

**Co ESASLI HACİMLİ METAL CAMIN MANYETİK
ÖZELLİKLERİNE Fe KONSANTRASYONUNUN
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kağan ŞARLAR



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Co ESASLI HACİMLİ METAL CAMIN MANYETİK ÖZELLİKLERİNE Fe
KONSANTRASYONUNUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kağan ŞARLAR

Doç. Dr. İlker KÜÇÜK
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2014

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Kağan ŞARLAR tarafından hazırlanan “Co Esaslı Hacimli Metal Camın Manyetik Özelliklerine Fe Konsantrasyonunun Etkisinin Araştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. İlker KÜÇÜK

Başkan: Doç. Dr. İlker KÜÇÜK

İmza

Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

Üye: Doç. Dr. Ali KARA

İmza

Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mürşide ŞAFAK HACİİSMAİLOĞLU

İmza

Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü

.../.../.....

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

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

..././2014

İmza

Kağan Şarlar

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Co ESASLI HACİMLİ METAL CAMIN MANYETİK ÖZELLİKLERİNE Fe KONSANTRASYONUNUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Kağan ŞARLAR

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İlker KÜÇÜK

Bu çalışmada, demir konsantrasyonunun $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-10$) hacimli metal camında camlaşma yeteneği ve manyetik özelliklere etkisi incelenmiştir.

Vakumla döküm metoduyla 2 mm çapında hacimli metal camlar üretilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi kullanılarak üretilen hacimli metal camların amorf yapıda olup olmadıkları belirlenmiştir. Fe oranı $x=1-9$ değerleri arasında olduğunda amorf yapı, $x=10$ olduğunda ise kristal yapı gözlenmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemiyle elde edilen termal analiz eğrilerine göre $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-9$) alaşımlarının aşırı soğutulmuş sıvı bölgesi (ΔT_x) yaklaşık 44 K dir. Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM) doyum mıknatıslanmasının (J_s) 0,62 T ile 0,81 T, sıfırlayıcı alanın (H_c) 2 A/m ile 289 A/m aralığında değiştiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Hacimli metal cam, Vakumla döküm, Manyetik malzemeler, Camlaşma yeteneği.

2014, vi+44 Sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF FE CONTENT RATIO EFFECT ON MAGNETIC PROPERTIES OF CO BASED BULK METALLIC GLASSES

Kağan ŞARLAR

Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

In this work the effect of Fe concentration on the glass forming ability (GFA) and magnetic properties in $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) bulk metallic glasses were investigated.

By suction casting method, the bulk metallic glasses with diameters up to 2 mm produced. We try to determine that produced bulk metallic glasses are in amorphous state or not by using X-ray diffraction (XRD) analysis. Fe ratio of $x=1-9$ values were in amorphous state but $x=10$ value was in crystalline state. The curves of thermal analysis, obtained using differential scanning calorimetry (DSC), show that the $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-9$) have a supercooled liquid region (ΔT_x) of about 44 K. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements of the saturation magnetizations (J_s) and coercivity (H_c) were in the range of 0,62 T-0,81 T and 2 A/m-289 A/m, respectively.

Keywords: Bulk metallic glasses, Suction Casting, Magnetic Materials, Glass Forming Ability .

2014, vi+44 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince değerli yorum ve önemli katkıları ile desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam, Sayın Doç. Dr. İlker KÜÇÜK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerinden dolayı bölümdeki hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma, maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan eşime ve aileme teşekkür ederim.

Kağan ŞARLAR

.././2014

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	3
2.1. Kristal ve Cam Yapı Arasındaki Temel Farklar.....	3
2.2. Metal Cam Kavramı.....	4
2.3. Metal Camların Teorisi.....	5
2.3.1. Cam Oluşumunun Yapısı.....	5
2.3.2. Cam Yapının Termodinamik ve Kinetik Özellikleri.....	8
2.4. Camlaşma Yeteneği.....	11
2.4.1. Kritik Soğutma Oranı.....	11
2.4.2. T-T-T Diyagramları.....	12
2.4.3. Hacimli Metal Cam Oluşturma Kuralları.....	14
2.4.4 Camlaşma Yeteneği ile İlgili Parametreler.....	15
2.4.4.1 Aşırı Soğutulmuş Sıvı Bölgesi.....	15
2.4.4.2 İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı.....	15
2.4.4.3. γ Parametresi.....	15
2.4.4.4. γ_m Parametresi.....	17
2.5 Metal Camların Manyetik Özellikleri.....	17
2.5.1. Manyetik Metal Camların Sınıflandırılması.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	21
3.1. Üretim Yöntemi.....	21
3.1.1. Alaşımın Hazırlanması.....	22
3.1.2. Ark Eritme Cihazı ile Alaşımın Homojenleştirilmesi.....	23
3.1.3. Vakumla Döküm Yöntemi ile Hızlı Katılaştırma.....	24
3.2. Ölçüm Sistemleri.....	26
3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	26
3.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	27
3.2.3. Titreşken Örnek Manyetometresi.....	30
4. ARAŞTIRMA VE SONUÇLAR.....	32
4.1. Malzemenin Üretim Aşaması.....	32
4.2 Yapısal ve Termal Analiz.....	32
4.2.1. XRD Analizi.....	32
4.2.2 DSC Analizi.....	34
4.2.3 VSM Analizi.....	37
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	40
KAYNAKLAR.....	42
ÖZGEÇMİŞ.....	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
T_x	Kristalleşme sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
T_{rg}	İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı
ΔT_x	Aşırı soğutulmuş bölge
η	Viskozite katsayısı
C_p	Öz ısı
ΔG^*	Aktivasyon enerjisi
ΔH_f	Entalpi
ΔS_f	Entropi
I_v	Çekirdekleşme oranı
l	Ortalama atomik çap
D^*	Kırılma parametresi
R_c	Kritik kalınlık
M_s	Doyum mıknatıslanması
A	Alan
d	Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
H	Manyetik alan şiddeti
n	Yansıma mertebesi
Φ	Manyetik akı
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
λ	X-ışını dalga boyu
B	Manyetik akı yoğunluğu
μ	Manyetik geçirgenlik
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
M	Mıknatıslanma
B_r	Artık manyetik akı yoğunluğu
M_r	Artık mıknatıslanma
A_N	N.elementin bir molünün kütlesi
J	Manyetik kutuplanma
B_s	Doyum manyetik akı yoğunluğu
H_c	Sıfırlayıcı alan

Kısaltmalar	Açıklama
XRD	X-Işını Kırınımı
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
VSM	Titreşken Örnek Manyetometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kristal yapı ve amorf yapının atomik boyuttaki dizilimleri	4
Şekil 2.2. Kristal malzeme ile camsı malzemenin sıcaklık hacim ilişkisi.....	6
Şekil 2.3. Öz ısı ve viskozluğun kristalleşme ve cam geçiş sıcaklığı ile ilişkisi.....	7
Şekil 2.4. Sıcaklık-serbest enerji eğrisi	8
Şekil 2.5. Yarıçap ile serbest enerji değişimi	9
Şekil 2.6. T-T-T grafiği	12
Şekil 2.7. Element eklenmesinin T-T-T grafiğine etkisi	14
Şekil 2.8. İki farklı alaşım için T-T-T diyagramları.....	16
Şekil 2.9. Histeresis eğrisi ve bazı manyetik özellikler.....	18
Şekil 3.1. Arkla eritmenin yapılacağı bakır pota.....	23
Şekil 3.2. Bakır kalıbın boyutları	24
Şekil 3.3. Vakumla döküm metodu ile üretilen çubuklar	25
Şekil 3.4. Vakumla döküm sistemi.....	25
Şekil 3.5. X-ışını kırınımının şematik gösterimi	26
Şekil 3.6. X-ışını kırınımı	27
Şekil 3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazının şematik gösterimi	28
Şekil 3.8. Isı akışının sıcaklığa bağlı değişimi	29
Şekil 3.9. Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM).....	30
Şekil 3.10. VSM bobinleri.....	32
Şekil 4.1. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-5$) alaşımlarının XRD desenleri.....	33
Şekil 4.2. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=6-10$) alaşımlarının XRD desenleri.....	33
Şekil 4.3. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-5$) alaşım sisteminin termal eğrileri..	34
Şekil 4.4. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=6-10$) alaşım sisteminin termal eğrileri..	35
Şekil 4.5. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-5$) alaşım sisteminin termal eğrileri..	36
Şekil 4.6. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=6-10$) alaşım sisteminin termal eğrileri..	37
Şekil 4.7. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-5$) histeresis eğrisi.....	38
Şekil 4.8. $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=6-10$) histeresis eğrisi.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Üretilen örneklerin termal ve camlaşma yeteneği parametreleri.....	35
Çizelge 4.2. Üretilen alaşımların manyetik özellikleri	39

1. GİRİŞ

Metaller 21. yüzyılda bile insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılayacak malzeme sınıfında temel yapı taşı konumundaydılar. Bu durum metallik camların keşfedilmesine kadar böyle devam etmiştir. İlk olarak 1960 yılında Pol Duwez tarafından elde edilen ve bileşiminde % 75 Au ve % 25 Si olan camsı yapı, alaşımın aniden saniyede milyon dereceye yaklaşan oranlarda hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilmiştir (Duwez 1960). Elde edilen bu düzensiz (amorf) camsı yapının X-Işını Kırınımı (XRD) sonuçları hiç kristal piki vermemiştir. Bunun yerine amorf malzemelerin XRD piklerinde yaygın ve geniş bir pik gözlenmiştir. Buradaki önemli nokta, alaşımın sıradan soğutma oranlarından daha hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilmesidir. Çünkü yaklaşık 1 Ks^{-1} gibi sıradan soğutma oranlarıyla alaşım soğutulursa sıvı alaşım her zaman kristal yapıya yani uzun mesafelerde periyodik atom düzenine sahip olacaktır. Yapılan bu çalışma metalik cam kavramının gelişmesine öncülük etmiştir. Bu çalışmanın yapılmasından birkaç yıl sonra Chen ve Turnbull üç element içeren amorf küreler Pd-Si-N (N=Ag, Cu, Au) üretmeyi başarmışlardır (Chen 1969). Üretilen bu kürelerden 0,5 mm çapında olan $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$ alaşımında cam geçişinin varlığı gösterilmiştir. Seksenli yıllarda öncü çalışmalar yapılmasına rağmen metalik cam kavramının mühendislik ve teknoloji uygulamalarındaki sahip olduğu potansiyel A. inoue ve grubu tarafından $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17,5}$ alaşımının 15 mm ye varan kritik kalınlıklarda üretilmesiyle bu alaşımların yalnızca laboratuvar çalışmaları için olmadığı ve mühendislik çalışmaları içinde ilginç olabileceği gösterilmiştir. A. Inoue ve grubunun yaptığı bu çalışma Johnson ve Peker tarafından hemen fark edilmiş ve kritik kalınlığı birkaç santimetre olan $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ alaşımının ya da ticari olarak Vitreloy 1 olarak bilinen hacimli metalik camın üretilmesini sağlamıştır (Johnson 1993).

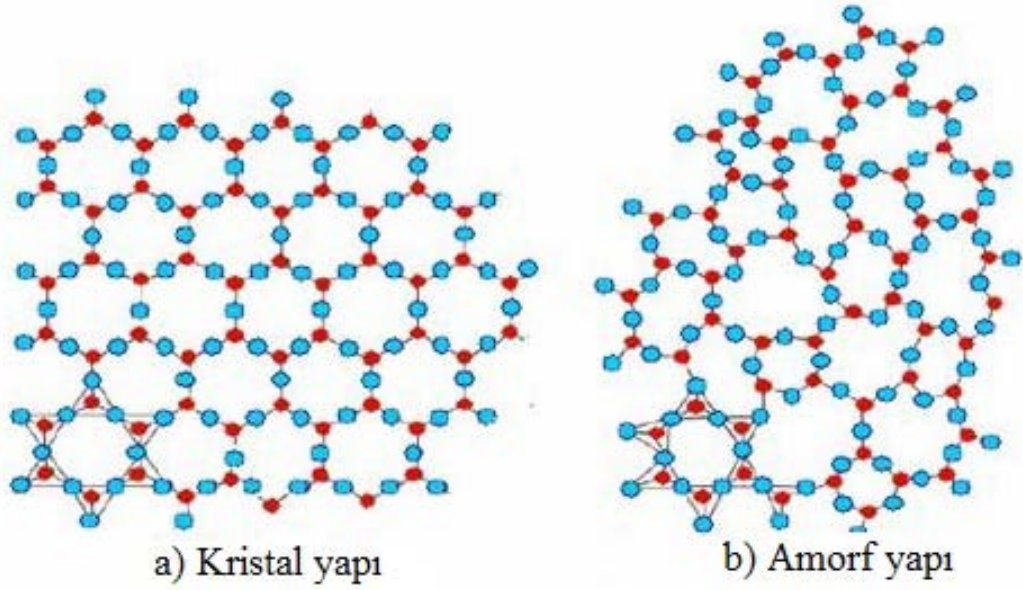
Metalik cam kavramı özellikle son yıllarda ileri malzeme mühendisliğinde önemli kavramlardan biri haline gelmiştir. Çünkü metalik camların amorf yapısı kristal yapının getirdiği yeniliklere göre daha fazla seçenek ve daha iyi sonuçlar sunmuştur. Teknolojik malzeme kalitesi anlamında üstün özelliklere sahip olmasına karşın 1990'lı yılların ortasına kadar metalik camların kritik kalınlıklarda hacimli boyutta üretilmemesi mühendislik alanındaki uygulamalarda getireceği potansiyel yeniliklerin geç fark edilmesine neden olmuştur. Hacimli metal camların kritik boyutlarda bakırla döküm

metodu ile büyük miktarlarda üretim yapılabilecek seviyede üretilmesi sanayi ve teknoloji uygulamaları açısından önemli bir adım olmuştur (Inoue 1990). İlk hacimli metal camın bakırla döküm metodu ile üretilmesinden beri çok sayıda farklı saf elementler içeren alaşımlar üretilmiştir ve bu alanda yeni kompozisyonlar üzerinde çalışılmaya devam edilmektedir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Kristal ve Cam Yapı Arasındaki Temel Farklar

Metaller ve alaşımların doğada kristal olarak buldukları düşünülür. Metallerin kristal olarak düşünülmesindeki temel nedenlerden biri atomların üç boyutta periyodik olarak yerleşim göstermeleridir. Kristal yapıda dikkati çeken özellik simetridir. Başka bir deyişle eğer kristal içindeki bir atomun koordinatları ve birim hücrenin yapısıyla şekli biliniyorsa diğer atomların pozisyonlarını da tahmin edilebilir. Herhangi bir atomun en yakın komşu mesafesi ve komşularının sayısı atomun düşünüldüğü konuma bakılmaksızın aynıdır. Örnek olarak yüzey merkezli kübik yapı (FCC) için birinci en yakın komşu mesafesi $a\sqrt{2}/2$ dir. Burada a kristalin örgü parametresidir. Ayrıca her atom en yakın 12 komşuya sahiptir. Komşu sayısı FCC yapısı için 12 dir. En yakın komşu mesafesi ve komşu sayısı, diğer yapılar için farklıdır. Temel atomların düzenlenmediği farklı şekillerde simetri kısıtlamaları olduğu için, üç boyutlu uzayda sınırlı sayıda düzenlemeler mevcuttur. Bu nedenle yalnızca 7 kristal sistem, 14 Bravis örgüsü, 230 uzay grubu vardır. Bravis örgüsünde her örgü noktasına farklı atomlar yerleştirilerek, yeni kristal üretmek mümkündür. Bu nedenle esas kristal yapı sayısı sınırsızdır. Ancak sonsuz sayıdaki bütün düzenlemeler, 14 Bravis örgüsünden biri ile tanımlanabilir. Şekil 2.1 de Kristal ve Amorf yapı gösterilmektedir. (Turton 2000)



Şekil 2.1 Kristal yapı ve amorf yapının atomik boyuttaki dizilimleri

Kristal yapıdaki bu periyodik düzenin olmadığı katılar kristal olmayan yapılar olarak değerlendirilir. Amorflar ya da Camsı yapı terimleri genellikle bu katıları tarif etmek için kullanılan ifadelerdir. Bu tarz yapılarda atomik düzen kristal yapılarda olduğu gibi geniş bir boyutta devam etmemektedir. Amorf ya da Camsı yapıdaki atomlar ancak birkaç en yakın komşu atom mesafesinde, daha kısa bölgelerde kendini tekrar eden bir düzen içerisinde bulurlar.

Bir sıvının viskozluğu onun hacmi ile ilgilidir. Sıvı durumda atom komşu atomlar tarafından oluşturulan bir kafesin içindedir. Bir atom bir kafes tarafından hapsedildiğinde hareket eden atom komşu atomlardan geri saçılır ve kafesin içerisine hapsedilmiştir. Amorf katıların büyük bir kısmı yüksek viskozluğa sahip katılardan oluşmuştur. Bunun temel nedeni malzemenin sıcaklığı normal donma noktasının altında bir değere düşürüldüğünde, yüksek viskozluktan dolayı moleküllerin uygun yerlere hareket ederek kristal yapı oluşturamamasıdır.

2.2 Metal Cam Kavramı

Bir metalin sıvı haldeyken, kristalleşmeden hızlı soğutularak elde edilen katı hali cam veya amorf olarak adlandırılır. Ancak bu iki kavram çoğu zaman birbirlerinin yerlerine kullanılmalarına rağmen tanımlarında bir ayrım söz konusudur. Cam yapı, sıvı halden sürekli soğutmayla elde edilen yapıdır. Amorf yapı ise sıvı halden sürekli soğutma

yöntemi haricinde mekanik alaşımlama, buhar depozisyonu gibi diğer yöntemlerle elde edilen yapıdır. Cam yapıyı oluşturan alaşımda kullanılan elementlerin çoğunun metal olması sebebiyle bu malzemelere metalik camlar denilir.

Ani katılaştırma işlemi sırasında sıcaklık öyle hızlı azaltılır ki, madde kristalleşmeden camsı bir durumda hapsolür. Eğer soğuma oranı eriyik haldeki alaşımı amorf yapısında “donduracak” kadar büyükse cam yapılar oluşur. Kristallerin düzgün ve sıralı yapılarının aksine metal camlar amorf yapıya sahiptirler. Kristal kusurlarının olmadığı bu camsı yapılar üstün mekanik, termal ve manyetik özelliklere sahiptir.

Son 50 yılda çok sayıda metalik cam üretilmesi sonucu bunların sınıflandırılmasının gereği ortaya çıkmıştır. Genel olarak farklı sınıflandırmalar mevcutsa da metalik camlar metal-metaloit ve metal-metal olarak sınıflandırılabilir.

(a) Metal-Metaloit

Bu tür metalik camlarda metal atomlarının alaşımdaki oranı % 80 civarında ve metaloit atomların oranı (B, C, P, Si...) yaklaşık % 20 civarındadır. Metal atomları tek tip olabileceği gibi farklı tipteki atomların birleşimi şeklinde de olabilir. Ancak alaşımın içindeki toplam oran % 80 civarında olmalıdır. Aynı şekilde metaloit atomlar tek tip olabileceği gibi farklı tipteki atomların birleşimi şeklinde de olabilir.

b) Metal-Metal

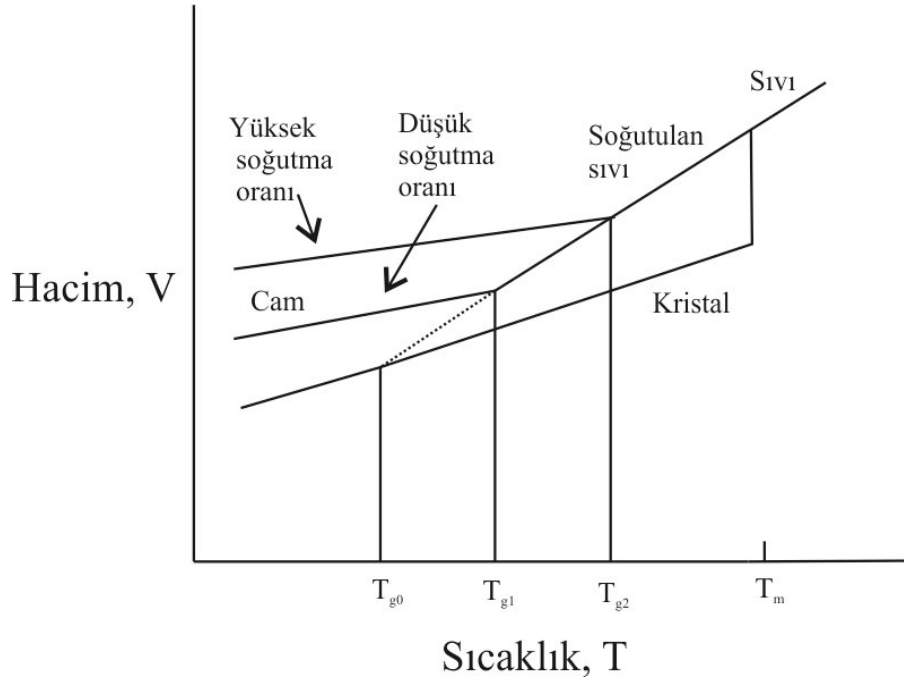
Bu tip alaşımlar metaloit atomları içermemektedirler. Metal-metaloit ve metal-metal alaşımlar arasındaki göze çarpan fark metal-metaloit tipindeki alaşımlarda mevcut olan elementin alaşım içindeki atomik yüzde sınırlaması metal-metal alaşımlarında yoktur. Metal-metal kompozisyonlarda alaşımlardan biri % 9 civarına kadar düşük bir orana yada % 50 civarında büyük bir orana sahip olabilir.

2.3 Metal Camların Teorisi

2.3.1 Cam Oluşumunun Yapısı

Cam, sıvı durumdan sürekli soğutma ile elde edilen kristal olmayan yapıdır. Sıvı metalin sıcaklığı düşürüldükçe hacimde azalır. Erime noktasında hızlı soğutulmayan malzemenin hacminde keskin bir düşme meydana gelir ve kristalin karakteristik yapısı

oluşana kadar bu durum devam eder. Şekil 2.2’de kristal malzeme ile cam formundaki malzemenin sıcaklık hacim ilişkisi gösterilmektedir. Burada T_{g0} , kristal durumdaki cam geçiş sıcaklığı, T_{g1} düşük soğutma oranındaki cam geçiş sıcaklığı, T_{g2} yüksek soğutma oranındaki cam geçiş sıcaklığıdır.



Şekil 2.2. Kristal malzeme ile cam formundaki malzemenin sıcaklık hacim ilişkisi

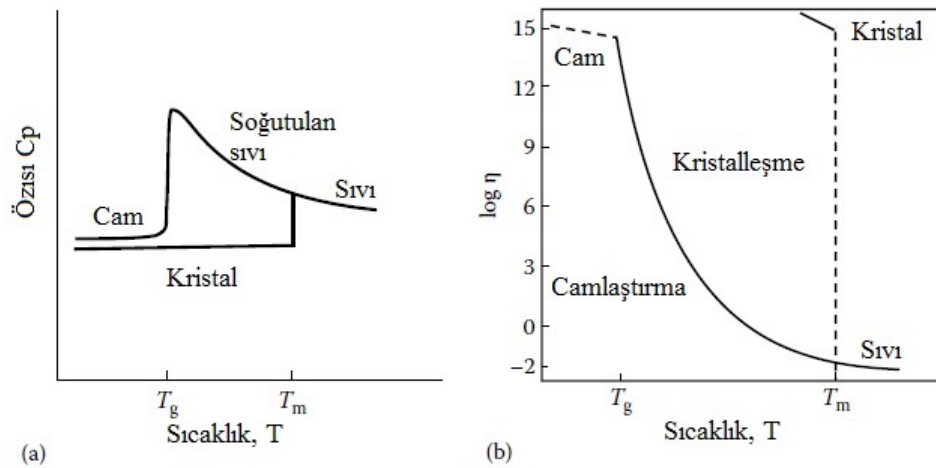
Termal genişlemeye bağlı olarak daha hızlı soğutma işlemi gerçekleştirildiğinde hızlı soğutulmayan malzemenin hacminde meydana gelen keskin düşüş gözlenmez. Sıvı için hacimde meydana gelen bu özel durum daha düşük sıcaklıklara inildiğinde Şekil 2.2’de gösterildiği gibi gerçekleşir. Bu olay kristal yapı oluşması atlanarak yeni formda atomik bir boyutta düzenlemenin olabileceğinin göstergesidir. Soğutma hızının büyüklüğü birçok parametreye bağlıdır.

- Sıvının ilk viskozluk değeri (η)
- Azalan sıcaklık ile artan viskozluk oranı
- Eriyik ve kristal arasındaki ara yüz enerjisi
- Soğutulan sıvı ve kristal faz arasındaki sıcaklığa bağlı olan Gibbs serbest enerji farkı

- Soğutma oranı
- Farklı yapıdaki çekirdekleşme faktörlerinin etkisi

Sıvı halde bulunan çoğu maddenin hacmi sıcaklık azaldıkça azalır. Fakat normal metal ile cam formundaki metalin arasındaki fark, sıvının belirgin bir hızla soğutulmasıdır. Bu hızlı soğutma işlemi sırasında hacim azalırken viskozluk değeri artmaya devam eder. Erime sıcaklığının (T_m) altındaki bir sıcaklık değerinde viskozluk çok büyük bir değer alır ve eğer sıvı bu durumda iken soğutulduğunda cam halini alır. Literatürde viskozluğun 10^{12} Pas olduğu an cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılır (Turnbull 1969). Viskozluğun bu değere ulaştığı kesin bir sıcaklık değeri yoktur. Tanımlı bir cam geçiş sıcaklığından ziyade sıvının camlaştığı bir sıcaklık aralığından bahsedilebilir. Cam geçiş sıcaklığı gerçek bir termodinamik faz geçişi olarak adlandırılmaz. Bunu temel nedeni de T_g değerinin soğutma oranına olan bağımlılığıdır.

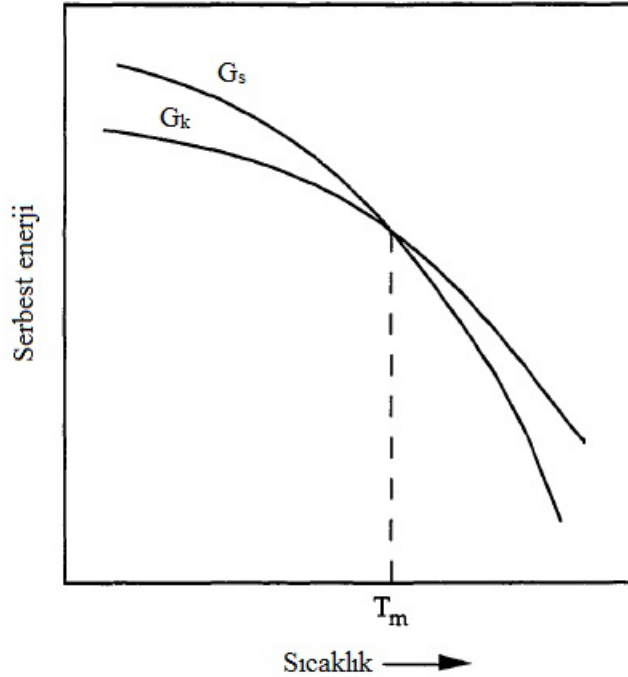
Sıcaklık değişimlerinde yalnızca hacim değeri değişmemektedir. Buna ek olarak viskozluk (η) ve öz ısı (C_p) değerleri de değişmektedir. Sıvı alışı soğutuldukça C_p değeri artar. Ancak T_g değerine kadar yavaşça meydana gelen artış tam bu sıcaklık değerinde durur ve ani bir düşüş meydana gelir. Cam yapı meydana geldikten sonra kristal ve cam öz ısıları arasında çok küçük bir fark olur. Viskozluğun değeri de cam geçiş sıcaklığının olduğu bölgede kristal olduğu andan daha büyük değere sahiptir. Şekil 2.3.'te sıcaklık ile öz ısı ve viskozluk arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 2.3. Öz ısı ve viskozluğun kristalleşme ve cam geçiş sıcaklığı ile ilişkisi

2.3.2 Cam Yapının Termodinamik ve Kinetik Özellikleri

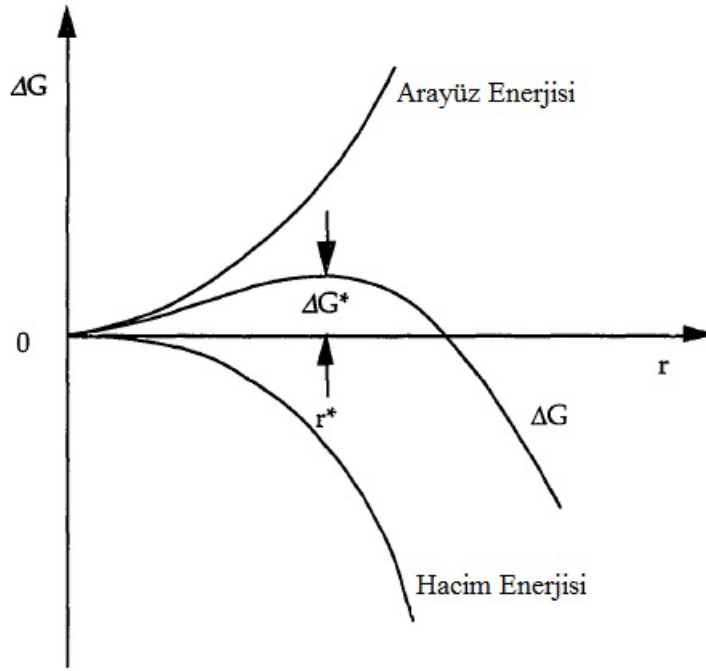
Cam yapıyı anlamanın temeli aslında kristalleşmenin oluşmasının kinetik ve termodinamik özelliklerinin anlaşılmasına dayanır. Sabit basınç ve sıcaklıkta bir sistemin termodinamik dengesi sistemin Gibbs serbest enerji farkı (ΔG) tarafından belirlenir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi sıvılar, kristallere göre erime sıcaklığının altında bir değere soğutulduklarında termodinamik olarak kararsız hale gelirler. Şekil 2.4'te G_s sıvının Gibbs serbest enerjisini, G_k katının Gibbs serbest enerjisini göstermektedir. Erime sıcaklığının altında sıvılar kristallere göre daha yüksek Gibbs serbest enerjisine sahip olurlar (Peker 1994).



Şekil 2.4. Sıcaklık-serbest enerji eğrisi

Bu serbest enerji farkı sıvıda kristal çekirdeklerinin oluşması için itici bir kuvvet oluşturur. Oluşan bu itici kuvvete karşılık sıvı-kristal ara yüzü kristal çekirdeklerinin oluşmasını engelleyecek pozitif ara yüz enerjisi açığa çıkartır. Bunun sonucu olarak alaşımın kompozisyonunu kristal çekirdeği oluşturmak için aşması gereken bir enerji bariyeri oluşur. Dolayısı ile cam yapıda malzeme üretebilmek için kristal

çekirdeklerinin oluşmasının sıvının hızlı soğutulması ile engellenmesi gerekmektedir. Ortaya çıkan ara yüz enerjisi kristal çekirdeklerinin oluşmaması için asıl nedendir. Gibbs serbest enerji farkı ile ara yüz enerjisinin birbirleri ile olan mücadelesi, kristal çekirdeğinin boyutunu belirler. Küresel çekirdeğin yarıçapına bağlı olarak serbest enerjideki değişim şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Yarıçap ile serbest enerji değişimi

r^* ve ΔG^* dengede olması gereken iki rakip faktörün sonucu olarak karşımıza çıkar. Bu faktörlerden biri yüzey gerilimi ile artan alan; diğeri ise sıvı ve kristal arasındaki serbest enerji farkı ile azalan hacimdir. Şekilden de anlaşılacağı gibi Gibbs serbest enerjisinin azalması ile r^* değeri artmaktadır. Bu artışın sonucu ileride büyüyecek olan kristal çekirdeklerinin oluşturulmasıdır. r^* dan daha küçük r değerlerinde alaşım tekrar eritilerek Gibbs serbest enerjisinin artması sağlanacak ve böylece kristal çekirdekleri oluşturulabilecektir. Yukarıda bahsi geçen her iki durum göz önüne alındığında kristal çekirdeklerinin oluşması için ΔG^* aktivasyon enerjisi olarak karşımıza çıkar. r yarıçaplı küresel kristal çekirdeği için toplam Gibbs serbest enerjisi çekirdekleşmeye bağlı olarak aşağıdaki formül ile verilebilir.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_{l-s} \quad (2.1)$$

Burada σ ($\sigma > 0$) birim alan başına ara yüz enerjisini göstermektedir. ΔG r^* yarıçapında maksimum değere sahip ise ve r değeri;

$$r^* = - \frac{2\sigma}{\Delta G_{l-s}} \quad (2.2)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi}{3} \right) \left(\frac{\sigma^3}{\Delta G_{l-s}^2} \right) \quad (2.3)$$

formülü ile hesaplanabilir.

Genel olarak yüksek camlaşma yeteneği düşük ΔG_{l-s} değerleri sonucunda elde edilir. ΔG_{l-s} değeri C_p ısı kapasitesi üstünden integral alınarak aşağıdaki formül ile hesaplanabilir (Wang 2004).

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_P^{l-s}(T) + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_P^{l-s}(T)}{T} dT \quad (2.4)$$

ΔH_f ve ΔS_f sırasıyla T_0 sıcaklığında kristal ve sıvının denge durumunda olduğu entalpi ve entropi değerleridir. Sistem ΔG_{l-s} değerinin en düşük veya ΔG_{l-s} nin negatif olduğunda daha kararlıdır. ΔG_{l-s} negatif değeri ΔH_f değerinin azalması ile ya da ΔS_f değerinin artması ile veya her iki durumun gerçekleşmesi ile elde edilir. ΔS_f değerinin mikroskopik durumlarla orantılı olmasından dolayı, ΔS_f değerinin artması yada büyük olması çok bileşenli alaşımlarla ilişkili olacağının sinyalini vermektedir. Çünkü ΔS_f değeri kompozisyona element eklendikçe artmaktadır. Bu durumda istediğimiz negatif ΔG_{l-s} elde etmemize olanak sağlar.

Atomik difüzyon, atomik taşınmanın oranı D ya da η ile tanımlanır. Sonuç olarak çekirdekleşme oranı; (hacim başına) çekirdekleşme aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmesi gereken termodinamik terim ve atomik difüzyona (ya da viskozluğa) bağlı olan kinetik terimden oluşur. Çekirdekleşme oranı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$I_v = \frac{A_v}{\eta(T)} \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad (2.5)$$

şeklinde verilir (Löffler 2003).

A_v 10^{32} Pas/(m³s) mertebesinde bir sabit ve k_B değeri de Boltzmann sabitidir. Cam yapıyı etkileyen kinetik faktör viskozluk ya da difüzyondur. Viskozluk ve difüzyon arasındaki ilişki sıklıkla l değerinin ortalama atomik çapı gösterdiği Stokes-Einstein eşitliği ile verilir.

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta l} \quad (2.6)$$

Sıvının viskozluğu da genellikle Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) eşitliği ile tanımlanır

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right) \quad (2.7)$$

Burada D^* kırılma parametresi ($1 \leq D^* \leq 100$), T_0 VFT sıcaklığı ve η_0 sıvının molar hacmi ile ters orantılı bir sabittir (Angell 1995). Kırılma aşırı soğutulmuş sıvının viskozluk derecesini tanımlar. Sıvı genellikle $D^* < 10$ olduğunda kırılma, $D^* > 20$ olduğunda güçlü olarak tanımlanır. Güçlü sıvılar yüksek erime viskozluğuna sahiptir ve zayıf sıvıların viskozluğundan daha çok Arrhenius benzeri sıcaklık bağımlılığı gösterir.

Sıvılaşma sıcaklığı, VFT sıcaklığı ve kırılma belirgin bir şekilde çekirdeklenme oranına etki eder. İndirgenmiş VFT sıcaklıkları olan $T_r = T/T_b$, $T_{r0} = T_0/T_l$ ve $A = 16\pi\sigma^3 / (3k_B\alpha^2 T_l^3 \Delta S_f^2)$ kısaltmaları kullanılarak homojen çekirdeklenme oranı

$$I_v = \frac{A_v}{\eta(T)} \exp\left(-\frac{D^* T_0}{T_r - T_{r0}}\right) \exp\left(-\frac{A}{T_r (1 - T_r)^2}\right) \quad (2.8)$$

İlk üstel terim $T_{r0} < T_r < 1$ aralığında hızlıca azalırken ikinci üstel terim aynı aralıkta artar. Bundan dolayı maksimum çekirdeklenme için orta soğutma değerleri ideal bir ortam hazırlar. Amaç camsı yapıyı elde etmek olduğundan orta soğutma değerlerinden daha yüksek soğutma değerlerine ihtiyaç duyulur.

2.4 Camlaşma Yeteneği

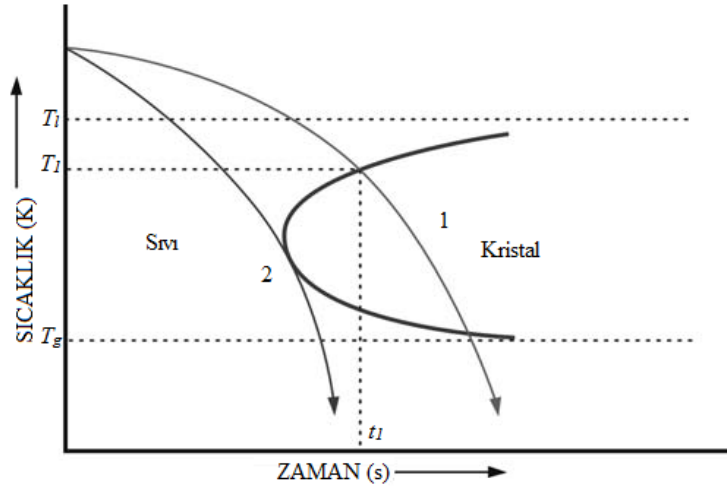
2.4.1 Kritik Soğutma Oranı

Cam yapı ancak ölçülebilinen kristal çekirdeklerinin oluşumunun engellenmesi ile meydana gelir. Alaşım cam geçiş sıcaklığının (T_g) altındaki bir değere hızlı bir şekilde soğutulmuş, genel olarak kristalin hacminin 10^{-6} gibi bir değere sahip olduğunda

camlaştığı kabul edilir. Başka bir deyişle her soğutma değerinde değil belli soğutma değerinde cam yapı elde edilir. Bu soğutma değerine kritik soğutma oranı (R_c) denmektedir ve bu oran alaşımı oluşturan elementlerin kompozisyonuna bağlıdır. R_c değeri ne kadar küçük ise alaşımın camlaşma yeteneği o kadar fazladır ve buna bağlı olarak elde edilebilecek maksimum kalınlık da artar. Kritik soğutma oranını deneysel olarak ölçmenin en iyi yolu zaman-sıcaklık-geçiş (T-T-T) diyagramlarını oluşturmaktır (Suryanarayana 2011).

2.4.2 T-T-T Diyagramları

İlk T-T-T diyagramı T_l ve T_g sıcaklığı arasında hacimli metalik cam olan Vit1 ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) için hesaplanmış ve tipik “C” şeklini göstermiştir (Kim ve ark. 1996). Kritik soğutma oranı şekildeki T-T-T grafiğinin incelenmesi ile daha rahat anlaşılabilir.



Şekil 2.6. T-T-T grafiği

Şekil 2.6’da gösterildiği gibi alaşım T_l sıcaklığının altına t_1 zamanında soğutulduğunda 1 numaralı soğutma eğrisi “C” eğrisinin iç bölgesinde kalmaktadır. Bunun sonucu olarak kristal yapı elde edilmektedir. Ancak aynı alaşım daha kısa zamanda T_l sıcaklığının altına soğutulduğunda 2 numaralı eğri şekilde görüldüğü gibi “C” şeklinin uç kısmına denk gelmektedir. Bu durumda alaşım T_g cam geçiş sıcaklığının altında bir değerde soğutulduğunda camsı yapı meydana gelir. 2 numaralı soğutma eğrisi kritik

soğutma oranı R_c olarak adlandırılır. R_c değeri şekilden de anlaşılacağı gibi sınır değerdir yani bu değerden daha büyük soğutma oranlarında da camsı yapı elde edilecektir.

T-T-T diyagramının şekli, çekirdekleşme için gerekli olan sürücü kuvvet ile azalan atomik hareketlilik arasındaki rekabet tarafından belirlenir. Teorik olarak R_c değeri izotermal kristalizasyon kinetikleri kullanılarak hesaplanmaya çalışılmıştır (Uhlmann 1976). Eğer “C” eğrisinin ucunda alaşımın sahip olduğu sıcaklık T_n ve bu sıcaklığa sahip olunan zaman t_n ise sıvılaştırma sıcaklığını T_l göstermek üzere R_c değeri

$$R_c \equiv \frac{T_l - T_n}{t_n} \quad (2.9)$$

ile hesaplanır. Ancak bu formül ile hesaplanan R_c değerleri deneysel olarak bulunan değerlerden daha yüksektir.

Lin ve Johnson (1995) başka bir yaklaşımla kritik soğutma oranını örneğin boyutlarına bağlamışlardır. Bu durumda R_c eşitliği d yarıçap veya kalınlığı göstermek üzere

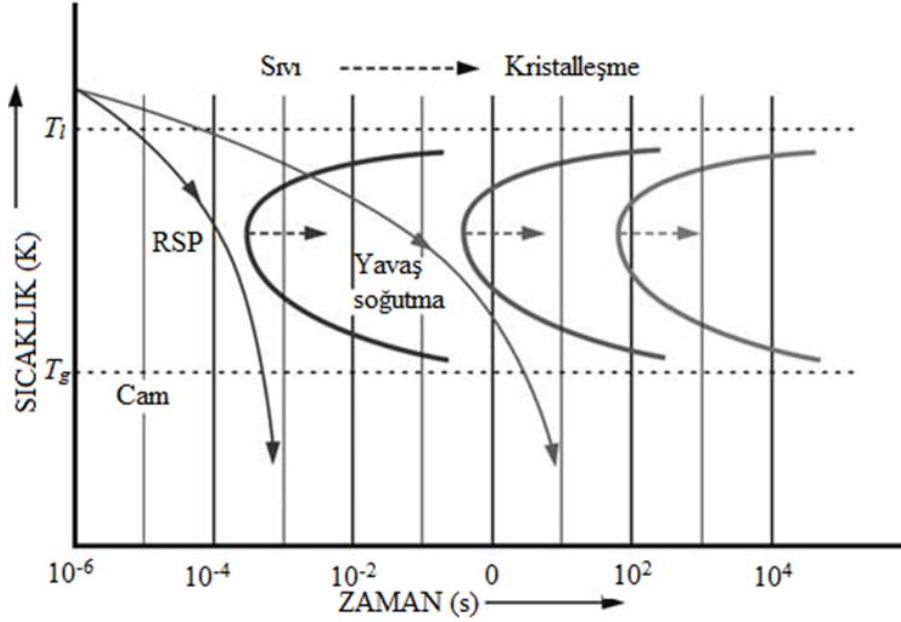
$$R_c = \frac{10}{d^2} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilebilir. Deneysel verilerin sonucunda sıvının camsı yapı oluştururken termal davranışlarına bağlı olarak farklı R_c değeri hesaplama formülleri mevcuttur.

R_c değerini etkileyen bir diğer faktörde alaşıma element eklenmesidir. Yapılan hesaplamalarda genel olarak görülmüştür ki elementleri camsı yapıda hapsetmek için çok yüksek kritik soğutma oranlarına ihtiyaç vardır. Bu kritik soğutma oranı element eklenmesi ile daha düşük değerlere ulaştırılabilir.

Klasik çelik metalürjisinde element eklenmesinin T-T-T diyagramının “C” şekline etkisi vardır. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi element eklendikçe “C” şekli grafiğin sağ tarafına doğru kaymaktadır ve daha önce soğutma oranı kristal bölgede kalmakta iken şimdi camsı bölgenin içerisinde yer almaktadır. Böylece aynı soğutma oranında daha önce kristal yapı elde edilirken şimdi camsı yapı elde edilebilmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi ΔS_f değerinin çoklu elementlere sahip alaşımların habercisi olması gibi, T-T-T

diyagramında “C” eğrisinin sağa kayması da çoklu elementlerin olması gerektiğinin bir başka göstergesidir.



Şekil 2.7 Element eklenmesinin T-T-T grafiğine etkisi

2.4.3 Hacimli Metal Cam Oluşturma Kuralları

Camlaşma yeteneği yüksek malzemeyi deneyleri gerçekleştirmeden önce tahmin etmek oldukça zordur. Ancak Inoue deneysel verilerden yola çıkarak hacimli metal cam oluşabilmesi için üç temel kurala ulaşmıştır (Inoue 1995).

- ❖ Hacimli metal camların elde edilebilmesi için alaşım üç ya da daha fazla element içermelidir.
- ❖ Atomlar arası boşlukların azalması için alaşımı oluşturan ana elementlerin atom çapları arasındaki fark % 12'nin üzerinde olmalıdır.
- ❖ Karışım negatif ısı kapasitesine sahip olmalıdır.

2.4.4 Camlaşma Yeteneğini Tanımlayan Parametreler

2.4.4.1 Aşırı Soğutulmuş Sıvı Bölgesi

Bu parametre kristalleşme sıcaklığı ile cam geçiş sıcaklığı arasındaki farktır.

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

Bu aralık değeri ne kadar fazla ise camlaşma yeteneği o kadar yüksektir ve üretilen malzeme geniş bir sıcaklık aralığında kristalleşmeye direnç gösterir.

2.4.4.2 İndirgenmiş Cam Geçiş Sıcaklığı

Erimiş sıvı alaşım T_g 'nin altındaki sıcaklığa soğutulduğunda, eriğin viskozluk değeri en yüksek değerine artar ve cam formu meydana gelir. T_g sıcaklığında viskozluk Turnbull (1969) tarafından önerildiği gibi 10^{12} Pas kabul edilirse, cam geçiş sıcaklığının T_g , sıvı geçiş sıcaklığına T_l oranı camlaşma yeteneği için iyi bir göstergedir. Bu değer büyük olması, viskozluğun büyük olması demektir ve dolayısıyla erimiş alaşım daha düşük kritik soğutma oranları ile camsı yapıya soğutulabilir. Başka bir deyişle T_g 'nin değerinin büyük, T_l 'nin değerinin küçük olması daha kolay camsı yapı elde edebilmeyi sağlar. T_{rg} aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$T_{rg} = T_g / T_l \quad (2.12)$$

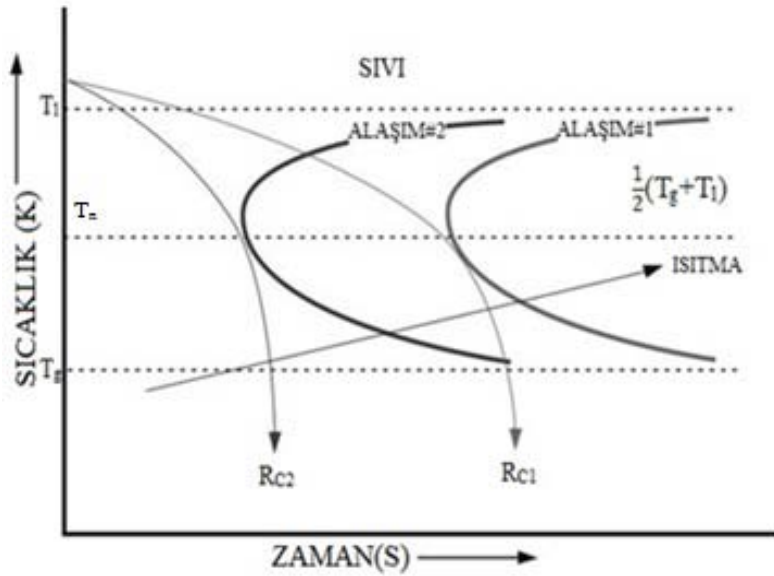
Çekirdekleşme teorisi temel alınarak, Turnbull kristal fazdaki homojen çekirdekleşmenin tamamı ile bastırılabilmesi için $T_{rg} \geq 2/3$ değerinde olması gerektiğini önermiştir ve minimum değeri $T_{rg} \approx 0.4$ olarak bulunmuştur.

2.4.4.3 γ Parametresi

Daha öncede belirtildiği gibi alaşım kritik soğutma oranından daha hızlı soğutulduğunda camsı yapı elde edilir. Soğutma oranı eğrisinin T-T-T eğrisinin uç kısmına değmesine gerek yoktur, daha gerisinde de olabilir. T-T-T eğrisinin ucundaki sıcaklık T_n sıcaklık ekseninde $\alpha(T_g + T_l)$ koordinatında yer alır. α değeri 0.45 ve 0.55 arasında değişir ve genellikle 0.5'e yakın değerler alır. $T_n \cong 1/2 (T_g + T_l)$ şeklinde ifade edilir. Şekil 2.8 şematik olarak iki farklı alaşım için T-T-T diyagramını göstermektedir.

Cam geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıktan camsı yapı tekrardan ısıtıldığında kristalleşmeye başlar. Şekilden de anlaşılacağı gibi kristalleşme sıcaklığı 1. alaşım için 2. alaşımdan daha büyüktür. İki camsı yapı için aynı T_g fakat farklı T_l değeri kabul edilirse, görelî sıvı faz dengesi T_l değeri tarafından belirlenir. Bundan dolayı eriyiğin termodinamik olarak daha dengeli duruma gelmesi T_l değeri düşük olduğunda olur. Öte yandan iki eriyik aynı T_l değerine fakat farklı T_g değerlerine sahip ise bu eriyiklerin sıvı faz dengeleri yarı kararlı durumlar tarafından belirlenir. Ancak en yaygın olan durum hem T_g değeri hem de T_l değerinin farklı olmasıdır. Tüm denge durumları $1/2 (T_g+T_l)$ (eriyiğin yarı kararlı ve kararlı durumlar için ortalama dengeyi temsil eder.) ile hesaplanabilir. Bu değerîn düşük olması camlaşma yeteneğini arttırmaktadır. Diğer taraftan kristal faza olan direnç T_x kristalleşme sıcaklığına da bağlıdır. Büyük T_x değeri camın denge durumunu da yükseltir. Lu ve Liu (2002) bu iki denge durumunu bir parametrede birleştirerek γ parametresini ortaya çıkarmışlardır. γ parametresi şu şekilde ifade edilir.

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



Şekil 2.8. İki farklı alaşım için T-T-T diyagramları

2.4.4.4 γ_m parametresi

Hacimli metal camlar için γ parametresi ile dönüşüm sıcaklıkları arasında bir ilişki kurulmaya çalışıldığında $\Delta T_x = T_x - T_g$ aşırı soğutulmuş bölgenin de hesaba katılması gerekir, Du (2007), T_x değeri ve T_l değerine ΔT_x değerinin de eklenmesi ile bu değerlerin hacimli metal camların camlaşma yeteneklerinin analizleri için γ geliştirilerek γ_m parametresi ortaya çıkartır.

$$\gamma_m = (2T_x - T_g) / T_l \quad (2.14)$$

γ_m parametresi diğer parametrelere göre camlaşma yeteneği ile en iyi ilişkiyi sağlar.

2.5 Metal Camların Manyetik Özellikleri

Manyetik alan (H), hareket eden elektrik yükleri tarafından, zamanla değişen elektrik alanlardan veya temel parçacıklar tarafından üretilir. Akım taşıyan bir telde elektronların hareketinden kaynaklı bir alan yaratılırken, mıknatısta ise bu alan elektronların yörüngesel ve spin hareketlerinden oluşmaktadır.

Malzemeye dışarıdan bir alan uygulandığında gösterdiği tepkiye manyetik akı yoğunluğu (B) denir. H ile B arasındaki ilişki malzemenin karakteristik bir özelliğidir. 1 metrekarede 1 Weber'lik manyetik akının oluşturduğu manyetik akı yoğunluğu 1 Tesla'dır. Manyetik indüksiyon ile manyetik alan arasındaki ilişki, ortamın manyetik geçirgenliği (μ) olarak isimlendirilir. Boşlukta manyetik alan ile manyetik akı yoğunluğu arasında ilişki

$$B = \mu_0 H \quad (2.15)$$

dır. Burada μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği olup değeri $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m'dir. Ancak ferromanyetik maddelerde B ile H arasındaki ilişki doğrusal bir fonksiyonla tanımlanmaz. Çünkü ortamın manyetik geçirgenliğini manyetik indüksiyonundan etkilemektedir. Ferromanyetik bir maddenin $B-H$ eğrisi maddenin yapısı hakkında bilgi vermektedir ve aralarındaki ilişki

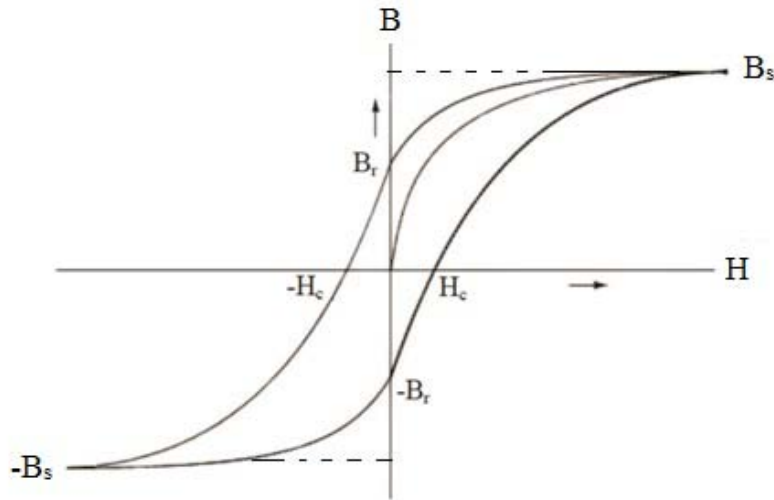
$$B = \mu H \quad (2.16)$$

bağıntısı ile verilir. Burada μ ortamın manyetik geçirgenliği olup, manyetik indüksiyona bağlı olarak doğrusal olmayan bir şekilde değişmektedir.

Boşlukta mıknatıslanmanın (M) olmayacağını göz önünde bulundurarak, manyetik maddenin içinde mıknatıslanma yönüne ve büyüklüğüne bağlı olarak B ve H farklı değerler alır. B , H ve M arasındaki ilişki

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.17)$$

şeklinde verilir. Şekil 2.9'daki histeresis eğrisi B 'nin H 'ye bağlı değişimini verir ve bu değişim incelenerek maddenin manyetik özellikleri ortaya konulur.



Şekil 2.9. Histeresis eğrisi ve bazı manyetik özellikler

Histeresis eğrisinde başlangıçta malzemenin mıknatıslanması sıfırda bir yönde manyetik alan uygulanmaya başladığında bu durum manyetik akı yoğunluğuna neden olur. Manyetik alan arttırılmaya devam edilirse bir noktadan sonra malzeme doyuma

ulaşacaktır. Doyuma ulaşan maddenin sahip olduğu tüm manyetik momentler (manyetik moment B ile bölünen manyetik bir dipoldeki maksimum döndürme momenti olarak açıklanabilir) manyetik alanla aynı yönde yönelmiş olurlar. Manyetik doyum, manyetik momentlerin büyüklüğü ve sayısı ile doğru orantılıdır. Bu mıknatıslanma değerine doyum mıknatıslanması (M_s), manyetik akı yoğunluğu değerinde doyum manyetik akı yoğunluğu (B_s) adı verilir.

Malzeme mıknatıslanıp doyuma ulaştıktan sonra manyetik alan sıfıra götürülürse, malzeme üzerinde hala bir mıknatıslanma olur. Bu durumda malzeme üzerindeki manyetik akı yoğunluğuna, artık manyetik akı yoğunluğu (B_r) ve mıknatıslanma değerine de artık mıknatıslanma (M_r) denir.

Eğer malzeme üzerindeki mıknatıslanma ya da manyetik akı yoğunluğu sıfırlanmak istenirse manyetik momentlerin yönelimlerini değiştirecek bir kuvvete ihtiyaç duyulur. Bunu sağlamak için ters yönde bir manyetik alan uygulanması gerekir. Böylelikle mıknatıslanmayı sıfır yapan manyetik alan şiddetine sıfırlayıcı alan (H_c) denir (Bertotti 1998).

2.5.1 Manyetik Metal Camların Sınıflandırılması

Manyetik özellikler elektrik ve elektronik endüstrisindeki uygulamalarda temel öneme sahiptirler. Bu bağlamda yeni nesil malzeme olan ve üstün özellikler barındıran hacimli metal camların bu alanlardaki uygulamaları önem kazanmaktadır. Metal camlar sıfırlayıcı alana bağlı olarak iki kısımda incelenebilir (Miller 2008). Bunlar

- a) Yumuşak manyetik metal camlar
- b) Sert manyetik metal camlar

Manyetik olarak yumuşak malzemelerin sıfırlayıcı alanları 1 kA/m değerinin altındadır. En iyi özellikteki yumuşak manyetik maddenin yüksek doyum mıknatıslanma, düşük sıfırlayıcı alan ve yüksek elektriksel geçirgenliğe sahip olması beklenir. Hacimli metal camlar da bu özelliklerinin yanı sıra camlaşma yeteneğinin de yüksek olması gerekir. Ancak tüm bu özellikleri aynı anda alışımada elde etmek zordur. Örnek olarak alışımada element eklenmesi camlaşma yeteneğini arttırırken doyum mıknatıslanması değerini düşürebilir. Diğer taraftan da yüksek doyum mıknatıslanması için daha az element

gerekebilir, bu durumda bu alaşımın metal cam olarak üretimini zorlaştırır. Yumuşak manyetik malzemelerin uygulama alanları arasında manyetik sensör, transformatör çekirdekleri, yüksek frekans güc bobinleri sayılabilir.

Benzer şekilde sıfırlayıcı alanları 1 kA/m değerinin üzerindeki malzemelerde manyetik olarak sert yapıdadır denilebilir. Bu tür malzemelerin mıknatıslanmalarını sıfırlamak zordur. Dolayısıyla kalıcı mıknatıs olarak elektrik motorlarında, jeneratörlerde vb. yerlerde kullanılırlar. Ayrıca hard disk yazma kafaları gibi manyetik kayıt ortamlarında da kullanılırlar.

1995 yılında demir tabanlı ferromanyetik hacimli metal camlar üretilmiştir (Inoue 1995). Daha sonra Fe-B-Si-Nb sistemleri de geliştirilmiştir (Inoue 2004). Çoklu element içermesine rağmen Fe-Co-Ni-B-Si alaşım sistemleri cam geçişi göstermemektedir. Nb'nin eklenmesi daha öncede bahsedilen üç deneysel kurala mevcut alaşım sisteminin uymasına neden olur ve böylece aşırı soğutulmuş sıvının dengelenmesi sağlanır (Küçük ve ark 2011). Başka bir deyişle bu üç kuralın sağlanması Hacimli Metalik Camların üretilmesinde önemlidir.

Metallik camların önemli özelliklerinden biri olarak dökülmüş formlarıyla üstün mekanik özellikler göstermeleridir. Daha düşük mekanik özelliklere sahip geleneksel metallerin işlenmiş ve dökülmüş formları karmaşık ve gelişmiş tasarımların imalatını sınırlar. Metallik camların dökümleri aşamasında direkt olarak istenilen şekilde elde edilebilmeleri, plastiğe benzer davranışları ve bu üretim aşamasında güçlerini ve dayanılıklarını korumaları karmaşık tasarımların ve mikro boyutlu üretimlerin yapılmasına olanak sağlar. Metalik camlar mekanik ve manyetik birçok uygulama da kullanılmaktadır. Örneğin; uçakların gövdelerinde, otomobillerde, çeşitli spor malzemelerinin yapımında, (tenis raketi, golf sopalarının başları, vs.....), günlük hayatta kullanılan her türlü alet ve kesici malzemelerin yapımında, belirli düzeyde seramik katkısıyla zırh delici madde olarak, optik uygulamalarda, mikro dişli motorlarda, hassas basınç sensörlerinde. Hacimli metalik camlar askeri uygulamalardan tıp alanındaki uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanı sunmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde vakumla döküm yöntemiyle üretilen hacimli metal camların üretim aşamaları açıklanacaktır. Bu aşamalar, üretilecek alaşımın hazırlanması, ark ile eritme metodu ile alaşımın külçe haline getirilmesi ve daha sonra vakumla döküm metodu yardımıyla silindirik çubuk halinde dökülmesidir.

Üretilen bu silindirik çubukların ilk önce yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen yapının amorf olup olmadığı X-ışını Kırınımı yardımıyla, alaşımın termal özellikleri (T_g , T_x , T_{rg} , ΔT_x) ise taramalı diferansiyel kalorimetreyle gerçekleştirilmiştir. Örneklerin manyetik özellikleri incelenmesinde ise Titreşken Örnek Manyetometrisi kullanılmıştır.

Yapısal, termal ve manyetik ölçümlerin yapıldığı cihazları şu şekilde sıralayabiliriz:

i. XRD: Rigaku D/MAX 2200, ODTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Shimadzu XRD- 6000, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)

ii. DSC: Setaram SETSYS 16/18 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, ODTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Novel Alloys Design and Development Laboratory (NOVALAB)

iii. VSM: ADE Magnetics EV9 Titreşken Örnek Manyetometresi, ODTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Novel Alloys Design and Development Laboratory (NOVALAB)

3.1 Üretim Yöntemi

$\text{Co}_{40.2-x}\text{Fe}_{20.1+x}\text{Ni}_{6.7}\text{B}_{22.7}\text{Si}_{5.3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) alaşım sisteminin hazırlanması ve vakumla döküm metodu ile üretilme aşaması anlatılacaktır. Hacimli metalik camlar hızlı soğutma yöntemi ile yaklaşık olarak soğutma oranı 10^6 Ks^{-1} olan değerlerde üretilmektedir. Üretim yöntemi seçilen alaşım sisteminin camlaşabilmesinde önemli rol oynamaktadır. Çünkü bir üretim yönteminde dökülebilen bir alaşım sistemi seçilen farklı üretim yönteminde metalik cam olarak üretilmemektedir. Ayrıca bazı üretim yöntemlerinin

pahalı olması üretim maliyetini arttırmakta ve bu durumda metalik camların pratik uygulamalarına kısıtlama getirmektedir. Bu çalışmada kullanılan vakumla döküm yöntemi ise diğer üretim yöntemlerine göre daha ekonomik, daha hızlı ve üretim aşamasında karşılaşılabilecek sorunlara müdahale imkânı tanımaktadır.

Malzeme üretim aşamalarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- 1) Saf alaşım elementlerinin seçilen kimyasal kompozisyona göre hazırlanması
- 2) Saf elementlerin ark eritme cihazı ile homojen hale getirilmesi
- 3) Vakumla döküm yöntemi ile hızlı katılaştırma

3.1.1 Alaşımın Hazırlanması

Bu çalışmada $\text{Co}_{40.2-x}\text{Fe}_{20.1+x}\text{Ni}_{6.7}\text{B}_{22.7}\text{Si}_{5.3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) alaşım sisteminde demir oranı artırılarak manyetik özelliklerin geliştirilmesi ve aynı zamanda camlaşma yeteneğinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. $\text{Co}_{40.2-x}\text{Fe}_{20.1+x}\text{Ni}_{6.7}\text{B}_{22.7}\text{Si}_{5.3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) alaşım sistemi hacimli metalik cam oluşturmak için uygun kompozisyon yapısına sahiptir. Bu alaşım sisteminde istenilen manyetik özellikler Fe, Ni ve Co atomları sayesinde sağlanmış, ayrıca B ve Si atomlarının yarıçapları küçük olduğu için atomlar arası boşluğu doldurarak malzemenin direncini arttırmak, Nb elementi eklenmesi sayesinde de metalik cam oluşumuna yardım edilmesi amaçlanmıştır.

Kimyasal kompozisyondaki elementler yüksek saflık oranına sahiptir ($>99.9\%$). İlk işlem olarak alaşımdaki her bir elementin bir molünün kütlesi hesaplanır ve kompozisyon içinde buldukları yüzde ile çarpılır [her bir çarpım D_1, D_2, \dots, D_N olsun eşitlik (3.1)].

$$D_N = A_N \frac{Y_N}{100} \quad (3.1)$$

Burada N. elementin bir molünün kütlesi A_N , Y_N ise alaşımdaki yüzdesini göstermektedir. Tüm elementler için bu işlem yapılır ve hepsi toplanır (T) (Eşitlik 3.2). Daha sonra her bir elementin D_N değeri hazırlanacak kompozisyonun miktarı ile çarpılıp (M) toplam değere (T) bölünür ve böylece istenen elementin kompozisyondaki değeri (K) bulunmuş olur (Eşitlik 3.3).

$$T = \sum_{i=1}^n D_N \quad (3.2)$$

$$K = \frac{M * D_N}{T} \quad (3.3)$$

Bu çalışmada örnekler 2 gram olarak hazırlanmıştır.

3.1.2 Ark Eritme Cihazı ile Alaşımın Homojenleştirilmesi

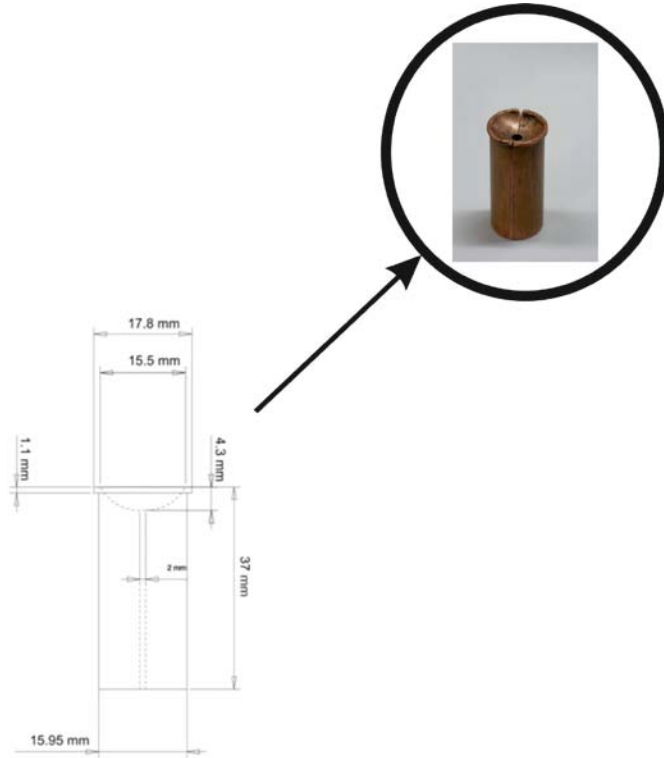
Eşitlik 3.3'e göre alaşımdaki kütlesi hesaplanan elementler hassas terazi yardımıyla tartılmış ve Şekil 3.1'de görüldüğü gibi bakır potaya alınmıştır. Alaşımı oluşturacak elementlerin birbirleri arasında düzgün olarak dağılabilmesi için yüksek sıcaklıklara (3500 °C) çıkılarak arkla eritme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Arkla eritmenin yapılacağı bakır pota

3.1.3 Vakumla Döküm Yöntemi ile Hızlı Katılaştırma

Cihaz iki kısımdan oluşur. İlk kısım alaşım ve alaşımı eritecek tungsten elektrot, ikinci kısım ise vakumlama aparatı ile eriyik halde bulunan alaşımın silindirik bakır kalıbın içine döküleceği bölümdür. Alaşım Şekil 3.1'de gösterilen vakum odasını içinde bulunan bakır potaya yerleştirilir. Daha sonra vakum odasına argon gazı verilir. Bunun amacı ilk bölümde bulunan oksijenden kurtulmaktır. Vakumlama sistemi çalıştırılarak içerideki gazların dışarı gönderilmesi sağlanır. Bu işlem en az dört defa tekrarlanır. Tungsten elektrot ateşlenerek alaşım kademeli olarak eritmeye başlanır. Makinenin üstünde bulunan basınç okuyucu sayesinde de vakum odasının basıncı ayarlanır. Uygun basınç ve sıcaklık dengesi yakalandığında vakumlamayla eriyik haldeki alaşım bakır kalıbın içine çekilir. Böylece homojen hale getirilmiş olan külçe alaşımlar ikinci bir bakır pota yardımı ile istenilen geometride Şekil 3.2 'de gösterilen bakır kalıba dökümü yapılır. Bu çalışmada üretilen silindirik çubuklardan iki tanesi Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Çubukların çapı 2 mm, boyu 37 mm'dir.

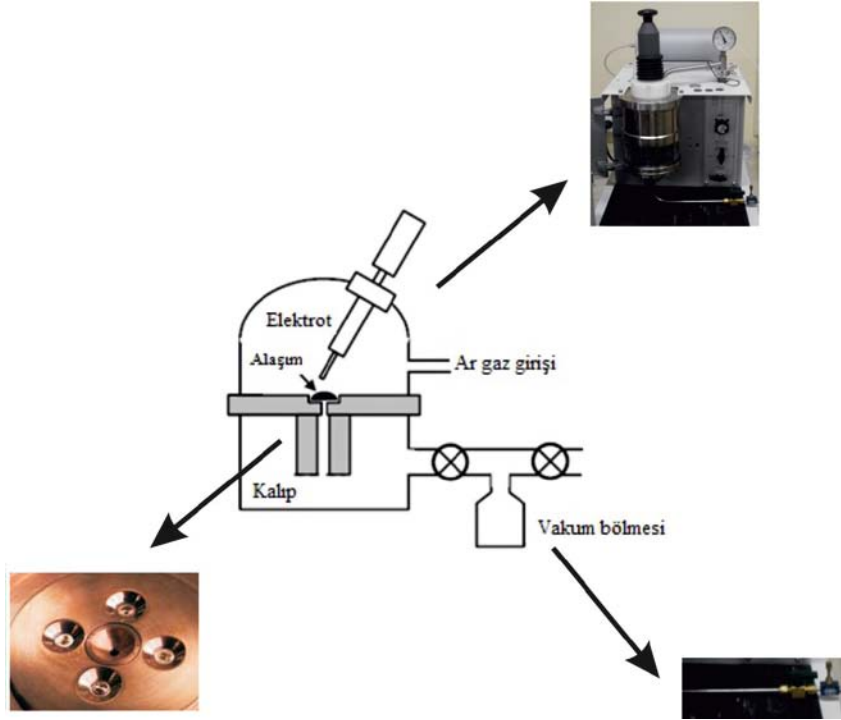


Şekil 3.2. Bakır kalıbın boyutları



Şekil 3.3 Vakumla döküm metodu ile üretilen çubuklar

Vakumla döküm makinesinin şematik gösterimi Şekil 3.4’te verilmiştir.

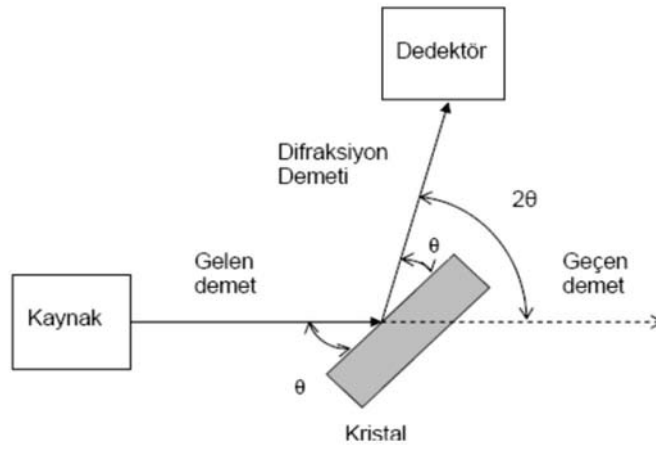


Şekil 3.4. Vakumla döküm sistemi

3.2 Ölçüm Sistemleri

3.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, her türlü sıvıyı, tozu, kristali tahribatsız olarak analiz etmek için kullanılan en önemli araçlardan biridir. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Çalışmanın bu aşamasında üretilen alaşımların gerçekten amorf yapıya sahip olup olmadıkları ve eğer varsa kristal yapıyı gözlemlemek amaçlanmıştır. XRD sonucu elde edilen kırınım deseninde kristal alaşımlarda görülen önceden tanımlanmış bağımsız ve belirgin pikler yerine tek geniş bir pik amorf fazın varlığının kanıtıdır. Malzemenin yapısına ve malzemeye gönderilen ışının dalgaboyuna bağlı olarak farklı kırınım desenleri meydana gelir. Yani sahip olduğu yapıya göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran numuneler bu yöntemle çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir. X-ışını kırınımının şematik gösterimi Şekil 3.5'teki gibidir (Kittel 2005).



Şekil 3.5. X-ışını kırınımının şematik gösterimi

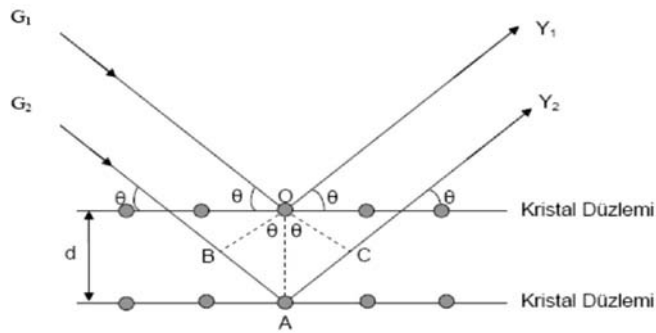
Gönderilen X-ışını maddenin atomları tarafından tüm yönlerde saçılacaktır. Bu saçılmalardan bazıları yıkıcı girişim oluşturarak birbirlerini yok ederken, bazıları da

yapıcı girişimde bulunarak birbirlerini kuvvetlendireceklerdir. Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında kırınım meydana geleceği için Bragg yasası bilinen dalga boyuna sahip ışın göndererek θ açısının ölçülmesine imkân tanır. Bragg yasasına göre

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (3.4)$$

dır. Burada d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ gelen X-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir. $n=1,2,3,\dots$ gibi tam sayı değerleri alır. n 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Çünkü n 'nin 0 olması durumunda ise herhangi bir yansıma olmaz.

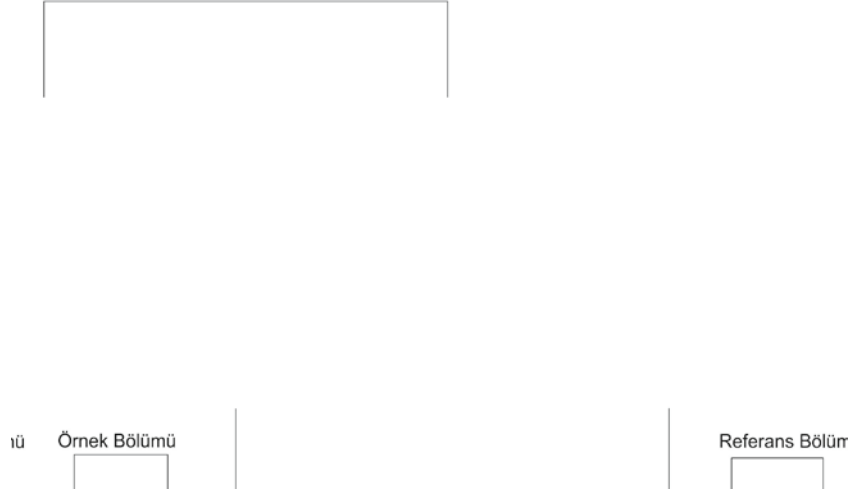
Şekil 3.6'da görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda kırınıma uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dir. Bu değere kırınım açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür. Farklı θ açılarında bu ölçümler yapılarak örnek için X-ışını kırınım deseni elde edilir (Cullity 2001).



Şekil 3.6 X-ışını kırınımı

3.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri veya DSC tekniği malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Şekilde 3.7'de gösterildiği gibi DSC temel olarak örneğin referans alınan örneğe göre ısıtılırken, soğutulurken veya belirli bir sıcaklıkta tutulurken aldığı ya da verdiği enerji (ısı) miktarını ölçer.



Şekil 3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri cihazının şematik gösterimi

DSC analizi kristalleşme dâhil olmak üzere termodinamik faz geçişlerinin tespitinde kullanılır. Ancak faz geçişleri sırasında yeniden oluşan atomik düzenlenmeler hakkında bir bilgi sağlamaz.

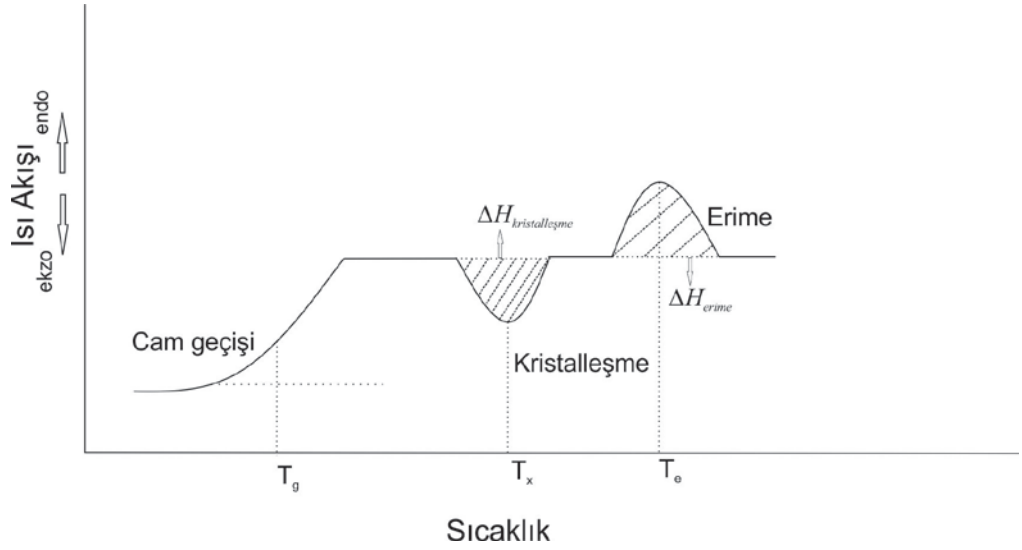
DSC tarafından büyük bir hassasiyetle ölçülen eğriler ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen grafikleridir. Elde edilen eğrilerde ısı akışının bir yönde endotermik yada ekzotermik olmasıyla grafikteki piklerin yönelimi farklılık gösterir.

Örneğin ve referansın üzerindeki ısı akışının farklı olması DSC ile ölçümün temel prensibidir. Test edilen numune faz değişimi gerçekleştirecek ise referansla aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha çok ısı alışı olacaktır. Isı akışı değişimi kontrol edilerek DSC yöntemi ile hal değişimi sırasında yayılan veya emilen ısı miktarı ölçülebilir.

DSC eğrisi hal değişimlerinin entalpilerini hesaplamak için kullanılabilir. Hal değişiminin entalpisi aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$\Delta H=KA \quad (3.5)$$

Bu denklemde ΔH geçişin entalpisi, K kalorimetrik sabit ve A eğri altındaki alanı gösterir (Pungor 1995).



Şekil 3.8. Isı akışının sıcaklığa bağlı grafiği

Şekil 3.8’de cam geçişi, kristalleşme ve erime olayları ile ısı akışındaki değişimler şematik olarak gösterilmiştir. Sıcaklığın artışı ile alaşımın cam geçişi gerçekleşebilir. Isı sığasında cam geçiş sıcaklığı bölgesinde değişim meydana geldiği ve bu değişim DSC ile belirlenebildiği için cam geçiş sıcaklığı ölçülebilir. Burada önemle belirtilmesi gereken nokta, ısı sığasındaki bu değişimin bir anda olmadığı, belli bir sıcaklık aralığında gözlemlendiğidir. Bu sebeple DSC analizi kullanarak kesin bir T_g sıcaklığı hesaplamak güçtür. Genellikle değişim gözlemlendiği noktanın orta noktası T_g olarak kullanılabilir.

Sıcaklık arttıkça amorf katının moleküllerini bir arada tutan yapı zayıflayacaktır. Daha sonra bir noktada moleküller yeterli hareket özgürlüğüne sahip olabilirler ve bu durum sağlandığında moleküller kendiliğinden bir kristal oluşturacak şekilde dizilirler (Dean 1995). Bu olayın gerçekleştiği sıcaklığa kristalleşme sıcaklığı denir ve T_x ile gösterilir. Amorf yapıdan kristal yapıya gerçekleşen bu geçiş ekzotermik bir işlemdir ve DSC eğrisinde bir pike neden olur. Amorf yapıdaki malzeme yüksek potansiyel enerjiye sahiptir ve malzeme kristal yapıya geçiş yaptığı zaman daha kararlı bir yapıya sahip olur. Böylelikle sahip olduğu fazla potansiyel enerjiyi ısı enerjisi olarak dışarıya verir.

Sıcaklık arttırılmaya devam ettikçe malzeme erime sıcaklığına ulaşır. Bu sıcaklık T_m ile gösterilir. Erime işlemi endotermik bir olaydır ve işlem sırasında numune dışarıdan büyük miktarda ısı alır. Dolayısıyla bu olay DSC eğrisinde endotermik bir pik oluşmasına neden olur.

3.2.3 Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM)

İncelenen malzemenin manyetik özelliklerini ortaya koyan mıknatıslanma (histeresis) eğrisi titreşken örnek manyetometresi ile elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM)

Şekil 3.9’da VSM sistemi gösterilmektedir. VSM sistemi, güç kaynağı, kontrol panelleri gibi elektronik kısımlar ile örnek titreştirici, elektromıknatıs gibi ölçüm kısımlarından ve elde edilecek verileri işleyecek bir bilgisayardan oluşur. VSM’in çalışma prensibi ise titreşen örneklerle manyetik akı değişimi oluşturulmasına ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon emk’sının ölçülmesine dayanır.

Örnek düzgün bir manyetik alan içerisinde titreşim hareketi gerçekleştirdiğinde VSM’in algılayıcı bobininde değişken bir gerilim indüklenir. Faraday indüksiyon yasasına göre emk’nın büyüklüğü bobin içerisindeki manyetik akının zamanla değişimi ile orantılıdır.

$$\varepsilon = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.6)$$

Burada ε indüklenen emk, N manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısı ve Φ manyetik akıdır. Manyetik akı yoğunluğunun

$$B = \frac{\Phi}{A} \quad (3.7)$$

olduğu göz önüne alınırsa o zaman ε aşağıdaki formül ile ifade edilebilir.

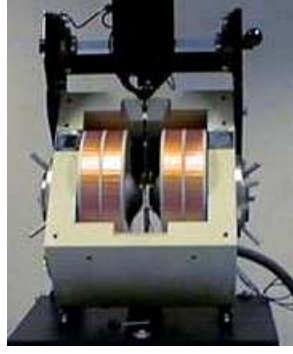
$$\varepsilon = -NA \frac{dB}{dt} \quad (3.8)$$

Burada A alandır ve alanın manyetik indüksiyon ile orantılı olduğu bilinmektedir. Dolayısı ile belirli bir değerdeki ε değerini üretebilmek için ya alan değişecek yada manyetik alan değeri zamanla değişecektir. Manyetik alanda titreşen örnekte manyetik akı değişimi oluşturulur ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon emk'sı ölçülür. İndüklenen emk titreşen örneğin mıknatıslanması ile orantılı olduğundan bu yöntemle örneğin mıknatıslanması ölçülebilir.

VSM ile örneğin olduğu veya olmadığı bölgeler arasındaki manyetik indüksiyon farkı belirlenerek doğrudan mıknatıslanmanın değeri hesaplanabilir. Numunenin çok küçük bir parçası tutucu yardımı ile bobinlerin arasına yerleştirilir. Örnek tutucu istenilen açılarda hareket ettirilerek farklı yönlerde uygulanan manyetik alan altında ölçümler yapılabilir ve bu sayede istenen değer aralıklarında uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değerleriyle örneğin histeresis eğrisi elde edilir. kullandığımız bu yöntemde ε üretebilmek için manyetik alanın zamanla değişimi yerine alan değiştiğinden dolayı manyetik kutuplanma (J)'yı kullanmak daha faydalı olur.

VSM cihazına yerleştirilecek örnek önce tartılır ve ölçüm sonucu emu cinsinden elde edilen M değerleri bu değere bölünür. Daha sonra emu/g cinsinden elde ettiğimiz bu veri örneğin yoğunluğu ile çarpılarak emu/cm³ haline getirilir. Bu değer 10^{-4} ile çarpılarak Tesla cinsinden J olarak yazılır.

Şekil3.10'da VSM bobinleri gösterilmektedir.



Şekil 3.10. VSM bobinleri

4. ARAŞTIRMA VE SONUÇLAR

4.1 Malzemenin Üretim Aşaması

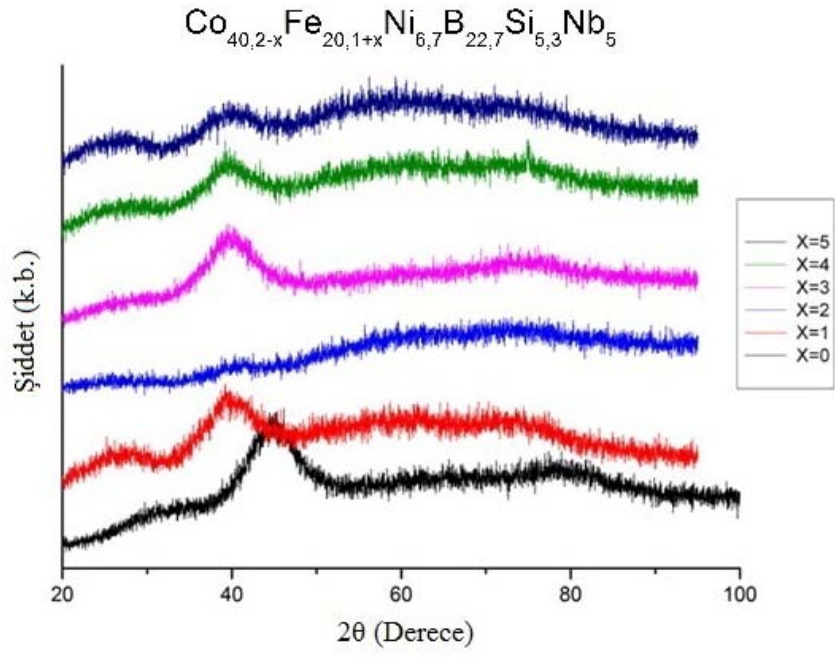
Co tabanlı çoklu element içeren $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-10$) alaşım sistemi EdmundBuhler MAM-1 vakumla döküm cihazı ile 2 mm çapında ve 37 mm uzunluğunda silindirik çubuklar şeklinde hacimli olarak üretilmiştir.

4.2 Yapısal ve Termal Analiz

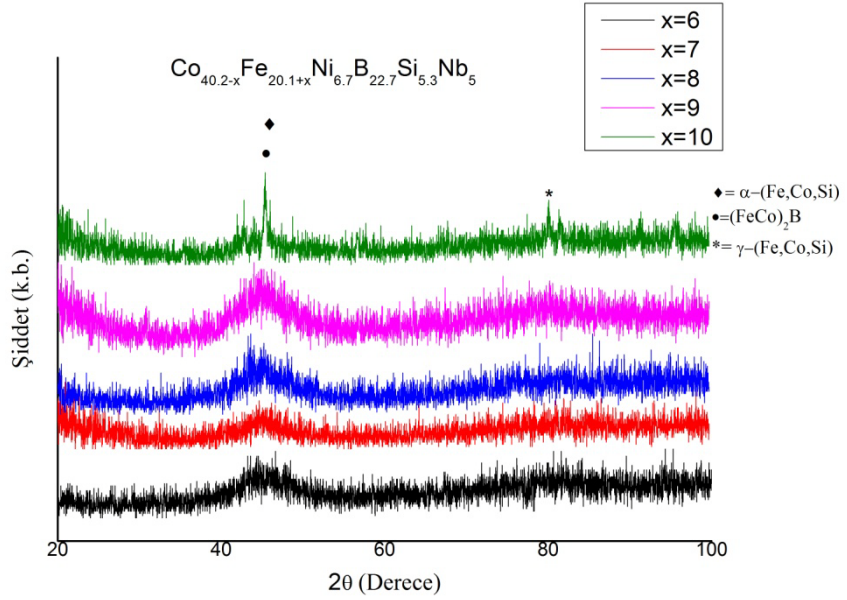
4.2.1 XRD Analizi

Şekil 4.1'de üretilen $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-5$) alaşımlarının XRD desenleri görülmektedir. Bu örnekler için elde edilen XRD spektrumları incelendiğinde tek ve geniş bir pike sahip olduğu görülmektedir. Cam yapıda bulunan alaşımların atomlarının üç boyutlu uzayda uzun mesafelerde rastgele dağılımlarından dolayı X-ışınları bir çok yönde saçılma gösterecektir. Bu durumda kristal yapıya sahip atomlardaki gibi X-ışınları belirli yönlerde saçılmalar göstermeyeceği için dar pikler yerine geniş tek bir pik gözlenecektir. Bu XRD deseni camsı yapının tipik özelliğidir.

Şekil 4.2'de ise üretilen örneklerden $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=6-10$) alaşımlarının XRD desenleri görülmektedir. Bu örneklerden elde edilen XRD spektrumları incelendiğinde $x=10$ değerinde $2\theta=45^0, 80^0$ 'de α -(Fe, Co, Si), $(FeCo)_2B$ ve γ -(Fe, Co, Si) kristallerinin amorf yapının içinde çöktüğü görülmektedir.



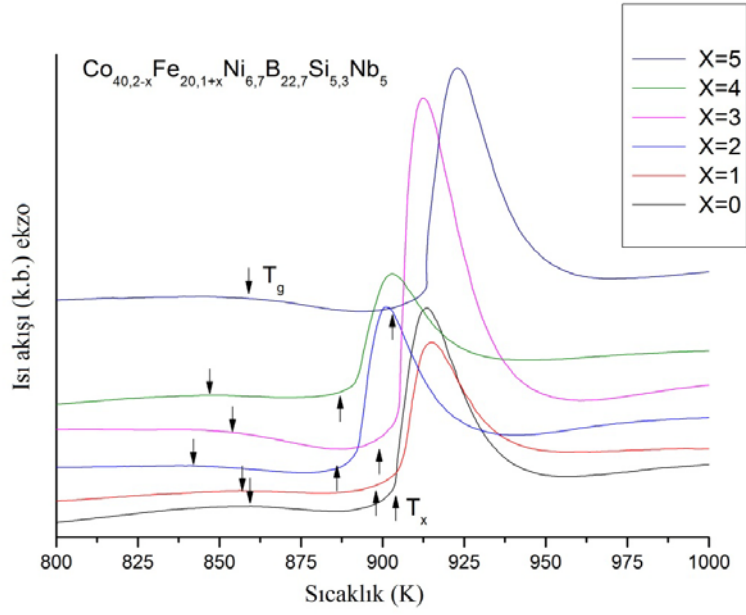
Şekil 4.1 $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-5$) alaşımlarının XRD desenleri



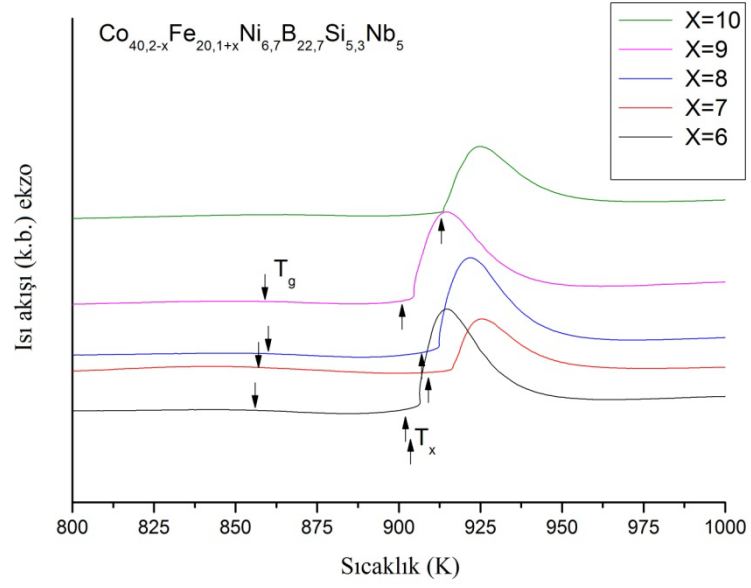
Şekil 4.2. $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=6-10$) alaşımlarının XRD desenleri

4.2.2 DSC Analizi

Şekil 4.3 ve 4.4 de farklı Fe oranlarına sahip $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ ve 9) alaşımlarının 1000 K'e kadar olan sıcaklık değerlerindeki DSC eğrileri gösterilmiştir. DSC eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre T_{rg} , T_g , T_x , ΔT_x , γ ve γ_m değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. ΔT_x ve T_g değerleri sırasıyla 40 K ve 842 K değerlerinin üstündedir.



Şekil 4.3. $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-5$) alaşım sisteminin termal eğrileri

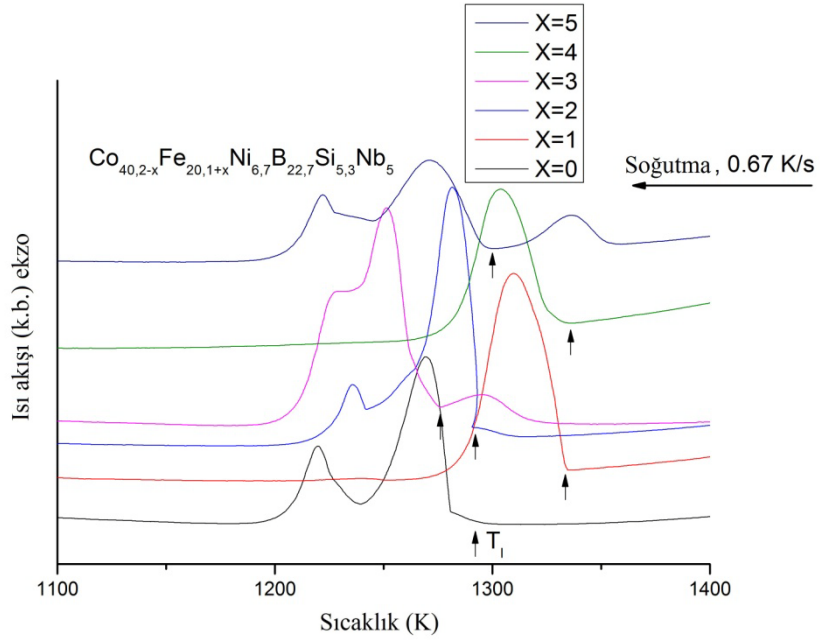


Şekil 4.4. $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=6-10$) alaşım sisteminin termal eğrileri

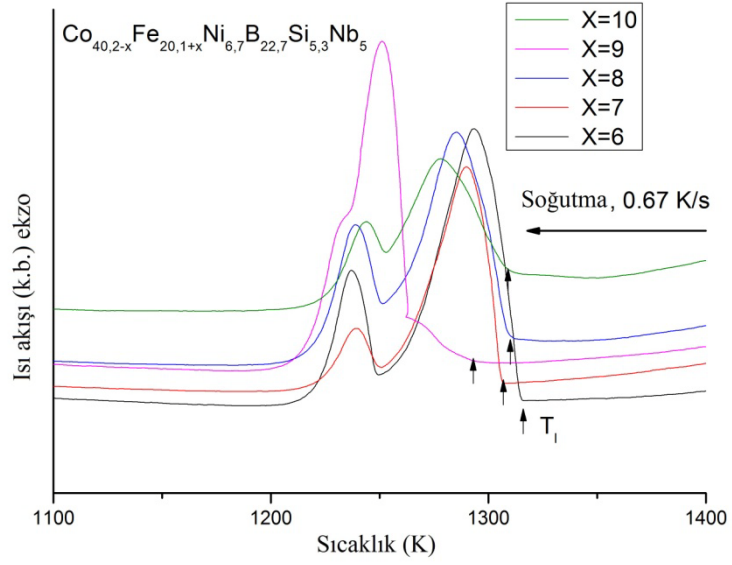
Alaşım	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_l (K)	T_{rg}	γ	γ_m
x=0	859	904	45	1295	0,663	0,419	0,733
x=1	857	898	41	1334	0,642	0,409	0,704
x=2	842	886	44	1292	0,652	0,415	0,720
x=3	854	899	45	1276	0,669	0,422	0,740
x=4	847	887	40	1336	0,634	0,406	0,693
x=5	859	903	44	1300	0,661	0,418	0,728
x=6	856	902	46	1316	0,650	0,415	0,720
x=7	857	909	52	1306	0,656	0,420	0,736
x=8	860	907	47	1293	0,665	0,421	0,737
x=9	859	901	42	1310	0,656	0,425	0,720
x=10	-	913	-	1309	-		

Çizelge 4.1. Üretilen örneklerin termal ve camlaşma yeteneği parametreleri

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 1000 K'den daha yüksek sıcaklıklarda üretilen örneklerin erime reaksiyonlarını göstermektedir. Çizelge-1'den de anlaşılacağı gibi örneklerde bulunan Fe oranı T_l değerlerine etki etmektedir. Bu durum camlaşma yeteneğinin göstergesi olan T_{rg} , γ ve γ_m değerlerini de etkilemektedir. T_{rg} , γ ve γ_m değerleri de eşitlik 2.12, 2.13, 2.14'e göre hesaplanıp Çizelge-1'de gösterilmiştir. T_{rg} değerleri 0,634 ve 0,669, γ 0,406 ve 0,425, γ_m ise 0,693 ve 0,740 arasında değişmektedir.



Şekil 4.5. $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-5$) alaşım sisteminin termal eğrileri

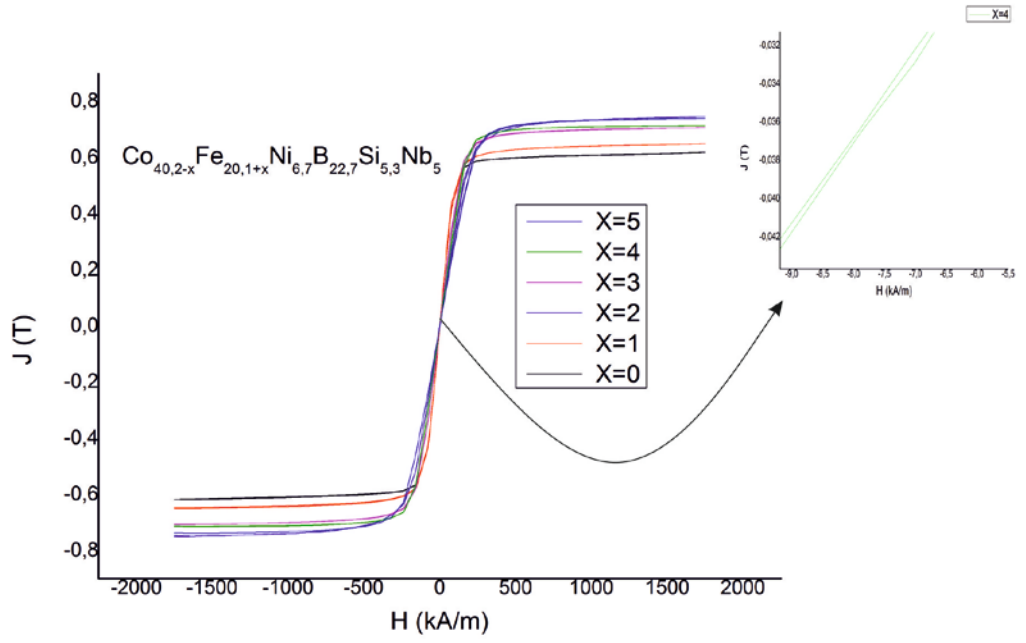


Şekil 4.6. $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=6-10$) alaşım sisteminin termal eğrileri

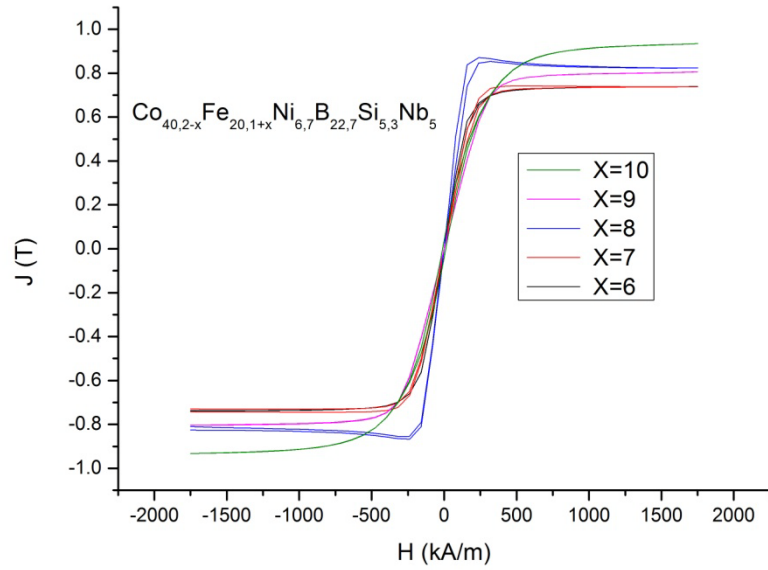
Elde edilen sonuçlar $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) alaşımında $x=9$ 'a kadar 2 mm çapında hacimli cam olarak üretilebileceğini göstermektedir.

4.2.3 VSM Analizi

Fe oranı değişiminin üretilen hacimli metal camının manyetik özelliklerine olan etkisini incelemek için en büyük değeri 1750 kA/m olan manyetik alan uygulanmıştır. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da alaşımların $J-H$ eğrisini göstermektedir. J değerleri her ölçüm için mıknatıslanma (M) ve yoğunluk verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Üretilen bütün alaşımlar için $J-H$ eğrisi kuramsal kısımda ayrıntıları açıklanan tipik ferromanyetik özellikler göstermektedir. Çizelge 4.2'de doyum manyetik kutuplanması (J_s) ve sıfırlayıcı alan (H_c) değerleri Fe değişimine bağlı olarak verilmiştir. Fe oranı arttıkça J_s değeri de artmaktadır.



Şekil 4.7. $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ (x=0-5) histeresis eğrisi



Şekil 4.8. $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ (x=6-10) histeresis eğrisi

Alaşım	J_s (T)	H_c (A/m)
x=0	0,62	26
x=1	0,65	7
x=2	0,75	2
x=3	0,71	14
x=4	0,72	41
x=5	0,74	289
x=6	0,74	29
x=7	0,75	214
x=8	0,88	231
x=9	0,81	82
x=10	0,94	11014

Çizelge 4.2. Üretilen alaşımların manyetik özellikleri

Fe oranı $x = 10$ olduğunda amorf yapının içinde kısmi olarak çöken kristal fazlar J_s ve H_c değerlerinin aniden yükselmesine sebep olmakta ve yumuşak manyetik özellikleri bozmaktadır. $\text{Co}_{37,2}\text{Fe}_{23,1}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=3$) alaşımı en düşük sıfırlayıcı alan değerine (H_c) ve temel alaşımın ($x=0$) doyum mıknatıslanmasından daha büyük bir değere sahiptir. $x=1, 2$ ve 4 değerindeki alaşımlar ise 15 A/m 'den küçük H_c değerlerine sahiptir. Elde edilen sonuçlar Fe oranının arttırılmasının $\text{Co}_{40,2-x}\text{Fe}_{20,1+x}\text{Ni}_{6,7}\text{B}_{22,7}\text{Si}_{5,3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) hacimli metal cam sisteminin yumuşak manyetik özelliklerini geliştirdiğini göstermektedir.

5. Tartışma ve Sonuç

Co tabanlı ve Co-Fe tabanlı hacimli metalik camlar başarılı bir şekilde vakumla döküm metodu ile dökülmüştür. Fe oranının camlaşma yeteneği ve manyetik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Uygulanan Fe oranının 2mm dökülen $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-10$) alaşım sisteminin camlaşma yeteneği üzerinde etkisinin olduğu görülmüştür. Fe tabanlı hacimli metal camlar geniş aşırı soğutulmuş sıvı bölgesine, yüksek cam geçiş sıcaklığına ve yüksek termal dengeye sahiptir.

Kuramsal kısımda anlatıldığı gibi eriyen alaşım soğuması sırasında kristal oluşumunu başlatan maksimum çekirdekleşmenin başlayabilmesi için orta soğutma değerlerine ihtiyaç duyulur. Eşitlik 2.8'in gösterdiği gibi soğutma oranı ile çekirdekleşme artmaktadır. Ancak T sıcaklığı denge sıcaklığına yaklaştığında Eşitlik 2.3 ile verilen ΔG^* değeri ∞ 'a yaklaşır ve Eşitlik 2.5 ile verilen çekirdekleşme oranı sıfır olur. Çünkü belirli bir soğutma oranından sonra difüzyon azalır ve çekirdek oluşumunu engeller. Bu çalışmada üretilen $Co_{30,2}Fe_{30,1}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ alaşımında aynı soğutma hızına sahip iken kristal fazlarının çökmesinin nedeni, çekirdekleşmeye izin verecek orta soğutma değerine yaklaşmış olmasıdır. Fe değeri Co ile değiştiği için aynı kritik kalınlıkta diğer örnekler camsı yapıya sahip olurken $x=10$ 'daki alaşımın viskozluğunun azalmış olmasından dolayı difüzyon artmış ve atomlar kristal yapıyı oluşturabilecek yönelimler göstermişlerdir.

Sonuç olarak alaşımın yoğunluğu ve viskozluğu değişerek $x=1-9$ örnekleri için yüksek soğutma oranı olan soğutma hızı $x=10$ için orta soğutma değeri olmuş ve böylece kristali oluşturan çekirdeklenmeler oluşabilmiştir.

Üretilen cam yapıya sahip örneklerin camlaşma yeteneği parametreleri değerleri T_{rg} , 0,642 ve 0,669, γ , 0,406 ve 0,425, ve γ_m 0,693 ve 0,740 arasında değişmektedir. Bu parametrelerin ideal değerlerinin T_{rg} için 1, γ için 0,5 ve γ_m için 1 olduğu göz önünde bulundurulduğunda örneklerin her üç parametre içinde yüksek camlaşma yeteneğine sahip olduğu görülmektedir.

Ayrıca, Fe miktarının Co ile değişmesi manyetik özellikleri de geliştirmiştir. Uygun Fe oranının Co ile değişimi temel alaşım ($x=0$) göz önüne alındığında J_s değeri artarken, H_c değeri azalmakta ve bu durumda $Co_{40,2-x}Fe_{20,1+x}Ni_{6,7}B_{22,7}Si_{5,3}Nb_5$ ($x=0-10$) alaşım

sisteminin yumuşak manyetik 6zelliklerini geliştirmektedir. J_s değerinin artmasının sebebi metal-metaloit camlarda Fe atomunun Co atomuna g6re daha fazla Bohr manyetonu içermesi nedeni ile alaşım sisteminin ortalama manyetik momentlerinin artmasıdır. Üretilen alaşımlar 0,62-0,81 T aralığında yüksek doyum mıknatıslanmasına ve 2-289 A/m aralığında düşük sıfırlayıcı alan g6stermektedir. Elde edilen sonuçlara g6re, bu çalışmada üretilen Co ve Co-Fe tabanlı hacimli metal camlar sanayi uygulamaları için uygun 6zellikler g6stermektedir.

KAYNAKLAR

Angell, CA. 1995. Formation of glasses from liquids and biopolymers *Science* 267:1924-1925

Cullity, B.D. 1978. Elements of X-Ray Diffraction (2. ed.), Addison-Wesley, London

Dean, J. A. 1995. The Analytical Chemistry Handbook. New York, USA. pp.15.1–15.5.

Du, X.H., J.C. Huang, C.T. Liu, and Z.P. Lu. 2007. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. *J. Appl. Phys.* 101: 086108-1–086108-3.

Inoue, A., Zhang, T., Masumoto, T. 1990. *Mater Trans JIM* 31:425

Inoue, A. 1995. *Mater Trans JIM* 48:866

Inoue, A., Shen, B. 2004. *Mater. Sci. Eng. A*, 375-377: 302-306.

Kittel, C. 2005. Introduction To Solid State Physics 8Th Edition. John Wiley & Sons, Inc. 681

Kucuk, İ., Aykol, M., Uzun, U., Yildirim, M., Kabaer, M., Duman, N., Yilmaz, F., Erturk, K., Akdeniz, V., Mekhrabov, A. 2011. *J. Alloys Compd.* 509: 2338-2341

Klement, W., Willens, RH., Duwez, P. 1960. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature* 187:869-870

Bertotti, G. 1998. Hysteresis in Magnetism California, USA, pp:4-10

Lin, X.H. Johnson, W.L. 1995. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses *J.Appl. Phys* 78:6514-6519

Lu, Z.P., C.T. Liu. 2002. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Mater.* 50: 3501–3512.

Löffler, J.F. 2003. Bulk metallic glasses *Intermetallics* 11:529-540

Miller, M., Liaw, P. 2008. Bulk Metallic Glasses An Overview Ed.: Miller, M., Liaw, P Newyork, USA, pp.51

Onarato, P.I.K, Uhlmann, D.R. 1976. Nucleating heterogeneties and glass formation *J. Non-Cryst. Solids* 22:367-378

Peker A. 1994. Formation and Characterization of Bulk Metallic Glasses *Ph.D. Thesis* California Institute of Technology Pasadena, California

Pungor E, 1995. A Practical Guide to Instrumental Analysis, Florida Boca Raton, USA pp.181–191

Suryanarayana, C., Inoue, A. 2011. Bulk Metallic Glasses Boca Raton, USA, pp: 50-51

Turton, R. 2000. The Physics of Solids Newyork, USA, pp: 55-59

Turnbull, D. 1969. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp.Phys.* 10: 473–488.

Wang, W.H., Dong, C., Shek, C.H. 2004. *Mat. Sci. Eng.* 44: 45-89.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kağan ŞARLAR
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa – 22/02/1983
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Mersin 19 Mayıs Anadolu Lisesi – 2001
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü – 2005

İletişim (e-posta) : ksarlar@uludag.edu.tr
Yayımları :

Şarlar K., Konuk A.O., Engin kırıklı H., Küçük N., Küçük İ., Structure, Thermal Stability and Magnetic Properties of Pt-Doped $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_{4-x}\text{Pt}_x$ ($x=0,1,2,3$ and 4) Bulk Metallic Glasses Bodrum TÜRKİYE 603 2011 (Poster)

Engin kırıklı H., Şarlar K., Küçük İ., Effect of MC-800 liquid asphalt on the mechanical and magnetic properties of $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_{4-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Cu}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Y}, \text{Pt}$) bulk glassy alloys fabricated by suction casting Bodrum TÜRKİYE 482 2012 (Poster)

Konuk A.O., Şarlar K., Engin kırıklı H., Küçük N., Küçük İ., Effect of Ti Substitution for Nb on Glass Forming Ability, Magnetic Properties and Thermal Characteristics of Fe–Ni-Based Bulk Metallic Glasses Produced by Suction Casting Bodrum TÜRKİYE 601 2011 (Poster)

Şarlar K., Küçük İ., Magnetic properties and glass forming ability of $(\text{Fe}_{72}\text{Mo}_4\text{B}_{24})_{100-x}\text{Gd}_x$ ($x=4,5,6,7,8,9, 10$) Torino/İtalya 2013 (Poster)

Şarlar K., Küçük İ., Effect of Fe concentration ratio in $\text{Co}_{(40.2x)}\text{Fe}_{(20.1+x)}\text{Ni}_{6.7}\text{B}_{22.7}\text{Si}_{5.3}\text{Nb}_5$ ($x=0-10$) bulk metallic glasses produced by suction casting Torino/İtalya 2013 (Poster)

Şarlar K., Küçük İ., Glass forming ability and soft magnetic properties of $(\text{Co}_{0.402}\text{Fe}_{0.201}\text{Ni}_{0.067}\text{B}_{0.227}\text{Si}_{0.053}\text{Nb}_{0.005})_{100-x}\text{Cu}_x$ bulk glassy alloys: effect of Cu Torino/İtalya 2013 (Poster)

Şarlar K., Küçük İ., Magnetocaloric Effect, Magnetic Properties and Glass Forming Ability of $(\text{Ho}_{55}\text{Al}_{27.5}\text{Co}_{17.5})_{100-x}\text{Dy}_x$ bulk glassy alloys: Effect of Dy Athens, Greece 2013 (Poster)

Engin Kırıklı, H., Şarlar, K., Konuk, A.O., Duman, N., Akdeniz, M.V., Küçük İ., 2013 Glass Forming Ability and Magnetic Properties of $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_{4-x}\text{M}_x$ (M=Cu, Zr, Ti, Y, Pt) Bulk Glassy Alloys Fabricated by Suction Casting *J. Supercond. Nov. Magn.* 26: 1683-1685

Küçük, İ., Karamangil, M.İ., Şarlar, K., Otomotiv elektroniği uygulamaları için hacimli metal camların geliştirilmesi Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi 2012 (Proje)