torbaya konularak ağzı kapatılır. İçinde kısmen sıvı bulunan basınçlı kaba yerleştirilir. Sıvı seviyesi yükselir.
- 2- Üst kapak kapatılır. İçine sıvı doldurulur ve üst kısımda sıkışan hava uzaklaştırılır. Aksi takdirde sistem istenen basınca ulaşınca kadar daha büyük miktarda enerji harcanır.
- 3- Yüksek basınç pompaları vasıtası ile işletme basıncına çıkılır.
- 4- Basınç düşürül. Bu aşamada fazla sıvı kaptan tahliye edilir.
- 5- Sıkıştırılmış malzeme kalıbı ile birlikte sistemden çıkartılır [90].



Şekil 4.6: Soğuk izostatik presleme çevrimi: (i)Malzemenin kalıba doldurulması. (ii)Kalıba basınç uygulanması. (iii)Basıncın azaltılması. (iv)Kalıptan çıkarılmış parça [91].

4.3.5 Soğuk izostatik presleme uygulamaları:

Soğuk izostatik presleme yarı mamül üretiminde kullanıldığı gibi son haline yakın (near-net shape) ürünlerin de üretilmesinde kullanılabilir. Metal filtreler için kullanılan bronz, pirinç, Inconel, Hastelloy, Monel, titanyum alaşımı parçalar, yüksek hız takımları, tungstenkarbid takım parçaları, kompleks şekiller, hatta vidalı kovanlar bile soğuk izostatik presleme ve sonrasında sinterleme yöntemi ile üretilmektedir. Yaygın olarak buji, elektrik izolatörleri, tüpler ve nozullar gibi seramik malzemeden elamanların üretimi için kullanılmaktadır [90,91]. Bunun yanı sıra nükleer santrallarda kullanılan, refrakter malzeme olarak kullanılan grafitler; Ferrit alaşımları ile bilgisayarlar hafıza kartları, elektronik elemanlar ve kalıcı mıknatıslar da bu yöntemle üretilmektedir [90].

4.4 X-Işını Analiz Yöntemleri

Metalik cam üzerine yapılan araştırmalarda X-ışını analiz yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda üretmek için yola çıktığımız numunenin ne oranda camsı yapıya sahip olduğu XRD yöntemi ile, bu numunelerin içerisinde üretim sırasında olası kayıplar sonucu element oranlarında bir değişim olup olmadığı ise XRF yönetim ile belirlenmiştir. Aşağıda bu yöntemlerin kısa açıklaması ve çeşitli kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

4.4.1 X-ışını kırınım yöntemi (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir [92].

Uygulamalar Alanları:

- ✓ Jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında,
- ✓ Metal ve alaşım analizlerinde,
- ✓ Seramik ve çimento sanayinde,

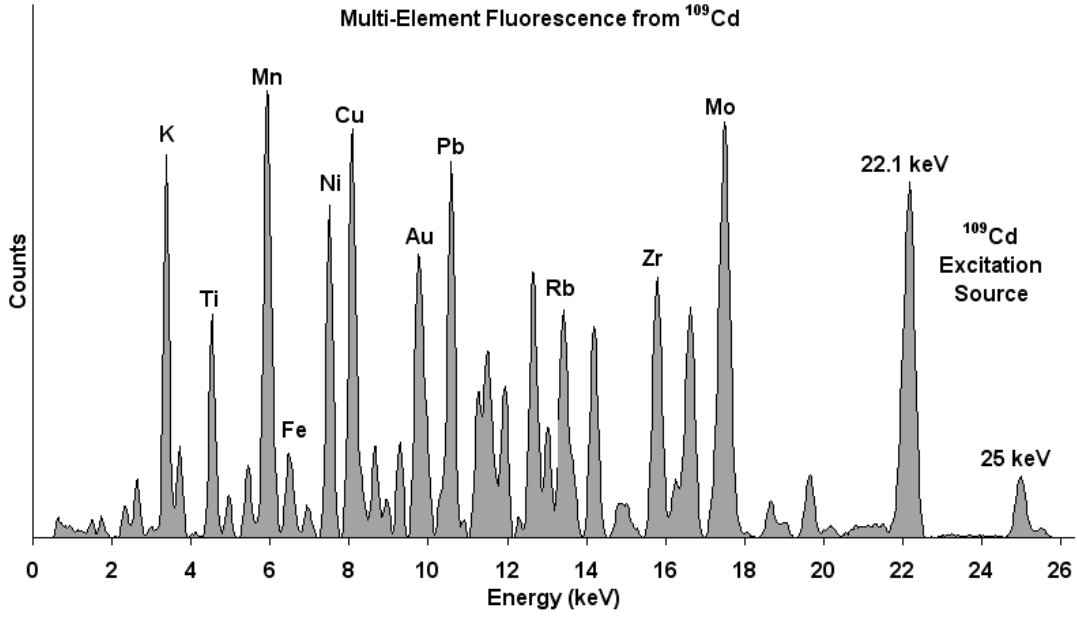
- ✓ İnce film kompozisyonu tayininde,
- ✓ Polimerlerin analizinde,
- ✓ İlaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki polimorfların ve safsızlıkların tespitinde,
- ✓ Arkeolojide, tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayininde,
- ✓ Sentezlenen malzemelerin yapısının aydınlatılmasında,
- ✓ Malzeme Biliminde,
- ✓ Adli araştırmalarda,
- ✓ İlaç Sanayinde kullanılmaktadır [92,93].

4.4.2 X-ışını flüoresansı yöntemi (XRF)

Bu yöntem numune içerisindeki ana ve eser elementlerin bulunması için kullanılmaktadır. Temel çalışma prensibi x-ışınlarının numune ile girdiği etkileşimlerin analizine dayanan x-ışını spektrometresi, x-ışını difraksiyon yöntemleri ile benzerdir. Malzemeler kısa dalga boylu yüksek enerjili X-ray ışınlarına maruz bırakıldıklarında iyonize olurlar. Eğer enerji iç yörünge elektronlarından birini kopartacak kadar büyük ise atom kararsızlaşır ve kopan elektronun yerini dış yörünge elektronlarından biri alır. Bu olduğunda iç yörüngedeki elektronun bağlanma enerjisi dıştakine kıyasla daha düşük olduğundan enerji açığa çıkar. Bu enerji flüoresans ışınım olarak adlandırılan x-ışınından daha düşük enerjili bir ışınım olarak ortaya çıkar. Bu ışınım her elementte farklı olduğundan malzeme içerisindeki elementler içerik analiz edilebilir [94]. Örnek bir XRF analiz grafiği Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Uygulama alanları:

- ✓ Toprak incelemeleri,
- ✓ Petrol araştırmaları,
- ✓ Maden araştırmaları,
- ✓ Çimento üretimi,
- ✓ Cam ve seramik üretimi,
- ✓ Metalürji ve ileri malzeme araştırmaları,
- ✓ Kalite kontrol,
- ✓ Çevresel bilim araştırmaları,
- ✓ Jeolojik araştırmalar.



Şekil 4.7: Örnek XRF çoklu elementer dağılım diyagramı [95].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Ekipman ve Deney Hazırlık Çalışmaları

5.1.1 Compact arc melter MAM-1

Deneylerimizde metalik cam malzemenin ergitilmesi için Kimya-Metalürji Fakültesi, Pirometalürji Laboratuvarında bulunan Şekil 5.1’de gösterilen arkla ergitme cihazı kullanılmıştır. Cihaz ile 10-20 g arası örnekler 3500°C ye kadar ısıtılabilir. Bu seviye bir çok laboratuvar amaçlı çalışma için yeterlidir. Su soğutmalı tungsten-karbid elektrot kullanılmaktadır. Değiştirilebilir su soğutmalı bakır tablası bulunmaktadır. Tutma kolları ile kolayca hareket ettirilebilir özelliktedir. Elektrot ile bakır tablanın kısa teması sonrasında güvenilir bir ark oluşturulur. Güç ünitesi ile kuvvetli arklar (Maksimum 200 A) üretilebilmektedir. Sistemin içerisinde bir adet küçük vakum pompası bulunmaktadır. Ergitme kabı içerisine gaz giriş ve boşaltma vanaları ve manometresi yer almaktadır. Güvenlik önlemi olarak, bakır tablanın sıcaklığının yükselip limitleri aşması ya da göz koruma kalkınının açılması gibi durumlarda otomatik olarak sistem kapanmak, kullanıcıyı ve cihazı korumaktadır. Cihazın boyutları: 650x430x750 mm Elektrik kaynağı: 400 V, 3 faz / 50/60 Hz. Ya da 230 V, 1-faz 50/60 Hz [96].



Şekil 5.1: Deney cihazı Compact Arc Melter MAM-1 [96].

5.1.2 Soğuk izostatik pres

Deney öncesi toz formunda metal malzemenin sıkıştırılması için Kimya-Metalürji Fakültesi döküm holünde bulunan Şekil 5.2’de gösterilen ALŞA marka 200 ton kapasiteli soğuk izostatik pres kullanılmıştır. Pres içerisinde basınç Tellus 68 tipi hidrolik yağ vasıtası ile oluşturulmaktadır. İşlem süresi çıkılan basınca göre 15 ila 40 dakika aralığında sürebilmektedir.



Şekil 5.2: Soğuk izostatik pres cihazı.

5.1.3 Sartorius 1412 tartım cihazı

Deneylerimizde toz ve talaş formunda metal malzemenin tartılması için Kimya-Metalürji Fakültesi aletli kimyasal analiz laboratuvarında bulunan Şekil 5.3’de gösterilen Sartorius 1412 marka tartım cihazı kullanılmıştır.

Cihaz özellikleri [97]:

Tartım kapasitesi : 3000 gram.

Okunma hassasiyeti : 0,01 gram (300 g), 0,001 gram (30 g).

Gövde boyutları	: 25 x 14 x 23,5 cm.
Ölçüm tablası boyutları	: 18,5 x 8 cm.
Elektriksel Özellikler	: 220 V, 50-60 Hz, 8 A.



Şekil 5.3: Deney cihazı Sartorius 1412 tartım cihazı [97].

5.1.4 Sartorius CP224S tartım cihazı

Deneylerimizde numunelerin son ağırlıklarının tartılması ve bazı deneylerde malzeme ağırlıklarının ölçülmesi için Şekil 5.4’de gösterilen Kimya-Metalürji Fakültesi elektrometalurji laboratuarında bulunan Sartorius CP224S marka tartım cihazı kullanılmıştır. Bu tartım cihazı bir önceki tartım cihazından farklı olarak 0,1 mg’a kadar ölçüm yapabilmektedir ve etrafındaki koruma muhafazası sayesinde hava akımlarından daha az etkilenmektedir.

Cihaz özellikleri [98]:

Tartım kapasitesi	: 202 gram.
Okunma hassasiyeti	: 0,0001 gram
Gövde boyutları	: 17 x 21 x 23 cm.
Ölçüm tablası boyutları	: 18,5 x 8 cm.



Şekil 5.4: Deney cihazı Sartorius 1412 tartım cihazı [98].

5.1.5 Titreşimli numune manyetometresi

Üretilen ve hazır numunelerin manyetik özelliklerinin ölçülmesi ve histerisis (M-H) eğrisinin çıkartılması için İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği manyetik malzeme araştırma laboratuvarında bulunan Şekil 5.5’de gösterilen titreşimli numune manyetometresi kullanılmıştır. Cihazın kapasitesi 1,5 T’dır. Hem toz haline hemde parça formunda malzemeler test edilebilmektedir.

Titreşen numune manyetometresi malzemelerin manyetik özellikleri ölçen bilimsel bir cihazdır. Bir numune manyetize edilmek üzere üniform bir manyetik alana konulur. Sonra numune sinüzoidal şekilde titreştirilir. Bazı cihazlarda bu titreşimler piezoelektrik malzemeler vasıtasıyla, bazılarında lineer aktüatörler vasıtasıyla, eski tip cihazlarda ise modifiye edilmiş ses kolonları vasıtasıyla gerçekleştirilir bu tezdeki ölçümler bu tip bir cihazla gerçekleştirilmiştir.. Alıcı sarmaldaki indüksiyon gerilmesi numunenin manyetik momenti ile orantılıdır; ancak uygulanan manyetik

alanın şiddetine bağlı değildir. Tipik bir cihazda gerilim, bir yükseltici vasıtasıyla titreşim pizeoelektrik titreşim sinyalini referans sinyal olarak kullanarak ölçülür. Dıştaki bir elektromıknatısın manyetik alanı içerisinde yapılan ölçüm ile malzemenin histerisis eğrisi elde edilebilir.



Şekil 5.5: Titreşimli numune manyetometresi.

5.1.6 Hazırlık çalışmaları

5.1.6.1 Tozların soğuk izostatik preslenmesi

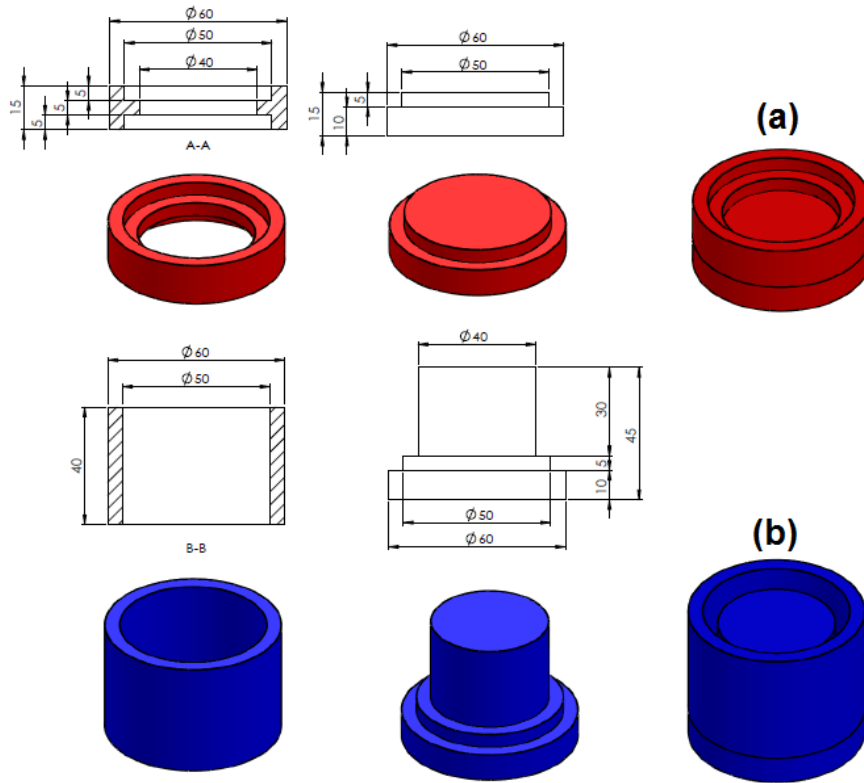
Deneyde kullanılacak tozların arkla ergitme sırasında etrafa dağılmaması için bazı deneyler için metal tozların birleştirilmesinin uygun olacağı düşünüldü. Bunun için iki yola başvuruldu bunlardan birincisi tozların soğuk izostatik pres ile birleştirilmesi yöntemidir. Diğer yol ise 4.1.5.2’de anlatılan ergitme ile kütsel hale getirmektir. Metal tozlarının oksitlenmemesi ve yabancı maddeler ile kirlenmemesi önemli olduğundan uygulanabilecek yöntem olarak soğuk izostatik presleme yöntemine karar verildi. Soğuk izostatik pres cihazları ile ilgili teorik bilgi ve deneyde kullanılan pres hakkında bilgi Bölüm 3.3 ve 4.1.2’de verilmiştir.

Pres işlemi için hazırlık çalışmaları:

Metal tozlarının yağ ile temas etmemesi ve düzgün bir silindirik biçimde sıkıştırılabilmesi için özel kılıf içerisinde pres yuvasına yerleştirilmesi gerekmektedir. Bu kılıf iki kısımdan oluşmaktadır. İlk olarak tozlar elastik bir kaba doldurulur. Sonrasında bu kap kapatılarak sızdırmaz bir poşetin içine yerleştirilerek kabın yağla temas etmemesi sağlanmış olur.

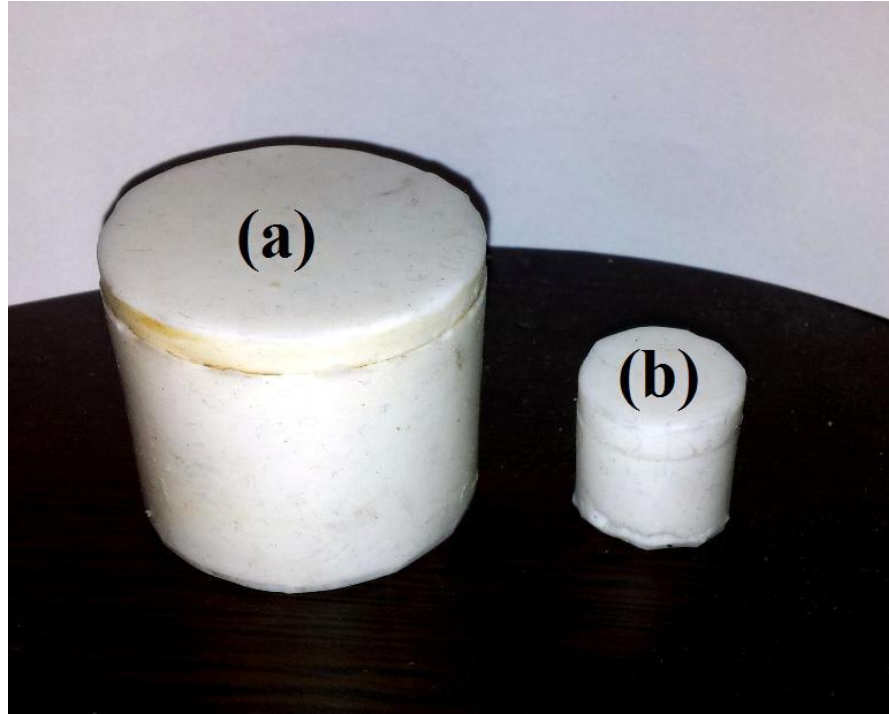
Silikon kaplar plastik yahut metal kalıplara dökülerek elde edilmektedir. Elde edilen kaplar deforme olmadıkları sürece birden çok kez kullanılabilir ancak silikon kapların istenen toz miktarının hacmine göre yapılmış olması gerekmektedir. Üniversitede kullanılan kalıplar arasında istenen hacimde kalıp bulunmadığından yeni kalıp hazırlanmak durumunda kalınmıştır.

Kalıpların tasarımı silikonun katılaştıktan sonra kalıp içinden kolayca çıkartılabilmesine olanak sağlayacak şekilde parçalı olarak yapılmıştır. Kalıp hazne ve kapağı toplam dört parçadan oluşmaktadır. Parçaların imalatı S235JR çelik malzemeden geleneksel tornalama ve CNC frezeleme teknikleri kullanılarak İ.T.Ü. Makine Fakültesi CAM labrotuarında yapılmıştır. Üretilen kalıbın teknik resmi Şekil 5.6'de gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Silikonun döküldüğü çelik kalıp: (a)Kapağın kalıbı. (b)Haznenin kalıbı.

Silikon malzemesinin presten çıkartıldığında metal tozlarına yapışmamış olması ve yırtılma gibi deformasyonlara uğramadan çıkartılması gerekmektedir. Buna özelliklere uygun olarak RTV-2 (Room Temperature Vulcanizing Silicone) kalıp silikonu malzemesinden istenen toz hacmine uygun kalıplar dökülmüştür. Bu silikon iki komponentlidir. Katılaşması için viskoz ve beyaz renkli baz malzemeye ortam sıcaklığına göre kütsel olarak %1-5 oranında katalizörü katılmaktadır. Karıştırılmak suretiyle içindeki gaz kabarcıkları giderilmektedir. Sonrasında beklemeye bırakılan karışım, katılan katalizör miktarına göre 1-5 saat içerisinde oda sıcaklığında katılaşmaktadır. Şekil 5.7’da kullanılan silikon kaplardan bazıları gösterilmiştir.



Şekil 5.7: Silikon pres numune kapları: (a)Özel hazırlanan metal kalıba dökülerek hazırlanan kap. (b)Mevcut kalıba dökülerek hazırlanan kap.

Pres aşaması

Üretilen silikon kaplara doldurulan malzeme tozları presin içine yerleştirilmiştir. Presin içersindeki hidrolik basınç 20 – 25 dakika süresince yükselerek 110 - 120 ton/mm2 basınca kadar çıkmış bu basınç seviyesinde pres 10 dakika bekletilmiştir. Ardından basınç düşürülerek numuneler çıkartılmıştır. Yapılan pres işlemlerinin 3’ünde sorunsuz şekilde numune sıkıştırılmış, Birinde ise silikon kap metallere yapışarak çıkartma esnasında parçalanmıştır. Uygun şekilde üretilen numuneler ergitme deneylerinde kullanılmıştır.

5.1.6.2 Malzemelerin ön ergitme işlemi

Deneyde kullanılan malzemelerden Zirkonyum dışındakiler toz haline olduklarından dolayı bunların ark ergitme cihazında uçuşmalarının önüne geçmek için kütlesele hale getirilmeleri gerekmektedir. Bunun için kullanılan ilk yol Bölüm 5.1.5.1’de kullanılan soğuk izostatik presleme idi. İkinci yol olarak isetoz metallerin bir ön ergitme yapılarak kütlesele hale getirilmesi idi. Ön ergitme ark ergitme fırınında tozları arkın düşük ayardan başlatılarak ergitirken birleştirilmesi ile yapıldı. Sonuçta oluşan yapılarak homojenlik açısından yüksek olmadığından ve Zirkonyum içermediklerinden kristal yapıda oldukları ön görülebilir. Yapılan deneylerin üç tanesinde ön ergitme yapılmış tozlar kullanılarak yapıldı.

Bunların yanında Zirkonyum talaşlarının uzun boyda olanları kesilerek küçültülselede yine de kapladıkları hacim fazla olmaktaydı bu sebeple Zirkonyum talaşlarında bazı deneylerde ön ergitme sonucunda tekil parçalar haline getirilerek kalıba yerleştirilmiştir.

5.2 Metalik Cam Üretimi Deneysel Çalışma

5.2.1 Malzemeler

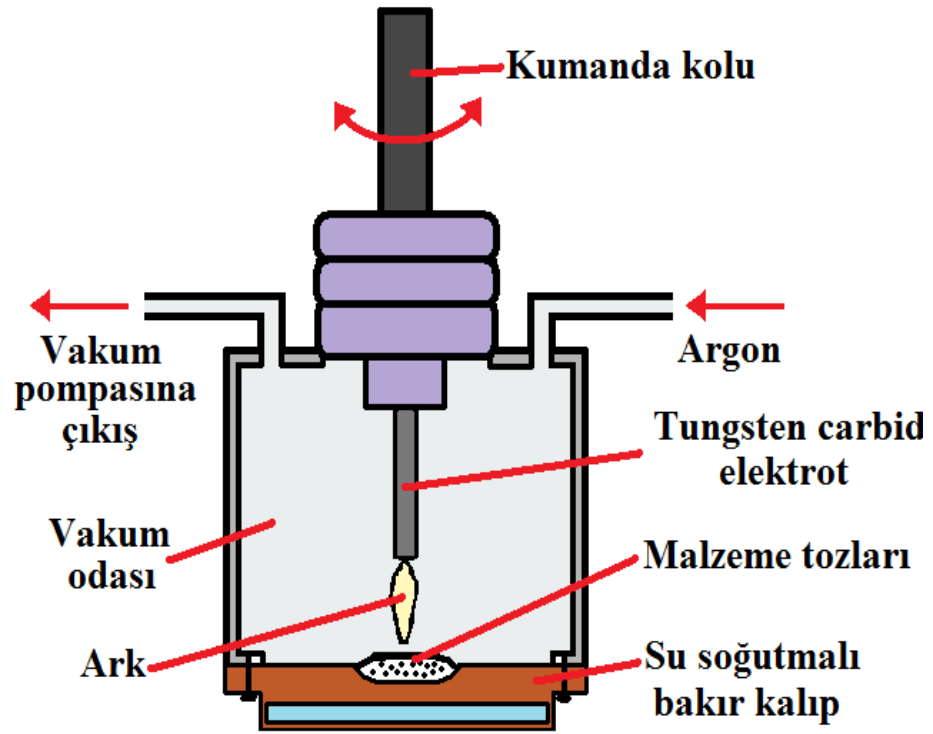
Üretilecek $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ alaşımlarında kullanılmak üzere alınan hammadde malzemeler şu şekildedir: Zirkonyum kristal bar halinde ve %99,5 saflıkta, Alüminyum (-40+325 mesh) toz halinde ve %99,8 saflıkta, Nikel (-325 mesh) iletken, dendritik toz halinde ve %99,8 saflıkta, Titanyum (-60+100 mesh) toz halinde ve %99,5 saflıkta, Bakır (-100 mesh) küresel toz halinde ve %99,5 saflıkta.

Bar halinde gelen Zr, bu haliyle deneyde kullanılamayacağından dolayı değişik formlara dönüştürülerek kullanılmıştır. İlk olarak tornada talaş haline getirilerek, ikinci olarak bu talaşların ergitilip katılaştırılmış formda, üçüncü olarak da bardan elmas disk ile parçalar halinde kesilerek kullanılmıştır.

Not: Bir elekten geçen toz “-“ işaretli ile, elek üzerinde kalan toz + işareti ile belirtilir. Örneğin -100/+200 eleklik toz 100 boyutlu elekten geçmiş fakat 200 boyutlu elekten geçememiştir. Dolayısıyla parçacıklar 150 µm ile 75 µm aralığındadır. 45 µm’den (-325) tozlar elek altı toz olarak adlandırılır.

5.2.2 Deney düzeneği

Metalik cam üretilmesi için Bölüm 5.1.1’de teknik özellikleri belirtilen Arkla ergitme cihazı kullanılmıştır. Cihazda ark üretmek için tungsten karbid elektrot kullanılmaktadır. Tüm ergitme işlemleri vakum odasının içerisinde gerçekleşmektedir. Deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 5.8’de gösterilmiştir.



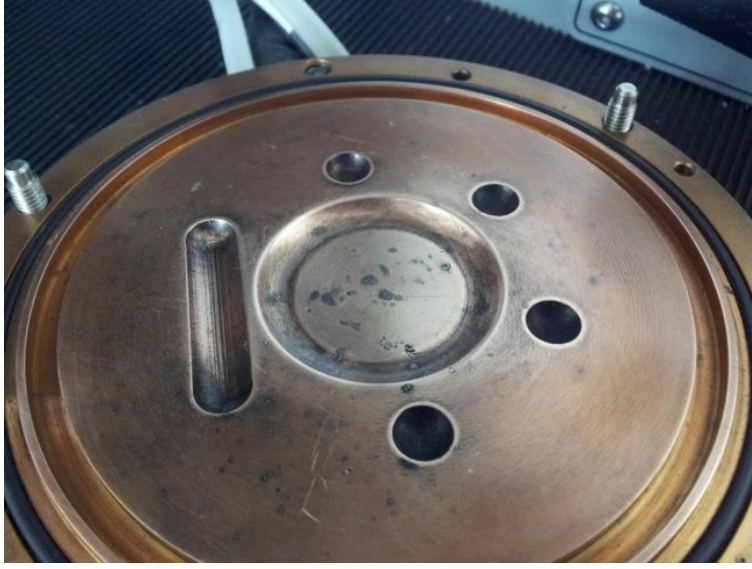
Şekil 5.8: Deney düzeneğinin şematik resmi.

Vakum odasında Argon gazı ve vakuma alma işlemi için giriş, çıkış bağlantıları bulunmaktadır. Malzemenin ergitilmesi alt kısma takılan bakır kalıbın ortasında yer alan yuvalarda gerçekleştirilmektedir. Mevcut cihaz üzerindeki kalıpta düğme (buton) ve kısa çubuk (rod) dökülebilecek kalıp boşlukları bulunmaktadır. Şekil 5.9’de kalıbın resmi gösterilmiştir. Deneyde düğme şeklindeki numune dökülmesi için daire şeklinde yuva kullanılmıştır. Hızlı soğumanın sağlanması için kalıp su soğutmalıdır. Elektroyu hareket ettirebilmek cihaz üzerindeki kumanda kolu ile mümkün olmaktadır.

5.2.3 Deneysel prosedür

Deneyde üretilen malzemelerin ağırlıkları dikkatli şekilde tartılarak 5, 10 ve 15 gr ağırlığında numuneler üretebilecek şekilde ayarlanmıştır. Deneylerde toz halinde

alınan Alüminyum, Titanyum, Nikel ve Bakır; ergitilip katılaştırılarak, preslenmiş halde ya da direk toz formunda üç ayrı halde kalıba doldurulmuştur. Kalıp Şekil 5.9’da gösterilmiştir. Zr talaş formunda ve ön ergitme yapıp kütleli formda kalıba konmuştur. Döğme formunda numuneler elde edilmek amaçlanmış, malzemeler ona uygun kalıp yuvasında ergitilmiştir.



Şekil 5.9: Bakır kalıp ve üzerindeki yuvaları.

Deneylerde ergitme öncesinde 3 ila 6 kez vakuma alma işlemi gerçekleştirilmiş, koruyucu Argon atmosferinde ergitme gerçekleştirilmiştir. Bilindiği üzere metallerin oksidasyonu hızı sıcaklık artışı ile artmaktadır. Bu işlemdeki amaç kap içerisindeki tüm oksijeni boşaltarak metallerin yüksek sıcaklıkta gerçekleştireceği muhtemel oksidasyonu engellemektir. Koruyucu gaz olarak Argon gazının kullanım alanlarından Bölüm 4.2.2’de bahsedilmiştir. Vakuma alma işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Hava giriş vanası tam kapalı konumda iken Argon vanası kontrollü şekilde açılarak basınç yavaşça 1 bar gösterge basıncına kadar arttırılır. Sonrasında Argon gazı bağlantı vanası tam kapatılarak vakum pompasının bağlı olduğu vana kontrollü olarak açılır. Kap içerisindeki basınç -1 bar gösterge basıncına kadar yavaşça düşürülerek kap vakuma alınarak içinde tüm gaz dışarı atılır. (Bu esnada kap içerisinden çıkan Argon gazının duman olarak dışarı çıktığı gözlemlenebilmektedir.) sonrasında vakum pompa bağlantı vanası tam kapalı konuma getirilir ve Argon vanası açılarak basınç 1 bar’a gelinceye kadar gaz doldurulur. Vakuma alma ve Argon gazı doldurma işlemi belirlenen tekrar kadar

yapıldıktan sonra -0,3 bar negatif gösterge basınç değerinde bırakılır. Kap içinde kalan Argon koruyucu bir atmosfer oluşturur.

Maksimum gücü 200 Amper elektrik akımı kullanarak (en yüksek seviye: 10) elektrik arkı oluşturan cihazda değişik seviyelerde kullanılarak camsı yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Örneğin başlangıçta akım seviyesi tozların uçuşmaması ya da katı yapının çatlamaması için yaklaşık 20-40 Ampere karşılık gelen 1-2 gibi en düşük seviyeler kullanılmışken, düğme (buton shape) geometrisini elde ettikten sonra eriyik yaklaşık 140-160 Ampere karşılık gelen 7-8 seviyelerinde uzun süreler ısıtılmıştır. Akım ayarı Şekil 5.10'de gösterilen cihazın kontrol panelinden yapılmaktadır.



Şekil 5.10: Ark ergitme cihazı kontrol paneli.

Isıtılma sırasında malzemenin karışması için elektrot kontrol çubuğu vasıtası ile hareket ettirilerek ark malzeme üzerinde gezdirilmiştir. Bu gezdirme, elektrotun yaklaşık 50-65 dev/dak hız ile manüel olarak döndürülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Arkın kalıba zarar vermemesi ve elektrotun üzerine yapışma olmaması için ark tam malzeme üzerinde ve çok yakınlaşmadan tutulmuştur ve hareket yönü rastgele değiştirilerek karışma sağlanmıştır. Karıştırma esnasında sıvı haldeki malzemenin içerisindeki farklı renk dalgalanmalar gözlelenebilmektedir. Malzemenin tam homojen yapıya ulaşması için malzemeler çok defalar ergitilerek, soğumaya bırakılmıştır. Bazı deneylerde malzemelerin homojenliğinin artırılması için malzeme ters yüz edilerek ergitmeye devam edilmiştir. Kalıbın açıldığı durumlarda kalıp kapatıldıktan sonra mutlaka vakuma alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Aksi halde kap içerisinde kalması muhtemel oksijen gazı malzeme içerisinde oksitlenmeye sebep olacağından malzemenin camlaşmasını olumsuz yönde etkileyecektir.

5.2.4 Deneyler

5.2.4.1 Deney 1 (18.01.13)

İlk deneyde 5 gr'lık numune üretilmeye çalışılmıştır. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Numune ağırlığının düşük tutulması Zirkonyum talaşının kalıba sığabilmesi içindir. Toz malzemeler ve Zirkonyum talaşı küçük parçalar halinde kesilerek kalıp yuvasına dolduruldu. Vakum odası kapatıldıktan sonra 3 kez vakuma alma işlemi yapıldı. Arkın elektrik akımının 4 seviyesinde açılması sonucunda tozlarda uçuşma ve kütleli kayıp oldu. Daha sonra yapılan deneylerde tozların uçuşması probleminin arkın 1-2 seviyelerinde başlatılması ile önüne geçilebileceği anlaşıldı. Söz konusu uçuşma sebebiyle tekil bir şekil oluşturulamadı. En büyük toparlanabilen parça kalıp hiç açılmadan 6 kere 5 şer dakika 4 seviyesinde ergitilip 5'er dakika soğumaya bırakıldı. Sonuçtaki numune 5 gr'ın altında ve mat görünümüne sahip oldu. Camlaşmanın olmadığı düşünüldü.

5.2.4.2 Deney 2 (23.01.13)

Bu deneyde 10 gr numune oluşturmaya çalışıldı. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Tozlar iki ayrı silikon kap içerisinde soğuk izostatik presleme yöntem ile sıkıştırılarak pelet haline getirildi. Silikon üzerine yapışmış hiç malzeme kaybı yaşanmadı. Zirkonyum talaşından gerekli miktarı 3 parça olarak el yordamıyla sıkıştırılarak kesilmeden hacim olarak küçültüldü. Zirkonyum talaş parçaları ve üretilen peletler kalıba yerleştirildi. Toplam 3 kez vakuma alma işleminin ardından ergitme işlemi 4 seviyesinde başlatıldı. Kalıba malzeme toz halinde konmadığından uçuşma olmadı. 3 defa ergitilip katılaştırılarak tek bir yarı küresel numune elde edildi. Malzeme soğumaya bırakıldıktan sonra kalıp açılarak malzeme ters yüz edildi. Amaç homojenliği sağlamaktır. Tekrar ergitilmek için ısıtıldığında numune ortadan çatlayarak ikiye ayrıldı. Malzeme 3 kere ergitilip katılma sırasında muhtemelen yeterli homojenliğe ulaşamamış, farklı bölgelerinde farklı ısı genleşme özelliklerine sahip bir yapı oluşmuştur. Bu durum sonucunda 4. seviyede başlatılan ark ile birlikte malzeme çatlayarak ayrılmıştır. Homojenliğin sağlanamamasının sebeplerinden biri ergitme sırasında elektrik akımının sürekli 4. seviyede tutulmuş olması ve bu seviyenin malzeme içerisinde 5'ser dakikalık ergitme safhalarında yeterli karışmayı sağlayamaması olabilir. Şekil 5.11'da sonuçta üretilen parçaların resmi gösterilmiştir.



Şekil 5.11: Deney 2’de üretilen numuneler.

5.2.4.3 Deney 3 (25.01.13)

Bu deneyde toplam 15 gr ağırlığında numune elde edilmeye çalışılmıştır. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Bu ağırlıkta numune için eklenecek talaş formunda Zirkonyumun kalıba sığmayacağı düşüncesiyle Zr talaşı ön ergitme ile 2 ayrı parça halinde elde edildi. Tozların yarısı da ön ergitme ile 2 parça halinde elde edildi. Geri kalan tozlar tartılarak kalıp yuvasına dolduruldu. Ardından da Şekil 5.12’de gösterildiği gibi Zr parçaları ve Tozdan elde edilen parçalar üzerlerine yerleştirildi bu şekilde malzeme kalıba sığdırılmış oldu.



Şekil 5.12: Deney 3’de malzemenin kalıba yerleştirilmesi.

Kapak kapatılarak 3 kez vakuma alma işlemi gerçekleştirildi. Tozların uçuşmaması için elektrik arkı 1. Seviyeden başlatıldı ve neredeyse uçuşma oluşmadı, dolayısıyla malzeme kaybı olmadı. Sıcaklık kademeli olarak arttırılarak tüm malzeme tek bir

yapı altında toplandı. Toplandıktan sonra numune iki kere 5’şer dakika ergitilip 5’er dakika soğumaya bırakıldı. Ergitme sırasında çıkılan elektrik akım seviyeleri 7-8 civarında oldu. Parçanın soğuması beklendikten sonra çıkartılarak yapılan gözle incelemede numune yüzeyinin oldukça parlak olduğu gözlemlendi. Tersyüz edilerek kalıba yerleştirilen parça tekrar 3 kez vakuma alındı ve sonrasında ergitme-soğutma işlemi 2 kez daha tekrarlandı. Sonunda elde edilen parçanın zeminle temas eden kısmının çok parlak olmasına karşın üst yüzeyinin mat olduğu gözlemlendi. Bunun sebebinin kalıpla temas eden kısımlarda soğuma hızları daha yüksek olması muhtemeldir. Şekil 5.13’de sonuçta üretilen numunenin resmi gösterilmiştir.



Şekil 5.13: Deney 3’de üretilen numune.

5.2.4.4 Deney 4 (14.02.2013 I)

Bu deneyde toplam 15 gr ağırlığında numune oluşturulmak hedeflenmiştir. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Toz karışımında kütleli olarak %2 daha fazla Al eklendi. Zr talaşları arkla ön ergitmeyle birleştirildi. Tozlar da karıştırıldıktan sonra yarısı ön ergitme ile birleştirildi. Tozların geri kalanı kalıp yuvasına dolduruldu; üstüne parçalar yerleştirildi (Deney 3’deki gibi). Kap kapatılıp 3 kez vakuma alma işlemi yapıldı. Öncelikle toz ve parça malzemeler düşük elektrik akım seviyeleri kullanılarak birleştirildi ardından 2 kez daha 5’şer dakikalık ergitme ve soğutma aşamalarından sonra malzeme çıkartıldı. Malzeme ters yüz edilerek tekrar ergitilmek üzere düşük seviyeden başlayarak ısıtıldı. malzeme kırılmadı ve tek parça kalacak şekilde 4 kez daha ergitilip soğutuldu. Numunenin alt kısmında kalıpla temas eden yüzey parlaktı. Aynı zamanda işlem sonucunda numunenin üst merkez

kısımında, ve yanal bölgelerde küçük alanlarda bölgesel parlak yüzeylerin oluştuğu gözlemlendi. Oluşan bu parlak yüzeyler muhtemel camsı yapı oluşumunun göstergesi olabilmektedir. Şekil 5.14'te sonuçta üretilen numunenin resmi gösterilmiştir.



Şekil 5.14: Deney 4'de üretilen numune.

5.2.4.5 Deney 5 (14.02.2013 II)

Toplam 15 gr ağırlığında numune oluşturulmak istenmiştir. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Toz karışımında kütleli olarak %2 daha fazla Al eklendi. Tozların tamamı ön ergitme ile Zirkonyum talaşları da ayrı olarak ön ergitme ile birleştirildi. Birleştirilme sonucu ortaya çıkan parçalar kalıp yuvasına yerleştirildi. Parçaların birbirlerine kaynayıp düğme geometrisi oluştuktan 3 kez daha ergitme ve soğutma uygulandı. Sonra malzeme çıkartıldı tersyüz edilerek yerleştirildi.



Şekil 5.15: Deney 5'de üretilen numune.

Kap 3 kez vakuma alındı ve sonrasında 2 kez daha ergitilip soğutuldu. Sonuç olarak numunenin kalıpla temas eden alt yüzeyi dışındaki yüzeylerde genel parlaklık sağlanamadı ancak diğer numunelerde gözlenmeyen hem mat hemde parlğa yakın oluşan yüzey kısımları üzerinde alacalı bir yapı oluştuğu gözlemlendi. Bunun sebebinin kalıbın açılması esnasında erken davranılıp tam soğumanın beklenmemesi sebebiyle oluşan oksidasyon olabileceği düşünüldü. Şekil 5.15'te sonuçta üretilen numunenin resmi gösterilmiştir.

5.2.4.6 Deney 6 (22.02.2013 I)

Toplam numune ağırlığı 15 gr olacak şekilde malzeme hazırlandı. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Zr dışındaki diğer tozların tamamı toz halinde iken kalıba tepeleme dolduruldu. Ergitme sırasında malzemenin ortaya toparlanabileceği düşüncesiyle kalıp boşluğunun dışına taşmalar oldu. Üzerlerine daha önce ergitilerek kütleli hale getirilen Zr parçaları yerleştirildi. Amacımız tozları ayrı ayrı ergitmesinin muhtemel oksidasyonu gibi negatif etkilerinden korunmak olmuştur. Malzemelerin bu aşamada kalıp üzerinde hali Şekil 5.16'te gösterilmiştir.



Şekil 5.16: Deney 6'da malzemenin kalıba yerleştirilmesi.

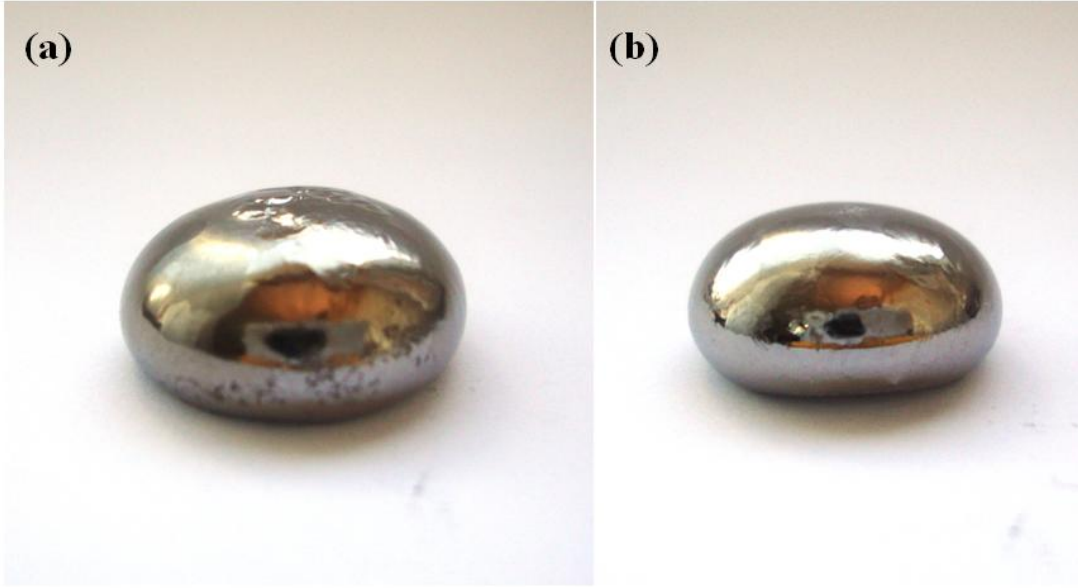
Kap kapatılıp 4 kez vakuma alındıktan sonra ergitme işlemi elektrik akımının 1 seviyesinde de başlatıldı. Tozlarda uçuşma olmayacak şekilde, tüm malzeme tekil bir kütle halinde ergitildi. Enerji seviyesi kademeli olarak yükseltilerek 8-9 civarında 10 dakika boyunca ergitme devam etti. Ergitme çubuk ve düğme şeklinli kalıp çukurlarının arasında kütleli olarak toplandığından şekli tam dairesel olmadı. Kısmi olarak parlak yüzey görünümü elde edildi. Daha homojen bir karışım için tekrar

ergitilmek için 5 dakika kap açılmadan soğuma bırakıldı. Kalıp tamamen soğuduktan sonra tekrar ergitmek için en düşük akım seviyesinden başlandı ancak malzeme ortadan çatlayarak 2 ye ayrıldı. Bu parçalar uzağa düştüklerinden kap açılarak kalıbın ortasında toplandı. Oluşan kütlenin yanal ve alt kısımlarının parlak tepe kısmının mat olduğu gözlemlendi. Bu aşamadaki numune Şekil 5.17’de gösterilmiştir



Şekil 5.17: Deney 6’de Ara aşamada malzeme formu.

Kap 5 kez vakuma alındıktan sonra tekrar ısıtılmaya başlandığı anda 2 parça da kendi içinde parçalanarak 4 parça oluştu. Bu parçalar kap açılmadan ortada toparlanarak ergitme başlatıldı. Bu sefer daha fazla parçalanma olmadı ve 2 ayrı kütle halinde ergitilme başarıldı. Bu elde edilen kütleler daha sonra 10 dakika kadar ergitildi ve sonra yüzey incelenmesi için soğumaya bırakıldı. Yüzeydeki parlak kısımlarda önceki numunelere oranla büyük artış görüldü. Toplamda 15 gr’lık numune oluşturulamasa da daha küçük kütleli 2 ayrı parlak numune elde edilmiş oldu. Ayrılma öncesi karışımın yeterli oranda yapıldığı ve iki parça içinde de element bileşiminin aynı olduğu düşünülmektedir. Kütlenin küçük olması malzemedeki soğuma hızını arttıracığından dolayı, parlak yüzeylerin büyük alan kaplamasına istinaden malzeme içinde camsı oluşumların bulunuyor olması ihtimali yüksek olarak değerlendirilmiştir. Üretilen numunelerin resimleri Şekil 5.18’de gösterilmiştir. Bu numunelerden “a” ile gösterilmiş olanı XRF ve XRD analizleri yapılması için seçilmiştir. Bu numune analiz sonuçlarında “M1” olarak adlandırılmıştır.



Şekil 5.18: Deney 6’da üretilen numuneler.

5.2.4.7 Deney 7 (22.02.2013 II)

Toplam numune ağırlığı 15 gr olarak hedeflendi. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Önceden ergitilerek hazırlanan Zirkonyum parçaları ve tozlar kalıba dolduruldu. 5 kez vakuma alma işlemi yapıldı. Zirkonyum parçaları tozlar ile düşük akım kullanarak birleştirildi. Ardından yapılan 10’ar dakikalık ısıtma ve soğutma işlemleri 4 kere tekrar edildi. Bu ergitmelerde ark için akım 7-8-9 seviyelerinde kullanıldı. Numuneler kırılmadan yekpare yapı elde edildi. Parçanın üst merkez kısmında yüzeysel deformasyonlar ile beraber geniş bir parlak yüzey oluştu.



Şekil 5.19: Deney 7’da üretilen numuneler.

Uzun süreli ergitme süreleri ve yüksek ergitme enerjisi sebebiyle malzeme içerisinde homojenlik yüksek olmuş. Homojen yapı kristal oluşum mekanizmalarını yavaşlatmıştır. Ortaya çıkan parlak yüzeylerin muhtemel camsı bölgeler olduğu düşünülmektedir. Kalıpla temas eden yüzeyde daha önceki deneylerde olduğu gibi parlak olmuştur. Şekil 5.19’de üretilen numunenin resmi görülmektedir. Bu numune XRF ve XRD analizlerin yapılması için seçilmiştir. Seçilen numune analiz sonuçlarında “M3” olarak adlandırılmıştır.

5.2.4.8 Deney 8 (22.03.13 I)

15 gr ağırlığında numune hazırlamak için Zirkonyum önceden ergitilmiş ve birleştirilmiş olarak, diğer metaller toz formunda kalıba tek seferde dolduruldu. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Kapatılan sistem 5 kez vakuma alındı. Akım seviyesi 1’den başlayarak artırılmak suretiyle tozlar ile parçalar birleştirilerek tek bir büyük yapı oluşturuldu. Oluşturulan yapı 2 kere ergitilip soğutuldu. Sonrasında malzeme ters yüz edilerek tekrar ergitildi ancak 3. ve 4. ergitme sonucunda numune lokal parlaklıklar görünse de genel olarak mat yüzeye sahipti. Ergitme işlemine devam edildi 5. ergitmeden sonra numune çıkartılarak incelendi ve parlaklığın giderek arttığına kanaat getirerek ergitme soğutma döngüsüne devam edildi. Bu arada 6 kez vakuma alma işlemi yapıldı. 7. Parça henüz tam ergimeden kısa süre ısıtıldı, bunun sonucunda yüzeyin tam olarak mat görünümüne sahip olduğu görüldü.



Şekil 5.20: Deney 8’da üretilen numuneler.

Bu durum malzeme ergime sıcaklığına çıkmamış ancak kristal oluşum burnunun içinde tavlınması neticesinde gerçekleşecek kristalleşmeden kaynaklandığı düşünüldü. 8. Ergitmede malzeme içinde renk dalgalanmaları görüldüğü anda kapatıldı malzeme yüzeyinde dalgalı şekillerde lokal parlak yüzeylerin oluşu gözlemlendi. Daha sonra 5’er dakikalık ergitme ve 5’er dakikalık soğutmaları ardından malzeme çıkartıldığında malzeme alt ve yan yüzeylerinin şerit olarak parlak, üst yüzeyin ise mat olduğu görüldü. Görsel olarak parçanın alan olarak toplamda yarından fazlası parlak görünümde idi. Alt bölgelerdeki soğuma hızının daha yüksek olması bu sonuca neden olmuş olabilir. Şekil 5.20’de üretilen numunenin resmi görülmektedir. Bu numune XRF ve XRD analizlerin yapılması için seçilmiştir. Seçilen numune analiz sonuçlarında “M2” olarak adlandırılmıştır.

5.2.4.9 Deney 9 (04.04.13)

Üretilmesi hedeflenen numune 16,1 gr ağırlığında olmuştur. Elementer oranlar kütleli olarak alınmıştır. Kullanılan parça halinde Zirkonyum’a göre numune ağırlığı kusuratl olmuştur. İşlem öncesi malzemeler kalıba doldurulduktan sonra 6 kez vakuma alma işlemi gerçekleştirildi. Tek seferde tüm tozlar ve Zirkonyum parçası ergitilerek birleştirildi. 2. ve 3. 5’er dakikalık ergitme ve soğutmadan sonra parça mat görünüme sahipti.



Şekil 5.21: Deney 9’da parçalanmış numune.

4. Ergitme 10 dakika boyunca sürdürüldü ancak hala 10 yüzey gözlemlendi. 5. Ergitme 1 dakika gibi kısa süreli yapıldı. Genel olarak parlaklıkta artış görüldü. 6. Ergitme 3 dakika sürdü önceki durumlardan daha iyi şekilde ufak lokal parlak yüzeyler gözlemlendi. 7. Ergitmenin başında malzeme çatlayarak ayrıldı. Dış yüzey genel olarak mat görünüme sahip kırık yüzeyin oldukça parlak olduğu gözlemlendi. Şekil 5.21’de parçalanmış numune görülmektedir.

İlk ergitmelerde malzemenin yeterli homojenliğe ulaşamaması camsı yapının dolayısıyla parlak yapının oluşmamasına sebep olabilir. Ayrıca görece düşük enerji seviyelerinde (4-5 seviyeleri) malzeme içinde karışmayı sağlayacak maddesel akımlar (konveksiyonel) oluşmamaktadır. Cihazın uzun süreler çalıştırılması sonucunda yeterli soğutma süresi verilmediği takdirde kalıbın kendisi de ısınmakta böyle durumlar olduğunda numunenin soğuma hızı da düşmektedir.

5.2.4.10 Deney 10 (29.04.2013)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. Toplamda 15 gr’lık parça hazırlamak üzere Zr: 9,852, Al: 0,558, Ti:0,450; Ni:1,765; Cu:2,340 gr olarak kalıba dolduruldu. Zr, tornalanmadan arda kalan parçanın kesilmesi ile elde edilmiş bir parça ve yanına bir miktar talaş formunda eklenerek istenen miktarda kondu. Kap 6 kez vakuma alındıktan sonra ergitme işlemine geçildi.

Akım 1 seviyesinden başlatıldı. 2-3-4 seviyelerinde akım kullanılarak malzeme 3 dakikada birleştirildi. Ergitme 7 seviyesinde 2 dakika devam ettirildi ve 9 seviyesine çıkarıldı 1 dakika sonra tekrar 8 seviyesine düşüldü. 2 dakika sonra akım kapatılarak malzeme numune 5 dakika soğumaya bırakıldı. İkinci Ergitmeye 1-2 seviyesinden (20 saniye) başlatılarak malzeme önce 4 seviyesinde ergitildi 30. saniyede akım seviye 7 ye getirilerek toplam 10 dakika boyunca ergitildi. Malzeme tekrar 5 dakika soğumaya bırakıldı. Ardından kalıp açılarak numune ters çevrildi, camlardaki is silindi. Kap 6 kere vakuma alındıktan sonra 1-2 seviyesinde ergitme başlatıldı ve 1 dakikada sıvı hale geldi. Sonrasında 7 seviyesinde 10 dakika ergitilerek seviye 7’deyken kapatıldı ve 4 dakikalığına soğumaya bırakıldı. 1-2 seviyesinde ergitme tekrar başlatıldı. 1 dakika sonra 4 seviyesine 1,5 dakika sonra 7 seviyesine çıkıldı. Bu seviyede 5 dakika daha tutuldu ve 7 seviyesinde ark kapatıldı. 5 dakika soğuma bırakıldı. Parçanın parlaklığında artış olduğu gözlemlendi. Kısa süreli ergitme sırasında kalıbın daha az ısınacağı ve böylelikle soğuma hızının artacağı düşüncesi Sonrasın

tekrar ergitilmeye başlandı ve 2 dakika ergitilip kapatıldı. Yüzeydeki parlak yapının korunduğu, farklı bir parlaklık oluşmadığı gözlemlendi. 3 dakika soğumanın ardından tekrar 5 dakika ergitildi ve 2 dakika soğumaya bırakıldı. En son ergitme başlatıldığında parça ortadan 2 ye ayrıldı. Kırık yüzeyinin de incelenebilmesi için malzeme birleştirilmedi. Toplam 6 ergitme yapılmış oldu. Sonuçta elde edilen şekil 5.22 gösterilen numunenin yüzeyi genel olarak önceki deneylerde üretilen parçalar göre daha parlak bir yüzeye sahipti. Özellikle alt kısım daha parlaktı. Bu numune XRF ve XRD analizlerinin yapılması için seçildi. Seçilen numune analiz sonuçlarında “A3” olarak adlandırılmıştır.

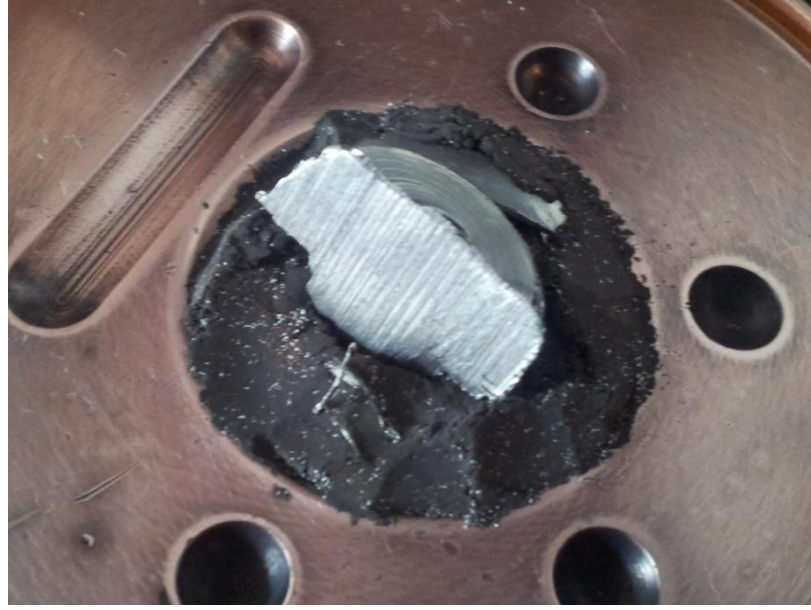


Şekil 5.22: Deney 10’da üretilen numune.

5.2.4.11 Deney 11(03.05.2013)

Tüm elementlerin atomik yüzdelerine göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. Toplamda 15 gr’lık parça hazırlamak üzere Zr: 9,852, Al: 0,555, T:0,453; Ni:1,768; Cu:2,342 gr olarak kalıba dolduruldu. Zr, tornalanmadan arda kalan parçanın kesilmesi ile elde edilmiş bir parça ve yanına bir miktar talaş formunda eklenerek istenen miktarda kondu (Bknz: Şekil 5.23). Kap 6 kez vakuma alındıktan sonra ergitme işlemine geçildi.

İlk birleştirme işlemi 1-2 seviyesinden başlatıldı. 4 dakika sonunda malzemenin tamamı birleştirildi. Malzemenin homojen hale gelmesi için yüksek sıcaklıkta uzun süre bekletmenin faydalı olacağı düşünüldü. Önce eriyik 7 seviyesinde 3 dakika ve 8 seviyesinde 4 dakika tutuldu. Tekrar 7 seviyesine inilerek 3 dakika daha ısıtıldı.



Şekil 5.23: Deney 11’de malzemenin kalıba yerleştirilmesi.

Sonrasında parça 5 dakika soğumaya bırakıldı. Ergitmeye tekrar 1 seviyesinden başlatılarak 1 dakika sonra 5 seviyesine, 2. Dakikada 7 seviyesine çıkıldı. Hemen ardından ısıtma durdurulup 2 dakika soğuma bırakıldı ve yüzey incelendi. Yüzeyin mat bir yapıya sahip olduğu görüldü. Yeterli homojenliğe ulaşılmadığına kanaat getirildi ve ergitmeye devam edildi. Malzeme üçüncü seferinde 7 seviyesinde 5 dakika boyunca ısıtıldı ve sonrasında 20 dakika soğumaya bırakıldı.



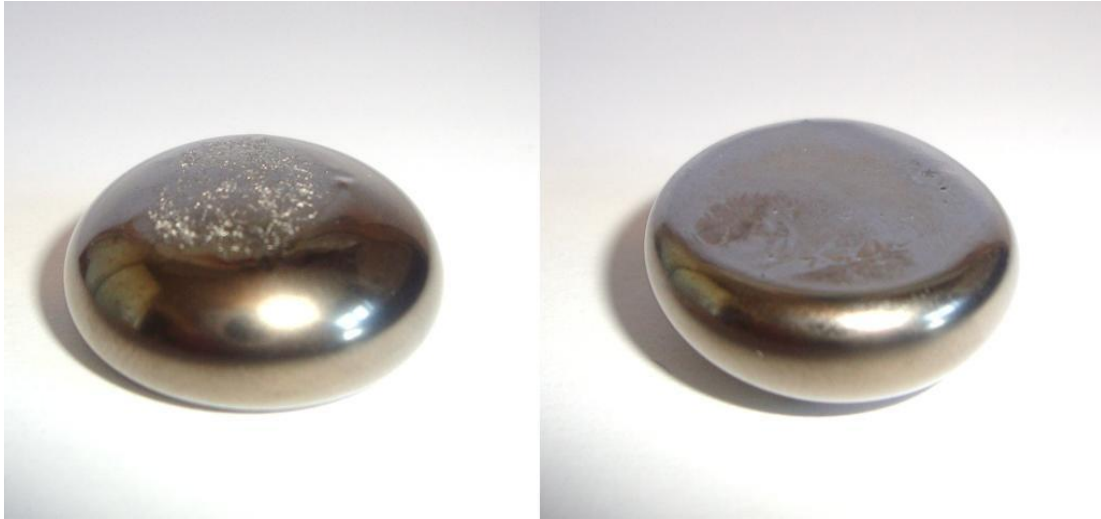
Şekil 5.24: Deney 11’de üçüncü ergitme sonrası gözlenen parlak numune.

Dördüncü kez ergitmeye tekrar 1-2 seviyelerinden başlandı ve 5-6 seviyesinde malzeme 1 çatlamadan bir dakikadan kısa sürede ergitildi bu sırada malzemenin

akışkanlığının arttığı gözlemlendi ve 7 seviyesinde 5,5 dakika boyunca ısıtıldı ve 5 dakika soğumaya bırakıldı. Ardından oluşan parlak yapıyı incelemek ve parçayı ters çevirmek için kap açıldı. Elde edilen parlak görünümün fotoğrafı çekildikten sonra ters çevrilerek kalıba konuldu ve sistem 5 kez vakuma alındı (Bknz Şekil 5.24).

Beşinci ergitme 1-2 seviyelerinde başlatıldı, kırılma gözlenmediğinden 20 saniye sonra 7 seviyesine çıkıldı ve 5 dakika bu seviyede eriyik ısıtıldı. Sonrasında 3 dakika soğumaya bırakıldı. Son ve altıncı seferde 1-2 seviyesinde başlatılan ergitmenin 30. Saniyesinde 7 seviyesine çıkıldı. Kırılmanın olmaması kristalleşme olmadığının bir belirtisi olabileceğinden camsı yapı elde edilebilmiş olabileceği düşüncesi ile 1,5 dakika daha ısıtıldıktan sonra 7 seviyesinden ark kapatıldı ve 15 dakika soğumaya bırakılan malzeme çıkartıldı.

Toplam altı ergitme sonucunda yeterli homojenliğe sahip bir parça olduğu düşünüldü. Önceki tüm deneylere göre daha parlak bir yüzey oluştuğu gözlemlendi. Daha önceki deneylerde oluşmayan parçanın tam üst kısmında kabarcık benzeri pürüzler oluştuğu görüldü. Yanlar, taban ve üst kısmın büyük kısmı parlak yüzeye sahipti. Deney sonucunda üretilen numunenin alt ve üst yüzeylerinin fotoğrafı Şekil 5.25’de gösterilmiştir.

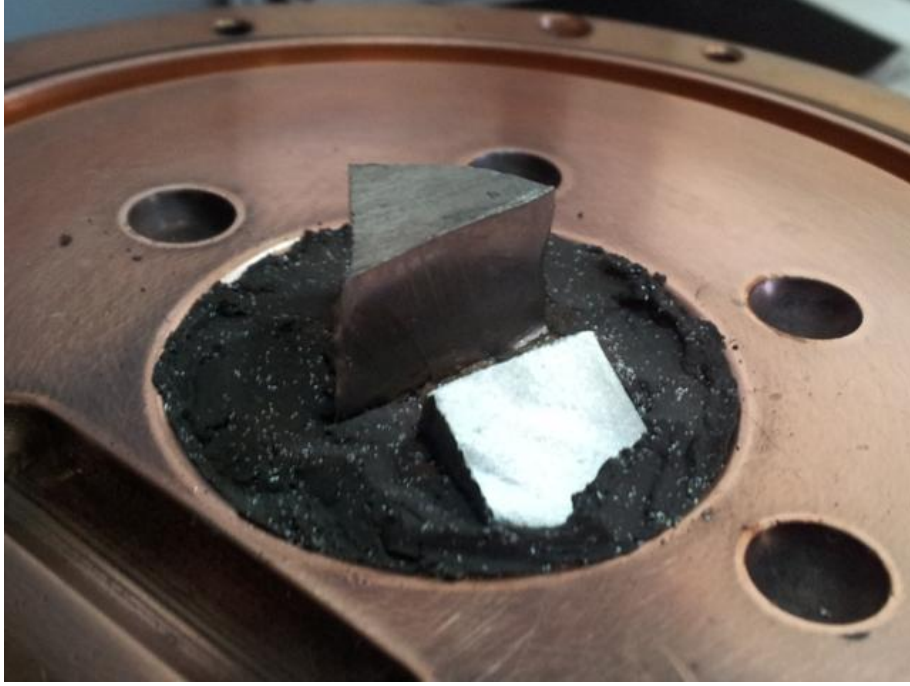


Şekil 5.25: Deney 11’da üretilen numune.

5.2.4.12 Deney 12 (16.05.2013 I)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. 8.120 gr ağırlığında elmas disk ile bardan kesilmiş Zr parçasına uygun olarak 12,35 gr’lık numune hazırlanmak istendi. Diğer elementler Al: 0,457, T: 0,406; Ni: 1,453; Cu:

1,930 gr olarak kalıba dolduruldu. Ardından kesilmiş Zr parçası Şekil 5.26’da görüldüğü gibi tozların üzerine yerleştirildi. Kap kapatılarak 6 kez vakuma alındı.



Şekil 5.26: Deney 12’de malzemenin kalıba yerleştirilmesi.

Malzemeler 1-2 seviyesinde ergitilerek birleştirilmeye başlandı. Uçuşma olmadı ve malzemeler 6 dakika içerisinde tek bir kütlede birleştirildi. Birleşme sonrasında akım 7 seviyesine yükseltilerek 5 dakika boyunca ısıtıldı ve bu seviyeden kapatıldı. Numune 5 dakika soğumaya bırakıldı. Yüzeyin parlak ve az pürüzlü olduğu gözlemlendi. İkinci ergitmeye çatlama olmaması için düşük seviyelerden başlandı çatlama olmayınca 40 saniye sonra akım 7 seviyesine çıkartılıp toplam 10 dakika ısıtıldı ve bu seviyede ark kapatıldı. Malzeme 5 dakika soğumaya bırakıldı. Üçüncü ergitmeye düşük seviyelerde başlandı. 30. Saniyede akım 7 seviyesine çıkartıldı. 1. Dakikada akım 8 seviyesine çıkartıldı. 5 dakika bu seviyede ısıtıldıktan sonra ark kapatıldı. Numune üst yüzeyinde hiç pürüz oluşmadığı gözlemlendi parlaklıkta ise değişme yoktu. Malzeme 5 dakika soğumaya bırakıldı.

Pürüzlerin tamamıyla yok olmuş olması ve toplam 26 dakika ergitme süresinin yeterli homojenliğe ulaşmış olduğu düşünüldü. Ayrıca üç ergitme sırasında malzemede çatlama gerçekleşmemesi kristal yapıların oluşmamış olması için iyi bir gösterge olabileceği düşünülerek sebebiyle malzeme incelenmek üzere çıkartıldı. Şekil 5.27’de görüldüğü gibi üst kısmın pürüzsüz ve orta parlaklıkta olduğu ve bir çökmenin meydana geldiği, alt kısmın ise ayna parlaklığında olduğu görüldü.



Şekil 5.27: Deney 12’da üretilen numune.

5.2.4.13 Deney 13 (16.05.2013 II)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. 9,143 gr’lık elmas disk ile bardan kesilmiş Zr parçasına uygun olarak 13,92 gr’lık numune hazırlanmak istendi. Diğer elementler Al: 0,519, T: 0,459; Ni: 1,637; Cu: 2,174 gr olarak kalıba dolduruldu. Ardından kesilmiş Zr parçası üzerine yerleştirildi. Kap kapatılarak 6 kez vakuma alındı.

Ergitme 1-2 seviyelerinden başlatılarak malzemeler 4 dakikada birleştirildi. Akım seviyesi 7’ye yükseltilerek 3 dakika daha ısıtıldı sonrasında 8 seviyesine çıkıldı. Bu seviyede 7 dakika daha ısıtılan malzeme toplam 10 dakika karışmış oldu ve 8 seviyesinden ark kapatıldı. Numune üst yüzeyinde kabarcık görünümüne sahip pürüzler gözlemlendi. Malzeme 5 dakika soğumaya bırakıldı. İkinci ergitmeye 2-3 seviyelerinde başlandı. Çatlama olmayınca akım 1 dakika sonra 7 seviyesine 2. dakikada 8 seviyesine çıkartıldı. Toplam 5 dakika ısıtmadan sonra malzeme soğumaya bırakıldı. Genel olarak yüzeylerin parlak da olsa üst yüzeyde pürüzlerin olduğu gözlemlendi. Malzeme 6 dakika soğumaya bırakıldı. Üçüncü ergitmeye tekrar 2-3 seviyelerinde başlandı. 1,5 dakika sonra akım 7 seviyesine, 2. Dakikada 8 seviyesine çıkıldı. Toplam 5 dakika ergitme sonrasında bu seviyeden ark kapatıldı. Yüzey özelliklerinde değişme olmadığı gözlemlendi. Malzeme 10 dakika soğumaya bırakıldı. Sonraki ergitmede düşük seviyeden başlandı ve 1 dakika sonra akım 7 seviyesine çıkıldı. Bu seviyede 5 dakika ısıtılan numune soğumaya bırakıldı. Pürüz miktarının yok denecek kadar azaldığı görüldü. Parlaklıkta bir değişiklik olmadı. Son ve beşinci ergitmede malzeme ısıtılırken akım 30. Saniyede 5 seviyesine, 1. Dakikada 7 seviyesine

çıkartıldı. 5 dakika ergitme devam etti ve 7 seviyesinde ark kapatıldı. Malzeme 5 dakika soğumaya bırakıldı.



Şekil 5.28: Deney 13’da üretilen numune.

Az miktarda pürüzlü yapının üs yüzeyi kapladığı görüldü. Görsel olarak daha fazla değişiklik olmayacağı kabul edilerek malzeme kaptan çıkartıldı. Şekil 5.28’de görüldüğü gibi üst ve yan kısımların orta parlaklıkta alt yüzeyin ise ayna parlaklığında olduğu görüldü.

5.2.4.14 Deney 14 (16.05.2013 III)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. 8,178 gr’lık elmas disk ile bardan kesilmiş Zr parçasına uygun olarak 12.45 gr’lık numune hazırlanmak istendi. Diğer elementler Al: 0,461, T: 0,409; Ni: 1,465; Cu: 1,945 gr olarak kalıba dolduruldu. Ardından kesilmiş Zr parçası üzerine yerleştirildi. Kap kapatılarak 7 kez vakuma alındı.

Malzemeler düşük akım seviyesinden başlanarak 6 dakikada ergitilerek birleştirildi. Sonrasında 5 dakika boyunca 7 seviyesinde ark ile ısıtıldı ve 5 dakika boyunca soğumaya bırakıldı. İkinci ergitmede 1 seviyesinden başlatılan akım çatlama olmayınca yükseltildi. 8 seviyesinde 10 dakika boyunca tutularak homojenliğin çok olması hedeflendi. Sonrasında numune tekrar 5 dakika soğumaya bırakıldı. Ancak 5 dakikada kabın yeterince soğumaması sebebiyle bir 3 dakika daha bekletildi. Üçüncü ergitmede akım 7 seviyesine çıkartılarak 10 dakika ergitme yapıldı. 5 dakika soğumaya bırakılan malzemenin yüzeyinde az miktarda pürüzlerin olduğu görüldü. Dördüncü ergitmede malzeme yine dakika boyunca akım 7 seviyesinde ergitildi ve 5 dakika soğumaya bırakıldı. Yüzeyde görünümünde değişiklik olmadı. Beşinci ergitmede 5 dakika boyunca 8 seviyesinde ergitildi ve bu seviyeden kapatılarak 5

dakikalığına soğumaya bırakıldı. Ardından yapılan ergitmenin başında malzeme çatladı. Bunun sebebinin yeterli homojenlik sağlanmamasından ziyade malzeme 8 seviyesinde ergitilirken kalıbın fazla ısınması sonucu soğutma hızının azalması ve malzeme içinde kristal yapıların oluşması olabileceği düşünüldü. Son ergitmede ayrılan parçalar birleştirilerek 4 dakika akım 7 seviyesinde son 1 dakika da akım 6 seviyesinde kullanılarak kalıbın ısınması önlenmeye çalışıldı ve sonrasında parça soğumaya bırakıldı.

Üretilen numune Şekil 5.29’da gösterilmiştir. Parça üst yüzeyinde pürüzlerin kalmasına rağmen numunenin genel anlamda önceki kesilmiş Zr parçası kullanılan iki deneye kıyasla göreceli olarak daha parlak ve beyazımsı yüzeye sahip olduğu görüldü. Alt yüzeyi ayna parlaklığında idi. Bu numunenin üst ve alt yüzeylerinde XRF ve XRD analizi yapılmak üzere seçildi. Seçilen numune analiz sonuçlarında “A1” olarak adlandırılmıştır.



Şekil 5.29: Deney 14’da üretilen numune.

5.2.4.15 Deney 15(17.05.2013 I)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. Al tozlarının uçuşma sebebiyle oluşan kaybı engellemek için atomik yüzde olarak %2 fazla Al tozu eklendi. 7,621 gr’lık elmas disk ile bardan kesilmiş Zr parçasına uygun olarak 11,70 gr’lık numune hazırlanmak amaçlandı. Diğer elementler Al: 0,527 , T: 0,381; Ni: 1,366; Cu: 1,811 gr olarak kalıba dolduruldu. Ardından kesilmiş Zr parçası üzerine yerleştirildi. Kap kapatılarak 6 kez vakuma alındı.

Ergitme akım 1-3 seviyelerinde kullanılarak başlatıldı ve malzemeler 4 dakika içinde birleştirildi. 1 dakika boyunca 5 seviyesinde tutulan malzeme sonrasında 10 dakika boyunca akım 7 seviyesinde ısıtıldı ve 5 dakikalığına soğumaya bırakıldı. İkinci ergitme düşük seviyeden başlamasına rağmen çatlayarak 2'ye ayrıldı. Parçalar kap açılmadan birleştirildi. 30 saniye sonra akım 7 seviyesine, 1 dakika sonra akım 8 seviyesine çıkılarak numune bu seviyede 5 dakika ısıtıldı ve 5 dakika soğumaya bırakıldı. Bu arada malzeme yüzeyinin pürüzlü ancak parlak olduğu gözlemlendi. Üçüncü ergitme tekrar düşük seviyelerden başlandı; kırılma olmayınca 30 saniye sonra akım 5 seviyesine, 1 dakika sonra 7 seviyesine çıkartıldı. 5 dakika bu seviyede ısıtıldıktan sonra ark kapatıldı. Genel olarak parlak yüzey korunurken az miktarda pürüz üst yüzeyde oluşmaya devam etti. Malzeme 5 dakika soğuma bırakıldı. Dördüncü ergitme düşük seviyeden başlatılmasına rağmen kırılarak 2'ye ayrıldı. Parçalar birleştirildikten sonra 7 seviyesinde 6 dakika ısıtıldı. Sonuçtaki görünüş önceki denemeler ile aynı oldu. Malzeme 8 dakika soğumaya bırakıldı. Son ergitmede malzeme kırılmadan ergitildi. Akım yavaşça artırılarak 1 dakika sonra 7 seviyesine çıkartıldı ve burada 5 dakika ısıtıldı. Numune 15 dakika soğumaya bırakıldı ve sonrasında çıkartıldı.



Şekil 5.30: Deney 15’da üretilen numune.

Yüzey özelliklerinin değişmediği görüldü. Şekil 5.30’da görüldüğü gibi üst yüzeyde pürüzlü ve orta parlaklıkta, alt kısmın ayna parlaklığında oldu. Daha fazla değişmeyeceği düşünülerek numune kaptan çıkartıldı. Bu numune de XRF ve XRD analizlerinin yapılması için seçildi. Seçilen numune analiz sonuçlarında “A2” olarak adlandırılmıştır.

5.2.4.16 Deney 16 (17.05.2013 II)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. Al tozlarının uçuşma sebebiyle oluşan kaybı engellemek için atomik yüzde olarak %2 fazla Al tozu eklendi. 7,337 gr'lık elmas disk ile bardan kesilmiş Zr parçasına uygun olarak 11,27 gr'lık numune hazırlanmak amaçlandı. Diğer elementler Al: 0,507 , T: 0,367; Ni: 1,314; Cu: 1,743 gr olarak kalıba dolduruldu. Ardından kesilmiş Zr parçası üzerine yerleştirildi. Kap kapatılarak 6 kez vakuma alındı.

Tozlar ve Zr tamamen ergitildikten sonra 5 dakika boyunca 7 seviyesinde ısıtmaya devam edildi. Sonrasında 5 dakika soğumaya bırakıldı. Parça yüzeyinde soğuma sırasında çökme gözlemlendi. İkinci ergitme düşük seviyeden başlayarak 30 saniye sonra 6 seviyesine çıkıldı ve burada numune 5 dakika ergitildi. Yüzey parlaklığında bozulma oldu ve karartılı bir görüntü oluştu. 5 dakika soğumanın ardından üçüncü ergitmede 8 seviyesinde 5 dakika tutulup soğumaya bırakıldı ancak yüzeydeki koyu renk giderilemedi. Parça dördüncü kez ergitmeye çalışılırken parçalandı. Kap açılıp tekrar 6 kez vakuma alındı ancak tekrar parçalandı. Kalıp açılmadan bir kısım parçalar orta kısımda birleştirildi 6-7 seviyelerinde toplam 5 dakika ergitildi. Sonrasında soğumaya bırakılan numunenin koyu rengini koruduğu gözlemlendi. Bu deneyde numunenin neden bu kadar farklı olduğu tam olarak bilinmemekle birlikte muhtemel olarak toz karışımına girmiş olabilecek kirletici unsurların yahut vakuma alma işlemi sırasında yapılmış olabilecek bir hatadan ötürü doğan korozyon kaynaklı bir hata olabileceği akla geldi.



Şekil 5.31: Deney 16'da üretilen numune.

5.2.4.17 Deney 17 (20.05.2013 I)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. Al tozlarının uçuşma sebebiyle oluşan kaybı engellemek için toplam hedef numune ağırlığının %2 kadarı kadar fazla Al tozu eklendi. 10,604 gr ağırlığında elmas disk ile bardan kesilmiş Zr parçasına uygun olarak 16,21 gr'lık numune hazırlanmak amaçlandı. Diğer elementler Al: 0,922 , T: 0,532; Ni: 1,897; Cu: 2,587 gr olarak ölçülerek kalıba dolduruldu. Ardından kesilmiş Zr parçası üzerine yerleştirildi. Ayrıca küçük kalıp boşluklarından birine Ti tozu kondu. Kap kapatılarak 6 kez vakuma alındı.

İlk olarak Ti 4 saniye boyunca ertitildi. Böylece kap içinde kalabilecek O₂ giderilmiş oldu. Sonrasında düşük seviyelerden başlanarak tozlar ve Zr parçası ertitilerek bileştirildi. Birleşme sonrası 10 dakika boyunca akım 7 seviyesinde ertitme devam ettirildi. Numune 6 dakika soğumaya bırakıldı. Parlak olmayan bir yüzey oluştu. İkinci ertitmede numune 10 dakika boyunca 7 seviyesinde akım ile ısıtıldı ve bu seviyede ark kapatılarak 6 dakika soğumaya bırakıldı. Yüzey görünümünde bir iyileşme gerçekleşmedi. Üçüncü ertitmede tekrar 7 seviyesinde 10 dakika tutuldu ve sonrasında 6 dakika soğutuldu. Yüzey görünümü değişmedi. Dördüncü seferde numune 5 dakika yüzey 8 seviyesinde bekletildi. Parlaklıktan daha da uzaklaşarak Şekil 5.32'de görülen alacalı ve mat bir görünüm kazandı.



Şekil 5.32: Deney 17'da üretilen numune.

Kaba 6 defa vakuma alma işlemi yapılmış olması, kabın ergitme işlemleri arasında açılmamış olması ve deney başında Ti getirme işlemi uygulandığı için kap içerisinde oksidasyon sebebiyle bir karar olamayacağı düşünüldü. Malzeme kütlesinin ve kalınlığının önceki deneylere kıyasla fazla olması olası camı oluşum için yeterli soğuma hızlarına ulaşamamasına neden olabileceğinden ötürü parlak olmayan yüzeylerin oluşmuş olabileceği düşünüldü.

5.2.4.18 Deney 18 (20.05.2013 II)

Tüm elementlerin atomik yüzdelere göre ağırlıkları hesaplanarak kullanıldı. 9,666 gr'lık elmas disk ile bardan kesilmiş Zr parçasına uygun olarak 14,72 gr'lık numune hazırlanmak istendi. Diğer elementler Al: 0,545, T: 0,484; Ni: 1,730; Cu: 2,297 gr olarak kalıba dolduruldu. Ardından kesilmiş Zr parçası üzerine yerleştirildi. Kap kapatılarak 6 kez vakuma alındı.

Akım düşük seviyeden başlanarak malzeme 4 dakika içerisinde ergitildi. Ardından akım 7 seviyesine çıkartılarak numune 10 dakika ısıtıldı. Ardından 6 dakika soğumaya bırakıldı. İkinci ergitmede malzeme 7 seviyesinde 5 dakika daha tutuldu ve 5 dakika soğumaya bırakıldı. Yüzeyin parlak ancak pürüzlü yapıda olduğu görüldü. Üçüncü ergitmede de akım 7 seviyesindeyken 5 dakika boyunca tutuldu ve 5 dakika soğumaya bırakıldı. Yüzey pürüzlerinde azalma ve parlaklıkta artış gözlemlendi. Arada kap açılmadan 1 defa vakuma alma işlemi yapıldı. Numune dördüncü ergitmede de 7 seviyesinde 5 dakika boyunca tutuldu ve 6 dakika soğumaya bırakıldı. Sonra yapılan beşinci ve altıncı ergitmelerde numune 4 dakika boyunca 7 seviyesinde ve 1 dakika boyunca 6 seviyesinde akım kullanılarak ısıtıldı ve akım 6 seviyesinden kapatıldı.



Şekil 5.33: Deney 18’da üretilen numune.

Sonuç olarak Şekil 5.33’de görüldüğü gibi numune yüzeylerinde son ergitmede görsel olarak değişiklik olmadığı, üst yüzeyde 13. 14. ve 16. deneylerdekine benzer şekilde pürüzlü yapı oluştuğu, alt kısmın ise ayna parlaklığında olduğu görüldü. Malzeme görüntüsünde daha fazla değişiklik olmayacağı düşüncesiyle numune çıkartıldı.

5.3 Zr-Esashı Metalik Cam ve Kristal Yapılı Malzemelerin Manyetik Özelliklerinin Belirlenmesi

Üretim deneyleri sonunda üretilen ve içeriğinde camsı yapı oluşturduğu düşünülen ve daha önce gene ark ergitme yöntemi ile üretilmiş hazır parçaların manyetik ölçümleri yapılmıştır.

Manyetik özellikleri belirlenecek numunelerin ağırlıkları deney öncesinde ölçülmüştür. Çizelge 6.1’de M1 olarak adlandırılmış metalik cam olduğu bilinen $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ alaşımı hazır numuneden kesilen parçanın ağırlığı 113,0 mg. Çizelge 6.1’de M2 olarak anlandırılmış XRD analizi ile kristal yapıda olduğu bilinen aynı alaşımlı numuneden kesilen parçanın ağırlığı 72,4 mg’dır. Çizelge 6.1’de M3 olarak anlandırılmış XRD analizi ile kristal yapıda olduğu bilinen aynı alaşımlı numuneden kesilen parçanın ağırlığı 91,9 mg’dır. Malzemeler titreştirici aparatın bağlanacak tüpün içerisine yerleştirildi. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Her ölçümde 50’şer adet veri noktası kullanıldı. Deney sonucunda numunelerin M-H histerezis eğrilerinin çizilmesi için numunenin mıknatıslanma değerlerinin alıcı bobinde ölçülen indüksiyon gerilmesi ile orantılı olduğundan, kaydedilen gerilme değerleri sinyalinin, mıknatıslanma değerlerine dönüştürülmesi gerekmektedir.

$$S (\mu V) \sim M (emu/g) \quad (5.1)$$

Burada S sinyal gerilme değeri, M mıknatıslanma değeri, K dönüşüm katsayısı, m numune kütlesi olarak gösterilmiştir.

$$S_{Ni} = K * m_{Ni} * M_{Ni} \quad (5.2)$$

Dönüştürme işleminde referans olarak Ni elementi numunesi kullanılmış. Denklemi Ni numunesine göre yazıldığında 5.2 no’lu denklem ortaya çıkar. 5.1 ve 5.2 no’lu denklemler birbirlerine bölüldüğünde:

$$\frac{S_{Ni}}{S_x} = \frac{m_{Ni}}{m_x} \frac{M_{Ni}}{M_x}$$

$$M_x = \frac{S_x m_{Ni} M_{Ni}}{m_x S_{Ni}} \quad (5.3)$$

Formülünde numunelerin kütleleri ve referans değerler yerine koyularak sinyal değerleri mıknatıslanma değerine dönüşü yapılabilir. Dönüşümde kullanılan referans değerleri aşağıdaki gibidir.

$$m_{Ni} = 66,3 \text{ mg}$$

$$S_{Ni} = 7150 \text{ } \mu V$$

$$M_{Ni} = 54 \text{ emu/g}$$

Ölçüm deneylerinde numunelerin sinyal değerlerinden elde edilen mıknatıslanma (M) değerlerinin, manyetik alan şiddetine (H) göre değişimini gösteren diyagramlar çizdirilmiştir. Deneyde kullanılan cihaz manyetik alan ölçümünde Oersted [Oe] ve mıknatıslanma ölçümünde [emu/g] birimini kullanmaktadır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Numunelerin Görsel Açıdan İncelenmesi ve Değerlendirilmesi

Zr-esaslı metalik cam numunelerinin camsı yapı oluşturdıklarında ayna parlaklığında yüzeye sahip olması beklenmektedir. Buna göre değerlendirildiğinde ilk dokuz deneyde elde edilen kütleli oranlar kullanılarak üretilen numunelerin genel olarak çok parlak olmadığı geri kalan atomik oranda üretilen deney numunelerin ise daha parlak oldukları görülmüştür.

Numunelerin çoğunda kalıba temas eden yüzeylerin parlak olması dikkat çekmiştir özellikle atomik yüzdelere kullanılarak üretilen numunelerde alt yüzeylerde ayna parlaklığındadır ve bu kısımda camlaşmanın gerçekleşmiş olma olasılığı yüksektir.

Numunelerin üst yüzeylerinde karartı ve alacalı yapılar (Bknz: Şekil: 5.15, 5.32) görülmüştür. Bu yapılar çeşitli kirletici etkenler ya da malzeme içerisinde gerçekleşmiş korozyon sebebiyle oluşmuş olabilir.

Özellikle atomik oranlarda oluşturulmuş numunelerin bazılarının üst yüzeyinde çökme gözlenmiştir (Bknz: Şekil 5.27, 5.28) Bu çökme malzemenin katılaşma sırasında hacminin küçülmesi sebebi ile gerçekleşmiştir

6.2 Numunelerin Ebat ve Kütleli Açıdan İncelenmesi ve Değerlendirilmesi

Numunelerin düğme (buttonshape) formunda olmaları hedeflenmiştir. Çoğunlukla düğme formuna ulaşılmıştır. Numunelerin maksimum kalınlık/ ortalama çap oranı, kütle artışı ile azalmaktadır yani kütle ne kadar az ise form o kadar küresele yakın olmaktadır. Bu durum sıvı malzemenin sıvı haldeki yüzey gerilmelerine bağlanabilir. Bu oran numunelerimizde ortalama olarak $t_{maks}/D_{ort} = 0,45$ olduğu gözlenmiştir.

Yeterli soğuma hızlarına ulaşabilecek, elde edebileceğimiz en büyük numune kütlesi ideal olarak 10-15 gr olarak düşünülmüştür. Metalik camların kalınlıkları 1 mm'den kalın olduklarında malzeme kalın metalik cam olarak nitelendirilmektedir. Deneylerimizde kalınlığın en az 5 mm olacağı düşünülmüştür. Çizelge 6.1'de

deneyler sonucunda elde edilen numunelerin ağırlık ve ebatları yer almaktadır. Ayrıca son sütunda alaşım elementlerinin kütleli yüzde oranında katılarak üretilmiş numuneler “K”, atomik yüzde oranında katılarak üretilen numuneler “A” ile gösterilmiştir. “M” harfi ile gösterilen numunelerden parça kesilerek manyetik özellikler incelenmiştir.

Çizelge 6.1: Numunelerin kütle ve ebatları.

Deney Numune no	Tarih	Ağırlık [g]	Ortalama Çap: D_{ort} [mm]	Kalınlık: t_{maks} [mm]	t_{maks} / D_{ort}	Ölçüm Numune kod
1	18.01.2013	2,95	10,40	6,50	0,63	-
2a	23.01.2013	3,37	11,75	6,65	0,57	-
2b	23.01.2013	0,78	6,80	4,25	0,63	-
3	25.01.2013	14,54	21,10	8,80	0,42	-
4	14.02.2013 (I)	14,15	21,30	8,50	0,40	-
5	14.02.2013 (II)	15,05	21,90	8,55	0,39	-
6a	22.02.2013 (I)	8,48	17,05	7,95	0,47	K1
6b	22.02.2013 (I)	5,96	14,60	7,60	0,52	-
7	22.02.2013 (II)	14,62	21,50	8,65	0,40	K3
8	22.03.2013	14,71	21,40	8,55	0,40	K2, M2
9	04.04.2013	15,94	22,20	8,65	0,39	-
10	29.04.2013	14,88	20,85	8,55	0,41	A3
11	03.05.2013	14,91	20,70	8,60	0,42	-
12	16.05.2013 (I)	12,27	19,20	8,35	0,43	M3
13	16.05.2013 (II)	13,80	20,50	8,70	0,42	-
14	16.05.2013 (III)	12,49	19,15	8,55	0,45	A1
15	17.05.2013 (I)	11,61	18,65	8,30	0,45	A2
16	17.05.2013 (II)	10,10	16,40	8,20	0,50	-
17	20.05.2013 (I)	16,46	21,90	8,70	0,40	-
18	20.05.2013 (II)	14,63	20,45	8,85	0,43	-
H	Hazır Parça	14,45	21,95	9,55	0,44	M1

6.3 XRF Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Yapılan deneylerde yüzey parlaklığına göre camsı yapı oluşturma ihtimali olduğu düşünülen numuneler arasında XRF elementer analizi yapılmak üzere numuneler seçilmiştir. Bu analiz sayesinde istenen alaşım içeriğine ulaşp ulaşılmadığı, yeterli oranda homojenlik oluşup oluşmadığı kontrol edilmiştir. Çizelge 6.2’de alaşım elementlerinin kütleli yüzde oranında katılarak üretilmiş numuneler “K”, atomik yüzde oranında katılarak üretilen numuneler “A” ile gösterilmiştir. XRF analizi

sonuçları elementlerin kütleli yüzde oranlarını göstermektedir. “İdeal” olarak adlandırılan satırlarda elde edilmesi hedeflenmiş oranlara yer verilmiştir.

Çizelge 6.2: XRF elementer analizi sonuçları.

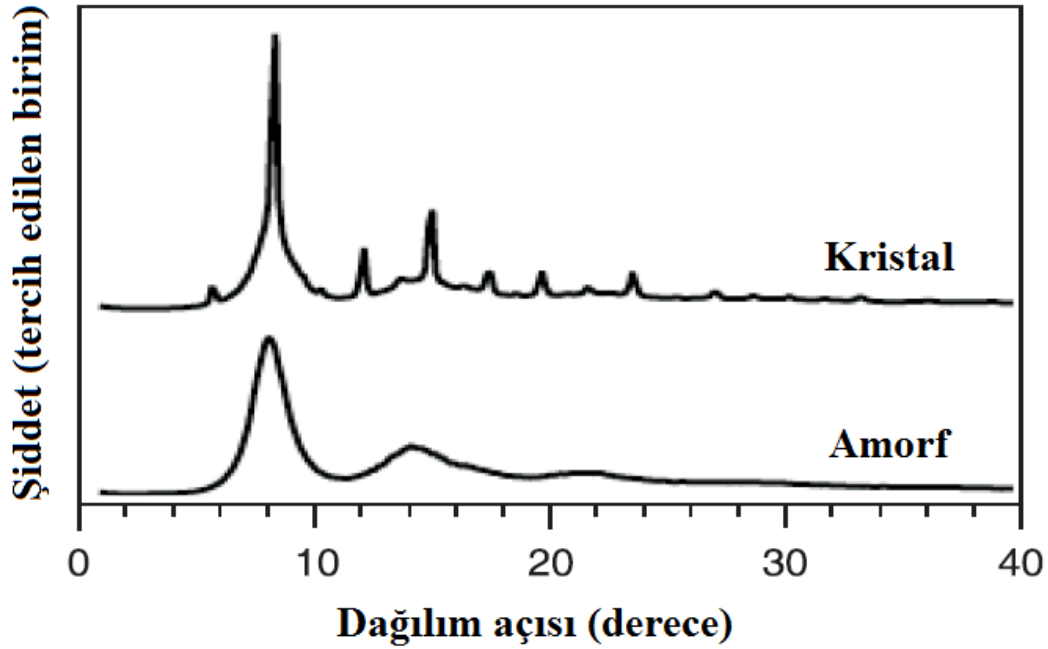
Numune	Kütleli Oranlar (%)					
	Zr	Cu	Ni	Ti	Al	Diğer
K-İdeal	52,500	17,900	14,600	5,000	10,000	-
K1	53,019	20,105	16,737	5,395	3,760	0,984
K2	53,585	19,953	17,713	4,741	3,266	0,742
K3	53,039	19,698	16,471	5,756	4,349	0,687
A-İdeal	65,670	15,597	11,750	3,283	3,700	-
A1	65,350	16,113	12,471	3,239	2,192	0,635
A2	63,821	16,560	12,542	3,811	2,726	0,540
A3	64,555	16,404	13,039	2,904	2,498	0,600

Analiz sonuçları detaylı olarak incelendiğinde alaşım elementleri dışında kalan elementler cihazın ölçüm hata payı içerisinde kaldığı görülmüştür. Diğer elementler olarak adlandırılan kolonda yer alan yüzde oranları bu ölçüm hata payının içinde yer almaktadır. Daha önemli nokta ise numuneler içerisinde Al oranlarının istenenin altında olmasıdır. Özellikle kütleli yüzde oranlarında karıştırılarak üretilen numunelerde (K1, K2 ve K3) bu eksilmenin %60 gibi büyük miktarda olduğu görülmüştür. Atomik oranda karıştırılarak yapılan deneylerde (A1 ve A3) bu azalma %35 oranında olmuştur. Al oranındaki düşme diğer element oranları yükseltmiştir. Bu durumun engellenmesi için bazı deneylerde, örneğin Numune A2’nin elde edildiği deneyde, at. %2 fazla Al katılarak bu durum dengelenmeye çalışılsa da görülen artış istenen seviyede olmamış ve Al oranının ideale göre %27 düşük kaldığı görülmüştür. Bunun sebebinin ark sebebiyle hafif Al tozunun saçılması sonucu kaybı olduğu düşünülmüştür. XRF cihazı numunenin yüzeyden içeriye doğru belli bir alan içerisinde analiz yapmakda ve numunenin tamamı ile ilgili bir sonuç sunmamaktadır. Numune içinde Al elementinin homojen olarak yayılmamış olması da bir etken olabilir ancak tüm numunelerde benzer düşük oranın gözlenmesi sebebiyle etkenin bu olmadığı düşünülmüştür. Daha fazla Al eklenerek yapılan sonraki deneylerde elde edilen numuneler istenen görünümüne sahip olmadıklarından analize gönderilmemiştir.

Analiz sonucunda genel itibariyle numuneler arasında elementlerin yüzde oranlarının birbirleri ile tutarlıdır. Bu durum alaşımların yeterli oranda karıştırılmış olduklarının bir göstergesidir.

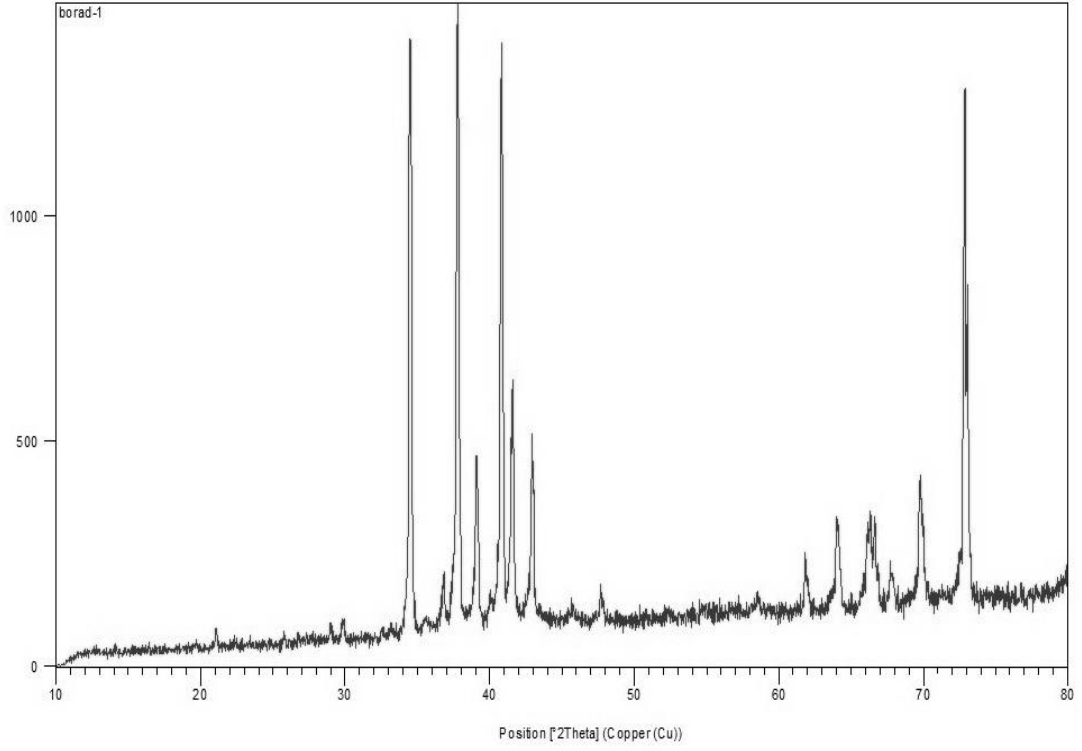
6.4 XRD Sonuçları ve Camlaşmanın Değerlendirilmesi

Metalik camların XRD incelemelerinde fark edilen en önemli özellik kristal yapıli metallerden farklı olarak diyagram üzerinde Bragg pikleri denilen piklerin sivri uçlu olmaları yerine yumuşak yükselti şekillerinin hakim olmasıdır. Şekil 6.1’de metalik cam ve kristal yapıli metallar arasındaki farkı gösteren şematik diyagram gösterilmiştir.

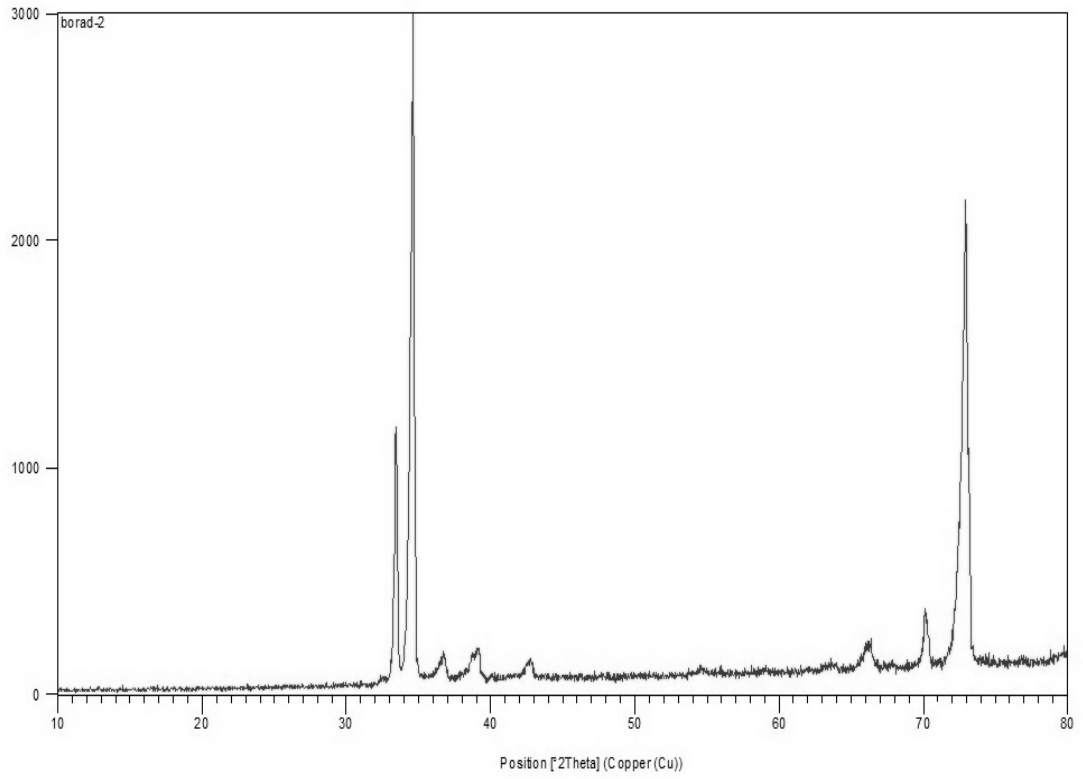


Şekil 6.1: Metalik cam ve kristal yapıli metallar arasındaki farkı gösteren şematik diyagram [15].

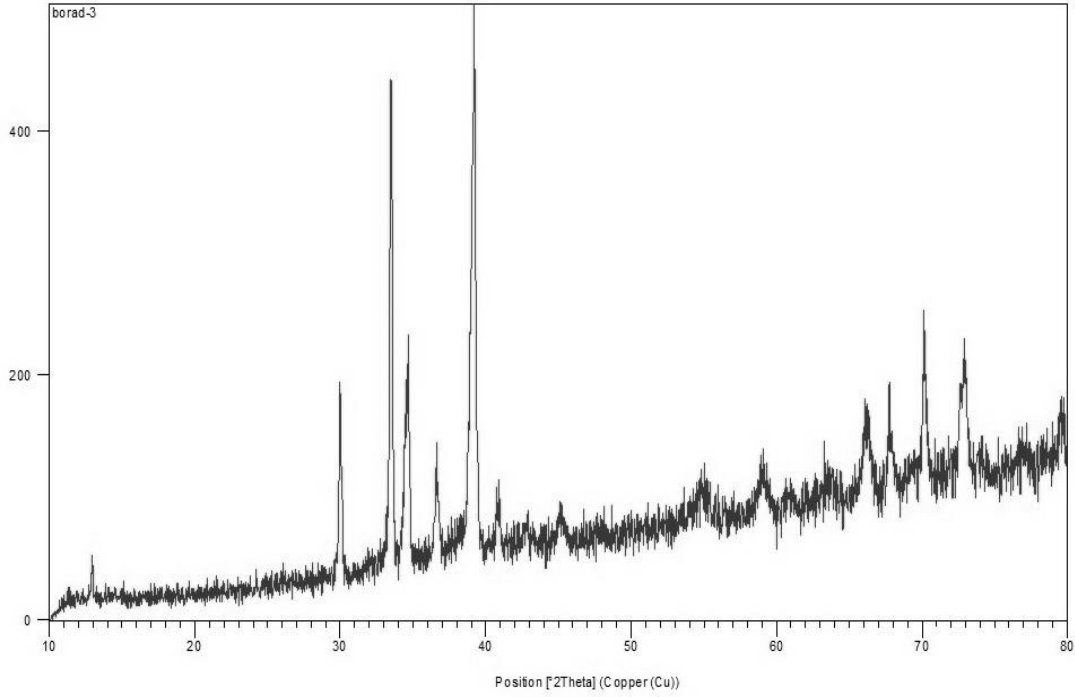
Kütlesel oranlar kullanılarak üretimi denenen alaşımların XRD sonuçları Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3’de gösterilmiştir. Bu numunelerin XRD analizleri yalnızca üst yüzeyde yapılmıştır. Yaygın olarak Bragg pikleri görölmektedir bu da tahlil yapılan yüzeyde camsı yapı oluşturulamadığının göstergesidir. Şekil 6.2’de 40° civarında az miktarda yumuşak yükselti görölmektedir.



Şekil 6.2: Numune K1'in XRD analiz sonucu.

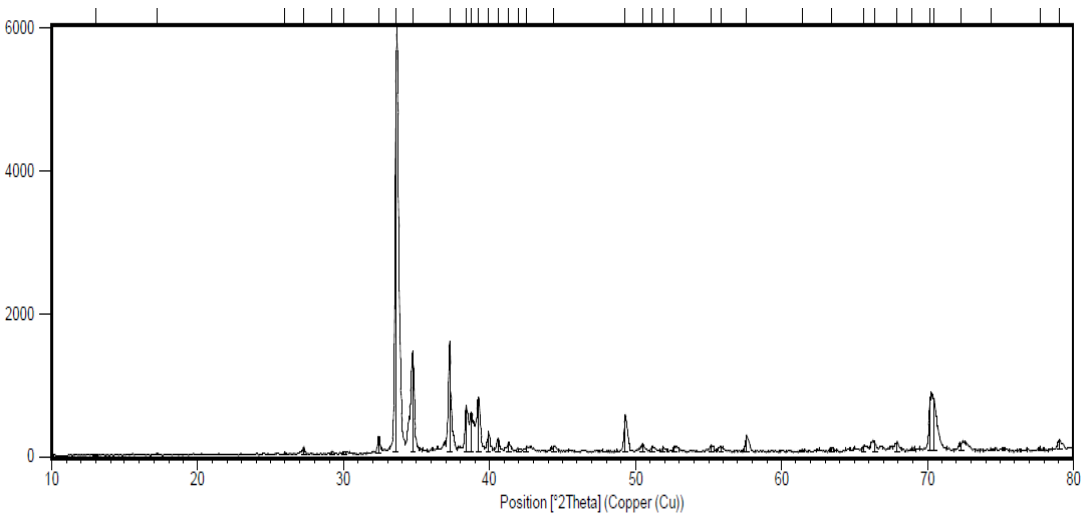


Şekil 6.3: Numune K2'in XRD analiz sonucu.

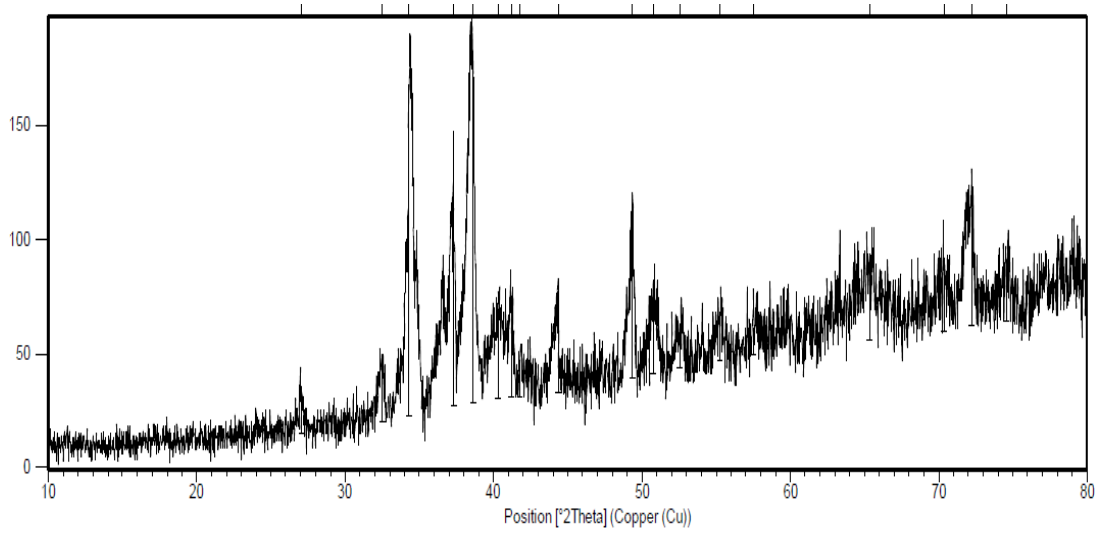


Şekil 6.4: Numune K3'in XRD analiz sonucu.

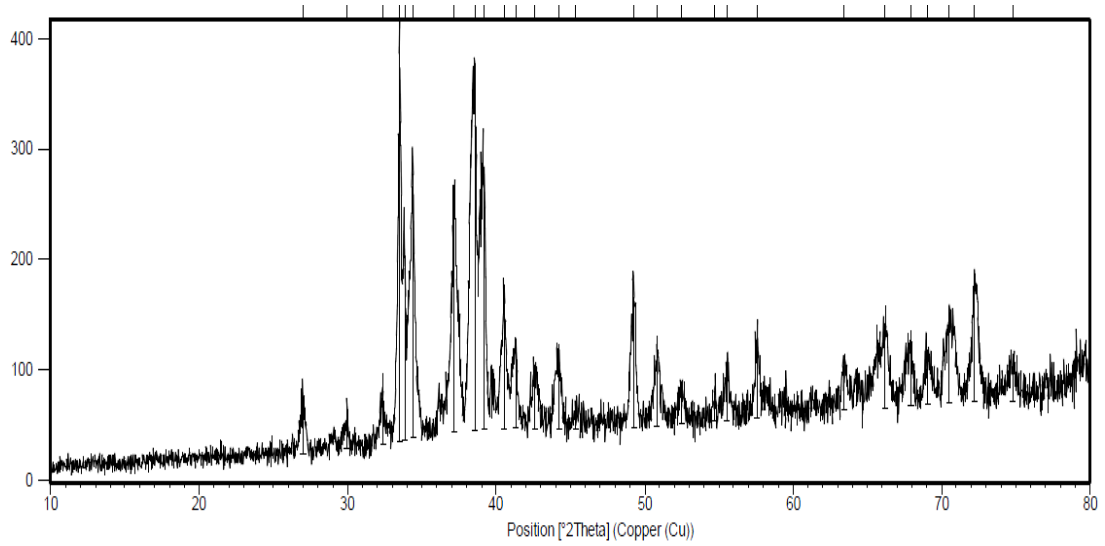
Atomik oranlar kullanılarak üretilen alaşımların XRD sonuçları Şekil 6.5'den Şekil 6.10'a kadar gösterilmiştir. Numunelerin XRD analizleri hem üst hem de alt yüzeyde yapılmıştır. Yaygın olarak Bragg pikleri görülmektedir bu da tahlil yapılan yüzeyde camsı yapı oluşturulmadığının göstergesidir. Şekil 6.8 ve 6.10 da görüldüğü üzere 50-80° ler arasında az miktarda camlaşma gözlenmektedir. Benzer şekilde Şekil 6.7'de 35-40° aralığında camsı yapının göstergesi olabilecek yumuşak bir yükselti görülmektedir.



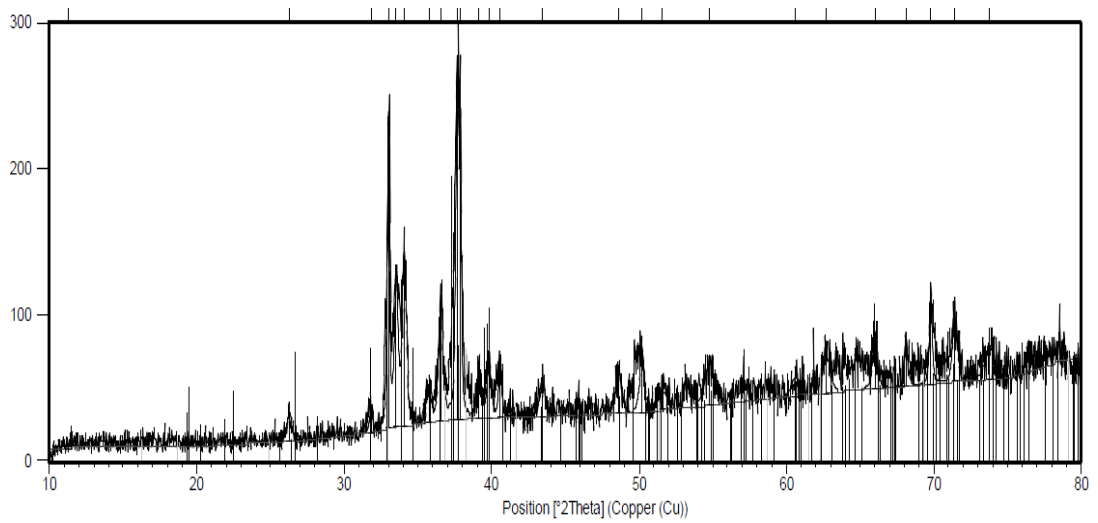
Şekil 6.5: Numune A1'in alt yüzeyinin XRD analiz sonucu.



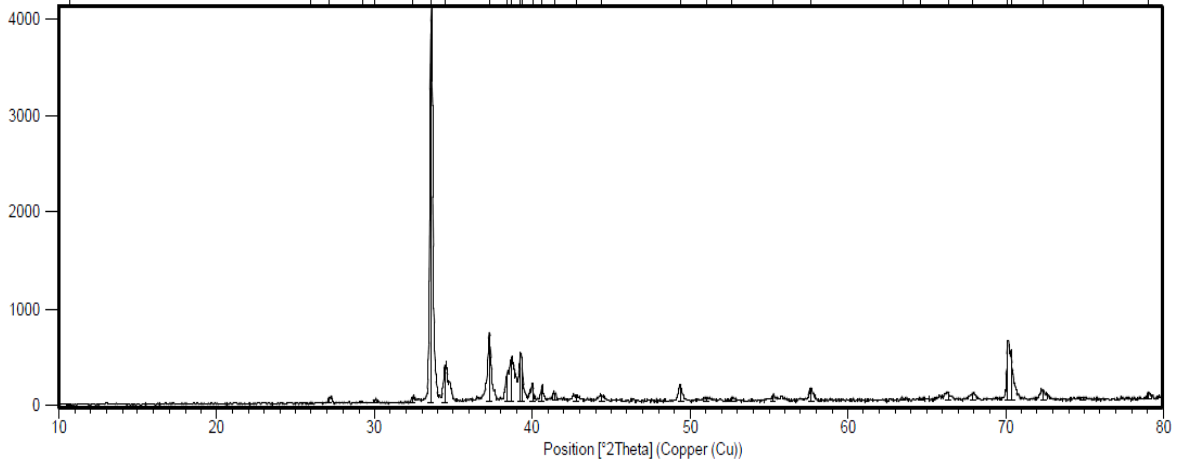
Şekil 6.6: Numune A1'in üst yüzeyinin XRD analiz sonucu.



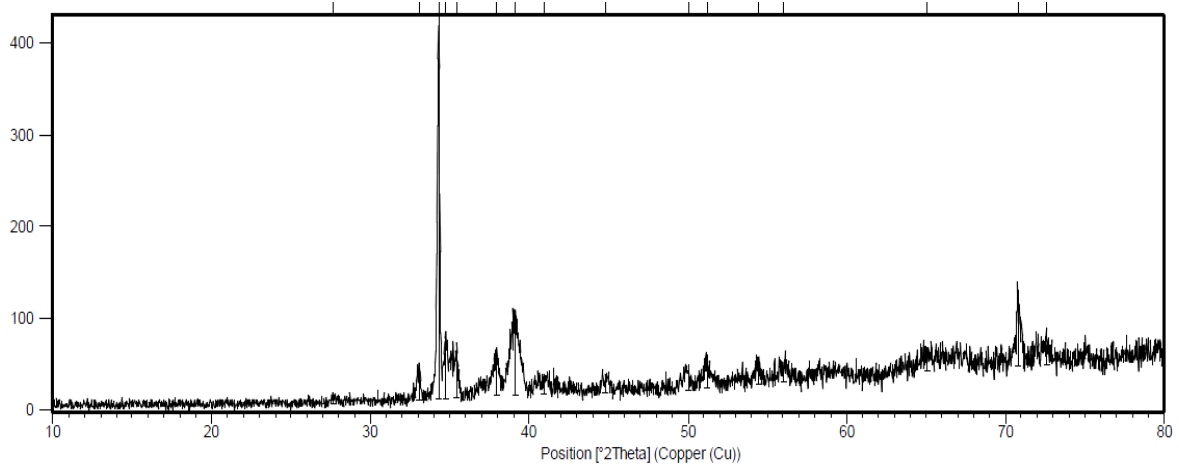
Şekil 6.7: Numune A2'in alt yüzeyinin XRD analiz sonucu.



Şekil 6.8: Numune A2'in üst yüzeyinin XRD analiz sonucu.

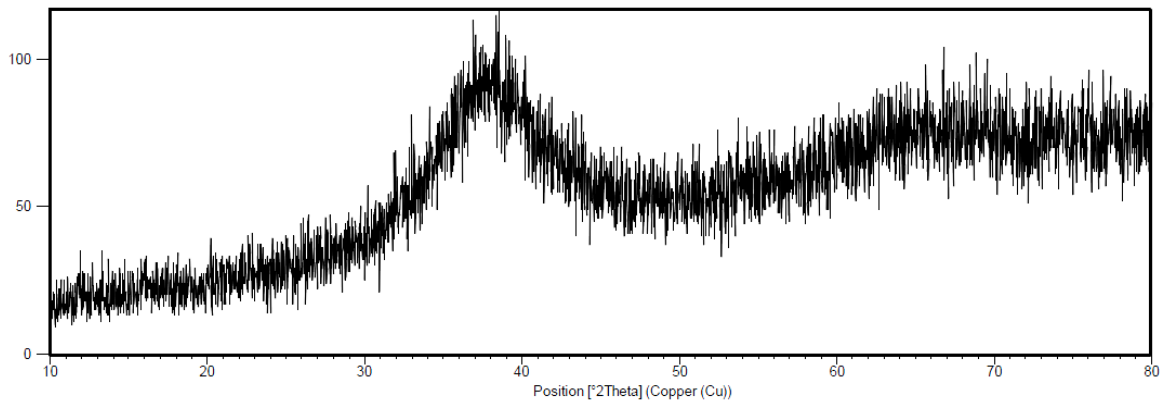


Şekil 6.9: Numune A3'in alt yüzeyinin XRD analiz sonucu.



Şekil 6.10: Numune A3'in üst yüzeyinin XRD analiz sonucu.

Ayrıca emme döküm tekniği ile üretilmiş camsı olduğu bilinen bir $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ (at%) alaşımı diskin aynı XRD cihazı ile yapılmış analizi Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere camsı yapının göstergesi yaygın yumuşak yükselti tüm açılarda görülmektedir.



Şekil 6.11: $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ (at%) metalik camın XRD analiz sonucu.

6.5 Üretim Sırasında Karşılaşılan Problemler, Yapılan Gözlemler

Malzemelerin ilk ergitme anında birleştirilmesi esnasında arkın düşük akım ile başlatılması önemlidir çünkü toz ve talaşlar ark sebebiyle uçuşmakta ve malzeme kaybı yaşanmaktadır. Sonraki ergitmelerde malzeme üzerinde ilk açılan ark düşük akımda başlatılmalıdır yoksa ani ısıf farklılıklar malzeme içerisinde çatlamaya sebep olabilmektedir.

Çatlamaya sebep olan en önemli etkenlerden biri de kristal fazlarının oluşmasıdır. Malzeme yeterli homojenliğe ulaşmadığı durumlarda ya da çeşitli sebeplerle yeterli soğuma hızlarına çıkılmadan yapılan soğutmalarda kristal yapı kolaylıkla oluşmaktadır.

Numunenin tersyüz edilmesi homojenliğin sağlanması için avantaj sağlasa da Kabin vakumdan çıkartılması işlemi hem korozyon tehlikesi doğurmakta hem de uzun süren vakuma alma işlemi sebebiyle vakit kaybı yaşatmaktadır.

Numunenin 8 seviyesinde, yaklaşık 160 A akım ile 5 dakikadan uzun süre tutulması kalıbın fazla ısınmasına sebep olmakta ve soğumaya bırakıldığında soğuma hızlarında gözle görülür düşmeye sebep olmakta, malzeme yavaş soğumaktadır.

6.6 Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Malzemedede camsı yapının çok az elde edilebilmiş olmasının en büyük nedeni hedeflenen numune formunda kalınlığın fazla olması gösterilebilir. Numunelerde elde edilen 8,5 mm ortalama kalınlık yeterli soğuma hızlarına ulaşılmasına neden olmuş olabilir. Bakır kalıp kullanılarak ark melterda yapılan ergitmelerde malzeme sadece alt yüzeyden kalıba temas ederek hızla soğurken üst kısım soğutucu bir yüzeye temas etmemekte olduğundan yöntemin camsı yapı oluşturmada verimliliği düşürmektedir. Ayrıca üretim tekniği kalınlıkların düşük olmasına mahal vermemektedir. Üretilcek numune ağırlığının azaltılması ile kalınlık ağırlık ile paralel olarak azalmamakta numune formunun küreselliği artarak belli bir kalınlıkta düşük numune üretimine izin vermemektedir.

Malzeme kompozisyonları açısından XRF sonuçlarının da gösterdiği üzere oransal olarak Cu elementinin genel olarak istenenden çok olduğu, Al elementinin ise istenenden az olduğu gözlenmiştir. Zr ve Ni açısından durum kritik olmayıp

idealdeki ile aralarındaki oran farkları hata payı içerisinde kalmıştır. Diğer yandan Ti oranların bir istikrar sağlanamamıştır. Özellikle Al elementinin düşük oranda kalması gerekli kritik soğuma hızını yükseltmiş olabilir.

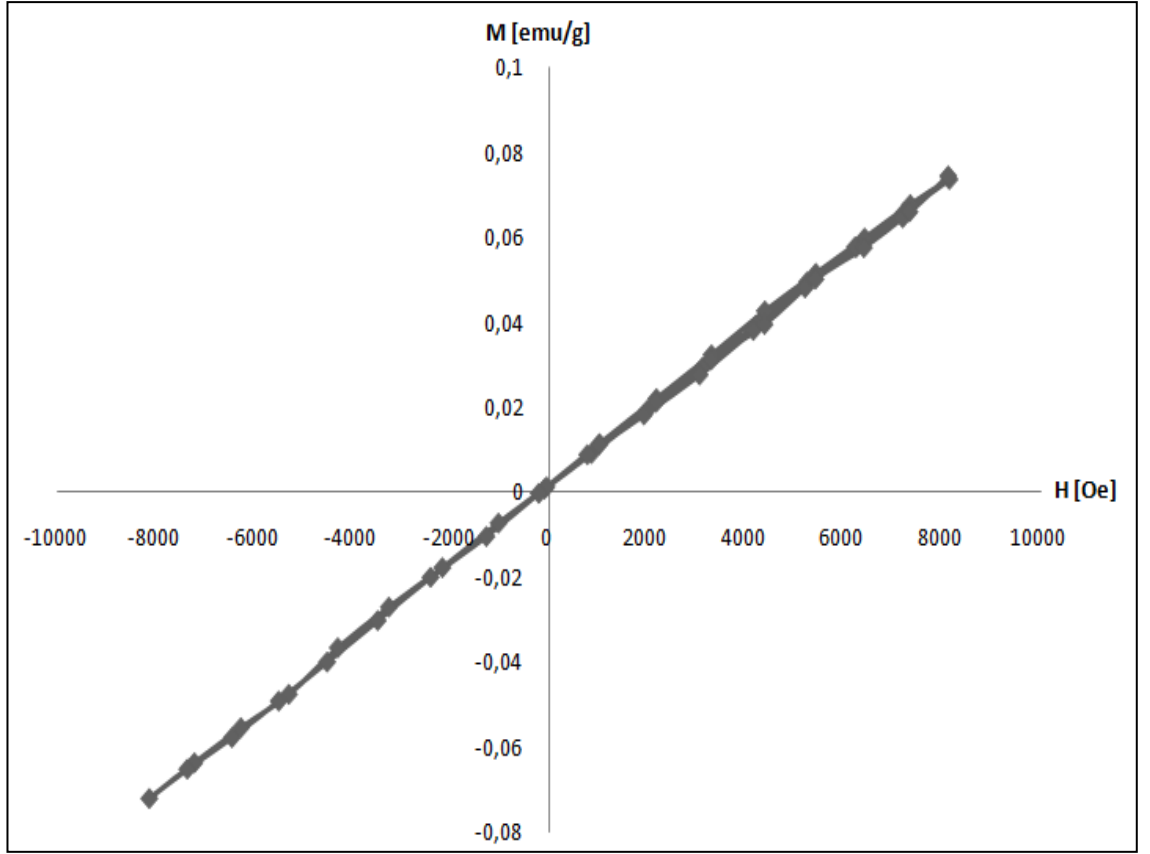
Tüm bunların yanında Zr elementinin eriyiğe katılması sırasında talaş formu ve ergitilerek tekrar katılaştırılarak parça formunda kullanılması kirletici yabancı elementlerin malzeme içerisine girmesine sebep olmuş olabilir. Talaş formu ve kesilmiş parça formu kullanılarak yapılan deneylerde XRF cihazınca tespit edilen diğer elementlerin toplam oranları arasında %0,2 lik bir fark vardır. Bilindiği üzere bu kirletici maddeler kristal oluşunda çekirdek rolü üstlenerek kristalleşmeyi kolaylaştırmakta ve kritik soğuma hızını yükseltmektedirler.

Zr elementinin ağırlık olarak fazla olması kritik soğuma hızlarını düşürdüğü bilindiğinden. Yüksek Zr oranında yapılan deneylerde başarı olasılığı daha yüksek olmuştur. Zr oranı yüksek atomik oranlarda üretilen numunelerde az miktarda camı yapı oluşturulabilmiştir.

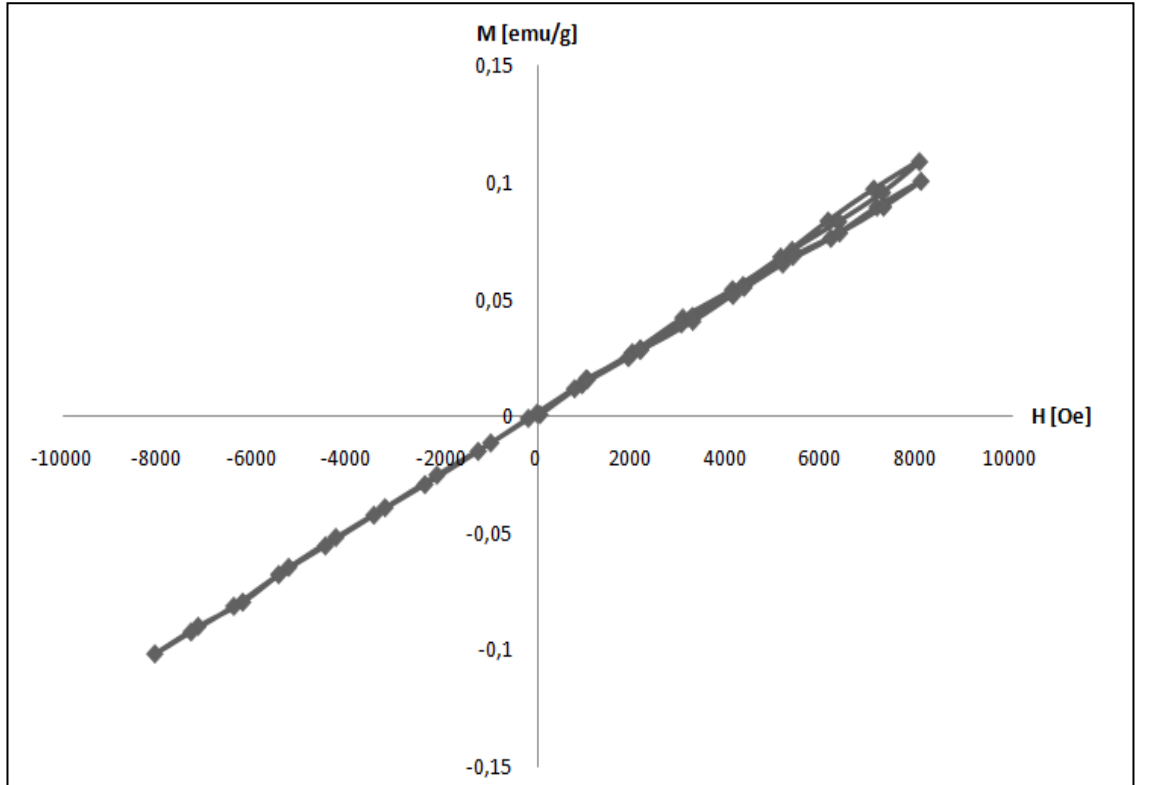
İleride yapılacak çalışmalarda, Ark ergitme cihazı kullanılacak ise emme döküm aparatı ile üretilcek daha ince parçalarda başarı şansı daha yüksek olacaktır. Ayrıca kirletici maddelerin malzeme içine girmesini azaltmak adına Zr'un diğer elementler gibi toz halinde tedarik edilebilmesi de önem arz etmektedir.

6.7 Manyetik Ölçüm Sonuçları, M-H Eğrileri ve Hesaplama Sonuçları

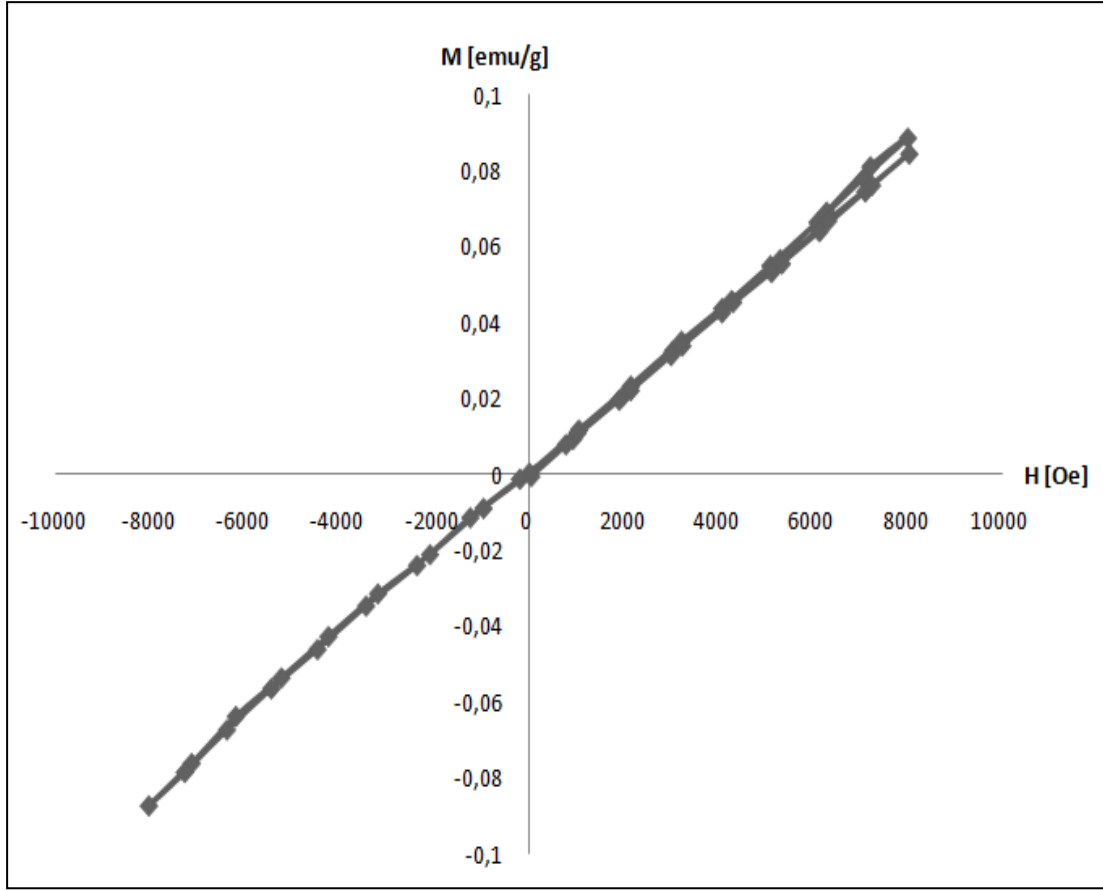
Çizelge 6.1'de ve 6.2'de özellikleri ve kompozisyonları belirtilmiş $Zr_{52,5}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5Cu_{17,9}$ alaşımı metalik cam yapılı M1 ve kristal yapılı M2 ve M3 numunelerinde yapılan ölçümler sonucunda elde edilen verilerin MS Excel programı ile düzenlenip grafiklerinin çizdirilmesi sonucunda Şekil 6.12, 6.13 ve 6.14'de gösterilen diyagramlar elde edilmiştir. Düşey ekseninde kütlelesel mıknatıslanma, yatay ekseninde manyetik alan yer almaktadır. Bu diyagramlarda çizilen denklemlerin doğru denklemi şeklinde oldukları ve manyetik alan şiddedite çok düşük tepki göstererek küçük mıknatıslanma değerleri yarattığı görülmektedir bu göstermektedir ki ölçümü yapılan tüm numuneler paramanyetik özelliktedirler. Bilindiği üzere paramanyetik özellikteki malzemelerin M-H eğrileri doğrusaldır ve eğrileri bir doyum noktasına sahip değildir. Bu sebeple koersiviteleri 0'dır. Bu diyagramlara göre malzemelerin manyetik uygunlukları ve manyetik geçirgenlikleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.12: $\text{Zr}_{52,5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}$ (at%) M1 metalik cam numune M-H eğrisi.



Şekil 6.13: $\text{Zr}_{52,5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}$ (w%) M2 kristal yapı numune M-H eğrisi.



Şekil 6.14: $\text{Zr}_{52,5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}$ (at%) M3 kristal yapılı numune M-H eğrisi.

Veri noktaları üzerinden uydurulan doğruların fonksiyonları şu şekildedir:

M1 adı verilmiş $\text{Zr}_{52,5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}$ (at%) alaşımı metalik cam numunesi M-H eğrisi doğru denklemi:

$$M = 9 \cdot 10^{-6} H + 0,0013 \quad (6.1a)$$

M2 adı verilmiş kristal yapılı numune M-H eğrisi doğru denklemi:

$$M = 1 \cdot 10^{-5} H + 0,001 \quad (6.1b)$$

M3 adı verilmiş kristal yapılı numune M-H eğrisi doğru denklemi:

$$M = 1 \cdot 10^{-5} H + 0,0005 \quad (6.1c)$$

Bu eğriler teorik olarak orijinden geçmelidirler. Bu sebeple (6.1a) denklemindeki 0,0013, (6.1b) denklemindeki 0,001 ve (6.1c) denklemindeki 0,0007 katsayıları cihazın ölçüm hatası olarak değerlendirilebilir ve yok sayılabilir. Ölçümde elde edilen

Mıknatıslanma değerleri emu/g cinsinden olup kütlelesel mıknatıslanmadır. Hesaplanan tüm değerler oda sıcaklığında geçerlidir.

Mıknatıslanma ve manyetik alan arasındaki ilişki duygunluk faktörü ile yapılabilmektedir. Manyetik duygunluk X_v ve kütlelesel manyetik duygunluk X_m şu denklemlerle tanımlanmıştır:

$$M_v = X_v * H \quad (6.2)$$

$$M_m = X_m * H \quad (6.3)$$

CGS ölçü birimine numune M1'in göre kütlelesel manyetik duygunluk denklem (6.1a)

$$X_{m1}^{cgs} = 9*10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

numune M2'in kütlelesel manyetik duygunluk değeri denklem (6.1b)'den:

$$X_{m2}^{cgs} = 1*10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$$

ve numune M2'in kütlelesel manyetik duygunluk değeri denklem (6.1c)'den:

$$X_{m3}^{cgs} = 1*10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$$

olarak bulunmuş olur.

Kütlelesel manyetik duygunluk ve (hacimsel) manyetik duygunluk arasındaki ilişki:

$$X_m = X_v / \rho$$

Buradan:

$$X_v = X_m * \rho \quad (6.4)$$

Malzemelerin hesaplanan yaklaşık özkütle değerleri:

M1 Numunesi özkütlesi: $\rho_1 = 5.883 \text{ kg/m}^3 = 5,883 \text{ g/cm}^3$

M2 Numunesi özkütlesi: $\rho_2 = 6.670 \text{ kg/m}^3 = 6,670 \text{ g/cm}^3$

M3 Numunesi özkütlesi: $\rho_3 = 6.687 \text{ kg/m}^3 = 6,687 \text{ g/cm}^3$

Buradan CGS ölçü biriminde (hacimsel) manyetik duygunluk değerleri

$$X_{v1}^{cgs} = X_{m1}^{cgs} * \rho_1 = 9*10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} * 5,883 \text{ g/cm}^3 \rightarrow X_{v1}^{cgs} = 5,295*10^{-5} \text{ emu}$$

$$X_{v2}^{cgs} = X_{m2}^{cgs} * \rho_2 = 1*10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g} * 6,670 \text{ g/cm}^3 \rightarrow X_{v2}^{cgs} = 6,670*10^{-5} \text{ emu}$$

$$X_{v3}^{cgs} = X_{m3}^{cgs} * \rho_3 = 1*10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g} * 6,687 \text{ g/cm}^3 \rightarrow X_{v3}^{cgs} = 6,687*10^{-5} \text{ emu}$$

Bulunan kütleli manyetik duyguluk ve (hacimsel) manyetik duyguluk değerleri,

$$X^{SI} = 4\pi * X^{cgs} \quad (6.5)$$

denklemleri ile SI birim sistemine dnüşürölürse:

SI birimlerinde numunelerin kütleli duygulukları:

$$X_{m1}^{SI} = 4\pi * 9*10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} = 1,131*10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g} = 1,131*10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$X_{m2}^{SI} = 4\pi * 1*10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g} = 1,256*10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g} = 1,256*10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$X_{m3}^{SI} = 4\pi * 1*10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g} = 1,256*10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g} = 1,256*10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$$

SI birimlerinde numunelerin (hacimsel) duygulukları:

$$X_{v1}^{SI} = 4\pi * 5,295*10^{-5} = 6,653*10^{-4}$$

$$X_{v2}^{SI} = 4\pi * 6,670*10^{-5} = 8,382*10^{-4}$$

$$X_{v3}^{SI} = 4\pi * 6,870*10^{-5} = 8,633*10^{-4}$$

Manyetik geçirgenliğin tanımı:

$$B = \mu_0 * (H + M) = \mu_0 * (1 + X_v) * H = \mu * H \quad (6.6)$$

Buradan manyetik geçirgenlik, SI biriminde manyetik duyguluk cinsinden:

$$\mu = \mu_0 * (1 + X_v) \quad (6.7)$$

Yukarıda (6.5a) denklemlerine değerler konularak elde edilen (hacimsel) manyetik duyguluk değerlerini kullanarak (6.7) denklemlerinden manyetik geçirgenlik değerleri elde edilebilir:

$$\mu_1 = \mu_0 * (1 + X_{v1}) = 4\pi * 10^{-7} \text{ H/m} * (1 + 6,653*10^{-4}) = 1,25747310*10^{-6} \text{ H/m}$$

$$\mu_2 = \mu_0 * (1 + X_{v2}) = 4\pi * 10^{-7} \text{ H/m} * (1 + 8,382*10^{-4}) = 1,25769038*10^{-6} \text{ H/m}$$

$$\mu_3 = \mu_0 * (1 + X_{v3}) = 4\pi * 10^{-7} \text{ H/m} * (1 + 8,633*10^{-4}) = 1,25772192*10^{-6} \text{ H/m}$$

Malzemenin rölatif (görece) geçirgenlik değeri şu şekilde tanımlanır:

$$\mu_r = \mu/\mu \quad (6.8)$$

Denklem (6.7) ve (6.8) birleştirilir ise:

$$\mu_r = (1 + X_v) \quad (6.9)$$

Numunelerin rölatif geçirgenlik değerleri,

$$\mu_{r1} = (1 + X_{v1}) = 1,0006653$$

$$\mu_{r2} = (1 + X_{v2}) = 1,0008382$$

$$\mu_{r3} = (1 + X_{v3}) = 1,0008633$$

olarak hesaplanır.

6.8 Manyetik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Paramanyetik malzemelerin duygunları küçük ve pozitifdir, koersiviteleri yoktur. Geçirgenlikleri de 1 değerine yakındır ve çok az üstündedir. Mıknatıslanma değeri bir doyum seviyesine ulaşmadan sürekli artan bir davranış gösterir. Yapılan deney sonucunda elde edilen grafikler ve alınan değerler kullanılarak duygunluk ve geçirgenlik değerleri hesaplandığında anlaşılmaktadır ki hem kristal yapıda hem de camsı yapıdaki kütsel ve atomik orandaki Zirkonyum alaşımları oda sıcaklığında paramanyetik özellik göstermektedir.

Aşağıda Çizelge 6.3 de çalışmada konusu geçen Zirkonyum alaşımlı metalik camların geçirgenlik değerlerinin diğer başka malzemeler ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Sağ tarafda oda sıcaklığında ferromanyetik özellikler gösteren malzemeler gösterilmiştir. Burada 1 numaralı geçirgenlik metalik cam alaşıma, 2 ve 3 numaralı geçirgenlik kristal yapıyla alaşımlara aittir.

Çizelge 6.3: Çeşitli malzemelerin geçirgenlik değerleri ile Zr-alaşımlarının geçirgenliklerinin karşılaştırılması [99-102].

Diamanyetik	Paramanyetik	Ferromanyetik
Cu (0,999994)	Pt (1,000265)	Çelik (100)
Safir (0,999992)	Al (1,000022)	Permalloy (8000)
Su (0,999992)	$\mu_{r1} = 1,0006653$	Transformatör Çeliği (4000)
	$\mu_{r2} = 1,0008382$	Fe-Co-Ni esaslı Metalik camlar 700-2000
	$\mu_{r3} = 1,0008633$	

Demir, Nikel ve Kobalt bazlı metalik cam malzemeler kristal formunda paramanyetik yada yumuşak ferromanyetik özellikler gösterirlerken metalik cam formunda güçlü ferromanyetik özellik gösterebilirlerken [83,84,103], Zirkonyum bazlı metalik camlar bu özelliği göstermezler ve manyetik özellik açısından kristal veya amorf formda oda sıcaklığında aynı özelliklere yani paramanyetik özelliklere sahiptirler. Yumuşak ve sert manyetik özelliklere sahip olmadıklarından Demir ve Nikel alaşımlı metalik camlar gibi transformatör bobinlerinde veya kalıcı mıknatıs yapımında kullanılmaya elverişli değildirler.

KAYNAKLAR

- [1] **Duwez, P., Willens R. H. ve Klement W.** (1960). Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys, *Journal of Applied Physics*, **31**, 1136-1137.
- [2] **Chen H. S. ve Turnbull D.** (1968). *Chem. Phys.*, **48**, 2560.
- [3] **Chen H. S. ve Turnbull D.** (1969). *Acta Metall.*, **17**, 1021.
- [4] **Ruhl, R. C.** (1967). New microcrystalline phases in the Nb-Ni and Ta-Ni systems, *Acta Metall.*, **15**, 1693-1699.
- [5] **Duwez, P., ve Lin, S. C. H.** (1967). Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorous alloys, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4096-4103.
- [6] **Ray, R., Giessen, B. C., ve Grant, N. J.** (1968). New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys, *Scripta Metall.*, **2**, 357-364.
- [7] **Chen, H. S.** (1974). Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses, *Acta Metall.*, **22**, 1505-1510.
- [8] **Kui, H. W., Greer, A. L., ve Turnbull, D.** (1984). Formation of bulk metallic glass by fluxing, *Appl. Phys. Lett.*, Sayı: **45**, 615-621.
- [9] **Nowosielski, R., Babilas, R., Guwer, A., Gawlas-Mucha, A. ve Borowski, A.** (2012). Fabrication of Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ bulk metallic glasses, *Archives of Material Science and Engineering*, Cilt:53, **2**.
- [10] **Inoue, A., Yamaguchi, H. ve Zhang, T.** (1990). *Mater. Trans. , JIM*, Sayı:30, 965.
- [11] **Inoue, A., Kato, A., Zhang, T., Kim, S. G. ve Masumoto, T.** (1991). Mg-Cu-Y Amorphous alloys with high mechanical strengths produced by A metallic mold casting method, *Mater. Trans. JIM*, **32**, 609-616.
- [12] **Zhang, T., Inoue A. ve Masumoto, T.** (1991). Amorphous Zr-Al-Tm (Tm=Co,Ni,Cu) alloys with significant supercooled liquid Region of over 100K, *Mater. Trans. JIM*, **32** , s.1005-1010.
- [13] **Peker, A. ve Johnson, W. L.** (1993). A highly processable metallic glass: Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5}, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2342-2348.
- [14] **Löffler, J. F.** (2003). Bulk Metallic Glasses, *Intermetallics*, **11**, 529-540.
- [15] **Ramakrishna, R. B.** (2009). Bulk Metallic Glasses: Materials of Future, *DRDO Science Spectrum*, 212-218.
- [16] **Xing, L. Q.** (1999). High-strength materials produced by precipitation of icosahedral quasicrystals in bulk Zr-Ti-Cu-Ni-Al amorphous alloys, *Applied Physics Letters*, **74**, 664-669.

- [17] **Eckert, J., Kuhn, U., Mattern, N., Reger-Leonhard, A., ve Heilmaier, M.** (2001). Bulk nanostructured Zr-based multiphase alloys with high strength and good ductility, *Scripta Mater.*, **44**, 1587-1591.
- [18] **Scudino, S.** (2003). Formation of quasicrystals by partial devitrification of ball-milled amorphous $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_8\text{Nb}_{2,5}\text{Cu}_{13,9}\text{Ni}_{11,1}\text{Al}_{7,5}$, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2345-2353.
- [19] **Scudino, S., Mickel, C., Schultz, L., Eckert, J., Yang, X. Y., ve Sordélet, D. J.** (2004). Quasicrystal formation in mechanically alloyed Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Al glassy powders, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4349-4354.
- [20] **Kühn, U., Eckert, J., ve Schultz, L.** (2000). As-cast quasicrystalline phase in a Zr-based multicomponent bulk alloy, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 179-184.
- [21] **Scudino, S.** (2004). Microstructure evolution upon devitrification and crystallization kinetics of $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_8\text{Nb}_{2,5}\text{Cu}_{13,9}\text{Ni}_{11,1}\text{Al}_{7,5}$ melt-spun glassy ribbon, *J. Appl. Phys.*, **95**, 3397-3406.
- [22] **Lin, X. H., Johnson, W. L., ve Rhim, W. K.** (1997). Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloy, *Mater. Trans. JIM.*, **38**, 473-480.
- [23] **Eckert, J., Mattern, N., Zinkevitch, M., ve Seidal, M.** (1998). Crystallization behavior and phase formation in Zr-Al-Cu-Ni metallic glass containing oxygen, *Mater. Trans. JIM.*, **39**, 623-626.
- [24] **Sordélet, D. J.** (2002). Synthesis route-dependent formation of quasicrystals in $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ and $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Cu}_{10}$ amorphous alloys, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4735-4741.
- [25] **Inoue, A. ve Takeuchi, A.** (2002). Recent progress in glassy metal alloys, Material Transactions, *Journal of Intelligent Manufacturing*, **43**, 1892-1906.
- [26] **Wang, R.** (1979). Short Range Structure for amorphous for intertransitionmetal alloys, *Nature*, **278**, 700-704.
- [27] **Inoue, A.** (2000). Satabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Materialia*, **48**, 279-306.
- [28] **Eckert, J., Mattern, M. ve Seidel, M.** (1998). Crystalization behaviour and phase formation in Zr-Al-Cu-Ni metallic glass containing oxygen, Material Transaction. *Journal of Intelligent Manufacturing*, **39**, M63-632
- [29] **Wang, W. H., Wu, E., Wang, R. J., Kenedy, S. J. ve Studer, A.J.** (2002). Phase transformation in a $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ bulk amorphous alloy upon crystallization, *Physical Review B*, **66**, 104205/1-5.
- [30] **Saida, J., Matsushita, M. ve Inoue, A.** (2001). Direct observation of icosahedral cluster in $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ binary glassy alloy, *Applied Physics Letters*, **79**, 412-414.
- [31] **Waniuk, T. A., Schroers, J. ve Johnson, W. L.** (2003). Timescales of crystalization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloys, *Physical Review B*, **67**, 184203-1842039.

- [32] **Holland-Moritz, D.** (1993). Observation of the undercoolability of quasicrystal-forming alloys by electromagnetic levitation, *Physical Review Letters*, **71**, 1196-1199.
- [33] **Inoue, A., Takeuchi, A. ve Zhang, T.** (1998). Ferromagnetic bulk amorphous alloys, *Metallurgical and Materials Transactions*, **29A**, 1779-1793
- [34] **Baca, F. J. A. ve Ching, W.** (1995). The Magnetism of Amorphous Metals and Alloys, *World Scientific Pub.*
- [35] **Löffler, J. F.** (2003). Bulk Metallic Glasses, *Intermetallics*, **11**, 529-540.
- [36] **Inoue, A.,** (2000). Stabilization Of Metallic Supercooled Liquid And Bulk Amorphous Alloy, *Acta Mater.*, **48**, 279-306.
- [37] **Nakşiler, V.,** (2008). Machinability Of Zirconium Based Bulk Metallic Glasson Drilling And Milling, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [38] **Groza, J. R., Shackelford, J. F., Lavernia, E.J. ve Powers, M. T.** (2007). *Materials Processing Handbook*, CRC Press.
- [39] **Spaepen, F.** (1977). A Microscopic Mechanism for Steady State Inhomogeneous Flow in Metallic Glasses, *Acta Metall.*, **25**, 407-415.
- [40] **Argon, A. S.** (1978). Plastic Deformation in Metallic Glass, *Acta Metall.*, **27**, 47-58.
- [41] **Anantharaman, T. R.** (1984). Metallic Glasses Production, Ed. Properties and Applications; *Materials Science Surveys Sayı:2*, Trans Tech SA, Switzerland, 50-57.
- [42] **Pietrokowsky, P.,** (1963). Review of Scientific Instruments 34, 445.
- [43] **Ramachandrarao, P., Banerjee, D. ve Anantharaman, T.R.** (1970). *Metallurgical Transactions I*, 2655.
- [44] **Cohen, M., Kear, B. H., ve Mehrabian, R.** (1980). Rapid Solidification Processing: Principles and Techniques, Claitor's Pub., 1.
- [45] **Anand, V., Kaufmann, A. J. ve Grant, N. J.** (1980). Rapid Solidification Processing: Principles and Techniques, Claitor's Pub. 273.
- [46] **Cline, C. F. ve Hopper, R. W.** (1997). *Scripta Metallurgica*, 1137.
- [47] **Nowosielski, R. ve Babilas, R.** (2007). Fabrication of bulk metallic glasses by centrifugal casting method, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Eng.*, 1-2.
- [48] **Inoue, A., Kato, A., Zhang, T., Kim, S.G. ve Masumoto, T.** (1991). Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method, *Materials Transactions*, **32**, 609-616.
- [49] **Figueroa, I. A., Carroll, P. A., Davies, H. A., Jones, H. ve Todd, I.,** (2007). Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction Casting, *Solidification Processing 07 Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing*, 23-25.

- [50] **Yuwono, A. H.** (2010). Endonezya Üniversitesi Teknik Fakültesi, Metallurji ve Malzeme Bölümü, Malzeme Bilgisi Ders Notları, Amorphous Metals, 25.
- [51] **Huang, L., Wang, H. Y., Qiu, F. ve Jiang, Q. C.** (2006). Synthesis of dense ceramic particulate reinforced composites from Ni-Ti-C, Ni-Ti-B, Ni-Ti-B₄C and Ni-Ti-C-B systems via the SHS reaction, arc melting and suction Casting, *Materials Science and Engineering: A*, Cilt: 422, Bölüm: 1-2, 309-315.
- [52] **Takagi, M, Kawamura, Y., Imura, T., Nishigaki, J. ve Saka H.,** (1992). *Journal of Material Sciences*, **27**, 817.
- [53] **Chiu, H. M., Kumar, G., Blawdziewicz, J. ve Schroers, J.** (2009). Thermoplastic Extrusion of Bulk Metallic Glass, *Scripta Materialia*, **61**, 28-31.
- [54] **Schroersa, J., Hodgesa, T. M., Kumara, G., Ramanb, H., Barnesb, A. J., Phamc, Q. ve Waniukc, T. A.** (2011). Thermoplastic Blow Molding Of Metals, *Materials Today*, Cilt: **14**, 1-2.
- [55] **Brothers, A. H., Scheunemann, R., DeFouw, J. D., ve Dunand, D. C.** (2005). *Scripta Material*, Cilt:52, 335.
- [56] **Qui, K. ve Ren, Y.** (2006). Fabrication of Porous Bulk Metallic Glass, *Journal of Material Science Technologies*, Cilt:21, **6**.
- [57] **Tamura, T., Amiya, K., Rachmat, R. S., Mizutani, Y. ve Miwa, K.** (2005). Electromagnetic Vibration Process Forproducing Bulk *Metallic Glasses*, *Nature Materials*, **4**, 289-292.
- [58] **Kawamura, Y. ve Ohno, Y.** (2001). Succesful Electron-Beam Welding of Bulk Metallic Glass, *Materials Transactions*, Cilt:42, **11**, 2476-2478.
- [59] **Kawamura, Y., Shoji, T. ve Ohno, Y.** (2003). Welding Technologies Of Bulk Metallic Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **317**, 152-157.
- [60] **Kagao, S., Kawamura, Y. ve Ohno, Y.** (2004). Electron-Beam Welding Of Zr-Based Bulk Metallic Glasses, *Materials Science and Engineering A*, **375-377**, 312-316.
- [61] **Kim, J. ve Kawamura, Y.** (2007). Electron Beam Welding Of The Dissimilar Zr-Based Bulk Metallic Glass And Ti Metal, *Scripta Materialia*, **56**, 709-712.
- [62] **Lee, K., Yun, E., Lee, S., ve Kim, N.J.** (2005). Fabrication Of Zr- And Cu-Base Bulk Metallic Glass/Cu Surface Composites By High-Energy Electron-Beam İrradiation, *Materials Science and Engineering A*, **408**, 92-101.
- [63] **Pauly, S., Löber, L., Petters, R., Stoica, M., Scudino, S., Kuhn, U. ve Eckert, J.** (2013). Processing Metallic Glasses by Selective Laser Melting, *Materials Today* Cilt:16, 1-2.
- [64] **National Aeronautics and Space Admistration.** (2000). *Sun Sample Return Mission Nears Launch*.
- [65] **Rajagopal, K.,** (2008). *Engineering Physics*, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 296.

- [66] **Marikani, A.**, (2009). *Engineering Physics*, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 391-392.
- [67] **Liu, Y., Shindo, D. ve Sellmyer, D. J.** (2005). *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, New York : Springer, 348.
- [68] **Kumar, G., Tang, H. X. ve Schroers, J.** (2009). Nanomoulding with Amorphous Metals, *Nature*, **457**, 868-872.
- [69] **Liquidmetal Technologies.** (2013). Alındığı tarih: 06.04.2013, adres: www.liquidmetal.com.
- [70] **Karaagüzel, U.** (2010). Zirkonyum Esaslı Kalın Camsı Metalin Frezelenmesinin Sonlu Elemanlar Analizi, Yüksek Lisans Tezi, 9.
- [71] **NDT Education and Research Center.** (2013). Introduction to Magnetic Particle Inspection, Introduction to Magnetic Particle Inspection, Alındığı tarih: 20.04.2013, adres: <http://www.ndt-ed.org/>.
- [72] **Jiles, D.** (1991). *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman and Hall, 74.
- [73] **University of Birmingham.** (2013). Classification of Magnetic Materials, Alındığı tarih: 20.04.2013, adres: <http://www.birmingham.ac.uk/research/activity/metallurgymaterials/magnets/background/magnetic-materials-types.aspx>.
- [74] **Metglas.** (2013). Metglas® 2714A Magnetic Alloy, adres: Alındığı tarih: 20.04.2013, adres: http://metglas.com/products/magnetic_materials/2714a.asp.
- [75] **Weiss, P.** (1907). L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique.
- [76] **Cullity, B. D. ve Graham, C. D.** (2008). *Introduction to Magnetic Materials 2nd Ed.*, New York: Wiley–IEEE.
- [77] **Manke, I., Kardjilov, N., Schäfer, R., Hilger, A., Strobl, M., Dawson, M., Grünzweig, C., Behr, G., Hentschel, M., David, C., Kupsch, A., Lange, A. ve Banhart, J.** (2010). Three-dimensional imaging of magnetic domain, *Nature Communications*, **1**, 125.
- [78] **National High Magnetic Field Lab.** (2013). adres: <http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/magnetacademy/magnets/page2.html>.
- [79] **Hu, Y.** (2008). Microstructural Dependence of Magnetic Properties of Nd-based Bulk Metallic Glasses, *Doktora Tezi*, Hong Kong Teknik Üniversitesi.
- [80] **Alben, R., Becker, J.J. ve Chi, M. C.** (1978). Random Anisotropy in Amorphous ferromagnets, *Journal of Applied Physics*, **49**, 1653-1658.
- [81] **Bracchi, A., Sawyer, K, Schneider, S. ve Löffler, J.F.** (2003). Random Anisotropy And Domain-Wall Pinning Process In The Magnetic Properties Of Rapidly Quenched Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀, *Applied Physics Letters*, **82**, 721-723.

- [82] **Turtelli, R. S., Triyono, D., Grossinger, R., Michor, H., Espina H., Sinnecker, J. P., Sassik, H., Eckert, J. Kumar, G., Sun, G. ve Fan, G. J. (2002).** Coercivity mechanism in Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ and Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ alloys, *Physical Review B*, 66, 054441 / 1-8.
- [83] **Nowosielski, R. ve Babilas, R. (2008).** Structure And Magnetic Properties of Fe₃₆Co₃₆B₁₉Si₅Nb₄ Bulk Metallic Glasses, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Cilt:30, 2.
- [84] **Nowosielski, R., Babilas, R., Griner, S. ve Czeppe, T. (2010).** Structure T., Thermal And Magnetic Properties of Fe₄₃Co₁₄Ni₁₄B₂₀Si₅Nb₄ Bulk Metallic Glass, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Cilt 38, 2.
- [85] **Krüger, K., Stark, A., Mühlbauer, A. ve Kramer, C. (2004).** *Handbook Of Thermoprocessing Technologies: Fundamentals - Processes - Components – Safety*; “Electric Arc Furnaces”, Vulkan-Verlag GmbH Germany, 207-210.
- [86] **ALD Vacuum Technologies. (2013).** Vacuum Ark Remelting (VAR), Alındığı tarih: 16.03.2013, adres: <http://web.ald-vt.de/cms/?id=62>.
- [87] **Lord Rayleigh ve William R., (1895).** Argon, a New Constituent of the Atmosphere. *Proceedings of the Royal Society of London* 57, 1, 265–287.
- [88] **Universal Industrial Gases, Inc. (2013).** Argon (Ar) Properties, Uses, Applications, Alındığı tarih: 09.03.2013, adres: <http://www.uigi.com/argon.html>.
- [89] **Apdinç Petrol ve Dayanıklı Tüketim Ürünleri Tic. Ve San. Ltd. Şti. (2013).** Alındığı tarih: 09.03.2013, adres: <http://www.apdinc.com.tr/koruyucu.htm/>.
- [90] **Upadhyaya, G. S. (2002).** *Powder Metallurgy Technology*; Department of Materials and Metallurgical Engineering - Indian Institute of Technology, Kanpur, India; Cambridge International Science Publishing, 57-61.
- [91] **Angelo, P. G. ve Subramanian, R. (2009).** *Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*; PHI Learning Private Limited, New Delhi, 109.
- [92] **Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi. (2013).** XRD X-Işınımı Kırınım Cihazı, Alındığı tarih: 02.03.2013, adres: <http://www.selcukiltek.com/>.
- [93] **Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility. (2013).** App. of XRD, Alındığı tarih: 02.03.2013, adres: <http://www.ammrf.org.au/>.
- [94] **Science Education Resource Center at Carleton College. (2012).** Geochemical Instrumentation and Analysis, X-Ray Fluorescence (XRF), Alındığı tarih: 02.03.2013, adres: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html.
- [95] **Amptek. (2013).** XR-100CR Additional Performance Spectra and Detector Properties, Alındığı tarih: 03.03.2013, adres: <http://www.amptek.com/xrspectr.html>.

- [96] **Edmund Bühler GmbH.** (2013). Arc Melters, Compact Arc Melter MAM-1, Article No.: 2426000, Alındığı tarih: 10.03.2013, adres: <http://www.edmund-buehler.de/english/i-lichtbogen-schmelzgeraete.pml>.
- [97] **Gemini BV.** (2013). Santorius 1412 balance, Alındığı tarih: 10.03.2013, adres: <http://www.geminibv.nl/labware/sartorius-1412-balance/>.
- [98] **General Laboratory Supply.** (2013). CP Series Analytical Balances, Santorius, Alındığı tarih: 10.04.2013 adres: <http://www.gogenlab.com/products/cp-series-analytical-balances-sartorius>.
- [99] **Metglas.** (2013). "Metglas Magnetic Alloy 2714A", "Metglas, Alındığı tarih: 20.04.2013 adres: [http://metglas.com/products/magnetic_materials/2714 a.asp](http://metglas.com/products/magnetic_materials/2714_a.asp).
- [100] **Hyperphysics.** (2013). Relative Permeability, Alındığı tarih: 20.04.2013, adres :<http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/solids/ferro.html>.
- [101] **University of Surrey.** (2013). Online Ders Notları, "Magnetic Properties of Materials", Alındığı tarih: 20.04.2013, adres: <http://info.ee.surrey.ac.uk/Workshop/advice/coils/mu/>.
- [102] **Cullity, B. D., Graham, C. D.** (2008). Introduction to Magnetic Materials, 2nd edition, 568.
- [103] **LiangZhang J., Zheng Z. G., Cao W.H. ve Shek C. H.** (2013). Magnetic behavior of Gd₄Co₃ metallic glass, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 326, 157-161.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Azmi Timur

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1986

Adres: Teşvikiye / İstanbul

E-Posta: azmi.timur@gmail.com

Lisans:: İstanbul Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi

Mesleki Deneyim: 3 yıl özel sektörde deneyim