



**KOBALT VE TUNGSTEN İÇERİĞİNİN Nİ-C₆WB KOMPOZİTLERİNİN
MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE AKDAĞ

Danışman

Prof. Dr. AYTEKİN HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kasım 2022

Bu tez çalışması 21.FEN.BİL.32 numaralı proje ile AKÜ-BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOBALT VE TUNGSTEN İÇERİĞİNİN Ni-CoWB
KOMPOZİTLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

EMRE AKDAĞ

Danışman

Prof. Dr. AYTEKİN HİTİT

MALZEME BİLİM ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kasım 2022

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

25 / 11 / 2022

İmza

Emre AKDAĞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOBALT VE TUNGSTEN İÇERİĞİNİN Ni-CoWB KOMPOZİTLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Emre AKDAĞ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aytekin HİTİT

$Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4}$ ve $Ni_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımlarının öncül olarak kullanılması ile CoWB takviyeli kompozitler üretilmiştir. Bu amaçla alaşımlar kristallenme sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda izotermal şekilde farklı süreler için ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen kompozitlerin mikroyapısal özelliklerinin kompozitlerin mekanik özelliklerine ve korozyon direncine olan etkileri incelenmiştir. $Ni_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin $Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. $Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin en yüksek sertlik değeri 1474 HV iken $Ni_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin en yüksek sertlik değerinin 1580 HV olduğu tespit edilmiştir. Sertlik değerindeki bu artışın sebebi $Ni_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının $Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımına göre daha yüksek Co ve W içeriğine sahip olması ve bunun sonucunda $Ni_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının ısıtılma işlemi ile elde edilen kompozitlerin $Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının ısıtılma işlemi ile elde edilen kompozitlerden daha yüksek hacim oranında CoWB fazı içermesidir. Her iki metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerinin düşük ($<10 \text{ MPa.m}^{1/2}$) olduğu belirlenmiştir. $Ni_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin yapısında çökelen CoWB fazının ortalama tane boyutunun $Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının

kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin yapısında çökelen CoWB fazının ortalama tane boyutundan daha yüksek olmasından dolayı kırılma tokluğu değerin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki alaşımın kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin %3.5 NaCl ve 1M HCl çözeltileri içerisindeki korozyon davranışları ölçülmüştür. $Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozit daha yüksek Ni içeriğine sahip olduğu için her iki çözelti için de daha yüksek korozyon direnci göstermiştir.

2022, xiii + 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sermet, Borür, CoWB, Yaşlandırma, Mikrosertlik, Kırılma Tokluğu.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

EFFECT OF COBALT AND TUNGSTEN ON MECHANICAL PROPERTIES OF Ni-CoWB COMPOSITES

Emre AKDAĞ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science Engineering

Supervisor: Prof. Aytekin HİTİT

CoWB reinforced composites were produced by using metallic glass alloys $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ and $\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$ as precursors. For this purpose, the alloys were heat treated isothermally for different periods at temperatures above their crystallization temperatures. The effects of the microstructural properties of the obtained composites on the mechanical properties and corrosion resistance of the composites were investigated. It was determined that the microhardness values of the composites produced by the crystallization of the $\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy were higher than the composites produced by the crystallization of the $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy. While the highest hardness value of the composites produced by crystallization of $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy was 1474 HV, the highest hardness value of the composites produced by crystallization of $\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy was found to be 1580 HV. The reason for this increase in hardness value is that $\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy has higher Co and W content than $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy and as a result $\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$ composites obtained by heat treatment of metallic glass alloy contain a higher volume fraction of CoWB phase than composites obtained by heat treatment of $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy. It was determined that the fracture toughness values of the composites produced by the crystallization of both metallic glass alloys were low ($<10 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Because the average grain size of the CoWB phase precipitated in the structure

of the composites produced by the crystallization of the $\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy is higher than the average grain size of the CoWB phase precipitated in the structure of the composites produced by the crystallization of the $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy fracture toughness value was found to be higher. The corrosion behavior of the composites produced by the crystallization of both alloys in 3.5% NaCl and 1M HCl solutions was measured. The composite produced by crystallization of $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ metallic glass alloy showed higher corrosion resistance for both solutions because it has higher Ni content.

2022, xiii + 66 pages

Keywords: Sermet, Boride, CoWB, Aging, Microhardness, Fracture Toughness.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Aytekin HİTİT'e, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI'ya, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğr. Grv. Dr. Hakan ŞAHİN'e, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm kız arkadaşım Deniz ÖZ'e, Muhammed Emir KARA'ya, Banu OCAKTAŞ'a, Enes ERSÖZ'e ve Cumali DİNÇER'e teşekkür ederim.

Bu tezi 21.FEN.BİL.32 numaralı proje ile destekleyen AKÜ-BAPK'na teşekkür ederim.

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

Emre Akdağ
Afyonkarahisar 2022

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Seramik Metal Matrisli Kompozitler (Sermet)	3
2.1.1 Karbür Esaslı Sermetler	4
2.1.2 Karbür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları	5
2.1.3 Oksit Esaslı Sermetler	5
2.1.4 Nitrür Esaslı Sermetler	6
2.1.5 Nitrür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları.....	6
2.1.6 Borür Esaslı Sermetler	7
2.1.7 Borür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları	9
2.2 Metalik Camlar	10
2.2.1 Metalik Camların Üretim Yöntemleri	13
2.2.1.1 Emme Döküm Yöntemi.....	13
2.2.1.2 Eriyik Döndürme Metodu.....	14
2.2.1.3 Atomizasyon Yöntemi.....	14
2.2.1.4 Su Atomizasyonu.....	15
2.2.1.5 Gaz Atomizasyonu	16

2.3 Metalik Camların Kristalizasyonu ile Üretilen Kompozitler.....	18
3. MATERİYAL ve METOT	20
3.1 Alaşımların Tasarlanması	20
3.2 Kullanılan Malzemeler	20
3.3 Alaşımın Hazırlanması ve Ergitme İşlemi.....	21
3.4 Döküm İşlemleri	23
3.5 Isıl İşlem	24
3.6 Karakterizasyon İşlemleri.....	25
3.6.1 Numune Yüzeyinin Hazırlanması	25
3.6.2 Polarize Optik Mikroskop ile Numunelerin İncelenmesi.....	26
3.6.3 XRD Analizi.....	26
3.6.4. DSC Analizi	27
3.6.5 Mikrosertlik Ölçümleri.....	28
3.6.6 Korozyon Testi.....	29
3.6.7 Kırılma Tokluğu.....	29
3.6.8 Yoğunluk Testi.....	31
3.6.9 Rietveld Analizi.....	31
4.BULGULAR	32
4.1 Numunelerin Termal Davranışı	32
4.2 XRD Sonuçları.....	33
4.2.1 Rietveld Analizi.....	35
4.2.2 Fazların Hacim Oranlarının Belirlenmesi	36
4.3 Mikrosertlik Sonuçları	40
4.4 Korozyon Testi	41
4.5 Elastik Modül.....	43
4.6 Kırılma Tokluğu Hesaplamaları	44

4.7 Yoğunluk	47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	48
5.1 Mikroyapı.....	48
5.2 Mekanik Özellikler	50
5.3 Korozyon Özellikleri	54
6. ÖNERİLER	56
7. KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	66



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

T_{x1}	1. Kristallenme sıcaklığı
T_{x2}	2. Kristallenme sıcaklığı
Al	Alüminyum
A	Amper
Atm	Atmosfer
Cu	Bakır
B	Bor
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
Dk	Dakika
Fe	Demir
Dy	Dispozyum
T_M	Ergime sıcaklığı
GPa	Gigapaskal
Gr	Gram
Y	İtriyum
C	Karbon
K	Kelvin
K/dk	Kelvin/dakika
K_{1C}	Kırılma tokluğu
Co	Kobalt
Pb	Kurşun
La	Lantanyum
T_L	Liküdis sıcaklığı
MPa	Megapaskal
MC	Metalik cam
μm	Mikrometre
Mbar	Milibar
Mm	Milimetre
Mo	Molibden
Nm	Nanometre
N	Newton
Ni	Nikel
Nb	Niyobyum
Pa	Paskal
Ru	Rutenyum
Cm	Santimetre
Ce	Seryum
Si	Silisyum
Ta	Tantal
ΔT_x	T_g ile T_x 'in arasındaki fark
W	Tungsten
V	Vanadyum
HV	Vickers sertlik birimi

Kısaltmalar

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
HIP	Sıcak İzostatik Presleme
HP	Sıcak Presleme
PM	Toz Metalurjisi
SPS	Spark Plazma Sprey
VPS	Vakumlu Plazma Sprey
XRD	X-Işınları Difraktometresi



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Ark ergitme ve emme döküm sistemi .	13
Şekil 2. 2 Eriyik döndürme mekanizması	14
Şekil 2. 3 Üretim şekillerine göre oluşan toz şekilleri	15
Şekil 2. 4 Su atomizasyonu cihazı	16
Şekil 2. 5 Düşey gaz atomizasyon cihazı	17
Şekil 3. 1 Ark ergitme ve vakum ocağı.	22
Şekil 3. 2 Bakır kalıpta ergitme işlemi.	23
Şekil 3. 3 Bakır kalıba döküm işlemi.	24
Şekil 3. 4 Reçineleme, zımparalama ve parlatma işlemi.	26
Şekil 3. 5 Bruker D8 Advance XRD cihazı.	27
Şekil 3. 6 Netzsch STA 449 jupiter marka DSC cihazı.	28
Şekil 3. 7 Mikrosertlik cihazı.	29
Şekil 4. 1 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının DSC sonuçları. a) ısıtma prosesi b) soğutma prosesi.	32
Şekil 4. 2 XCo22.5 alaşımının ısıtma işlemi ile üretilen kompozitlerin XRD kırınım desenleri.	33
Şekil 4. 3 XCo27.5 alaşımının ısıtma işlemi ile üretilen kompozitlerin XRD kırınım desenleri.	34
Şekil 4. 4 925 K'de 200 dk ısıtma işlemi uygulanmış XCo22.5 alaşımına ait numunenin rietveld analizi sonuçları. XRD kırınım deseni (siyah), hesaplanmış veri (kırmızı) ve iki veri arasındaki fark (mavi)	35
Şekil 4. 5 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının ısıtma işlemleri sonucunda elde edilen kompozitlerin mikrosertlik değerleri.	41
Şekil 4. 6 XCo22.5 1M HCl ve %3.5 NaCl çözeltilerindeki korozyon değerleri.	42

Şekil 4. 7 XCo27.5 kompozitinin 1M HCl ve %3.5 NaCl çözeltilerindeki Ecorr ve Icorr değerleri.....	43
Şekil 4. 8 XCo22.5 alaşımının ısıt işlemleri ile üretilen kompozitlerden 19.6 N yük altında elde edilen Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri. a) 125 dakika, b) 200 dakika.	44
Şekil 4. 9 XCo22.5 alaşımının 125 dk ve 200 dk süresince yapılan ısıt işlemleri ile elde edilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri.....	45
Şekil 4. 10 XCo27.5 alaşımının ısıt işlemleri ile üretilen kompozitlerden 19.6 N yük altında elde edilen Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri. a) 125 dakika ısıt işlem görmüş numune, b)200 dakika ısıt işlem görmüş numune.	46
Şekil 4. 11 XCo27.5 alaşımının 125 dk ve 200 dk süresince yapılan ısıt işlemleri ile elde edilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri.....	46
Şekil 5. 1 Ni-Co faz diyagramı.....	49
Şekil 5. 2 Ni-W faz diyagramı.....	50
Şekil 5. 3 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının ısıt işlemleri ile üretilen kompozitlerin 1M HCl çözeltisindeki korozyon verileri.....	54
Şekil 5.4 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının ısıt işlemleri ile üretilen kompozitlerin % 3.5 NaCl solüsyonundaki korozyon verileri	55
Şekil 5. 5 Cu-W faz diyagramı	57
Şekil 5. 6 Cu-Ni faz diyagramı.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Literatürdeki metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozit örnekleri.....	19
Çizelge 3. 1 Elementlerin saflık dereceleri(%), tane boyutları ve atomik yarıçapları. ..	21
Çizelge 3. 2 Kırılma tokluğu verileri için kullanılan formüller.	30
Çizelge 4. 1 XCo22.5 Ve XCo27.5 alaşımlarının ısıtıl işlemi ile üretilen kompozit malzemelerin yapısında çökelen fazların kafes parametreleri.....	35
Çizelge 4. 2 Ni _{37.6} Co _{22.5} W _{22.5} B _{17.4} ve N _{27.6} W _{27.5} Co _{27.5} B _{17.4} alaşımlarının ısıtıl işlemi ile üretilen kompozitlerin yapısında çökelen fazların hacim fraksiyonları..	40
Çizelge 4. 3 XCo22.5 Ve XCo27.5 alaşımlarının korozyon testi sonuçları.....	42
Çizelge 4. 4 XCo22.5 Ve XCo27.5 kompozitlerinin elastik modülleri.....	44
Çizelge 4. 5 XCo22.5 Ve XCo27.5 alaşımlarının yoğunlukları.	47
Çizelge 5. 1 Ni-CoWB kompozitlerinin mikroyapı verileri ve mekanik özellikleri.	53

1. GİRİŞ

Seramikler sahip oldukları yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı, yüksek korozyon dayanımı ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi üstün özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kullanım alanı bulmaktadır. Ancak kırılma tokluklarının düşük olması (gevrek olmaları) uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Yüksek kırılma tokluğuna sahip olan metalik malzemeler ile yüksek mekanik dayanıma sahip olan seramik malzemelerin bir araya getirilmesi ile kompozit malzemeler elde etmek mümkündür. Sermet olarak isimlendirilen bu kompozitler birçok alanda (savunma, havacılık, ulaşım ve tıp vs.) kullanılmaktadır. Sermetler esas olarak yüksek sıcaklık koşulları altında, yüksek oksidasyon ve aşınma direncinin gerekli olduğu uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Lou vd. 2022). Sermette arzulanan sertlik-kırılma tokluğu kombinasyonu, seramik takviye fazının türü ve hacim oranı ile metalik bağlayıcının türü ve hacim oranının değiştirilmesi ile elde edilir. (Lou vd. 2022). Sermetler takviye elamanlarının türlerine göre oksit esaslı ($\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$), karbür esaslı (WC-Co , TiC-Ni), karbonitrür esaslı (TiC/TiN , MoC/MoN), nitrür esaslı (Ti , BN , ZrN) ve borür esaslı (CrB-Mo , CrB-Cr , TiB-Fe/Ni/Co) olarak sınıflandırılırlar.

Karbür esaslı sermetler en yaygın kullanılan sermet grubudur. Bu sermet grubu için de ise tungsten karbür esaslı sermetler oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir. Tungsten karbür takviye fazı ile sünek bağlayıcı faz olan Co 'ın (veya Ni 'in) birleştirilmesi ile oluşturulan ve yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu ve aşınma direnci gibi üstün mekanik özelliklere sahip olan tungsten karbür-kobalt (WC-Co), imalat, madencilik, savunma ve havacılık gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompleks şekilli yapılara sahip kalıpların ve kesici uç takımlarının üretiminde WC-Co tipi sermet kullanılmaktadır (Islam vd. 2020).

Borür esaslı sermetlerin mekanik özellikleri göz önüne alındığında karbür esaslı sermetlerden daha dikkat çekici mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Borür

esaslı sermetler yüksek sıcaklık oksidasyon direnci açısından karbür esaslı sermetlerden daha avantajlıdır (Zakhariev vd. 1986). Sermetlerin üretiminde takviye fazı olarak en yaygın kullanılan WC, TiC, TiB₂ ve nadir olarak kullanılan CoWB fazları olduğu bilinmektedir. 1000°C sıcaklığında, hava ortamında 4 saat boyunca test edilmeleri ile meydana gelen kütle artışları sırasıyla, WC için 9,7 mg/cm², TiC için 6 mg/cm², TiB₂ için 3,5 mg/cm² ve CoWB için 3,5 mg/cm² olarak ölçülmüştür. Kütle artışları göz önüne alındığında borür takviye fazlarının karbür takviye fazlarına göre oksidasyon direncinin daha iyi olduğu görülmektedir. Karbür esaslı sermetlerin 600°C ve üzeri sıcaklıklara çıkıldığında oksitlenmesinden kaynaklı aşınma dirençleri ve sertlik değerleri düşmektedir (Shi vd. 2008)

Son yıllarda metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar, borür ve/veya karbür takviyeli kompozit malzemelerin metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile de mümkün olduğunu göstermiştir. Yüksek oranda bor ve karbon içeriğine sahip Fe ve Co esaslı metalik camların kristalizasyonu ile çok yüksek sertlik değerine sahip kompozitler üretilmiştir (Hitit vd. 2019). Üretilen bu kompozit malzemelerin sahip olduğu yüksek sertlik değerleri yapıda çökelen Cr₂₃C₆, (Fe,Cr)₂₃(C,B)₆, Fe₃B, (Co,Fe)₂B, (Co,Fe)₂₁Ta₂B₆ ve CoWB fazları sayesinde olmaktadır. Fakat yapılan bu çalışmalar da üretilen kompozitlerin hiçbiri CoWB hariç sünek faz içermemektedir (Hitit vd. 2019). Ni-Co-W-B metalik camların kristalizasyonu yöntemi ile üretilen kompozitin yapısında hem sünek faz hem de yüksek sertliğe sahip CoWB fazı bulunmaktadır. Ni-CoWB kompozitinin içerisinde çökelen CoWB fazı borürler ve karbürler arasında bilinen en sert fazdır (Hitit vd. 2021). Literatüre bakıldığında Ni_{42.6}Co₂₀W₂₀B_{17.4} alaışımının kristalizasyonu ile üretilen kompozit malzemenin iyi derece de sertlik ve tokluk değerine sahip olduğu gösterilmiştir (Kara 2021). Bu bilgiler ışığında tez çalışması kapsamında literatürde bulunan Ni_{42.6}Co₂₀W₂₀B_{17.4} alaışımının Ni oranı azaltılarak Co ve W oranı artırılarak iki farklı alaşım sentezlenmesi planlanmaktadır. Bu alaşımlar Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4} ve Ni_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4} alaşımlarıdır. Elde edilecek alaşımlar metalik camların kristalizasyonu yöntemi ile üretilerek mikroyapıları ve mekanik özellikleri incelenecektir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Seramik Metal Matrisli Kompozitler (Sermet)

Teknolojinin gelişmesiyle geleneksel malzemelerin yeni uygulamalarda yetersiz özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu sebepten dolayı sektörün teknolojik gelişmelere ayak uydurabilmesi için farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla malzemenin birleştirilmesi sonucu oluşturulan kompozit malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Seramik malzemeler uygulama açısından çok geniş kullanım alanına sahip olduğu için çoğu zaman kompozit malzemelerde matris olarak kullanılır. Seramik esaslı malzemeler gevrek kırılma özelliği gösterirler. Gevrek olmaları uygulama esnasında beklenmedik sorunlara sebebiyet verilebilmektedir. Gevrek özellik gösteren seramiklere ikincil bir faz eklenerek toklaştırmak mümkündür. Bu malzeme grubu sermet olarak adlandırılır. Sermetler seramik malzemelerin sahip olduğu yüksek sertlik ve aşınma direnci özelliği ile metalik malzemelerin sahip olduğu süneklik ve yüksek kırılma tokluğu özelliklerini bünyesinde barındıran malzeme grubudur (Smirnov vd. 2019).

Sermetler, seramiklerin ve metallerin olumlu özelliklerinin bir kombinasyonunu oluşturmaya olanak sağlar. Sermet adı verilen bu yapının genel özellikleri yüksek mukavemet/sertlik, düşük termal genleşme katsayısı, yorulma/kırılma dayanımı ve aşınma direncidir. Bu olumlu etkiler bileşenlerin türüne ve bileşime, dağılıma, morfolojisine ve hacim fraksiyonuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Enrique vd. 2020).

Sermet üretimi için kullanılan birçok yöntem mevcuttur. Sermetler genel olarak toz halindeki seramik ve metal bileşenlerin birleştirilmesi veya yoğunlaştırılmasıyla oluşturulabilmektedir. Bilinen en basit sermet üretimi soğuk presleme ve sinterleme yöntemidir. Sinterleme, sıcak presleme (HP) ve sıcak izostatik presleme (HIP) gibi toz metalurjisi (PM) yöntemleri ya da spark plazma sinterleme (SPS) gibi ileri teknoloji üretim yöntemleri kompleks şekillerin üretimi için tercih edilmektedir (Adanır 2019).

Sermetleri dört ana gruba ayırmak mümkündür. Bunlar karbür esaslı, borür esaslı esaslı, oksit esaslı esaslı ve nitrür esaslı sermetlerdir.

2.1.1 Karbür Esaslı Sermetler

Sermetler, seramikler gibi yüksek sıcaklıklarda kararlılık ve sert yapılarını koruyacak şekilde hemde metaller gibi plastik deformasyona uğrama yeteneğine sahip olacak şekilde tasarlanmaktadır. Karbür esaslı sermetlerin yüksek sıcaklıklarda göstermiş olduğu yüksek sertlik ve mukavemet özellikleri karbon ve metal atomları arasındaki kovalent bağdan kaynaklanmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle gelişmiş uygulamalar için gerekli olan temel özelliklerin çoğunluğunu karşılamaktadır (Hussainove vd. 2007).

Bu sermetler yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik gibi ilgi çekici özelliklere sahiptirler ve bu yüzden de en yaygın kullanılan sermet grubudur. Karbür esaslı sermetlere örnek olarak WC, WC-Co, WC-Ni, TaC ve TiC sermetlerine örnek verilebilir. Karbür esaslı sermetlerde en yaygın şekilde kullanılan takviye fazı olan WC oldukça yüksek ergime noktasına (2785°C) ve yüksek sertlik (16-26 GPa Vickers) değerine sahiptir (Kim vd. 2006). Ancak, WC-Co'nun düşük korozyon direnci ve düşük oksidasyon direnci farklı kullanım alanlarında kullanımını sınırlandırmaktadır (Younis 2016). İyi derecede oksidasyon direncinin gerekli olduğu uygulamalarda Cr_3C_2 esaslı sermetlerle kullanılmaktadır.

WC-Co ve WC-Ni sıvı faz sinterleme yöntemi ile üretildiklerinde yüksek sertlikte nihai ürün oluşur. Bu malzemelerin bileşimleri, mikro yapıları ve karbür fazının tane boyut dağılımı mekanik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Bundan dolayı sıvı faz sinterleme sırasında karbür fazının tane boyutunun kontrol edilebilmesi önem arz etmektedir. WC-Co tip sermette Co korozyon direncini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle bağlayıcı faz olarak Ni kullanımı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Ni fazı daha yüksek korozyon ve oksidasyon direnci özelliği göstermesi beklenmektedir. Ancak WC-Ni tip sermetlerin sertliği WC-Co sermetlerden daha düşüktür (Shon vd. 2009).

2.1.2 Karbür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları

Yüksek performans gerektiren uygulamalarda sermetler sadece geleneksel malzemelerin yerini almakla kalmayıp aynı zamanda yeni cihazların yapısında ve üretilmesinde de büyük rol oynamaktadır. Günümüzde kullanılan takım tornalarında ve frezeleme işlemleri için sermetler kullanılmaktadır. Yeni tasarımlar sayesinde soğutma sıvısı ile çalışma koşullarına uygundurlar. Ancak asıl avantajı genellikle karbür kaplamalardan ya da geleneksel sert metallerden daha düşük maliyetli olmalarıdır (Hussaionve vd. 2009).

WC esaslı sermetlerin kesici aletlerde, toprak delme aletleri, sac şekillendirme aletleri, kalıplar, nozullar, kağıt kesiciler gibi çeşitli uygulama alanlarında da kullanımı yaygındır (Younis 2016).

2.1.3 Oksit Esaslı Sermetler

Oksit esaslı sermetlerde kullanılan takviye fazlarına örnek olarak alüminyum oksit (Al_2O_3), vanadyum oksit (V_2O_5), seryum oksit (CeO_2), bizmut oksit (Bi_2O_3), indiyum oksit (In_2O_3) ve rutenyum oksit (RuO) örnek verilebilir. Bu sermetlerin en temel özellikleri esnek yapıda olmaları ve uzun vadede termal olarak kararlı olmalarıdır. Bu özellikleri sayesinde ince veya kalın film teknolojisinde kullanılmaktadır. Titanyum oksit (TiO_2), magnezyum oksit (MgO) ve niyobyum pentaoksit (Nb_2O_5) alaşımları kalın ve ince filmlerin gerinim ölçerlerinde ve basınç sensörlerinin üretiminde kullanılmaktadır (Arshak vd. 2006).

Oksit esaslı sermetler örnek olarak NiO verilebilmektedir. NiO sermetler oksit yakıt hücrelerinde anot malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Oksit esaslı sermetler kararlı yapılarından dolayı uzun süreli çalışma koşullarında kullanılabilmektedir (Muroyama H. vd. 2013). Oksit esaslı sermetlere bir başka örnek de TiO_2 'dir. TiO_2 oksit esaslı sermetleri metal malzemelerin kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO_2 sermetleri iyi

korozyon direnci, oksidasyon, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri sayesinde kaplama olarak kullanılmaktadır (Güney vd. 2019).

2.1.4 Nitrür Esaslı Sermetler

Karbür esaslı sermetlerde kullanılan takiye fazlarına örnek olarak $Ti(C,N)$ ve BN verilebilir. $Ti(C,N)$ sermetlerinin yapısında karbürler, nitrürler ve metal bağlayıcılar yer almaktadır (Borrell vd. 2012). Bu tip sermetler sıvı faz sinterleme yöntemi ile üretilmektedir (Zhang vd. 2014). Bu yapıları oluştururken kullanılan ikili karbür tiplerine göre oldukça karmaşık mikro yapılar sergilemektedir. TiC veya $Ti(C,N)$ esaslı sermetler, yüksek sertlik, çok iyi aşınma direnci, metal yüzeylere karşı oldukça düşük sürtünme katsayısı, üstün oksidasyon direnci ve yüksek termal kararlılık gibi birçok üstün özelliğinin olduğu bilinmektedir. Bu sermetler, kesici takımlar ve aşınmaya karşı dayanıklı parçaların üretiminde tercih edilmektedir (Borrell vd. 2012). Gösterdiği üstün özellikler dışında WC-Co sermete kıyasla düşük tokluk değeri olduğu için kullanım alanları oldukça sınırlı kalmaktadır (Zhang vd. 2014).

Nitrür esaslı sermetlere başka bir örnek de Si_3N_4 'dür. Si_3N_4 kimyasal kararlılık, düşük yoğunluk, çok iyi termal şok direnci, orta düzeyde tokluk özelliği ve yüksek sıcaklık sertliği gibi özelliklere sahiptir. Ancak, kuru ortam koşullarında yüksek seviyede aşınma oranına sahiptir. Bu dezavantaj seramiklerin aşınmaya sebebiyet veren kırılğan yapısından kaynaklanmaktadır. (Mishra vd. 2022).

2.1.5 Nitrür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları

Son yıllarda çok küçük boyutlarda (yaklaşık birkaç nanometre) parçacıkların tasarımı ile ilgili çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Üzerinde çalışılan bu malzemelerin kaplama ve optoelektronik cihazlarında kullanılabilmesi hedeflenmektedir. TiN veya Si_3N_4 gibi oksit

olmayan nitrür esaslı malzemeler, yüksek sertlik ve sürtünme direnci özellikleri sayesinde aşınmaya karşı dayanıklı kaplamalarda ve dökme seramiklerde kullanılmaktadır. Yüksek ergime noktaları ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi en büyük avantajlarından. TiN gibi sert sermetler özellikle oksitleyici olmayan şartlar altında kimyasal olarak kararlıdır (Kaskel vd. 2003).

Nitrür esaslı sermetlerden Si_3N_4 alaşımı kesme ve şekillendirme aletlerinde, kalıp çekme, makaralı rulmanlarda, otomotiv sektöründe ve havacılık sektöründe motor parçaları vb. gibi metalik yüzeylerle temas halinde bulunan parçalarda kullanılmaktadır (Mishra vd. 2022).

Bir başka nitrür esaslı sermet olan TiN biyouyumluluk özelliği, yüksek süneklik ve sertliği sayesinde ortopedik ve diş protezleri gibi tıbbi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Santecchia vd. 2015).

2.1.6 Borür Esaslı Sermetler

Geçiş metali grubundaki borürlerin takviye fazı olarak kullanıldığı borür esaslı sermetler yüksek sertliğe, yüksek ergime sıcaklığına, yüksek korozyon direncine ve nispeten iyi elektrik iletkenliğine sahip malzemelerdir. Bu özellikleri göz önüne alındığında aşınmaya ve korozyon direncinin önem taşıdığı uygulama alanlarında kullanılma açısından umut vaat etmektedir. Ancak borür esaslı sermetlerin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi gerekmektedir. Bu durum borür esaslı sermetlerin üretimini zorlaştırmaktadır. Borür üretimi, reaksiyonla borlama ve sıvı faz sinterleme yöntemleri sırasında metal matris ile birlikte üçlü bir borür fazı oluşturulması ile üretilmektedir. Bunun sebebi metallerle zayıf sinterlenebilirliği, aşırı kırılgan olması ve güçlü reaktivite göstermesidir (Yu vd. 2011).

Gelişmiş yapısal seramik malzemelerin en önemli sınıflarından biri olan geçiş metali borürlere örnek olarak TiB_2 ve ZrB_2 verilebilir. Borürlerin esaslı en önemli özellikleri

yüksek ergime noktası (>3000 °C), yüksek sertlik(TiB_2 : 25-32 GPa, ZrB_2 : 22-25 GPa), elastik modül (TiB_2 : 510-575 GPa, ZrB_2 :440-460 GPa), aşınma direnci, iyi oksidasyon direnci, iyi termal ve elektriksel iletkenliktir. Borür esaslı sermetlerin göstermiş olduğu çok iyi özelliklerin aksine en büyük dezavantajları kırılma tokluğu değerlerinin ($4\text{-}5 \text{ MPa m}^{1/2}$) düşük olmasıdır (Venkateswaran vd. 2006).

TiB_2 ve ZrB_2 gibi sermetlerin dezavantajlarından biri de yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi, üretiminin maliyetli ve zahmetli olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemi sonrasında soğutma esansında tane büyümesinden kaynaklanan mikro çatlakların oluşması dayanım ve sertlik gibi özelliklerin olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır (Venkateswaran vd. 2006).

Son yıllarda üzerinde en çok çalışma yapılan borür esaslı sermetlerden birisi de Mo_2FeB_2 esaslı sermetlerdir. Mo_2FeB_2 esaslı sermetler yüksek sertliği, yüksek ergime noktası ve iyi mekanik özelliklere sahiptir (Wang vd. 2016).

Bir diğer borür esaslı sermet grubu da CoWB esaslı sermetlerdir. CoWB bileşiği çok iyi oksidasyon direncine, yüksek sertliğe ve sermetlerle çok iyi uyumluluğa sahip bir üçlü borür fazıdır. İlk olarak 1966'da Haschke tarafından araştırılan birkaç üçlü borür yapısından biridir ve faz diyagramının belirlenmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Sonrasında Zakhariev CoWB ile kaplama çalışmasını ortaya koymuştur. Bu borür WC, TiC ve Co tozlarını karışımı ile elde edilmiş ve yüksek sıcaklık sertliği ve oksidasyon direncine (1000°C) sahip olduğu belirtilmiştir. Saze TiB_2 esaslı sermetlerde ikincil faz olarak CoWB alaşımı kullanırken, Wang ise yüksek aşınma direncine ve diğer sermet gruplarıyla mükemmel uyumluluğa sahip WC- CoWB kaplamasında bağlayıcı faz olarak CoWB'u kullanmaktadır. (Zhang vd. 2019).

2.1.7 Borür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları

Borür esaslı sermetler kesici takım, elektro deşarj işleme elektrodu ve zırh malzemeleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamaları içinde oldukça iyi adaylar olan borür esaslı sermetler elektrikli cihazlar ve roket nozüllerinde kullanılmaktadır (Venkateswaran vd. 2006).

Mo_2FeB_2 borür esaslı sermetler aşınma direnci özelliklerinin iyi olmasından dolayı kalıplama makinesi parçalarında kullanılabilmektedir. Yüksek ergime sıcaklığına ve çok yüksek sertlik değerlerine sahip olduklarından sıcak bakır ekstrüzyon kalıplarında kullanılabilmektedir (Wang vd. 2016).

Son yıllarda metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu üzerine yapılan çalışmalar, yüksek oranda bor ve/veya karbon içeren metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile kompozit malzemelerin üretilebileceğini göstermektedir.

Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile kompozit üretimi geleneksel yöntemlere göre avantajları şunlardır:

- Metalik cam alaşımlarında sınırlayıcı olan faktör kritik döküm kalınlığıdır. Kritik döküm kalınlığından daha küçük kesit kalınlığına sahip parçalar ergitme ve döküm yöntemi ile istenilen şekle getirilebilir. Amorf yapıda üretilen parça kritallenme sıcaklığının hemen üzerinde bir sıcaklıkta ısıtılarak ısıtılacak işlem yapılması ile kompozit yapıya dönüştürülebilir.
- Ergitme ve döküm yöntemleri ile üretilmesi zor olan karmaşık şekilli parçalar önce ergitme ve döküm ile basit bir geometride üretilir. Ardından termoplastik şekillendirme ile istenilen şekle getirilir. İstenilen geometriye sahip olan metalik cam kompozit haline getirilmek üzere ısıtılacak işlem uygulanır.
- Metalik cam alaşımlarının kritik döküm kalınlığından daha büyük kesit kalınlığına sahip parça üretimi için, önce metalik cam alaşımları toz metalürjisi yöntemlerinden

atomizasyon yöntemleri ile (su veya gaz atomizasyonu) ile amorf yapıya sahip toz haline getirilir. Sonrasında istenilen geometride şekillendirilip sinterleme ile kompozit yapıya sahip nihai ürün elde edilebilir.

- Atomiasyon ile elde edilmiş amorf yapıya sahip tozların eklemeli imalatı ile istenilen geometriye sahip ürün elde edilebilir. Ardından üretilen parçanın ısıtılması ile kompozit yapıya sahip nihai ürün elde edilebilir.
- Atomizasyonu ile elde edilmiş tozların termal püskürtme ile kaplama uygulamalarında kullanılabilir. Termal püskürtme ile elde edilen kaplamalara ısıtılma işlemi uygulanması ile yüksek sertlik ve aşınma dayanımına sahip kompozit yapıda kaplamalar üretilmektedir.
- Karbür esaslı sermetlerin en büyük dezavantajı termal sprey kaplama sırasında(yüksek sıcaklıklara çıkılması durumunda) dekarbürizasyona uğramasıdır. Bu durum kaplamaların mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca dekarbürizasyon problemi nedeniyle kaplama sırasında yüksek sıcaklık değerlerine çıkılmadığı için elde edilen kaplamanın gözenek oranı nispeten yüksek olmaktadır. Fakat metalik cam tozlarının kullanıldığı kaplamalarda böyle bir sorun yoktur. Tam aksine kaplama esnasında metalik cam tozlarının tamamen ergitilmesi sayesinde daha az gözenek içeren kaplamalar elde etmek mümkün olmaktadır.

2.2 Metalik Camlar

Son yıllarda araştırmacıların ilgisine çeken malzeme gruplarından biri olan metalik camlar (MC'ler) temel çalışmaları ve yapısal uygulamalar için sıra dışı bir gelişmiş malzeme sınıfını oluştururlar. Kısa mesafede düzenli, uzun mesafede düzensiz amorf yapılardan oluşmaktadırlar. Bu yapılar metalik camlarda benzersiz ve mükemmel özelliklere sahiptir. Tahmin edilebilen camlaşma kabiliyeti ile farklı atomik yapılara sahiptir (Lou vd. 2021).

MC bilinen en önemli özellikleri arasından mekanik özellikler oldukça dikkat çekmektedir. MC'lerin mekanik dayanımları sektörde kullanılan yüksek performanslı

Çeliklerin mukavemetinden çok daha yüksektir. Sertlikleri ise seramik malzemelerin sertlik değerine çok yakındır. Bazı metalik cam alaşımların yüksek tokluk değerine sahip olması beklentileri dahada arttırmaktadır. Fakat metalik camların bu ilgi çeken özelliklerini gerçek mühendislik alanına aktarmak sanıldığı kadar kolay değildir (Demetriou 2022).

Son yıllarda insanoğlunun içinde bulunduğu dünyada malzeme açısından iki büyük yenilik gözlenmektedir. Bunlardan ilki elik malzemelerdir. Diğeri ise İkinci Dünya Savaşı'nın sonlarına doğru plastik ve cam malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi ve kullanım alanlarının yaygınlaştırılmasıdır. Bütün bunların yanında şuana kadar bilinen malzemelerden daha üstün özelliklere sahip 'metalik camlar' üçüncü yenilik olarak adlandırılır. Dayanıklılığı elikler gibi ve esneklik özelliği plastikler kadar iyi olan ileri teknoloji birçok ürün geliştirilmektedir. Yeni nesil olarak adlandıran metalik cam malzemeler hem dayanım hem de plastiklik açısından daha iyi sonuçlar vermektedir. Metalik camlar geleneksel malzemelerden 2-3 kat daha yüksek dayanıma sahiptir. Plastik malzemelerde elastik gerinim sınırı %0,2 iken metalik camlarda elastik gerinim sınır %2 civarındadır (Başer 2013).

Metalik cam üretimi için sıvı metalin ani soğutulması gerekmektedir. Bunun sebebi ise kristal fazların çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemektir. Hızlı soğutma işleminin sonucunda kısa mesafede düzenli yapı uzun mesafede ise düzensiz bir yapı meydana gelmektedir. Metalik camların mekanik özellikleri, korozyon davranışı ve manyetik özellikleri araştırmacıların bu konu üzerinde çalışmasında büyük etkindir (Başer 2013).

1987 yılında 'Amorphous Technologies International' ismiyle kurulan şirket sıvı metal teknolojisini uygulanabilir formda amorf metal alaşımı üreten ilk şirket olarak bilinmektedir (Telford 2004).

1980’li yıllarda Inoue ve arkadaşlarının Japonya Tohoku Üniversitesinde metalik camın geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmalarda, düşük soğutma hızlarında bile amorf yapıya sahip alaşım elde etmeyi başarmışlardır. Bu çalışmalar sırasında La-Al-Ni ve La-Al-Cu alaşımlarının yüksek oranda cam oluşturma kabiliyetini göstermişlerdir. $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alaşımı 5 mm çapta silindirik numuneler ve levhalar cam şeklinde üretilmiştir. $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Y}_{10}$ metalik cam alaşımından 10 mm kalınlığa sahip silindirik ve saç şeklinde numune üretimi yapılmıştır. 1990’lı yıllara gelindiğinde $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ metalik camları 16 mm çapa ulaşan kalınlıkta suyla söndürme tekniği ile üretimi başarılmıştır. 2012 yılında $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ alaşımını bakır kalıba döküm yöntemi ile 80 mm çapında amorf yapıda çubuklar şeklinde üretimi başarılmıştır. Bilinen en büyük döküm kalınlığına sahip alaşım olarak literatürde yerini almıştır (Qiao vd. 2016).

Metalik camlar (amorf yapılar) dislokasyon içermezler. Bu nedenle metalik cam stres kaynaklı deformasyonlardan daha az etkilenecek elastisite göstermektedir. Metalik camların özelliklerinden bazıları aşağıda sıralanmıştır (Telford 2004).

- Paslanmaz çeliklerin iki katı kadar mukavemete sahiptir ve çok daha hafiftir.
- Yüzey kaplamaları için oldukça sert bir muadildir.
- Seramik malzemelere göre kırılmaya daha dayanıklıdır.
- Yüksek akma mukavemetine sahiptir (Telford 2004).

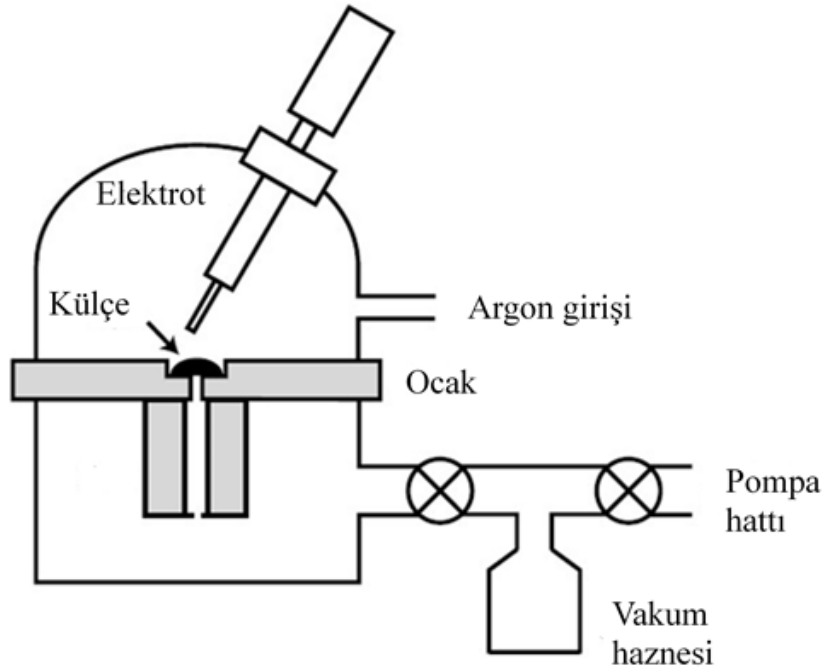
Ayrıca metalik camlarda polikristal malzemelerde olduğu gibi tane sınırları yoktur. Bundan dolayı korozyon ve aşınmaya dayanıklıdır (Telford 2004).

Bahsedilen özelliklerin yanı sıra metalik camların ısı iletimi kısmen yavaştır. Cam üretimi için gerekli olan yüksek soğutma hızı belirli ve dar bir aralıkta gerçekleşmektedir (Telford M. 2004). Metalik camların üstün özelliklerinin yanı sıra oda sıcaklığında zayıf süneklik göstermeleri dezavantajlarından biridir (Oh vd. 2005).

2.2.1 Metalik Camların Üretim Yöntemleri

2.2.1.1 Emme Döküm Yöntemi

Emme döküm sistemi bir bütün olsa da ergitme işleminin gerçekleştiği üst bölüm ve bakır kalıbın içinde bulunan alt bölümden oluşmaktadır. Bakır kalıbın içinde istenilen çapa sahip döküm haznesi bulunmaktadır. Bakır kalıp pnömatik olarak çalışan bir valf yardımıyla Şekil 2.1’de görüldüğü gibi vakum haznesine bağlıdır ve ergimiş alaşım kalıba çekilir. Emme döküm işlemi 5×10^{-4} Pa’lık argon gazı ortamında gerçekleştirilmiştir (Gu vd. 2002).

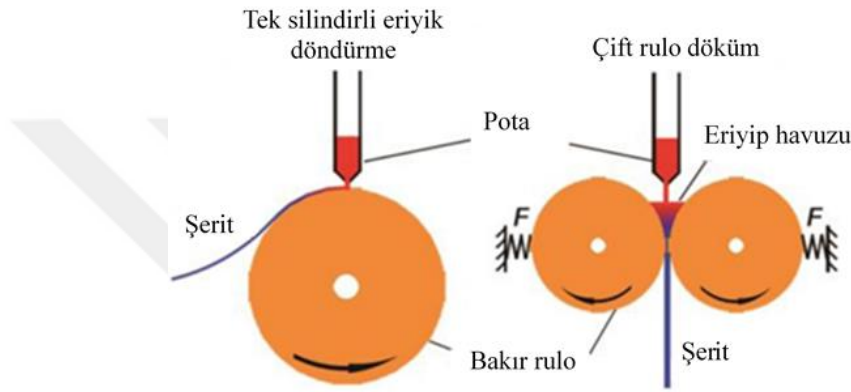


Şekil 2. 1 Ark ergitme ve emme döküm sistemi (Gu vd. 2002).

Metalik cam üretimi için basınçlı döküm yöntemi de kullanılmaktadır. Fakat emme döküm ile üretilen numuneler basınçlı döküm yöntemine nispeten daha az gözenekli ve daha kaliteli parça üretimine olanak sağlamaktadır (Schroers 2010).

2.2.1.2 Eriyik Döndürme Metodu

Külçe halinde hazırlanan numune eriyik döndürme metodu uygulanmadan önce yapısal homojenliği sağlamak için dört kez ergitme işlemine tabi tutulmaktadır (Zhang vd. 2020). Homojen hale getirilen numune Şekil 2.2 ‘de görüldüğü gibi tek ya da çift merdaneli bakır disk üzerine indüksiyon ile ergitilerek şerit üretimi gerçekleştirilmektedir (Zhang 2019).

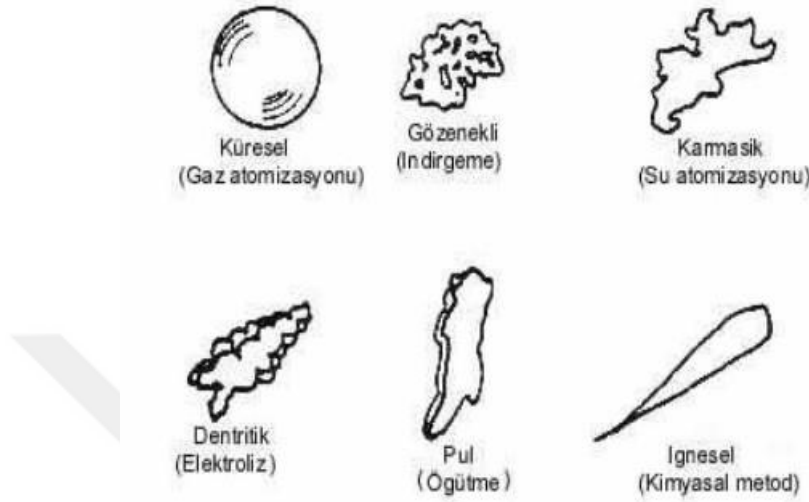


Şekil 2. 2 Eriyik döndürme mekanizması (Zhang 2019).

2.2.1.3 Atomizasyon Yöntemi

Atomizasyon metodu metallerde belirli yöntemlerle ergitme işlemi ile toz haline getirilme yöntemidir. Bu yöntemde; ergitilen metalin, potanın alt kısmında bulunan bir delikten yer çekiminin etkisiyle akıtılırken yüksek basınçlı gaz yada sıvı ile çarpıştırılır. Bu çarpışma sonucunda oluşan küçük çapa ($\sim 100-200\mu\text{m}$) sahip damlacıklar hızlı bir şekilde soğuyarak amorf yapıya sahip toz halinde elde edilir. Son yıllarda atomizasyon yöntemi ile metal tozu üretimi oldukça yaygınlaşmaktadır. Atomizasyon yöntemleri beş farklı şekilde olabilir bunlar; su, gaz, santrifüj, döner elektrot ve vakum atomizasyonudur. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak su atomizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem akışkan atomizasyonu olarak bilinmektedir. Gaz ve su atomizasyonu ucuz ve yüksek kapasitede toz üretimi için tercih edilmektedir. Atomizasyon yönteminde su veya

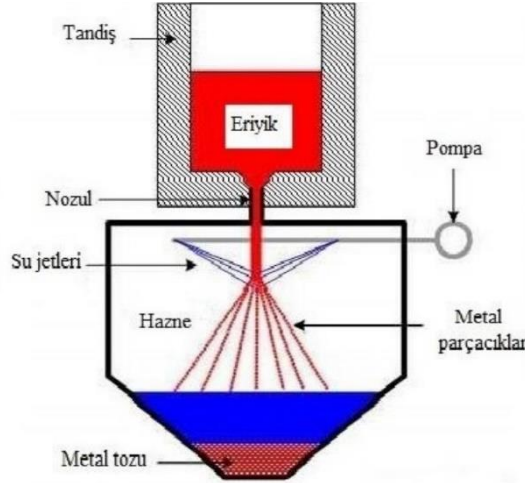
gazın yüksek basınç altında ani soğutulması ile 100-150 μm 'den daha küçük boyutlarda toz elde etmek mümkündür (Akpınar 2011). Şekil 2.3'de farklı yöntemlerle üretilen tozların şekilleri görülmektedir.



Şekil 2. 3 Üretim şekillerine göre oluşan toz şekilleri (Akpınar 2011).

2.2.1.4 Su Atomizasyonu

Su atomizasyonu yöntemi 1600°C'den düşük ergime sıcaklığına sahip ve reaktivite özelliği düşük olan metal tozlarının üretimi için tercih edilmektedir. Ergimiş haldeki sıvı metale nozüllerden yüksek basınçlı su püskürtülmektedir. Ergmiş metalin basınçlı su ile çarpışarak parçalanmasını ve hızla katılaşmasına olanak sağlamaktadır.(Şekil 2.4'de görüldüğü gibi) Çoğunlukla su jetleri tek olarak değil birden fazla açı ve yönden gelecek şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 2. 4 Su atomizasyonu cihazı (Şimşir 2020).

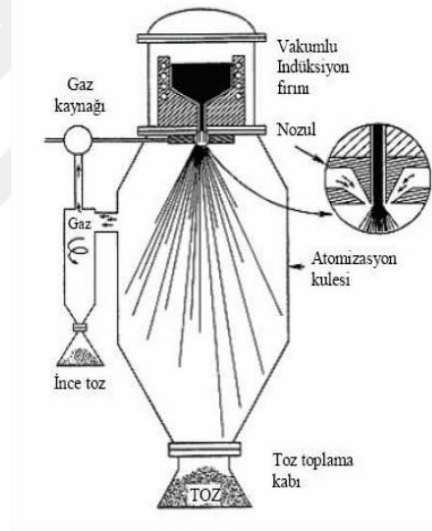
Bu yöntemde yüksek su basıncının kullanımı, su akış hızını artırarak daha küçük boyutta taneler elde edilmesini sağlamaktadır. Su atomizasyonu metodunda ana değişken su basıncıdır. Su atomizasyon yöntemi gaz atomizasyon yöntemine göre daha az sıkıştırılabilmektedir. Gaz atomizasyondan daha yüksek yoğunluğa sahip olmasından dolayı ergimiş metal ile su nozulları arasındaki mesafe önemli etken değildir. Su atomizasyonuna şu parametler etki etmektedir; üretilcek tozların ortalama tane boyutu, dağılımı, yüzey gerilimi, yoğunluk, suyun akış hızı, basıncı ve sıvı metal akış hızının soğutma akış hızına oranı gibi parameteler etkindir (Şimşir 2020).

2.2.1.5 Gaz Atomizasyonu

Gaz atomizasyonu yüksek hızlı gaz akışı ile ergimiş sıvı metalin çarpıştırılması ve parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Gaz ile çarpışma sonucunda metal damlacıkları parçalanarak küresel bir hal alır ve ani soğuma ile katılaştırılmaktadır. Bu yöntemle üretilen ürünlerin ortalama tane boyut dağılımları 1 μ 'dan 1 mm'ye kadar değişkenlik gösteren metal tozları elde edilmektedir. Bu yöntemle üretilen tozların üretim aşamasında hızla soğuma tekniği kullanılmasından dolayı üstün özelliklere sahiptir. Bu sebepten dolayı gaz atomizasyon yöntemi toz üretimi için oldukça cazip yöntemlerdendir. Gaz atomizasyon metodunun en temel amacı yüksek hızda genleşen gazın kinetik enerjisini

sıvı metale aktararak sıvı metali küçük damlacıklara ayırmaktır. Optimum koşullarda gaz atomizasyon işleminin gerçekleştirilmesi için aşağıdaki koşullar sağlanmalıdır (Akpınar 2011). Şekil 2.5’de düşey gaz atomizasyon cihazı şematik görünümü verilmektedir.

Optimum koşullarda gaz atomizasyonu yöntemi işlemi gerçekleştirilmesi için yüksek gaz kinetik enerjisi sağlanmalıdır. Ergitilmiş metalin akışının sağlanması için metal akış borusunun uç kısmında negatif basınç oluşturulmalıdır. Metal akış borusunun uç kısmında oluşan radyal basınç farkı (Oluşacak bu basınç farkı sıvı metalin merkez akış çizgisinden dolaşım bölgesine doğru iter) dolaşım bölgesinde gazın enerjisinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır (Akpınar 2011).



Şekil 2. 5 Düşey gaz atomizasyon cihazı (Akpınar 2011).

Gaz atomizasyonu ile üretilen tozların üstün özellikleri şunlardır;

1. Küresel toz şekli
2. Yüksek saflıkta ürün
3. Küçük çaplı tozlarda hızlı soğutma ile katılaşma
4. Yüksek üretim hızı (Akpınar 2011).

2.3 Metalik Camların Kristalizasyonu ile Üretilen Kompozitler

Devitrifikasyon; sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak sürekli ısıtma altında yarı kararlı halde bulunan camsı maddenin kristalizasyonu olarak adlandırılır. Metalik camların devitrifikasyonu ile üretilen ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin tavlama işlemi ile iyileştirilebilmesi metalik camların devitrifikasyonunu oldukça ilgi çekici hale getirmektedir. Hızla soğutma ile üretilen sistemlerde kristalizasyon mekanizması termal olarak aktive edilmektedir. Çekirdeklenme, kristal parçacıklarının büyümesi ve çarpışması sonucu gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme için gerekli olan itici gücü yarı kararlı durumdan kararlı duruma geçiş evresindeki serbest enerjiden sağlamaktadır. Tavlama işlemi sırasında meydana gelen yapısal gevşeme kristalleşmeye zemin hazırlamaktadır. (Kalay 2010)

Metalik camların kristalizasyonu ile üretilen yüksek sertlik değerine sahip kompozitler üzerinde oldukça az sayıda çalışma bulunmaktadır. Çizelge 2.1' de metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozitler, mikrosertlik değerleri ve takviye fazları verilmiştir. $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Y}_2$ ve $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Dy}_2$ metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu sonucu sırasıyla 1515 HV ve 1548 HV mikrosertlik değerine sahip kompozit malzemeler üretilmiştir (Iqbal vd. 2008). Her iki kompozit için de elde edilen yüksek sertlik değerleri yapıda çökelen Cr_{23}C_6 fazıdır. Yapılan diğer bir çalışmada ise $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ metalik cam alaşımının ısıtma işlemi sonrasında 1800 HV mikrosertlik değerine sahip bir kompozit malzeme elde edilmiştir (Fornell vd. 2010). Bu kompozitin sahip olduğu yüksek sertlik değeri yapıda çökelen; Fe_2B , Fe_{23}B , Fe_3B ve FeCo fazlardan kaynaklanmaktadır. Literatürde yer alan başka bir çalışmada $\text{Fe}_{41}\text{Co}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ($x=0, 1, 3, 5$) metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile 1400 HV sertlik değerine sahip bir kompozit üretilmiştir (Han vd. 2013). Elde edilen kompozitin yapısında $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe,Ni,Mo})_{23}\text{B}_6$, $(\text{Fe,Cr})_{23}(\text{C,B})_6$ ve MoB fazlarının çökeldiği belirlenmiştir. Literatürdeki başka bir çalışmada $\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu sonucunda değeri 1800 HV_{0.3} mikrosertlik değerine sahip bir kompozit malzeme elde edilmiştir (Hitit 2015). Bu kompozitin yapısında çökelen ve kompozitin yüksek sertliğe sahip olmasını sağlayan fazlar $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ ve $(\text{Co,Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$

fazlarıdır. Başka bir çalışmada $\text{Ni}_{36.3}\text{Co}_{25}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile sertlik değeri 1440 HV_{0.3} olan bir kompozit malzeme üretilmiştir (Hitit vd. 2021). Kompozitin sahip olduğu yüksek sertlik değeri ısıtılma sırasında yapısında çökelen CoWB fazından kaynaklanmaktadır. Bu kompoziti metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile üretilen diğer kompozitlerden ayıran en önemli özellik yüksek sertliğe sahip bir fazın (CoWB) yanı sıra yüksek tokluğa sahip faz (Ni-katı çözültisi) içermesidir. Ayrıca alaşım oldukça yüksek oranda Ni içerdiği için korozyon direncinin de yüksek olması beklenmektedir. Bu yüzden Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu ve yüksek korozyon direncine sahip yeni nesil kompozitlerin üretiminde öncül olarak kullanılma potansiyelinin oldukça yüksek olduğu açıktır.

Alaşım Sistemi	Takviye fazı	Mikrosertlik (HV)	Referans
$\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Y}_2$	Cr_{23}C_6	1515	Iqbal M. vd. 2008
$\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Dy}_2$	Cr_{23}C_6	1548	Iqbal M. vd. 2008
$\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$	Fe_2B , Fe_{23}B_6 , Fe_3B , FeCo	1800	Fornell J. vd. 2010
$\text{Fe}_{41}\text{Co}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ (x = 0, 1, 3, 5)	$(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe,Ni,Mo})_{23}\text{B}_6$, $(\text{Fe,Cr})_{23}(\text{C,B})_6$, MoB	1400	Han J.J. vd. 2013
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$	$(\text{Co,Fe})_2\text{B}$, $(\text{Co,Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$	1800	Hitit A. 2015
$\text{Ni}_{36.3}\text{Co}_{25}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}$	CoWB	1440	Hitit A. vd. 2021
$\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$	CoWB	1450	Kara M.E. 2020

Çizelge 2. 1 Literatürdeki metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozit örnekleri.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Alaşımların Tasarlanması

Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile kompozit malzeme üretimini hedefleyen bir çalışmada, $\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile kompozitin oldukça iyi kırılma tokluğu ve korozyon direnci özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu ilgi çekici özelliklerin yanı sıra mikrosertlik değerinin 1300 HV civarında olduğu tespit edilmiştir (Kara 2021). Yapılan bu çalışmada, alaşımda bulunan B elementinin tamamının CoWB oluşumunda kullanılamadığı belirlenmiştir. Bunun temel sebebi alaşımın kristalizasyonu esnasında ilk çökelen fazın Ni-katı çözeltisi olmasıdır. Co ve W elementlerinin Ni içindeki çözünürlükleri oldukça yüksektir. Alaşımdaki Co ve W elementlerinin kayda değer bir miktarı Ni-katı çözeltisinin oluşumunda rol almaktadır. Bunun sonucunda CoWB oluşumu için yeterli miktarda W ve Co kalmamaktadır. Bundan dolayı alaşımda bulunan B elementinin sadece bir kısmı CoWB oluşumunda kullanılmakta ve beklenen (teorik) CoWB hacim oranı değerini elde etmek mümkün olmamaktadır. Söz konusu çalışmada beklenen miktarın altında CoWB fazının çökmesi sonucu mikrosertlik değerinin de beklenilenin altında kaldığı belirlenmiştir.

Bu bilgiler ışığında 117M116 No'lu TÜBİTAK projesi kapsamında geliştirilen, daha yüksek W ve Co içeriğine sahip $\text{Ni}_{37.6}\text{Co}_{22.5}\text{W}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ (XCo22.5) ve $\text{Ni}_{27.6}\text{Co}_{27.5}\text{W}_{27.5}\text{B}_{17.4}$ (XCo27.5) metalik cam alaşımlarının öncül olarak kullanılması ile Ni-CoWB kompozitlerinin üretilmesi hedeflenmiştir. Üretilen kompozitlerin mikroyapılarının mekanik özelliklere ve korozyon direncine olan etkileri incelenecektir.

3.2 Kullanılan Malzemeler

Belirlenen alaşım sisteminin hazırlanmasında, kompozisyon içerisinde oluşabilecek herhangi bir empürite (safsızlık) oluşturmamasını engellemek için, mikron seviyesinde tane

boyutuna sahip ve yüksek saflıkta tozlar tercih edilmiştir. Alaşım sisteminde kullanılan tozların saflık dereceleri (%), atomik yarıçapları (nm) ve tane boyutları (μm) Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3. 1 Elementlerin saflık dereceleri(%), tane boyutları ve atomik yarıçapları.

Elementler	Saflık(%)	Tane Boyutu (μm)	Atomik Yarıçap (nm)
Ni	99.9	3	0.124
Co	99.8	<2	0.125
W	99.9	1-5	1.367
B	98	<44	0.082

3.3 Alaşımın Hazırlanması ve Ergitme İşlemi

Alaşımı oluşturan bileşen tozları hassas terazi ile her biri toplam alaşım miktarı 0.15 mol olacak şekilde tartılmış ve bir beher içerisinde homojen olarak karıştırılmıştır. Bu karışımı toz basma kalıbına yerleştirilerek hidrolik pres ile 100 bar basınç altında 12 mm çapında tabletler halinde getirilmiştir. Tablet haline getirilen alaşımlar vakum ark ocağında ergilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1 Ark ergitme ve vakum ocağı.

Tablet halindeki numuneler vakum atmosferli ark ergitme haznesi içerisinde tungsten elektrod ile ergitilmiştir. Ergitme işlemleri üç kez tekrarlanarak alaşımların homojen ergitilmesi sağlanmıştır. Ergitme işlemi öncesinde vakum ark ocağı ergitme haznesi vakuma alınmış ve ortamın vakum seviyesinin 5×10^{-5} mbar'ın altına düşmesi beklenmiştir. Cihazın içinde istenen vakum ortamı sağlandıktan sonra içeriye yaklaşık olarak 1.4 atm basınç değeri elde edilecek şekilde yüksek saflıktaki argon gazı doldurulmuştur.

Ergitme işlemine hazırlanan ark ocağının haznesinin içerisinde çok düşük seviyelerde bulunan oksijeni bağlamak amacıyla Ti-Zr-Al(fedai) alaşımı numunelerle birlikte cihaza yerleştirilmiştir. Fedai alaşım numunelerin ergitme işlemi öncesinde ortamdaki düşük

miktarda bulunan oksijeni bağlamak amacıyla tabletlerden önce ergitilir ve soğuması beklenir. Soğuma işlemi tamamlanan fedai alaşım renk değiştirip değiştirmediği gözlenir. Renk değişimi gözlemlendiği takdirde vakum çemberindeki koruyucu atmosferdeki oksijen miktarının yüksek olduğu anlaşılabılır. Fedai alaşımda renk değişimi gözlenmediği takdirde tabletler 350 amper değerinde ergitme işlemine tabi tutulur. İlk ergitme işlemi tamamlandıktan sonra tabletler hazne içerisindeki manipölatör kol yardımıyla ters çevirilerek 2. ve 3. ergitme işlemi gerçekleştirilir. Ergitme işlemi yapılan ve döküm işlemi için hazır hale getirilen numunelere master alaşım denir.



Şekil 3. 2 Bakır kalıpta ergitme işlemi.

3.4 Döküm İşlemleri

Emme döküm işleminde yüksek saflıkta bakır kalıp kullanılmıştır. Bakır kalıp üzerine gerekli miktarda master alaşım yerleştirilmiştir. Döküm işlemi için standart bir prosedür

belirlenmiştir. Her döküm numunesi için vakum çemberi 2.7×10^{-4} mbar vakuma alındıktan sonra koruyucu atmosfer argon atmosferi için 1.3 atm'ye kadar doldurulmuştur.

Vakum ark ocağı emme döküm işlemi için hazır hale geldiğinde bakır kalıp üzerinde bulunan 6 mm çapa sahip W elektrot yardımıyla 120-130 amper akım altında ergitilmiştir. Ergitme işlemi sonrasında basınç farkından yararlanılarak 0.3 mm çapındaki bakır kalıbın altında bulunan vananın açılması ile numunenin kalıba emilmesi sağlanmış ve hızlı soğuma işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 3 Bakır kalıba döküm işlemi.

3.5 Isıl İşlem

Numunelerin ısııl işlemleri DSC cihazında yapılmıştır. XCo22.5 alaşımı için birinci kristallenme sıcaklığının başlangıcı ($T_{x1}=897$ K) ve XCo27.5 alaşımı için birinci kristallenme sıcaklığının başlangıcı ($T_{x1}=985$ K) olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı

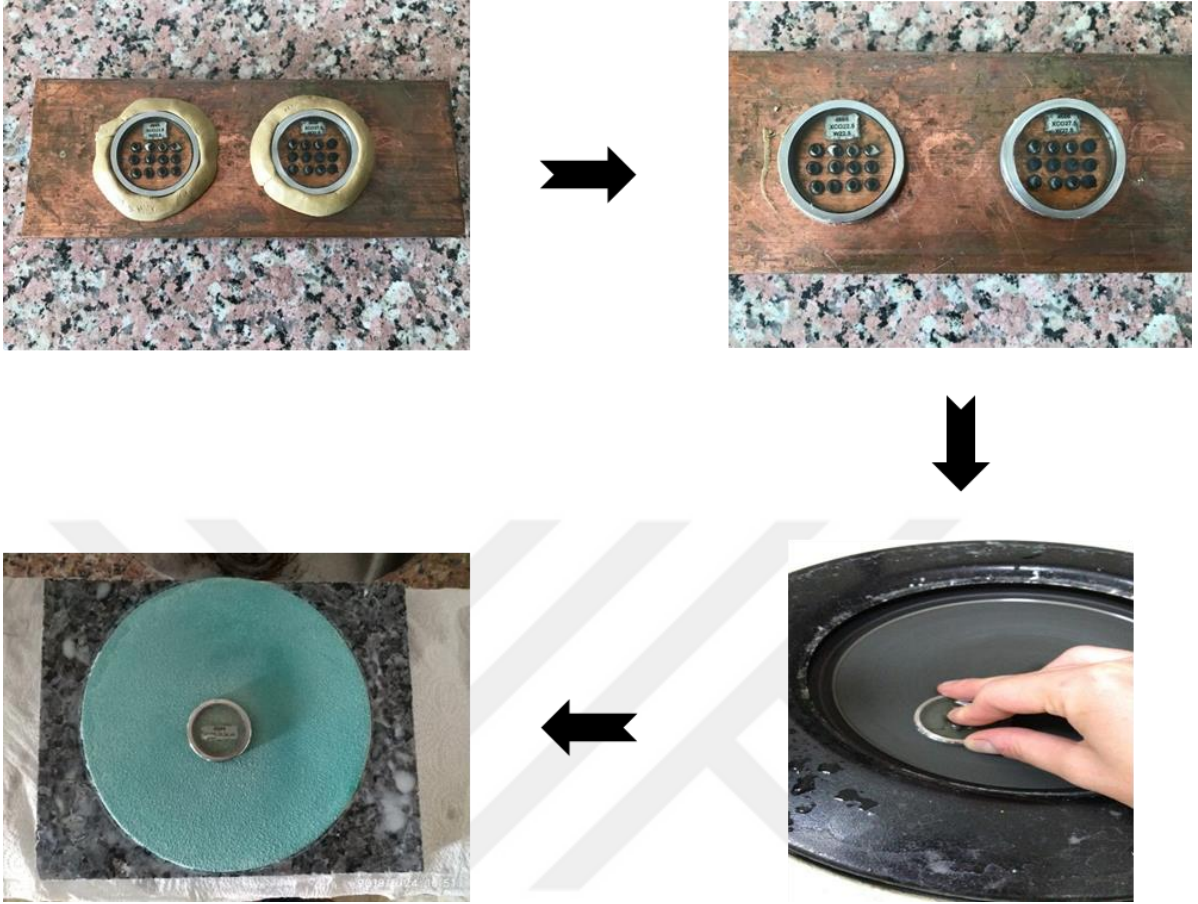
kompozit üretimi için ısıtım işlemleri XCo22.5 alaşımı için 925 K sıcaklığında ve XCo27.5 alaşımı için de 1000 K sıcaklığında 25 ila 200 dk arasında değişen süreler için yapılmıştır.

3.6 Karakterizasyon İşlemleri

Üretilen kompozit numunelerin yapısal analizleri X-ışınları kırınımı(XRD) cihazı ile yapılmıştır. Amorf yapıya sahip numunelerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) ile belirlenmiştir. Kompozit numunelerin mikrosertlikleri ve kırılma tokluklarının belirlenmesi için mikrosertlik cihazı kullanılmıştır.

3.6.1 Numune Yüzeyinin Hazırlanması

Reçine içerisine alınan numuneler polarize optik mikroskopta görüntü alınabilmesi için numunelerin yüzeyi zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelere metalografik prosedürler uygulanmıştır. Zımparalama işlemi P60-P1200'lük SiC zımpara kağıtları ile yapılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemleri METKON GRİPHO 1V cihazı ile yapılmıştır. Her zımpara arası geçişlerden sonra optik mikroskop yardımı ile numune yüzündeki izler kontrol edilmiştir. Zımpara işlemi bittikten sonra 0.3 µm tane boyutunda alümina sıvı ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Parlatma işlemi yüzeydeki bütün çiziklerden arındırılması için önemli bir yöntemdir.



Şekil 3. 4 Reçineleme, zımparalama ve parlatma işlemi.

3.6.2 Polarize Optik Mikroskop ile Numunelerin İncelenmesi

Polarize optik mikroskop (OLYMPUS BX51M model) incelemesi için zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulan numuneler makro anlamda bilgi edinmek amacıyla incelenmiştir.

3.6.3 XRD Analizi

XRD analizleri Bruker D8 Advance marka XRD cihazında Vantec dedektörü ile yapılmıştır. Bu analiz öncesinde numuneler öğütme işlemine tabi tutularak toz haline

getirilmiş ve analiz toz halindeki numunelerden yapılmıştır. Tarama işlemi Cu-K_a (1.544 Å) X-ışını ile $2\Theta=10^\circ - 100^\circ$ aralığında ve 1 °/dk. tarama hızında yapılmıştır. Toz haline getirilen kompozitlerden eşit miktarlarda numuneler konularak analizler yapılmıştır. Analizler için 2 mm'lik slit ve 2 mm'lik kolimatör kullanılmıştır.



Şekil 3. 5 Bruker D8 Advance XRD cihazı.

3.6.4. DSC Analizi

Kompozit üretiminde öncül olarak kullanılan amorf alaşımlarının cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_x), ergime sıcaklığı (T_m) ve likidus sıcaklığını (T_L) belirlemek için Netzsch STA 449 jupiter marka DSC cihazı kullanılmıştır. T_g , T_x ve T_m sıcaklıkları 20 K/dak ısıtma hızı kullanılarak belirlenmiştir. T_L sıcaklığının belirlenmesi için numune önce 1840 K sıcaklığına kadar ısıtılarak tamamen eritilmiştir. Ardından

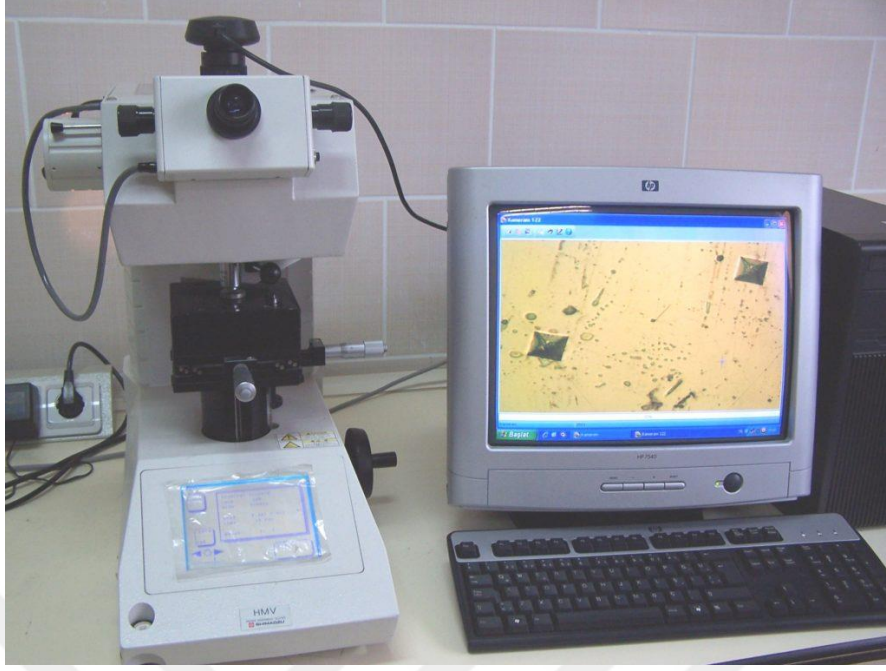
ergitilmiş olan bu numunenin 20 K/dk soğutma hızında soğutulması esnasında T_L değeri belirlenmiştir.



Şekil 3. 6 Netzsch STA 449 jüpiter marka DSC cihazı.

3.6.5 Mikrosertlik Ölçümleri

Yapılan ısı işlemleri ile elde edilen kompozit numuneler kalıba alınmıştır. Kalıba alınan numuneler mikrosertlik ölçümü için yüzeyleri zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyi hazırlanan her bir numuneye Vickers sertlik cihazında 15 saniye süresince 500 gr (4.9 N) yük uygulanmıştır. Numunelerin yüzeylerinden rastgele yerlerden 10 ölçüm yapılmıştır ve yapılan ölçümlerin aritmetik ortalaması o numunenin mikrosertlik değeri olarak alınmıştır.



Şekil 3. 7 Mikrosertlik cihazı.

3.6.6 Korozyon Testi

XCo22.5 ve XCo27.5 metalik camlarının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin korozyon direnci özellikleri elektrokimyasal olarak 1 M HCl ve %3.5 NaCl çözeltileri içerisinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar anodik-katodik akım potansiyel eğrilerindeki değişim ile bulunmuştur.

3.6.7 Kırılma Tokluğu

Üretilen kompozit numunelerin kırılma tokluklarının belirlenmesi için Çizelge 3.2’de verilen bağıntılar kullanılmıştır.

Çizelge 3. 2 Kırılma tokluğu verileri için kullanılan formüller.

Denklem No	Denklem	Referans
1	$Kc = 0.079 \left(\frac{P}{\alpha^{1.5}} \right) \log \left(\frac{4.5\alpha}{c} \right)$	(Evas A.G., Wishaw T.R. 1976)
2	$Kc = 0.035 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{l}{\alpha} \right)^{-0.5}$	(Nihara K. 1982)
3	$Kc = 0.048 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{l}{\alpha} \right)^{-0.5}$	(Nihara K. 1983)
4	$K_c = 0.015 \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right) \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.67} \left(\frac{l}{\alpha} \right)^{-0.5}$	(Laugier M.T. 1987)
5	$Kc = 0.45 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{c}{\alpha} \right)^{-1.5}$	(Evans A.G. , Charless E. A. 1976)
6	$Kc = 0.014 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Lawn B.R. 14vd. 1980)
7	$Kc = 0.016 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Anstis G.R. vd. 1981)
8	$Kc = 0.129 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{\alpha} \right)^{-1.5}$	(Nihara K. vd. 1982)
9	$Kc = 0.01 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.67} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Laugier M.T. 1985)
10	$K_{C=0.055} \log \left(8.4 \frac{a}{c} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{-0.4} \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right)$	(Blendell J.E. 1979)
11	$K_c = 0.0089 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{P}{aC^{0.5}} \right)$	(Nihara K. vd. 1982)

Hv= Vickers sertlik (GPa), P= girinti yüklenmesi (MN), E= Elastik modül (GPa). A= Yarım Diagonal uzunluk (m), l= Çatlak uzunluğu (m), c = a + l, Φ= sınırlama faktörü (~ 3) P = Palmqvist, M = Medyan, C = Eğri ayarlama.

3.6.8 Yoğunluk Testi

Numunelerin yoğunluk değerleri arşimet yöntemi ile ölçülmüştür. Bu testin uygulanma prosedürü numuneler cam beherler içerisinde farklı ölçümler alınarak yapılır. Öncelikle cam beher içerisindeki suda asılı kütlesi(m_A), suya doymuş kütlesi(m_D) ve kuru kütlesi(m_K) ölçülerek suyun deneysel yoğunluğu tespit edilmektedir (Şenel 2022).

$$\text{Yoğunluk} = \frac{\text{Kuru ağırlık (mK)}}{\text{Yaş ağırlık(mD)} - \text{Sudaki ağırlık(mA)}} \times \text{Suyun yoğunluğu} \quad (3.1)$$

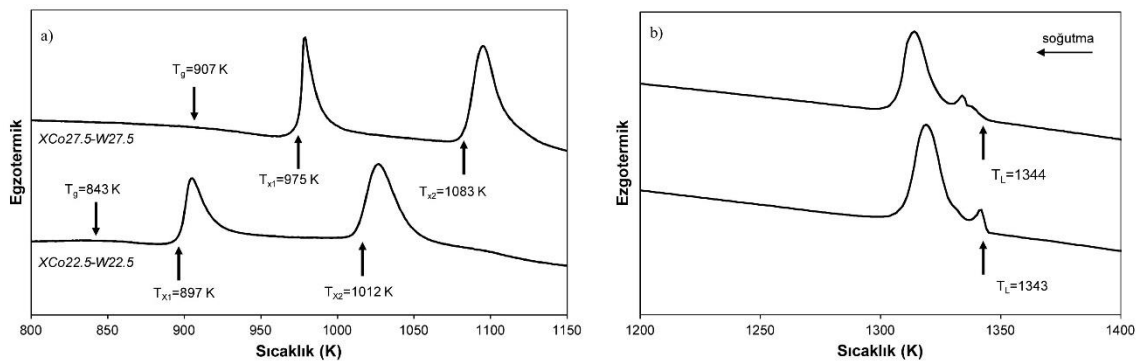
3.6.9 Rietveld Analizi

Kristal malzemelerin XRD kırınım desenlerini kullanarak nicel ve nitel faz analizi, kafes parametrelerinin ve kristal boyutunun belirlenmesi için kullanılan bir analiz yöntemidir. Elde edilen piklerin genişliği, yüksekliği ve pozisyonları malzemenin iç yapısı hakkında bilgi vermektedir (Tahmasebifar vd. 2015). XCo22.5 alaşımının 0.3 mm kesit kalınlığında amorf halde elde edilen ve 925 K ısıtma işlem sıcaklığında 200 dk tabii tutulması ile elde edilen kompozite Rietveld analizi yapılmıştır.

4.BULGULAR

4.1 Numunelerin Termal Davranışı

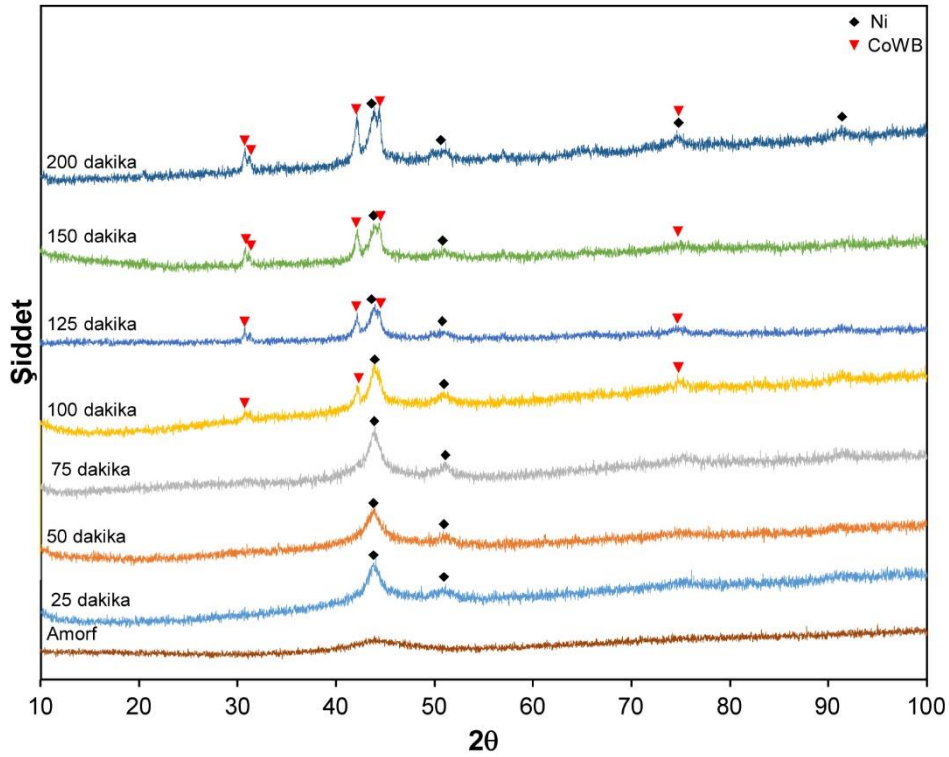
XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının DSC analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Yapılan incelemeler de T_g sıcaklıkları XCo22.5 alaşımı için 843 K ve XCo27.5 alaşımı için 907 K olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi DSC analizleri sırasında XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımları için iki farklı kristallenme pikleri gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu kristalizasyon pikleri kristallenme sırasında amorf fazın kristallenmesi sırasında birden fazla kristallenme olayının gerçekleştiğinin göstergesidir. Gözlemlenen ilk kristallenme başlangıç sıcaklığı XCo22.5 alaşımı için $T_{x1}=897$ K ve XCo27.5 alaşımı için $T_{x1}=975$ K olarak gözlenmektedir. Bu sıcaklık yapıda amorf fazın kristallenmeye başladığı noktayı göstermektedir. Amorf fazın kristalizasyonundan sonra gerçekleşen ikincil kristallenme başlangıç sıcaklığı T_{x2} , XCo22.5 alaşımı için $T_{x2}=1012$ K ve XCo27.5 alaşımı için $T_{x2}=1083$ K olarak gözlenmektedir. T_L sıcaklıkları XCo22.5 alaşımı için 1343 K ve XCo27.5 alaşımı için ise 1344 K olarak gözlenmiştir. T_m sıcaklıkları da XCo22.5 alaşımının 1312 K ve XCo27.5 alaşımı için ise 1309 K olarak belirlenmiştir.



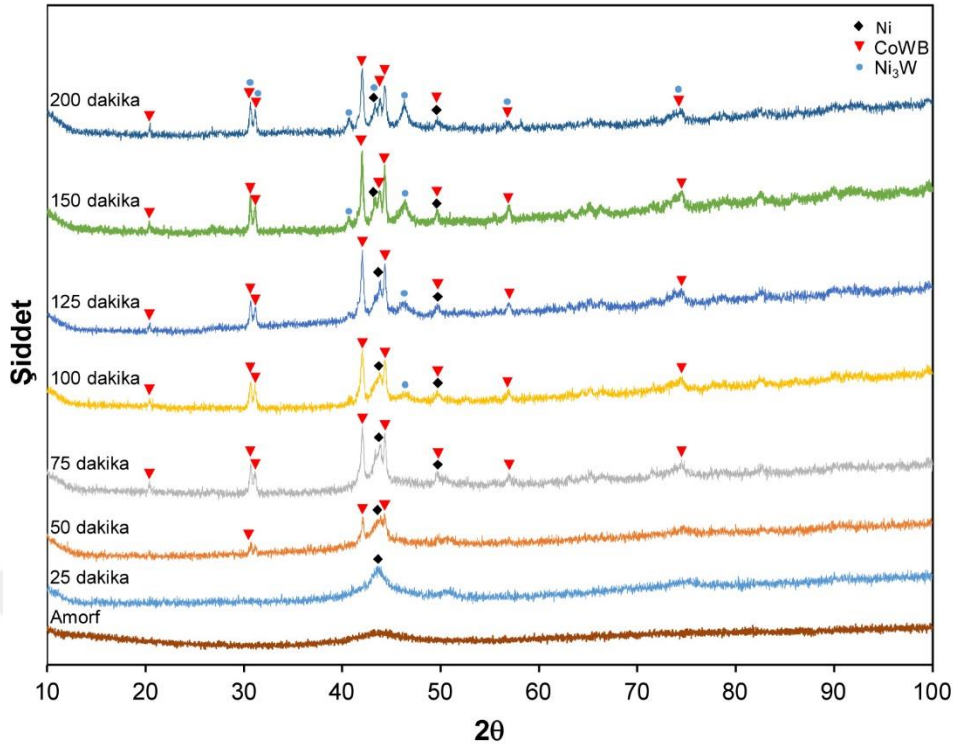
Şekil 4. 1 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının DSC sonuçları. a) Isıtma prosesi b) Soğutma prosesi.

4.2 XRD Sonuçları

XCo22.5 alaşımı için Şekil 4.2’de verilen XRD desenleri incelendiğinde alaşımın ısıtılma işlemlerinden önce tamamen amorf yapıda olduğu görülmektedir. 925 K’de 25 dakika boyunca izotermal bir şekilde ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD paternine bakıldığında yapıda bulunan amorf fazın yanı sıra Ni katı çözeltisinin oluştuğu gözlenmektedir. 100 dakika ısıtılma işlemi sonrasında yapıda amorf ve nikel katı çözeltisinin yanı sıra CoWB fazının oluşmaya başladığı gözlenmektedir. 150 dk’lık numunenin XRD verisi incelendiğinde numunenin yapısında CoWB fazının hacim oranının arttığı ve Ni fazının yapı içerisindeki hacim oranının azalması sebebi ile pik şiddetinin değişmediği gözlenmektedir.



Şekil 4. 2 XCo22.5 alaşımının ısıtılma işlemi ile üretilen kompozitlerin XRD kırınım desenleri.

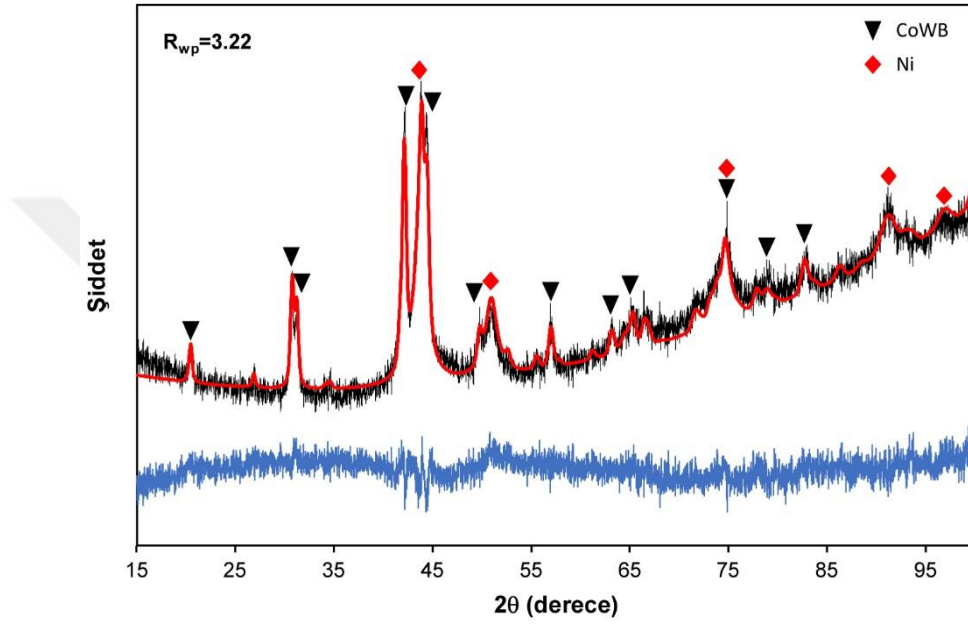


Şekil 4. 3 XCo27.5 alaşımlarının ısıtılması ile üretilen kompozitlerin XRD kırınım desenleri.

XCo27.5 alaşımlarının XRD analizi Şekil 4.3 'te verilmiştir. XRD kırınım deseni incelendiğinde 1000 K'de 25 dakika ısıtılma sonrasında yapıda sadece cam ve Ni katı çözeltilisinin olduğu gözlenmektedir. 50 dakika ısıtılma sonrasında ise cam ve nikel katı çözeltilisinin yanı sıra yapıda CoWB fazının çökmeye başladığı gözlenmektedir. Isıl işlem süresi arttıkça yapıda çöken CoWB fazının miktarında artış görülmektedir. 100 dakika ısıtılma sonucunda ise yapıda Ni, CoWB fazlarının yanı sıra Ni₃W fazında çökmeye başladığı görülmektedir. Daha uzun süreli ısıtımlar sonucunda Ni katı çözeltilisinin hacim oranının azaldığı ve Ni₃W fazının hacim oranının arttığı görülmektedir. Ancak CoWB fazının pik şiddetleri incelendiğinde CoWB fazının hacim oranının değişmediği sonucuna varılmıştır. Bu durum açık bir şekilde ısıtılma süresinin artırılması sonucunda Ni katı çözeltilisinin Ni₃W fazına dönüştüğünü göstermektedir.

4.2.1 Rietveld Analizi

0.3 mm kesit kalınlığında amorf halde elde edilen XCo22.5 alaşımlarının 925 K’de ısıtılma işlemine tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin Rietveld analiz sonuçları Şekil 4.2 ‘de verilmiştir. 200 dk ısıtılma işlemi uygulanmış numunenin yapısında hacimce yaklaşık %60 Ni ve %40 CoWB fazının çöktüğü belirlenmiştir.



Şekil 4. 4 925 K’de 200 dk ısıtılma işlemi uygulanmış XCo22.5 alaşımlarına ait numunenin Rietveld analizi sonuçları. XRD kırınım deseni (siyah), hesaplanmış veri (kırmızı) ve iki veri arasındaki fark (mavi)

Çizelge 4. 1 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının ısıtılma işlemi ile üretilen kompozit malzemenin yapısında çöken fazların kafes parametreleri.

Faz	Uzay Grubu	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ni (XCo22.5)	Fm3m	0.3584	-	-
Ni (XCo27.5)	Fm3m	0.3599	-	-
CoWB	Pnma	0.5721	0.3230	0.6630

4.2.2 Fazların Hacim Fraksiyonlarının Belirlenmesi

Ni, Co ve W atomlarını içeren Ni katı çözeltisinin kafes parametresi W içeriğine bağlı olarak değişmektedir. XRD analizi sonucu belirlenen kafes parametresinden yola çıkarak Ni katı çözeltisinin W içeriği belirlenebilir.

Yüzey merkezli kübik yapıya sahip bir kristal için kristali oluşturan atomun yarıçapı ile kafes parametresi arasındaki ilişki:

$$a_{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad (4.1)$$

$$r = \frac{a_{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} \sqrt{2}}{4} \quad (4.2)$$

Ni katı çözeltisi Ni, Co ve W atomlarını içerdiği için ortalama atomik yarıçap bu atomların yarıçaplarının ağırlıklı ortalamasıdır. Buna göre ortalama yarıçap eşitlik (4.3)'teki gibi değerlendirilebilir.

$$\bar{r} = x_{\text{Ni}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} r_{\text{Ni}} + x_{\text{Co}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} r_{\text{Co}} + x_{\text{W}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} r_{\text{W}} \quad (4.3)$$

Burada $x_{\text{Ni}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}}$, $x_{\text{Co}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}}$ ve $x_{\text{W}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}}$ sırasıyla Ni, Co ve W atomlarının Ni katı çözeltisi içindeki mol kesirleri, r_{Ni} , r_{Co} ve r_{W} ise Ni, Co ve W atomlarının yarıçaplarıdır. Ni katı çözeltisini oluşturan atomların yarıçapları sırasıyla; $r_{\text{Ni}}=0.1246$ nm, $r_{\text{Co}}=0.1251$ nm, $r_{\text{W}}=0.1367$ nm'dir(Hahn 1983). Ni ve Co atomlarının yarıçapları birbirine çok yakın olduğu için, her ikisi için ortalama değer 0.1248 nm alınabilir.

Böylece ortalama yarıçap:

$$\bar{r} = (x_{\text{Ni}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} + x_{\text{Co}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}})0.1248 + x_{\text{W}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}}0.1367$$

olarak bulunur. Ayrıca Ni katı çözeltisini oluşturan elementlerin mol kesirlerinin toplamı

$$x_{Ni}^{Ni-kç} + x_{Co}^{Ni-kç} + x_W^{Ni-kç} = 1$$

olduğundan

$$x_{Ni}^{Ni-kç} + x_{Co}^{Ni-kç} = 1 - x_W^{Ni-kç}$$

olarak bulunur.

Bu ifade eşitlik (4.3)'te kullanıldığında:

$$\bar{r} = (1 - x_W^{Ni-kç})0.1248 + x_W^{Ni-kç}0.1367$$

$$\bar{r} = 0.1248 + 0.0119x_W^{Ni-kç}$$

olarak elde edilir.

Bulunan bu ortalama yarıçap değeri eşitlik (4.2)'de bulunan bağlantıda kullanıldığında:

$$0.1248 + 0.0119 x_W^{Ni-kç} = \frac{a_{Ni-kç}\sqrt{2}}{4}$$

olur.

İfade tekrar düzenlenirse, Ni katı çözeltisi içindeki W miktarı:

$x_W^{Ni-kç} = \frac{a_{Ni-kç}\sqrt{2}}{0.0476} - 10.4874$ olarak bulunur. Rietveld analizi sonucuna göre XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitin yapısında bulunan Ni katı çözeltisinin kafes parametresinin 0.3584 nm olduğu belirlenmiştir. Bu değer kullanıldığında, Ni katı çözeltisi içindeki W miktarı $x_W^{Ni-kç}=0.161$ olarak bulunur.

Kompozitin yapısında sadece iki farklı faz bulunduğu için, hesaplanan bu değer kullanılarak bu fazların hacim oranları da belirlenebilir.

1 mol alaşımda n_B mol B atomu CoWB fazının oluşumunda rol alıyorsa, benzer şekilde n_B mol Co ve n_B mol W atomu da CoWB fazının yapısında bulunmak zorundadır. Bunun sonucunda $3n_B$ mol atom CoWB fazı bulunmaktadır. Bunun sonucunda $3n_B$ mol atom CoWB fazını oluşturmaktadır. Ni katı çözeltisinde 0.376 mol Ni, $0.225 - n_B$ mol Co ve $0.225 - n_B$ mol W atomu bulunmaktadır. Ni katı çözeltisini oluşturan atomların toplam mol miktarı:

$$n^{\text{Ni-kç}} = 0.376 + 0.225 - n_B + 0.225 - n_B$$

$$n^{\text{Ni-kç}} = 0.826 - 2n_B \text{ mol}$$

Bu bilgilerden yararlanarak XCo22.5 alaşımı için Ni katı çözeltisi içinde bulunan tungstenin mol kesiri şu şekilde tanımlanabilir:

$$x_W^{\text{Ni-kç}} = \frac{0.225 - n_B}{0.826 - 2n_B}$$

Ayrıca daha önce $x_W^{\text{Ni-kç}} = 0.161$ olarak belirlenmişti.

Bunun sonucunda:

$n_B = 0.136$ olarak bulunur. Bu sonuca göre alaşımı 0.408 mol atom CoWB fazını, 0.554 mol atom da Ni katı çözeltisinin oluşumunda rol almaktadırlar. Bir Ni fazının birim hücresinde 4 atom ve CoWB fazının birim hücresinde 12 atom bulunmaktadır. Ayrıca

kompozitin yapısında bulunan fazların kafes parametreleri bilinmektedir. (Çizelge 4.1)
Bu bilgileri kullanarak fazların hacim fraksiyonları da hesaplanabilir:

Ni katı çözeltisinin toplam hacmi:

$$V_{Ni-kç} = N \frac{0.554}{4} (0.3584)^3$$

$$V_{Ni-kç} = 6.37 \times 10^{-3} N$$

olarak bulunur. Burada N Avagadro sayısıdır.

Aynı şekilde CoWB fazının toplam hacmi:

$$V_{CoWB} = N \frac{0.408}{12} (0.5721 \times 0.3230 \times 0.6630)$$

$$V_{CoWB} = 4.17 \times 10^{-3} N$$

olarak bulunur.

Ni katı çözeltisinin hacim fraksiyonu:

$$f_{Ni-kç} = \frac{6.37 \times 10^{-3} N}{6.37 \times 10^{-3} N + 4.17 \times 10^{-3} N}$$

$$f_{Ni-kç} = 0.60$$

olarak bulunur.

$$f_{Ni-kç} + f_{CoWB} = 1$$

olduğu için, CoWB fazının hacim fraksiyonu:

$$f_{\text{CoWB}} = 0.40$$

olarak bulunur.

Aynı hesaplama işlemleri XCo27.5 alaşımı içinde yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.2 'de verilmiştir.

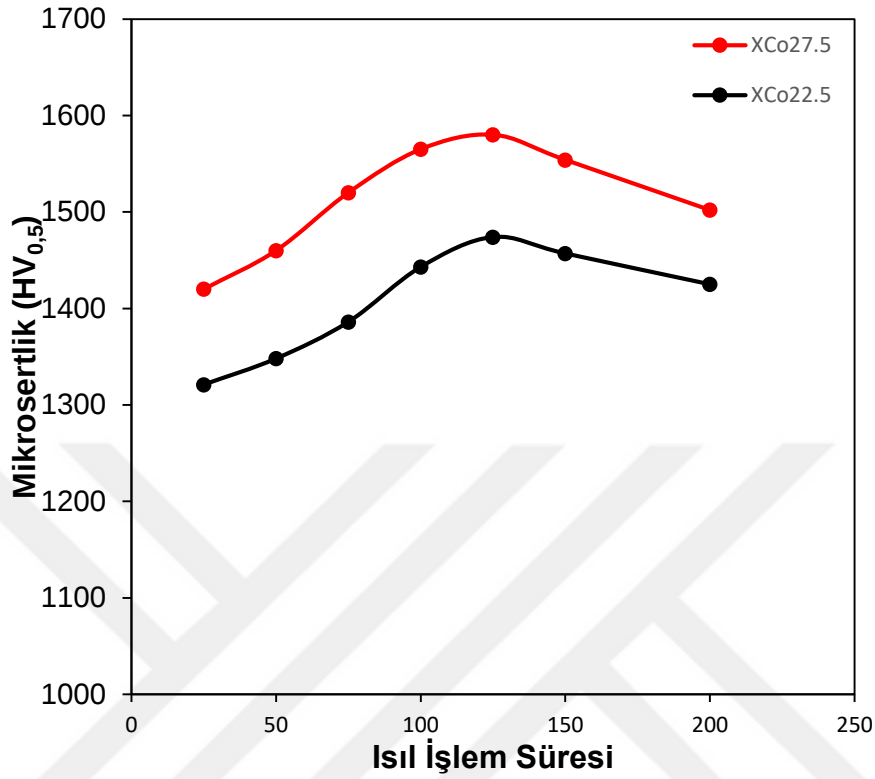
Çizelge 4. 2 Ni_{37.6}Co_{22.5}W_{22.5}B_{17.4} ve N_{27.6}W_{27.5}Co_{27.5}B_{17.4} alaşımlarının ısıtıl işlemi ile üretilen kompozitlerin yapısında çökelen fazların hacim fraksiyonları..

Kompozit	$f_{\text{Ni-kç}}$	f_{CoWB}	$x_{\text{W}}^{\text{Ni-kç}}$	n_{B}
Ni _{37.6} Co _{22.5} W _{22.5} B _{17.4}	0.60	0.40	0.161	0.136
N _{27.6} W _{27.5} Co _{27.5} B _{17.4}	0.51	0.49	0.205	0.174

4.3 Mikrosertlik Sonuçları

İzotermal olarak ısıtıl işlem sıcaklığında kompozit haline getirilen numunelerin mikrosertlik değerleri Vickers skalasına göre belirlenmiştir. XCo22.5 alaşımı için 925 K'de 25, 50 ve 75 dk süre boyunca ısıtıl işlem uygulanan numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 1305, 1341 ve 1381 HV_{0.5} olarak ölçülmüştür. Isıtıl işlem süresinin artırılması ile kompozitlerin mikrosertlik değerlerindeki artış devam etmiş ve 125 dk süresince uygulanan ısıtıl işlem sonucunda maksimum sertlik değerine (1474 HV_{0.5}) sahip kompozit elde edilmiştir. Isıtıl işlem süresinin daha da uzatılması sonucu kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. XCo27.5 alaşımı için 1000 K'de 25,50 ve 75 dk süre ısıtıl işlem gören numunenin sertlik değeri 1420, 1460 ve 1520 HV_{0.5} olarak ölçülmüştür. Isıtıl işlem süresinin artırılması ile kompozitlerin mikrosertlik değerlerindeki artış devam etmiş ve 125 dk süresince uygulanan ısıtıl işlemin ardından maksimum sertlik değerine (1580 HV_{0.5}) sahip kompozit elde edilmiştir. Isıtıl işlem süresinin daha da uzatılması

sonucu kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin azaldığı ve 200 dk ısıtıl işlem sonucunda mikrosertlik değerinin 1502 HV_{0,5} olduğu belirlenmiştir.



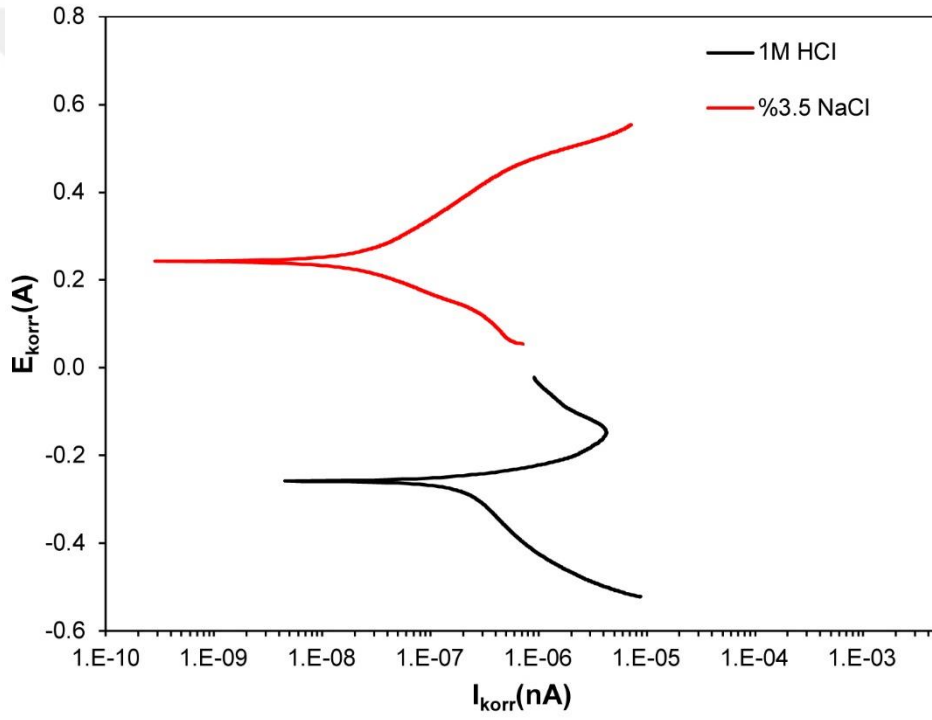
Şekil 4. 5 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının ısıtıl işlemleri sonucunda elde edilen kompozitlerin mikrosertlik değerleri.

4.4 Korozyon Testi

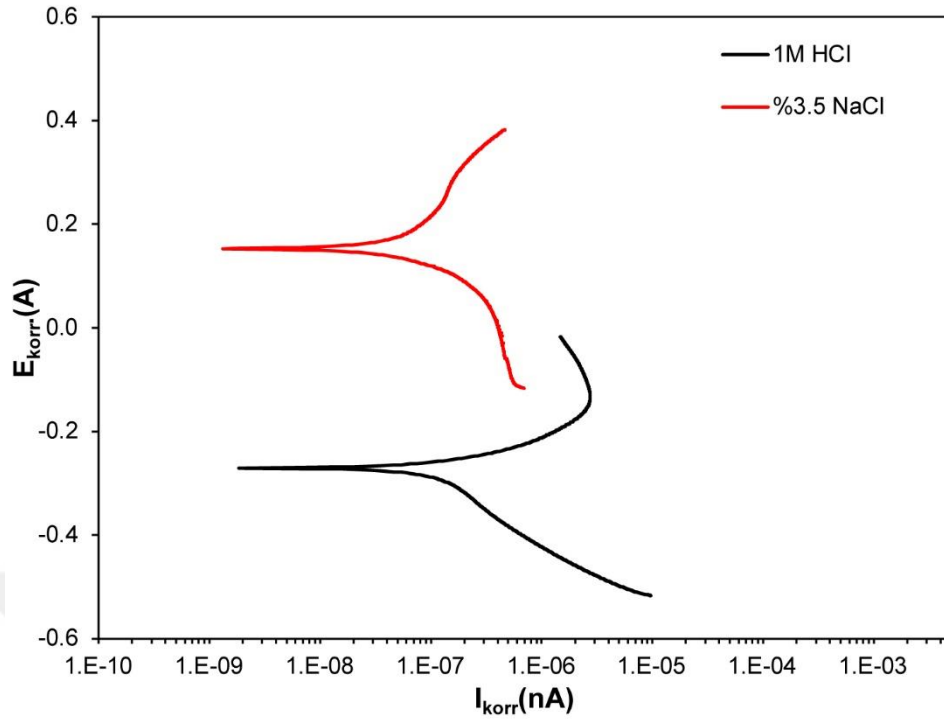
Kompozit numunelerin elektrokimyasal davranışının tayin edilmesi için iki farklı çözelti ile çalışılmış olup 1 M HCl ve %3,5 NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan analizler ile anodik-katodik potansiyel akım eğrilerini ve korozyon potansiyeli belirlenmiştir.

Çizelge 4. 3 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının korozyon testi sonuçları.

	Çözelti	$I_{korr.}$ ($\mu A/cm^2$)	$E_{korr.}$ (mV)	Kor.Hızı (mpy)	R_p ($k\Omega$)
XCo22.5	1 M HCl	12.84	-258	49.89	48.43
	%3,5 NaCl	1.96	-458	7.943	919.3
XCo27.5	1 M HCl	157.39	-271	63.51	99.37
	%3,5 NaCl	80.139	-547	32.55	413.7



Şekil 4. 6 XCo22.5 kompozitinin HCl ve %3.5 NaCl çözeltilerindeki E_{corr} ve I_{corr} değerleri.



Şekil 4. 7 XCo27.5 kompozitinin 1M HCl ve %3.5 NaCl çözeltilerindeki E_{corr} ve I_{corr} değerleri.

XCo22.5 metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin korozyon ölçüm değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. 1 M HCl çözeltisinde I_{korr} değerlerine bakıldığında I_{korr} değerleri (0'a ne kadar yakın olursa korozyon direncinin o kadar iyi olduğu anlamına gelmektedir) $12.84 \mu A/cm^2$ olarak ölçülmüştür. %3.5 NaCl çözeltisindeki I_{korr} değerinin de $1.96 \mu A/cm^2$ olduğu belirlenmiştir.

XCo27.5 kompozitinin korozyon direnci verileri incelendiğinde 1 M HCl solüsyonunda I_{korr} değerinin $157.39 \mu A/cm^2$ olduğu belirlenmiştir. %3.5 NaCl çözeltisindeki I_{korr} değerlerine bakıldığında ise $80.137 \mu A/cm^2$ olarak ölçülmüştür.

4.5 Elastik Modül

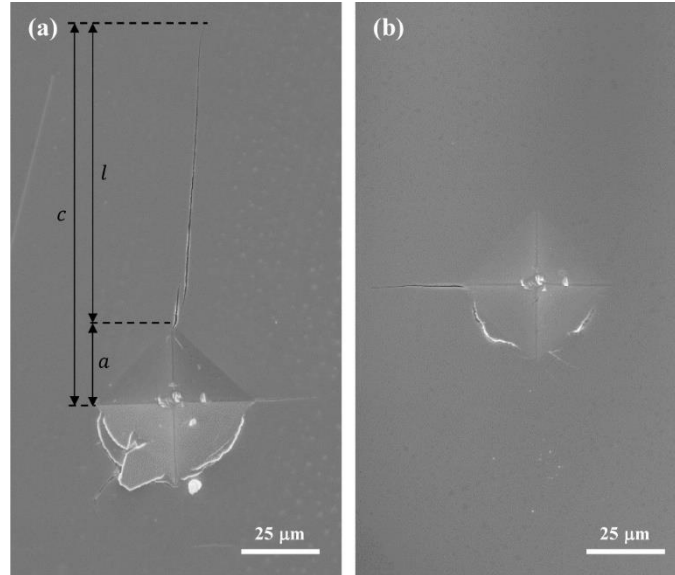
XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımının elastik modül ölçümleri numunelerin 6 farklı yerinden ölçümler alınarak tespit edilmiştir. Alınan ölçümlerin ortalamaları göz önünde

bulundurularak değerlendirilmiştir (Çizelge 4.4). XCo22.5 alaşımı için 627 °C ‘de 125 dk ısıtıl işlem uygulanmış numunenin elastik modül değeri 260 GPa ve aynı sıcaklıkta 200 dk ısıtıl işlem uygulanmış numunenin elastik modülü 272 GPa olarak ölçülmüştür. XCo27.5 alaşımı için 727 °C’de 125 dk ısıtıl işlem uygulanmış numunenin elastik modülü değeri 269 GPa ve aynı sıcaklıkta 200 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış numunenin elastik modülü ise 273 GPa olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4. 4 XCo22.5 ve XCo27.5 kompozitlerinin elastik modülleri.

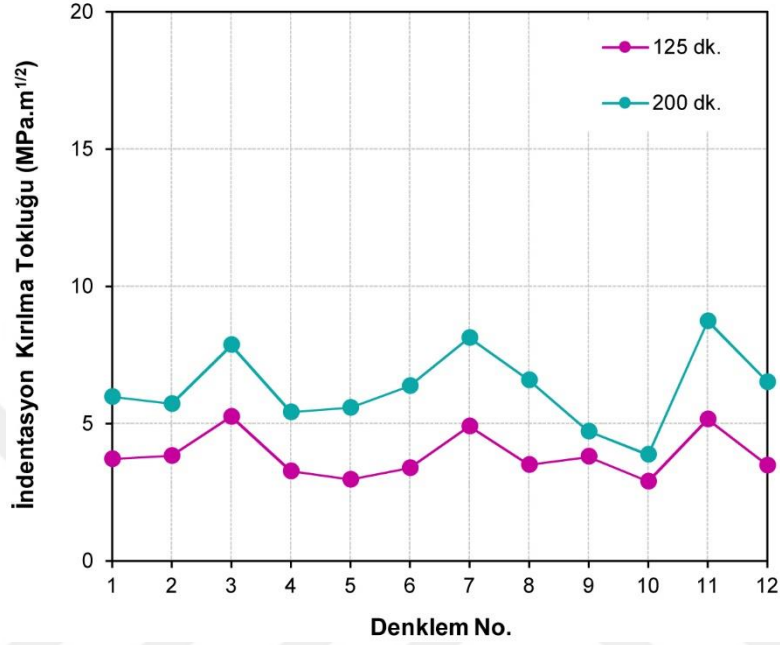
Kompozisyon	Isıl işlem sıcaklıkları	
	125 dakika	200 dakika
$\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$	260 GPa	272 GPa
$\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$	269 GPa	273 GPa

4.6 Kırılma Tokluğu Hesaplamaları

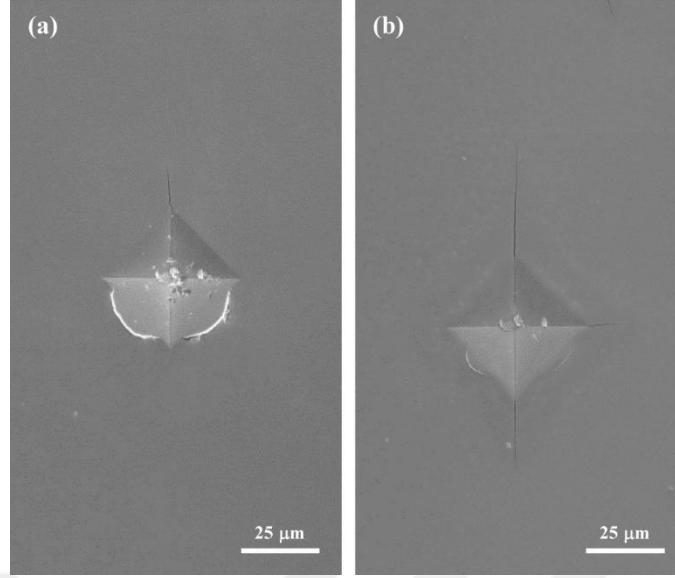


Şekil 4. 8 XCo22.5 alaşımının ısıtıl işlemi ile üretilen kompozitlerden 19.6 N yük altında elde edilen Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri. a) 125 dakika, b) 200 dakika.

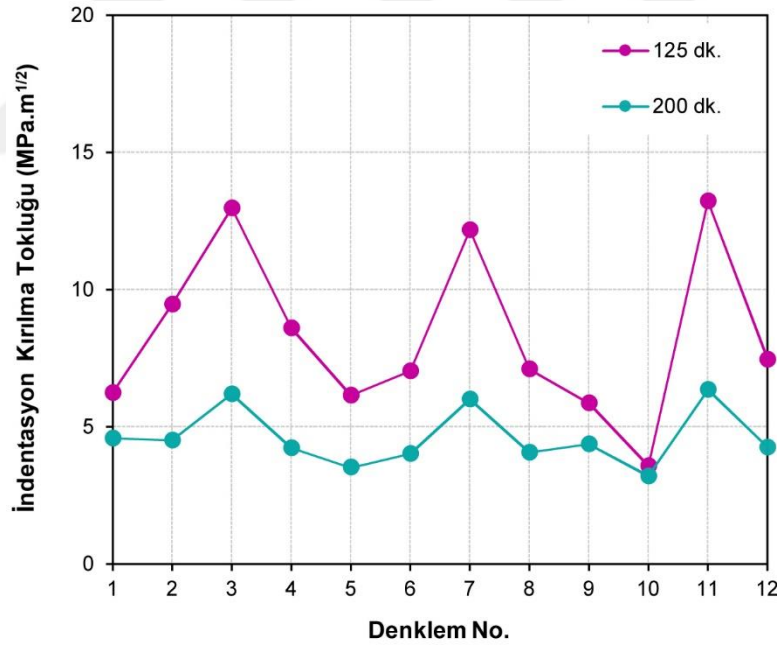
XCo22.5 alaşımının ısııl işlemi ile üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri şekil 4.9 'da görülmektedir. 125 dk ısııl işlem sonucunda elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değeri yaklaşık olarak 3-5 MPa.m^{1/2} ve 200 dk ısııl işlem sonucunda elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değeri de 6-7 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.



şekil 4. 9 XCo22.5 alaşımının 125 dk ve 200 dk süresince yapılan ısııl işlemleri ile elde edilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri.



Şekil 4. 10 XCo27.5 alaşımlarının ısıtılması ile üretilen kompozitlerden 19.6 N yük altında elde edilen Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri. a) 125 dakika ısıtılma işlemi görmüş numune, b) 200 dakika ısıtılma işlemi görmüş numune.



Şekil 4. 11 XCo27.5 alaşımlarının 125 dk ve 200 dk süresince yapılan ısıtılması ile elde edilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri.

XCo27.5 alaşımlarının ısıtılması ile üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri Şekil 4.11 'de verilmiştir. 125 dk ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen kompozitin kırılma tokluğu

değeri yaklaşık olarak 8-9 MPa.m^{1/2} ve 200 dk ısıtım işlemi sonucunda elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değeri de 4-5 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

4.7 Yoğunluk

Her bir alaşım grubu için üç farklı numune alınarak yoğunlukları ölçülmüştür. Önce kurutulmuş ağırlıkları, sonra havadaki ve su içindeki ağırlıkları ölçülmüştür (Çizelge 4.5).

Çizelge 4. 5 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının yoğunlukları.

Alaşım	Yoğunluk (g/cm ³)
XCo22.5	11,857
XCo27.5	12,538

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

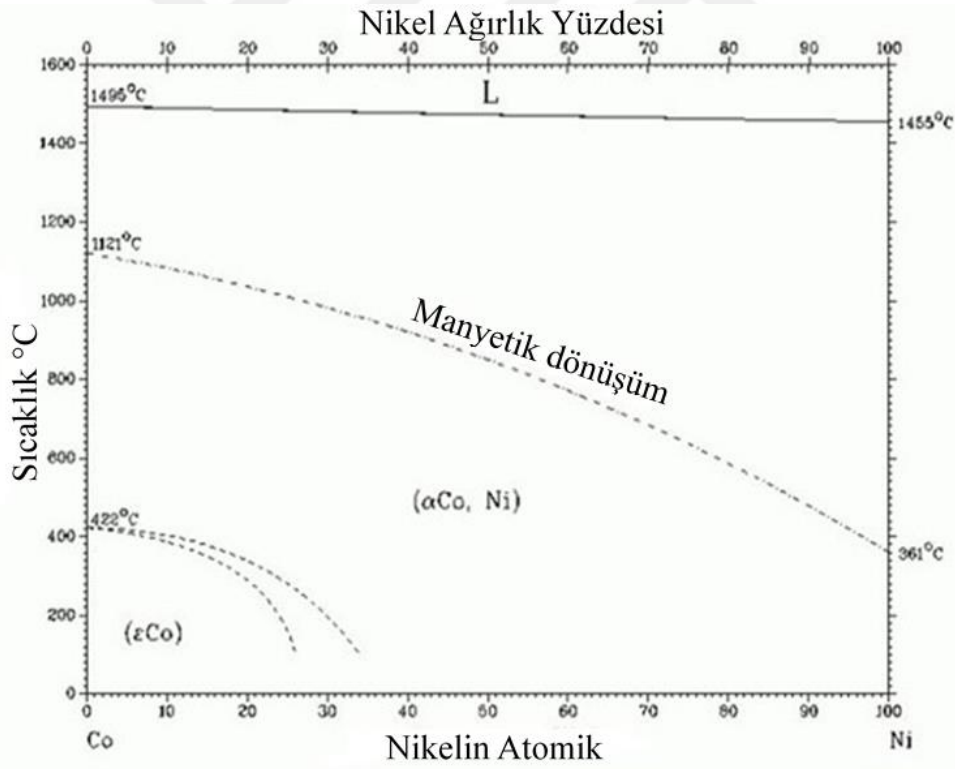
Bu çalışmada XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının kristallenme sıcaklıkları üzerinde ısıtılma işlemi tabii tutulması ile iki farklı kompozit malzeme elde edilmiştir.

5.1 Mikroyapı

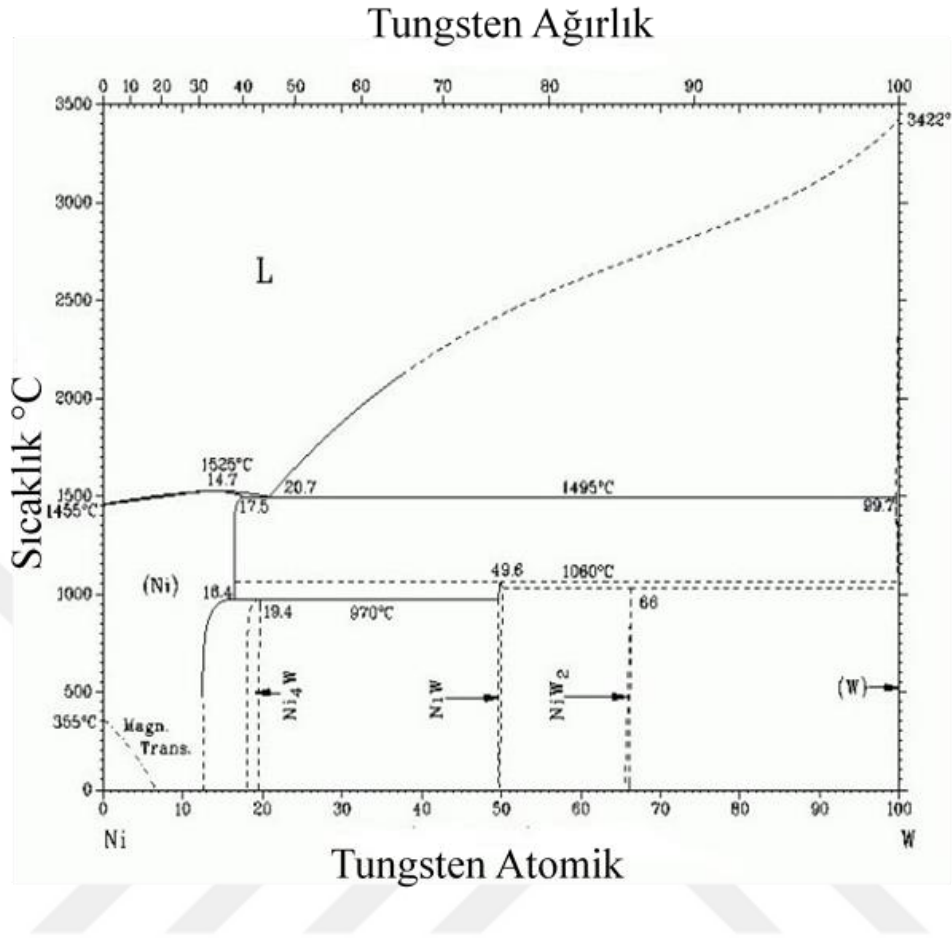
Amorf yapıya sahip XCo22.5 alaşımının 925 K sıcaklığında yapılan ısıtılma işlemi sonucunda yapıda ilk çökelen faz Ni-katı çözeltisidir. 100 dakika ve üzeri ısıtılma işlem süreleri için Ni-katı çözeltisinin yanı sıra CoWB fazı da çökelmektedir. Isıtılma işlem süresinin artması ile beraber Ni-katı çözeltisinin oluşumu tamamlanmakta ve CoWB fazının hacim oranı artmaya devam etmektedir. 200 dakika süresince yapılan ısıtılma işlem sonucunda elde edilen kompozitin yapısı hacimce % 60 Ni-katı çözeltisi ve % 40 CoWB fazından oluşmaktadır. Ni-katı çözeltisi ilk çökelen faz olduğu için yapısında yüksek oranda W (molce %16.1) ve kobalt (molce %16.1) bulunmaktadır. Ni-katı çözeltisinin yüksek miktarda W ve Co içermesinden dolayı alaşımda bulunan B elementinin tamamının CoWB fazının oluşumunda rol alması mümkün olmamıştır. Bundan dolayı da kompozitin yapısında bulunan CoWB fazının hacim oranı beklenen teorik değerden (hacimce ~%50) daha düşük olmuştur.

Amorf yapıya sahip XCo27.5 alaşımının 1000 K sıcaklığında yapılan ısıtılma işlemi sonucunda yapıda ilk çökelen faz yine Ni-katı çözeltisidir. Ancak bu alaşım için CoWB fazı daha kısa ısıtılma işlem sürelerinde (50 dakika) çökelmektedir. Bunun sebebi alaşımın daha yüksek oranda W ve Co içermesinden dolayı CoWB fazının çekirdeklenme hızının artmasıdır. Isıtılma işlem süresinin artması ile beraber CoWB fazının hacim oranı artmaktadır. Bu alaşımın yapısında çökelen Ni-katı çözeltisi 100 dakika ve üzeri süreler için ısıtılma işlemleri sonucunda Ni₃W fazına dönüşmektedir. 200 dakika süresince yapılan ısıtılma işlem sonucunda elde edilen kompozitin yapısının hacimce %50 Ni₃W ve Ni-katı çözeltisinden ve %50 CoWB fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Daha önce yapılan oldukça yüksek oranda W ve Ta elementleri içeren Ni_{33.6}Co_{23.2}Zr_{0.5}Ta₄W_{23.7}B₁₅ metalik cam alaşımının

kristalizasyonu ile Ni-CoWB kompoziti üretimini hedefleyen başka bir çalışmada da artan ısıtım işlem süreleri ile beraber Ni-katı çözeltisinin $Ni_3(W,Ta)$ fazına dönüştüğü belirlenmiştir. XCo27.5 alaşımında olduğu gibi bu alaşımın da kristalizasyonu sonucu çökelen ilk faz Ni-katı çözeltisi olduğu için yapısında yüksek oranda W ve Co bulunmaktadır. Alaşımın W ve Co içeriği yüksek olduğu için Ni-katı çözeltisinin W ve Co içerikleri de oldukça yüksektir. Ni-katı çözeltisinin molce %20.5 tungsten (Şekil 5.4) ve %20.5 Co (Şekil 5.3) içerdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Bu yüksek W içeriğinden dolayı da Ni-katı çözeltisi artan ısıtım işlem süresi ile beraber Ni_3W fazına dönüşmektedir. Alaşım yüksek miktarda W ve Co içerdiği için, ilk çökelen faz olan Ni-katı çözeltisinin yüksek oranda W ve Co içermesine rağmen alaşımın kompozisyonunda bulunan borun tamamının CoWB fazının oluşumunda rol alması mümkün olmuştur. Bunun sonucunda CoWB fazı için beklenen (teorik) hacim oranı (%50) elde edilmiştir.



Şekil 5. 1 Ni-Co faz diyagramı(İnt. Kyn. 1.)



Şekil 5. 2 Ni-W faz diyagramı(İnt. Kyn. 2.)

5.2 Mekanik Özellikler

XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozit malzemelerin mikrosertliği ısıtılma işlem süresi ile beraber artmaktadır. 125 dakika süresince yapılan ısıtılma işlemi sonucunda en yüksek mikrosertlik değerine sahip kompozit malzeme elde edilmiştir. Bu kompozitin mikrosertlik değeri 1474 HV_{0.5} ve kırılma tokluğu da 3-5 MPa.m^{1/2} olarak belirlenmiştir. Son derece yüksek olan bu sertlik değeri yapıda çökelen CoWB fazından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüksek oranda W içeren Ni-katı çözeltisi de bu sertlik değerine katkıda bulunmaktadır. Ancak, hacimce %60 oranında Ni-katı çözeltisi içermesine rağmen kompozitin oldukça düşük bir tokluk değerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi Ni-katı çözeltisinin oldukça yüksek miktarda W ve Co içermesidir. Bu yüksek W ve Co içeriğinden dolayı Ni-katı çözeltisi saf nikel ile göre daha

düşük tokluğa sahip olmaktadır. Bundan dolayı da kompozitin tokluğu beklenenden daha düşük olmaktadır. 125 dakikadan daha uzun ısıtım süreleri için mikrosertlik değeri düşmekte ve kırılma tokluğu değeri de az da olsa iyileşmektedir. 200 dakika süresince yapılan ısıtım işlemi sonucunda elde edilen kompozit 1440 HV_{0,5} sertliğe ve 6-7 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğuna sahiptir. Mikrosertlik değerinde meydana gelen düşüşün sebebi CoWB fazının tane boyutunun artmasıdır. Ayrıca Ni-katı çözeltisi tanelerinin de tane boyutunda meydana gelen artışta bu düşüşe etkide bulunmaktadır. Kırılma tokluğunda az da olsa meydana gelen iyileşmenin sebebi CoWB fazının tanelerinin daha büyük olmasıdır. Ayrıca Ni-katı çözeltisinin tane boyutunun artması da bu iyileşmeye katkıda bulunmaktadır.

XCo27.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozit malzemelerin sertliği de ısıtım işlemi süresi ile beraber artmaktadır. Bunun sebebi aynı XCo22.5 alaşımında olduğu gibi ısıtım işlemi süresi artırdıkça CoWB fazının hacim oranının artmasıdır. 125 dakika ısıtım işlemi sonucunda mikrosertlik değeri 1580 HV_{0,5} ve kırılma tokluğu 8-9 MPa.m^{1/2} kompozit malzeme elde edilmiştir. 125 dakikadan daha uzun süreler için yapılan ısıtım işlemleri sonucunda elde edilen kompozitlerin hem mikrosertlik değeri hem de kırılma tokluğunun azaldığı görülmüştür. 200 dakika süresince yapılan ısıtım işlemi sonucunda elde edilen kompozitin mikrosertlik değeri 1520 HV_{0,5} ve kırılma tokluğu da 4-5 MPa.m^{1/2} dır. Mikrosertlik değerinde meydana gelen azalma hem CoWB fazının tane boyutunun artmasından hem de Ni-katı çözeltisinin çok daha düşük sertliğe sahip bir faz olan Ni₃W fazına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Hitit vd. 2022). Kırılma tokluğunda meydana gelen düşüşün sebebi de Ni-katı çözeltisinin Ni₃W fazına dönüşmesidir. Bu faz dönüşümünden dolayı CoWB fazının tane boyutunun artması sonucu kırılma tokluğunda meydana gelmesi beklenen artış gözlenememiştir.

XCo27.5 alaşımının kristalizasyonu sonucu elde edilen en yüksek değerinin XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu sonucu elde edilen en yüksek sertlik değerinden yüksek olmasının sebebi CoWB hacim oranının %40'dan %50'ye çıkmasıdır. Ayrıca bu kompozitin aynı zamanda daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi bu kompozitin yapısındaki CoWB fazının ortalama tane boyutunun daha

büyük olmasıdır. Kompozitlerin XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 4.2, Şekil 4.3.) XCo27.5 alaşımının kristalizasyonu sırasında CoWB fazının 50 dakika ısıtılma işlemi sonucunda çökelmeye başladığı görülürken, XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu sırasında CoWB fazının 100 dakika ısıtılma işlemi sonucunda çökelmeye başladığı görülür. Bu sonuç aynı ısıtılma işlemi süresi için XCo27.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitin içerdiği CoWB fazının ortalama tane boyutunun XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitin içerdiği CoWB fazının ortalama tane boyutundan daha büyük olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin CoWB hacim oranının önceki bir çalışmada $\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ alaşımının kristalizasyonu ile üretilen Ni-CoWB kompozitinin yapısında çökelen CoWB fazının hacim oranından daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 5.1). Bunun sebebi bu çalışmaya konu alaşımın söz konusu alaşımdan daha yüksek W ve Co içeriğine sahip olmasıdır. Bu yüzden kompozitin sertliği daha yüksektir. Ancak bu çalışmada üretilen kompozit hem daha düşük hacim oranında Ni katı çözeltilisi içerdiği için hem de içerdiği Ni katı çözeltilisinin W ve Co içerikleri daha yüksek olduğu için diğer çalışmada üretilen kompozitten çok daha düşük kırılma tokluğu değerine sahiptir. Ayrıca XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitin yapısında bulunan CoWB fazının ortalama tane boyutu $\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitin yapısında bulunan CoWB fazının ortalama tane boyutundan daha küçüktür. Bu durum bu çalışmada üretilen kompozitin daha da düşük kırılma tokluğuna sahip olmasına sebep olmaktadır.

Çizelge 5. 1 Ni-CoWB kompozitlerinin mikroyapı verileri ve mekanik özellikleri.

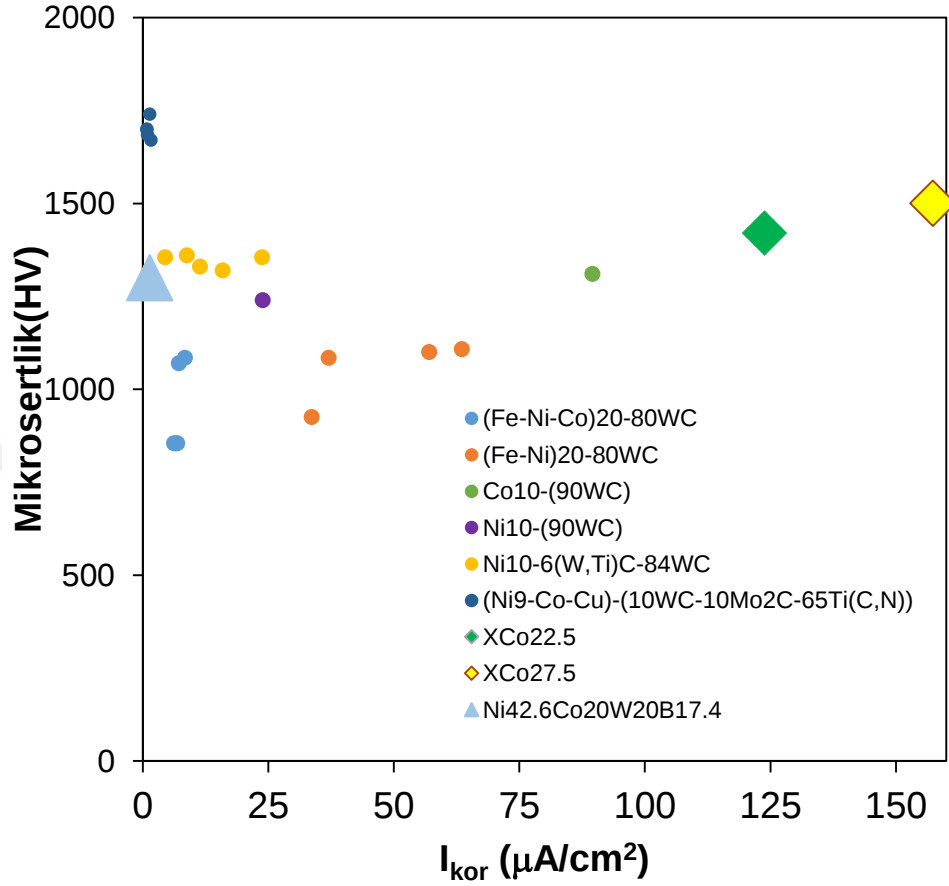
Kompozisyon	$f_{Ni-kç}$	f_{CoWB}	$x_W^{Ni-kç}$	Mikrosertlik (Hv_{0.5})	Kc (MPa.m^{1/2})	Referans
Ni _{36.3} Co ₂₅ W _{23.7} B ₁₅	0.59	0.41	0.162	1390	4.5-6.5	(Hitit A.vd. 2021)
Ni _{42.6} Co ₂₀ W ₂₀ B _{17.4}	0.66	0.34	0.135	1327	14-15	(Kara M.E. 2021)
Ni _{33.6} Co _{23.2} Zr _{0.5} Ta ₄ W _{23.7} B ₁₅	0.58	0.42	0.25	1410	2.9-3.7	(Hitit A.vd. 2022)
Ni _{36.7} Co _{22.5} W _{22.5} B _{17.4}	0.60	0.40	0.161	1440	6-7	Bu çalışma
Ni _{26.7} Co _{27.5} W _{27.5} B _{17.4}	0.50	0.50	0.205	1580	8-9	Bu çalışma

$f_{Ni-kç}$ = Ni katı çözeltilisinin hacim fraksiyonu, f_{CoWB} = CoWB fazın hacim fraksiyonu,

$x_W^{Ni-kç}$ = Ni katı çözeltilisinin W içeriği.

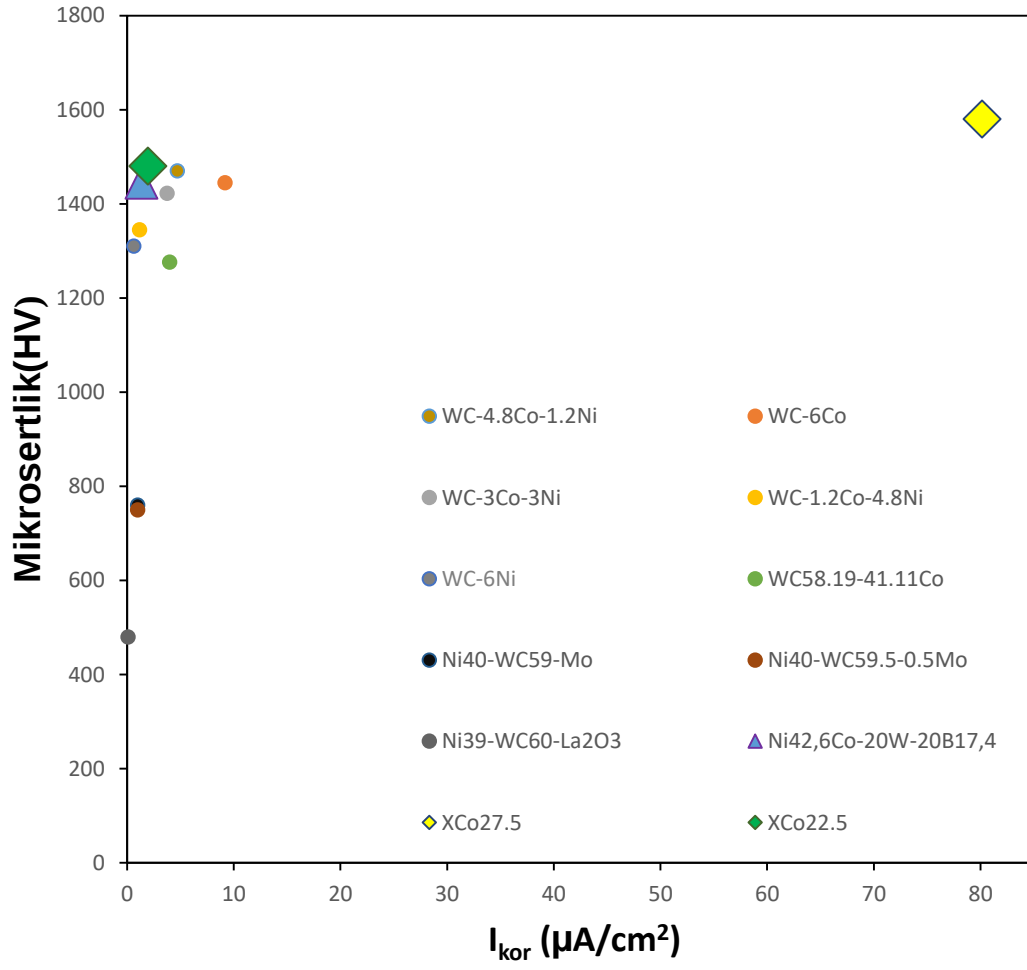
XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen Ni-CoWB kompozitinin Ni-katı çözeltilisi ve CoWB fazı hacim oranları ile Ni-katı çözeltilisinin tungsten içeriği değerlerinin, daha önceki bir çalışmada Ni_{36.3}Co₂₅W_{23.7}B₁₅ alaşımının kristalizasyonu ile üretilen Ni-CoWB kompozitinin değerleri ile neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Her iki kompozit de benzer kırılma tokluğu değerlerine sahiptir. Ancak XCo22.5 alaşımının kristalizasyonu ile üretilen Ni-CoWB kompozitinin mikrosertlik değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi bu çalışmada üretilen kompozitin yapısında bulunan CoWB fazı tanelerinin diğer kompozitin yapısında bulunan CoWB fazı tanelerinden çok daha küçük olmasıdır. Tane boyutunda meydana gelen bu azalmanın sebebi bu çalışmaya konu alaşımın daha yüksek bor içeriğine sahip olmasıdır. Daha yüksek B içeriğinden dolayı CoWB fazının çekirdeklenme hızı artmakta ve bunun sonucunda da aynı hacim oranı için ortalama tane boyutu küçülmektedir.

5.3 Korozyon Özellikleri



Şekil 5. 3 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının ısıt işlemleri ile üretilen kompozitlerin 1M HCl çözeltisindeki korozyon verileri.(Yang vd. 2018), (Yang vd. 2016), (Zhang vd. 2013), (Xu vd. 2020), (Xu vd. 20020), (Lin vd. 2012), (Kara 2020).

Çalışmaya temel alınan alaşım olan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımının ısıt işlemi ile üretilen kompozitin 1M HCl ve %3.5 NaCl çözeltilerindeki I_{kor} değerleri tez çalışması kapsamında üretilen XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının öncül olarak kullanılması ile elde edilen kompozitlerden çok daha iyidir (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2). Bunun en temel nedeni XCo22.5 alaşımının $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımına göre daha düşük nikel oranına sahip olmasıdır. XCo27.5 alaşımının ısıt işlemi ile üretilen kompozitin XCo22.5 alaşımının ısıt işlemi ile üretilen kompozitten daha düşük korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sebebi de XCo27.5 alaşımının nikel içeriğinin XCo22.5 alaşımının nikel içeriğinden düşük olmasıdır.



Şekil 5.4 XCo22.5 ve XCo27.5 alaşımlarının ısıt işlemleri ile üretilen kompozitlerin % 3.5 NaCl solüsyonundaki korozyon verileri (Su vd. 2015), (Mohammed vd. 2018), (Zhang vd. 2013), (Akkaş vd. 2019), (Katiyar vd. 2019), (Kara 2021).

6. ÖNERİLER

Alaşımanın Co ve W içeriğinin artırılması CoWB fazının hacim oranında kaydadeğer bir artışa sebep olmuştur. Bunun sonucunda oldukça yüksek mikrosertlik değerlerine sahip kompozitler üretilmiştir. Kompozitler kayda değer oranda Ni-katı çözeltisi içermesine rağmen kırılma toklukları beklenenden daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebi Ni-katı çözeltisinin yüksek oranda Co ve W içeriğine sahip olmasıdır. Ni-katı çözeltisinin Co ve W içeriğinin düşürülmesinin kompozitlerin kırılma tokluğunu kayda değer bir şekilde artıracağı açıktır. Özellikle XCo22.5 alaşımasının kristalizasyonu sonucu elde edilen kompozitin yapısında bulunan Ni-katı çözeltisinin Co ve W içeriğinin düşürülmesi sadece kırılma tokluğunu artırmayacak aynı zamanda CoWB oluşumu için daha fazla Co ve W atomunun kullanılması mümkün olacağı için CoWB fazının da hacim oranı da artacaktır. Böylece daha yüksek sertlik değerlerini elde etmek mümkün olacaktır. Bunun sağlanması için Co ve W Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu sırasında ilk çökelen faz olan Ni-katı çözeltisi içindeki çözünürlüklerinin düşürülmesi gerekmektedir. Co ve W'nin (Şekil 5.5) diğer elementler ile olan ikili faz diyagramları incelendiğinde Cu bu amaçla kullanılacak en uygun seçenek olduğu görülmektedir. XCo22.5 alaşımında Ni elementi yerine kısmen Cu eklenmesi sonucu tamamen amorf yapıya sahip alaşımlar elde edilmesi uygun bir yaklaşım olacaktır (Şekil 5.6).

7. KAYNAKLAR

- Adanır H, 2019, Sintering and Properties of W-25% Re Composition for Sermet Fuel Production by Spark Plasma Method, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 7, 869-881.
- Akpınar İ Ş, Atomizasyon Yöntemiyle Toz Metal Üretimi ve Tozların Karakterizasyonu, 2011, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi, 20-40s, İzmir.
- Anstis G.R. , Chantikul P. , Lawn B.R. , Marshall D.B. , 1981, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness- I. Direct crack measurements, Journal of the American Ceramic Society, 64, 533-538.
- Arshak K., Morris D., Arshak A., Korostynska O., 2006, Development of high sensitivity oxide based strain gauges and pressure sensors, Journal of Materials Science: Mater Electron, 17:767-778.
- Başer A T, 2013, Kompozit Metalik Camlara Genel bir Bakış, Mühendis ve Makine, 54, 640, 36-44.
- Borrell A, Salvador M D, Rocha V G, Fernandez A, Aviles Miguel Angel, Gotor Francisco J., 2012, Bulk TiC_xN_{1-x} -15Co cermets obtained by direct spark plasma sintering of mechanochemical synthesized powders, Materials Research Bulletin, 47, 4487-4490.
- Demetriou M D, 2022, Uncovering the flow of metallic glass, Nature Materials, 21, 380-389.
- Enrique D P, Marzbanrad E, Mahmoodkhani Y, Keshavarzkermani A, Momani A H, Toyserkani E, Zhou N Y, 2020, Design of binder jet additive manufactured co-continuous ceramic-reinforced metal matrix composites, 49, 81-90.
- Evans A.G, Charless E A, 1976, Fracture toughness determinations by indentation, Journal of the American Ceramic Society, 59, 371-372. 13
- Evans A.G, Wishaw T. R, 1976, Quasi-static solid particle damage in brittle solids – I. Observations, analysis and implications, Acta Metall, 24, 939-956.9

- Fornell J, Gonzales S, Rossinyol E, Surinach E, Baro M.D, 2010, Louzguine-Luzgin D.V., Perepezko J.H., Sort J., Inoue A., Enhanced mechanical properties due to structural changes induced by devitrification in Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glass, *Acta Materials*, 58, 6256-6266.
- Gao Y, Lou B, He K, Zhang W, Bai Z, 2018, Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides, *Ceramics International*, 44, 2030-2041.
- Gao Y, Lou B, Bai Z, Zhu B, Ouyang S, 2016, Effects of deep cryogenic treatment on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 58, 45-50.
- Gu X, Xing L Q., Hufnagel T C, 2002, Glass-forming ability and crystallization of bulk metallic glass $(\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x})_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311, 77-82.
- Günay B, Mutlu İ, 2019, Wear and corrosion resistance Cr_2O_3 %40% TiO_2 coating on gray cast-iron by plasma spray technique, *Materials Research Express*, 6, 096577.
- Hahn T, 1983, *International Tables for Crystallography*, 169-190.
- Han J J, Wang C P, Kou S Z, Liu X J, 2013, Thermal stability, crystallization behavior, Vickers hardness and magnetic properties of Fe-Co-Ni-Cr-Mo-C-B-Y bulk metallic glasses, *Transformation Nonferrous Metals Society China*, 23, 148-155.
- Hitit A, Geçgin M, Öztürk P, 2015, Effect on microstructure and microhardness of Co-Fe-Ni-Ta-B-Si bulk metallic glass, *Journal of Materials Science Technology*, 31, 148-152.
- Hitit A, Yazıcı Ö Z, Şahin H, Öztürk P, Aşgın M A, Hitit Burcu, 2019, A novel Ni-based bulk metallic glass containing high amount of tungsten and boron, *Journal of Alloys and Compounds*, 807, 151661.
- Hitit A, Yazıcı Ö Z, Öztürk P, Eryeşil B, Barut N, Şahin H, 2021, The effect of tantalum addition on the glass forming ability, thermal stability, and mechanical properties of Ni-Co-W-B bulk metallic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, 121089.

- Hitit A, Yazıcı Ö Z, Şahin H, Öztürk P, Eryeşil B, Barut N, 2022, Microstructure and Mechanical Properties of CoWB Based Composites Produced by Crystallization of Ni-Co-Zr-Ta-W-B Bulk Metallic Glass, *Metals*, 12, 251.
- Hussainove I, Pirso J, Antonov M, Juhani K, 2007, Erosion and abrasion of chromium carbide based cermet produced by different methods, *Wear*, 263, 905-911.
- Hussainovs I, Jasiuk I, Sardela M, Antonov M, 2009, Micromechanical properties and erosive wear performance of chromium carbide based cermets, *Wear*, 267, 152-159.
- Islam I R, Zheng J Q, Batra C R, 2020, Ballistic performance of ceramic and ceramic-metal composite plates with JH1, JH2 and JHB materials models, *International of Impact Engineering*, 137, 103469.
- Iqbal M, Akhter J I, Zhang H F, Hua Z Q, 2008, Synthesis and characterization of bulk amorphous steels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3284-3290.
- Kalay İ, 2010, Devitrification kinetics and phase selection mechanisms in Cu-Zr metallic glasses, Order No. 3438705, Iowa State University, Ames, 30-40s, Iowa.
- Katiyar K P, Randhawa S N, 2019, Corrosion behavior of WC-Co tool bits in simulated(concrete, soil, and mine) solutions with and without chloride additions, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 85, 105062.
- Kara M E, 2021, Nikel Esaslı Metalik Camların Kristalizasyonu ile Kompozit Malzeme Üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek lisans tezi, 20-40s, Afyon.
- Kaskel S, Schlichte K, Chaplais G, Khanna M, 2003, Synthesis and characterisation of titanium nitride based nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1496-1499.
- Kim H, Shon I, Yoon J, Doh J, Munir Z A, 2006, Rapid sintering of untrafine WC-Ni Cermets, *International of Refractory Metals and Hard Materials*, 24, 427-431.
- Laugier M T, 1987, New formula for indentation toughness in ceramics, *International Journal of Science Letters*, 6, 355-356.12

- Laugier M T, The elastic/plastic indentation of ceramics, International journal of Science Letters, 4, 1539-1541. 16
- Lawn B R, Evans A G, Marshall D B, 1980, Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system, Journal of the American Ceramic Society, 63, 574-581.14
- Lin N, Wu C H, He Y H, Zhang D F, 2012, Effect of Mo and Co additions on the microstructure and properties of WC-TiC-Ni cemented carbides, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 30, 107-113.
- Liu K, Wang Z, Yin Z, Cao L, Yuan J, 2018, Ceramics International, 44, 18711-18718.
- Lou M, Chen X, Xu K, Deng Z, Chen L, Lv J, Chang K, Wang L, 2021, Temperature-Induced wear transition in ceramic-metal composites, Acta Materialia, 205, 116545.
- Akkaş M, Islak S, 2019, Microstructure, Wear and Corrosion Properties of NiB-TiC Composite Materials Produced By Powder Metallurgy Method, Science of Sintering, 51, 327-338.
- Mishra S S, Chaira D, 2022, Mechanical Properties and Unlubricated Sliding Wear Behavior Study of Silicon Nitride-Based Cermets, Society of Tribologists and Lubrication Engineers, 0, 1-17.
- Muroyama H., Kishida R., Matsui T., Eguchi K., 2013, Comparative Study on Performance Stability of Ni-Oxide Cermet Anodes under Humidified Atmospheres in Solid Oxide Fuel Cells, 57, 1.
- Mohammed S, Rajamure S R, Zhang Z, Balu P, Dahotre N B., Kovacevic R, 2018, Tailoring corrosion resistance of laser-cladded Ni/WC surface by adding rare earth elements, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 97:4043-4054.
- Niihara K, Morena R, Hasselman D P H, 1982, Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, International journal of Science the Letters, 1.10

- Niihara K, 1983, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *International Journal of Science Letters*, 2, 221-223.11
- Niu H, Niu S, Oganov A R, 2018, Simple and accurate model of fracture toughness of solids, 3-5p.
- Oh J C, Ohkubo T, Kim Y C , Fleury E, Hono K, 2005, Phase separation in $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ bulk metallic glass, *Scripta Materialia*, 53, 165-169.
- Pavuna D, 1981, Production of metallic glass ribbons by the chill-block melt-spinning technique in stabilized laboratory conditions, *Journal of Materials Science*, 16, 2419-2433.
- Qiao J, Jia H, Liaw P K., 2016, Metallic Glass Matrix Composites, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 100, 1-69.
- Santecchia E, Hamouda A M S, Musharavati F, Zalnezhad E, Cabibbo M, Spigarelli S, 2015, Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings., *Ceramics International*, 41, 10349-10379.
- Schick C, 2009, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395:1589-1611.
- Schroers J, 2010, Processing of Bulk Metallic Glass, *Advance Materials*, 22, 1566-1597.
- Shen X, He X, Gao L, Su G, Xu C, Xu N, 2022, Study on crack behavior of laser cladding ceramic-metal composite coating with high content of WC, *Ceramics International*, 48, 17460-17470,1-6.
- Shi X ,Yang H ,Shao G ,Duan X , Wang S, 2008, Oxidation of ultrafine-cemented carbide prepared from nanocrystalline WC-10Co composite powder, *Ceramics International*,34, 2043-2049.
- Shon I, Jeong I, Ko I, Doh J, Woo K, 2009, Sintering behavior and mechanical properties of WC-10Co, WC-10Ni and WC-10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering, *Ceramics International*, 35, 339-344.
- Smirnov A, Peretyagin P, Bartolome J F, 2019, Processing and mechanical properties of new hierarchical metal-graphene flakes reinforced ceramic matrix composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 3491-3497.

- Su W, Sun Y, Liu J, Feng J, Ruan J, 2015, Effects of Ni on the microstructures and properties of WC-6Co cemented carbides fabricated by WC-6(Co, Ni) composite powders, *Ceramics International*, 41, 3169-3177.
- Şenel C M, Üstün M, 2022, SiO₂/ZrO₂ Nano Partikül Katkılı Alüminyum Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin ve Mikroyapılarının Karşılaştırılması, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Dergisi* 27, 2, 219-232.
- Şimşir K H, 2020, Gaz Atomizasyon Yöntemi ile Üretilen Az91 Tozunun Sıcak Preslemesi ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması, *Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi*, 40-60s, Karabük.
- Tahmasebifar A, Güngör S, Evis Z, 2015, Flor İyonları İlave Edilmiş Nano-Kalsiyum Fosfatların Mikroyapısının Araştırılması, *Cilt 30, No 1,1-7, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 50-70s, Ankara
- Telford M, 2004, The case for bulk metallic glass, *Materialstoday*, 1369 7021, s. 36-40.
- Travitzky N, Fu Z, Knyazeva A, Janssen R, Nekludov D, Yin X, Greil P, 2018, Reactive Synthesis of Ceramic-Metal Composites, *Advanced Engineering Materials*, 1800324.
- Venkateswaran T, Basu B, Raju G B, Kim D, 2006, Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plazma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2431-2440.
- Vershinina T N, Ivanov M B, Rimsha P B, 2021, The effect of carbon on phase compositions and microstructure of cermets based on Mo₂NiB₂ *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 100-105650.
- Wang H Q, Sun J S, Li C N, Geng S N, Sun H G, Wang G L, 2016, Microstructure and mechanical properties of molybdenum-iron-boron-chromium cladding using argon arc welding, *Materials Science and Technology*, 32:16, 1694-1701.
- Weiss M, Glechner T, Weiss U V, Riedl H, Limbeck A, 2022, Quantitative Depth Profiling Using Online-Laser Ablation of Solid Samples in Liquid(LASIL) to Investigate the Oxidation Behavior of Transition Metal Borides, *Molecules*, 27, 3221.

- Xu L W, Lin N, Ma C, Wang Z Y, Kang X Y, He Y H, 2020, Effect of Cu addition on the microstructures and properties of ultrafine Ti(C,N)-based cermet, *Vacuum*, 181, 109753.
- Xu L W, Lin N, Zhao L B, Ma C, Wang Z Y, He Y H, 2020, Effect of Ni contents on mechanical properties and corrosion behavior of Ti(C,N)-WC-Mo₂C-(Ni,Co) cermets, *Materials Chemistry and Physics*, 252, 123253.
- Younis A A, 2016, Microstructure, mechanical properties and sliding wear behaviour of thermally sprayed cermet coatings., Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy, 22-38p, ÇİN.
- Yu H, Liu W, Zheng Y, 2011, Microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered Mo₂FeB₂ based cermets, *Materials and Design*, 32, 3521-3525.
- Zhang G, Xiong W, Yang Q, Yao Z, Chen S, Chen X, 2014, Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets, *International journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 43, 77-82.
- Zhang L, Wu Y, Feng S, Li W, Zhang H, Fu H, Li H, Zhu Z, Zhang H, 2020, Rejuvenated metallic glass strips produced via twin-roll casting, *Journal of Materials Science and Technology*, 38, 73-79.
- Zhang T, Yin H, Zhang C, Zhang R, Zang Z, Elder S, Jiang X, Deng Z, Yang G, Zheng Q, Qu X, 2019, Synthesis and microstructure evolution of CoWB based cermets during spark plasma sintering, *Ceramics International*, 45, 17536-17544.
- Zhang Q, Lin N, He Y, 2013, Effects of additions on the corrosion behavior of WC-TiC-Ni hardmetals in acidic solutions, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 38, 15-25.
- Zhou X, Lui D, Bu H, Deng L, Liu H, Yuan P, Du P, Song H, 2018, XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review, *Solid Earth Sciences*, 3, 16-29.
- Zakhariev Z, Zlateva R, Petrov K, 1986, Microhardness and high-temperature Oxidation Stability of CoWB, *Journal of the Less-Common Metals*, 117, 129-133.

İnternet Kaynakları

- 1-) <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Ni-W.php> , 06.11.2022
- 2-) <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Co-Ni.php> , 14.10.2022
- 3-) <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Cu-Ni.php> , 15.11.2022
- 4-) <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Ni-W.php> , 11.11.2022

