



CoWB TAKVİYELİ NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Cumali DİNCER

Danışman

Prof. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Mayıs 2025

Bu tez çalışması 122M548 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

CoWB TAKVİYELİ NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Cumali DİNCER

Danışman

Prof. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Mayıs 2025

TEZ ONAY SAYFASI

Cumali DİNCER tarafından hazırlanan “CoWB Takviyeli Nanokompozitlerin Geliştirilmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 14 /05 / 2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aytekin HİTİT

Başkan : Prof. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Aytekin HİTİT

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Mustafa TUNCER

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rıza KARA

Uşak Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

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

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Bekir YALÇIN

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

/ / 2025

Cumali DİNCER

ÖZET

Doktora Tezi

CoWB TAKVİYELİ NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Cumali DİNCER

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aytekin HİTİT

Bu çalışmada, Ni-Co-W-B esaslı iri hacimli metalik cam alaşımlarının kontrollü kristallenmesi yoluyla yüksek performanslı kompozit malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, %13 ve %15 bor içeriğine sahip çeşitli alaşım kompozisyonları sentezlenmiş ve metalik cam formunda numuneler üretilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, bu alaşımların camlaşma kabiliyetinin 0.3 mm kesit kalınlığı ile sınırlı olduğu belirlenmiş; 0.5 mm kalınlığındaki numunelerde kristal fazların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, tamamen amorf yapıda elde edilebilen 0.3 mm kalınlığındaki alaşımlar arasından, kırılma tokluğu değerlerinin mümkün olduğunca yüksek olmasını sağlamak amacıyla, en yüksek nikel içeriğine sahip olanlar kompozit üretiminde öncül olarak seçilmiştir.

Kompozit üretimi için seçilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımları, belirli sıcaklık ve sürelerde ısıtılma tabi tutulmuş, ardından X-ışını kırınımı (XRD) analizi sonucunda, kompozitlerin Ni-katı çözeltisi ve CoWB fazlarından oluşan çift fazlı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bu fazların oranları Rietveld analizi ile hesaplanmıştır. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri üzerinden yapılan analizlerde, CoWB fazının tane boyutları $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ kompoziti için 66–88 nm, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompoziti için ise 70–77 nm aralığında belirlenmiştir.

Kompozitlerin mekanik özellikleri mikrosertlik, elastik modül ve kırılma tokluğu açısından değerlendirilmiş; $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımı için 1285 Hv sertlik ve $9.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

kırılma tokluğu, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımı için ise 1262 Hv sertlik ve $10.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değerleri ile mekanik performans açısından optimum sonuçlar elde edilmiştir.

Kompozitlerin korozyon dirençleri dört farklı kimyasal ortamda (%3.5 NaCl, 1 M HCl, 1 M H_2SO_4 ve 1 M NaOH) elektrokimyasal yöntemlerle test edilmiş; düşük korozyon akım yoğunluğu ve yüksek polarizasyon direnci değerleri ile malzemelerin korozif ortamlara karşı dayanıklılığı ortaya konmuştur. Ayrıca 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon testlerinde, numunelerin oldukça düşük kütle artışı sergilediği gözlemlenmiş ve yüksek sıcaklık oksidasyon direnci açısından olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Son olarak yapılan maliyet analizleri sonucunda, geliştirilen kompozitlerin birim hammadde maliyetlerinin, geleneksel borür takviyeli kompozitlere kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar, geliştirilen kompozitlerin sadece üstün mekanik ve kimyasal özellikler değil, aynı zamanda ekonomik üretim potansiyeliyle de endüstriyel uygulamalarda önemli bir alternatif oluşturabileceğini göstermektedir.

2025, xvi +78 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metalik camlar, Borür takviyeli kompozitler, Mikrosertlik, Kırılma tokluğu, Korozyon direnci, Oksidasyon direnci

ABSTRACT

PhD. Thesis

DEVELOPMENT OF CoWB REINFORCED NANOCOMPOSITES

Cumali DİNCER

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Prof. Aytekin HİTİT

This study aims to develop high-performance composite materials through controlled crystallization of Ni-Co-W-B based bulk metallic glass alloys. For this purpose, various alloy compositions containing 13% and 15% boron were synthesized, and samples in metallic glass form were produced. Characterization studies revealed that the glass-forming ability of these alloys was limited to a cross-sectional thickness of 0.3 mm; in 0.5 mm thick samples, the formation of crystalline phases was observed. Therefore, among the fully amorphous alloys obtained at 0.3 mm thickness, those with the highest nickel content were selected as precursors for composite production, in order to ensure the highest possible fracture toughness.

The selected $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ and $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alloys were subjected to heat treatment at specific temperatures and durations. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the resulting composites exhibited a dual-phase structure composed of a Ni-solid solution and CoWB phase. The phase fractions were quantified using Rietveld refinement. In addition, analyses based on scanning electron microscopy (SEM) images showed that the CoWB phase grain sizes were between 66 and 88 nm for the $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ composite and 70 and 77 nm for the $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ composite.

The mechanical properties of the composites were evaluated in terms of microhardness, elastic modulus, and fracture toughness. Optimum mechanical performance was achieved with values of 1285 Hv and $9.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alloy, and 1262 Hv and

10.3 MPa·m^{1/2} for the Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alloy.

Corrosion resistance tests were conducted in four different chemical environments (3.5 wt. % NaCl, 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, and 1 M NaOH) using electrochemical methods. Low corrosion current densities and high polarization resistance values demonstrated the durability of the materials against corrosive conditions. Furthermore, oxidation tests at 500 °C and 600 °C showed minimal mass gain, indicating high-temperature oxidation resistance.

Finally, the cost analysis revealed that the unit raw material costs of the developed composites are lower compared to conventional boride-reinforced composites. These results demonstrate that the developed composites not only offer superior mechanical and chemical performance but also present a cost-effective alternative for industrial applications.

2025, xvi +78 pages

Keywords: Metallic glasses, Boride-reinforced composites, Microhardness, Fracture toughness, Corrosion resistance, Oxidation resistance

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bana her anlamda rehberlik eden, desteğini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen, öğrencisi olmaktan her daim gurur duyduğum çok kıymetli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Aytekin HİTİT'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı yürütürken bilgi ve tecrübelerinden büyük ölçüde faydalandığım, bilimsel yaklaşımı ve örnek kişiliğiyle her zaman ilham aldığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI'ya; tez sürecim boyunca sunduğu tüm destekler için Sayın Öğr. Gr. Dr. Hakan ŞAHİN'e, Serhat TIKIZ'a, Muhammed Emir KARA'ya, Enes ERSÖZ'e, Emre AKDAĞ'a ve Banu OCAKTAŞ'a teşekkür ederim.

Tezimin deneysel çalışmalarına özverili ve değerli katkıları nedeniyle, aynı projede birlikte yer aldığımız Selinnur AKSU'ya gönülden teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları süresince desteklerini esirgemeyen Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Müdürlüğü'ne, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi Müdürlüğü'ne, TENMAK-Boren (Ankara) kurumuna, TCDD TÜRASAŞ Eskişehir Bölge Müdürlüğü'ne ve T.Ş.F.A.Ş Afyon Makine Fabrikası Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

Tüm zorlukları aşmamda her daim yanımda olan, maddi ve manevi destekleriyle bana güç veren kıymetli aileme; sevgili eşim Gülçin SAY DİNCER'e ve canım çocuklarım Alya ile Vedat'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 122M548 numaralı proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Cumali DİNCER
Afyonkarahisar 2025

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Seramik Metal Matrisli Kompozitler (Sermet)	4
2.1.1 Karbür Esaslı Sermetler	4
2.1.2 Karbür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları	5
2.1.3 Borür Esaslı Sermetler	5
2.1.4 Borür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları	6
2.2 Metalik Camlar	6
2.2.1 Metalik Camların Üretim Yöntemleri	7
2.2.1.1 Emme Döküm Yöntemi	7
2.2.1.2 Eriyik Döndürme Metodu	8
2.2.1.3 Atomizasyon Yöntemi	8
2.3 Metalik Camların Genel Özellikleri	9
2.4 Metalik Camların Kristalizasyonu ile Üretilen Kompozitler.....	10
3. MATERYAL ve METOT	14
3.1 Alaşım Sisteminin Tasarlanması	14
3.2 Kullanılan Hammaddeler	14

3.3 Kompozisyonların Uygun Bileşimde Hazırlanması	15
3.4 Vakum Ark Ocağında Ergitme İşlemleri	16
3.5 Ergitilen Numunelerin Döküm İşlemleri	17
3.6 Kompozit Üretimi	19
3.7 Numunelerin Karakterizasyonu	19
3.7.1 Karakterizasyon İçin Numune Yüzeyinin Hazırlanması.....	20
3.7.2 XRD Analizi.....	21
3.7.3 DSC Analizi	22
3.7.4 Mikrosertlik Ölçümleri.....	23
3.7.5 Elastik Modülün Belirlenmesi.....	23
3.7.6 Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi	24
3.7.7 Rietveld Analizi.....	26
3.7.8 Korozyon Testi	26
4. BULGULAR	28
4.1 Bor Miktarının Sistemik Değiştirilmesi Çalışmaları	28
4.1.1 %15 B İçeren Alaşımlar	28
4.1.1.1 XRD Sonuçları	28
4.1.1.2 DSC Analizi Sonuçları	29
4.1.2 %13 B İçeren Alaşımlar.....	30
4.1.2.1 XRD Sonuçları	30
4.1.2.2 DSC Analizi Sonuçları.....	31
4.2 Kompozit Üretimi Çalışmaları.....	32
4.2.1 Termal Özellikler	34
4.2.2 XRD Sonuçları.....	34
4.2.3 Rietveld Analizi Sonuçları	36
4.2.4 Fazların Hacim Fraksiyonlarının Belirlenmesi	37

4.2.4.1 Birinci Yaklaşım	38
4.2.4.2 İkinci Yaklaşım	43
4.2.5 SEM Analizi	44
4.2.6 Mikrosertlik	48
4.2.7 Elastik Modül	50
4.2.8 Kırılma Tokluğu	50
4.2.9 Çatlak İlerleme Mekanizması	52
4.2.10 Korozyon Testi Sonuçları	53
4.2.11 Oksidasyon Deneyi	59
4.2.12 Maliyet Analizi	60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	62
5.1 Camlaşma Kabiliyeti	62
5.2 Kompozit Üretimi	63
5.2.1 Mikroyapı	64
5.2.2 Mekanik Özellikler	64
5.2.3 Korozyon Davranışı	66
5.2.4 Çatlak İlerleme Mekanizması	69
5.2.5 Oksidasyon Deneyi	69
5.2.6 Maliyet Analizi	70
6. KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Emme döküm yöntemi	7
Şekil 2. 2 Eriyik döndürme metodu mekanizması	8
Şekil 2. 3 Atomizasyon yönteminin çalışma prensibi	9
Şekil 2. 4 Çeşitli üretim yöntemleri sonucunda oluşan tozların geometrik şekilleri.....	9
Şekil 2. 5 Metalik camların ve kristalin alaşımların spesifik dayanımlarının karşılaştırılması gösterimi	10
Şekil 3. 1 Hassas terazi yardımı ile 100 gr. tartılan toz karışımı.....	16
Şekil 3. 2 Pres makinası, çelik toz basma kalıbı ve şekillendirilen tablet.....	16
Şekil 3. 3 Vakum ark ocağı ünitesi (1; Soğutma ünitesi, 2; Argon gazı, 3; X ve Y eksenlerinde hareketi sağlayan körük, 4; Manipülatör kol, 5; Ark ocağı haznesi, 6; Pnömatik emiş vanası, 7; Kontrol panosu, 8; Rotary vakum pompası ve turbo moleküler pompa, 9; Ark güç kaynağı)	17
Şekil 3. 4 Vakum ark ocağında ergitme öncesi ve sonrası master alaşım numunesi	18
Şekil 3. 5 Yüksek saflıktaki bakır kalıp ve emme döküm yöntemi ile elde edilmiş metalik cam numuneleri	18
Şekil 3. 6 Sertleştirici ve epoksi reçine	20
Şekil 3. 7 Reçineleme işlemi	20
Şekil 3. 8 Metkon Forcipol 102 zımparalama ve parlatma cihazı.....	21
Şekil 3. 9 Zımpara ve parlatma işlemi tamamlanmış numune	21
Şekil 3. 10 Bruker D8 Advance marka XRD cihazı.....	22
Şekil 3. 11 Netzsch STA 449 Jupiter marka DSC cihazı	23
Şekil 3. 12 Anton Paar NHT3 marka Nanoindentasyon Test cihazı.....	24
Şekil 3. 13 LEO 1430 VP model SEM cihazı	24
Şekil 3. 14 Korozyon testi numuneleri a) Reçineye alma işlemi, b) Reçine ve zımpara/parlatma işlemi tamamlanan korozyon numuneleri	27

Şekil 3. 15	Korozyon testi düzeneği.....	27
Şekil 4. 1.	%15 B içeriğine sahip alaşımların 0.3mm. kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.....	28
Şekil 4. 2	%15 B içeriğine sahip alaşımların 0.5 mm. kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.....	29
Şekil 4. 3	%15 B içeren alaşım grubunun DSC analizi.....	29
Şekil 4. 4	%13 B içeriğine sahip alaşımların 0.3 mm. kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.....	31
Şekil 4. 5	%13 B içeriğine sahip alaşımların 0.5 mm. kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.....	31
Şekil 4. 6	%13 B içeren alaşım grubunun DSC analizi.....	32
Şekil 4. 7	$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımlarının DSC eğrisi (ısıtma)	33
Şekil 4. 8	$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının DSC eğrisi (soğutma).....	33
Şekil 4. 9	$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının ısıtma işlemi ile elde edilen kompozitlerinin XRD desenleri.....	35
Şekil 4. 10	$\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının ısıtma işlemi ile elde edilen kompozitlerinin XRD desenleri.....	35
Şekil 4. 11	900 K'de 200 dk. ısıtma işlemi uygulanmış $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımına ait kompozit numunenin Rietveld analizi sonuçları. XRD kırınım deseni (siyah), hesaplanmış veri (kırmızı) ve iki veri arasındaki fark (mavi).	36
Şekil 4. 12	900 K'de 200 dk. ısıtma işlemi uygulanmış $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımına ait kompozit numunenin Rietveld analizi sonuçları. XRD kırınım deseni (siyah), hesaplanmış veri (kırmızı) ve iki veri arasındaki fark (mavi).	37
Şekil 4. 13	$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitlerinin 900 K izotermal sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtma işlemine tabi tutulan numuneleri için 50000X büyütmede SEM görüntüleri	45

Şekil 4. 14 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitlerinin 900 K izotermal sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutulan numuneleri için 100000X büyütmede SEM görüntüleri	45
Şekil 4. 15 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ numunesine ait 125 dk. ısıtılma işlem sonrası SEM görüntüsünde tanelerin işaretlenmesi	46
Şekil 4. 16 Tane üzerinde koordinatların belirlenmesi.....	46
Şekil 4. 17 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ 125 dk. ve 200 dk. ortalama tane boyutu, ölçülen tane sayısı ve standart sapma	47
Şekil 4. 18 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ 150 dk. ve 200 dk. ortalama tane boyutu, ölçülen tane sayısı ve standart sapma	47
Şekil 4. 19 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ kompozitinin 900 K izotermal sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutulan numuneleri için mikrosertlik değerleri.....	49
Şekil 4. 20 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitinin 900 K izotermal sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutulan numuneleri için mikrosertlik değerleri.....	50
Şekil 4. 21 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K’de 125 dk., 150 dk. ve 200 dk. süreler ile ısıtılma işlemine tabi tutulan $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ numunelerinin kırılma tokluğu değerleri.	50
Şekil 4. 22 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının farklı sürelerdeki ısıtılma işlemi ile üretilen kompozitlerinin Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri	51
Şekil 4. 23 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K’de 150 dk. ve 200 dk. süreler ile ısıtılma işlemine tabi tutulan $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ numunelerinin kırılma tokluğu değerleri.	51
Şekil 4. 24 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının farklı sürelerdeki ısıtılma işlemi ile üretilen kompozitlerinin Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4. 25 Çatlak ilerleme mekanizması SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4. 26 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 125 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	54

Şekil 4. 27 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 125 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	54
Şekil 4. 28 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 125 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	55
Şekil 4. 29 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 125 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	55
Şekil 4. 30 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 150 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	54
Şekil 4. 31 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 150 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	57
Şekil 4. 32 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 150 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	57
Şekil 4. 33 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 150 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	58
Şekil 4. 34 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitin 500°C ve 600°C’ de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerleri.....	59
Şekil 4. 35 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 200 dk. süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitin 500°C ve 600°C’ de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerleri.....	59
Şekil 5. 1 Şematik TTT diyagramı	63
Şekil 5. 2 Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık %3.5 NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği	67

Şekil 5. 3	Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği	68
Şekil 5. 4	Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık 1 M NaOH çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği	68
Şekil 5. 5	Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık 1 M NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği	69



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Bazı takviye fazlarının 1273 K sıcaklığında hava ortamındaki kütle kazanım değerleri	2
Çizelge 2. 1 İri hacimli metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozitler	11
Çizelge 3. 1 Kullanılan elementlerin saflık dereceleri, tane boyutları ve atomik yarıçapları.	15
Çizelge 3. 2 Kompozisyonların karışım yüzdeleri (% molce)	15
Çizelge 3. 3 Kırılma tokluğu bağıntıları.....	25
Çizelge 4. 1 % 15 B içeren alaşımların termal özellikleri.....	36
Çizelge 4. 2 % 13 B içeren alaşımların termal özellikleri.....	36
Çizelge 4. 3 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının kristalizasyonu ile üretilen kompozit malzemenin yapısında çökelen fazların kafes parametreleri.	36
Çizelge 4. 4 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaışımının kristalizasyonu ile üretilen kompozit malzemenin yapısında çökelen fazların kafes parametreleri.	36
Çizelge 4. 5 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ kompozitinin yapısında çökelen fazların her iki yaklaşıma göre hacim fraksiyonları.....	44
Çizelge 4. 6 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{218}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitinin yapısında çökelen fazların her iki yaklaşıma göre hacim fraksiyonları.....	44
Çizelge 4. 7 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{218}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ kompozitinin 125 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtıl işlem sonucu tane boyutları.....	48
Çizelge 4. 8 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitinin 150 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtıl işlem sonucu tane boyutları	48
Çizelge 4.9 Farklı ısıtıl işlemsürelerinde elde edilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitlerine ait elastik modül değerleri.....	50
Çizelge 4.10 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının 900 K sıcaklığında 125 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtıl işlem uygulanarak elde edilen korozyon testi sonuçları.....	56

Çizelge 4.11 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşıımının 900 K sıcaklığında 150 dk. ve 200 dk. süre ile ısıtıl işlem uygulanarak elde edilen korozyon testi sonuçları.....	58
Çizelge 4.12 Oksidasyon deney sonuçları	60
Çizelge 4.13 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşıımının maliyet analizi	60
Çizelge 4.14 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşıımının maliyet analizi	61
Çizelge 5.1 Ni-CoWB kompozitlerinin mikroyapı verileri ve mekanik özellikleri	66
Çizelge 5.2 Borür esaslı sermetlerin üretiminde kullanılan metal ve borür tozlarının birim fiyatları.....	67
Çizelge 5.3 Farklı bileşimlere sahip borür takviyeli kompozitlerin hammaddeye dayalı birim fiyatları.....	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Ti	Titanyum
Zr	Zirkonyum
N	Azot
Al ₂ O ₃	Alümina
Cr	Krom
Dy	Disprozyum
Y	İtriyum
I _{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
E _{cor}	Korozyon potansiyeli
T _{x1}	1. Kristallenme sıcaklığı
T _{x2}	2. Kristallenme sıcaklığı
A	Amper
Atm	Atmosfer
B	Bor
T _g	Cam geçiş sıcaklığı
dk	Dakika
Fe	Demir
T _m	Ergime sıcaklığı
GPa	Gigapaskal
gr	Gram
C	Karbon
K	Kelvin
K/dk	Kelvin/dakika
K _{1C}	Kırılma tokluğu
Co	Kobalt
T _L	Liküdis sıcaklığı
MPa	Megapaskal
µm	Mikrometre
Mbar	Milibar
mm	Milimetre
Mo	Molibden
Nm	Nanometre
N	Newton
Ni	Nikel
Nb	Niyobyum
Pa	Paskal
cm	Santimetre
Si	Silisyum
Ta	Tantal
W	Tungsten

HV

Vickers sertlik birimi

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
HIP	Sıcak İzostatik Presleme
HP	Sıcak Presleme
MFM	Manyetik Güç Mikroskobu
PM	Toz Metalurjisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Difraktometresi

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler geleneksel malzemelere nazaran sertlik, korozyon direnci ve sıcaklık dayanımı gibi üstün mekanik özelliklere sahip olmaları nedeniyle birçok alanda tercih edilirler. Ancak gevrek yapıda olmaları kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Dayanımı nedeniyle sınırlı kullanım alanına sahip bu malzemelerin özelliklerini iyileştirmek ve kullanım alanını artırmak amacıyla kompozit adı verilen malzemeler geliştirilmiştir. Kompozit malzemeler, yüksek kırılma tokluğuna sahip metal malzemeler ile yüksek mekanik özelliklere sahip seramik malzemelerin bir araya getirilmesi sonucu elde edilebilirler. Bu şekilde üretilen kompozit malzemeler sermet olarak isimlendirilir. Sermetlerin takviye fazı seramik, matrisi ise metalik bir malzeme grubudur. Takviye fazı ile matrisin türünün ve hacim oranının değiştirilmesi ile sertlik-kırılma tokluğu kombinasyonunu elde etmek mümkündür (Lou vd. 2022). Takviye fazının içeriğine göre sermetler; oksit esaslı ($\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$), karbür esaslı (WC-Co , WC-Ni , $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-NiCr}$), karbonitrür esaslı (TiC/TiN), nitrür esaslı (ZrN , BN , TiCN) ve borür esaslı ($\text{TiB}_2\text{-Ni}$, $\text{ZrB}_2\text{-Ni}$, CrB-Mo) olarak sınıflandırılır.

Karbür esaslı sermetlerden en yaygın olarak kullanılan sermetin WC-Co olduğu bilinmektedir. Bağlayıcı fazı (matris) kobalt ve takviye fazı tungsten karbür olan bu malzemelerin biraraya getirilmesi sonucu üretilen WC-Co sermeti imalat, tıp, havacılık makine sanayi gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. WC-Co sermetler imalat alanında kesici uç olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır. WC-Co sermetlerin dezavantajı yapı içerisindeki kobalt ve tungsten karbürün zamanla oksidasyona uğraması ve yüksek kesme hızlarında tungsten karbürün ayrışmasıdır (Menezes vd. 2022). Bu nedenlerle kesici ucun işlevselliği zamanla kaybolmaktadır. Bu da WC-Co sermetlerin sanayide kullanımını zorlaştırmaktadır.

Karbür esaslı sermetlerin kullarımdaki problemlerden dolayı, borür esaslı sermetlerin üretimi daha da önemli hale gelmiştir. Borür esaslı sermetler yüksek sıcaklık oksidasyon direnci açısından karbür esaslı sermetlerden daha avantajlıdır (Zakhariev vd. 1986). Sermetlerin üretiminde takviye fazı olarak yaygın bir şekilde kullanılan WC , CoWB , TiB_2 ve TiC fazları, 1273 K sıcaklığında hava ortamında 4 saat boyunca oksidasyon

sonucunda meydana gelen kütle artışlarını belirlemek amacıyla teste tabi tutulmuştur. Çizelge 1.1’ de yapılan testler sonucunda meydana gelen kütle artışları verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere, CoWB takviye fazının karbür esaslı takviye fazlarına göre daha iyi oksidasyon direncine sahip olduğunu söylemek mümkündür. Karbür esaslı sermetlerin 600 °C ve üzeri sıcaklıklara çıkıldığında oksitlenmesinden kaynaklı aşınma dayanımları ve sertlik değerleri düşmektedir (Shi vd. 2008).

Çizelge 1. 1 Bazı takviye fazlarının 1273 K sıcaklığında hava ortamındaki kütle kazanım değerleri (Zackariiev vd. 1986).

Takviye Fazı	Kütle artışı (mg/cm²)
WC	9.7
TiC	6
TiB₂	5.5
CoWB	3.5

Malzemelerin özelliklerini geliştirmek ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, son yıllarda metalik cam kompozitleri çalışılan konular arasında yer almaktadır. Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile takviye edilen fazların yüksek çekirdeklenme hızına sahip olmaları, matris içerisinde çökeltilmiş çok ince taneli ultra sert nanokompozitler oluşmasını sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı metalik camlar; kompozit malzeme eldesi amacıyla öncül olarak tercih edilirler (Igbal vd. 2008, Hitit vd. 2015).

Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar, borür veya karbür takviyeli kompozit malzemelerinde metalik cam kristalizasyonu ile de mümkün olduğunu ortaya koymuştur. Yüksek oranda bor ve/veya karbon içeriğine sahip Fe ve Co esaslı metalik camların kristalizasyonu ile çok yüksek sertlik değerine sahip kompozitler üretilmiştir (Hitit vd. 2019). Üretilen bu kompozit malzemeler yapıda çökelen Cr₂₃C₆, (Fe, Cr)₂₃(C,B)₆, Fe₃B, (Co, Fe)₂B, (Co, Fe)₂₁Ta₂B₆ ve CoWB fazları sayesinde yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Ancak 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 (Zackariiev vd. 1986). Literatür incelendiğinde Ni_{37.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4} alaışımının kristalizasyonu ile üretilen

CoWB takviyeli kompozit malzemenin oldukça yüksek bir sertlik değerine sahip olduğu ortaya koyulmuştur (Akdağ 2022). Benzer şekilde yapılan bir diğer çalışma da, yüksek bor içeriğine sahip Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile kompozit malzeme üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla üretilen $Ni_{37}W_{22}Co_{22}B_{19}$ alaşımının metalik camların kristalizasyonu ile kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilip mikroyapısal ve mekanik özellikleri incelenmiş, yüksek sertliğe rağmen daha düşük tokluk değerine sahip olduğu ortaya koyulmuştur (Ocaktaş 2023). Tüm bu nedenlerle bor miktarının düşürülmesi sonucu Ni katı çözeltilisinin çekirdeklenme hızının artırılması ve buna bağlı olarak tane boyutunun küçük olması hedeflenmiştir. Tez çalışması kapsamında, düşük bor içeriğine sahip Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile kompozit malzeme üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle %13 B ve %15 B miktarına karşın alaşımının kobalt ve tungsten oranının sistematik olarak değiştirilerek öncül olarak seçilen alaşımların metalik camların kristalizasyonu ile kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilip mikroyapısal ve mekanik özellikler karakterize edilecektir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Seramik Metal Matrisli Kompozitler (Sermet)

Teknolojide yaşanan gelişmeler nedeniyle birçok nicelik bakımından üstün özelliklere sahip malzeme üretimine ihtiyaç artmıştır. Bu sebeple birbirinden farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla malzeme bir araya getirilerek kompozit malzemeler üretilmiştir. Bu bağlamda, sektörel anlamda oldukça geniş kullanım alanına sahip seramik malzemeler genellikle kompozit malzeme yapısında matris olarak kullanılırlar. Fakat seramik malzemeler gevrek kırılma özelliklerinden dolayı, kullanımları sırasında beklenmedik bazı sorunlara yol açabilmektedir. Seramik malzemelerin gevrek kırılmalarını önlemek amacıyla yapıya ikincil bir faz olarak metalik bir malzeme eklenerek olası sorunları en aza indirmek mümkündür. Bu amaç doğrultusunda üretilen malzemelere sermet denir. 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). Sermet üretmek amacıyla birçok üretim yöntemi kullanılmaktadır. Soğuk presleme ve sinterleme bilinen en basit sermet üretim yöntemlerindendir. Genel olarak toz haldeki seramik ve metal malzemelerin birleştirilmesi ya da yoğunlaştırılması ile üretmek mümkündür. Sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve sinterleme gibi toz metalurjisi (PM) yöntemleri ya da spark plazma sinterleme (SPS) gibi ileri teknoloji üretim yöntemleri, kompleks haldeki şekillerin üretimi için sektörde tercih edilmektedir (Adanır 2019). Yüksek performans gerektiren uygulamalarda sermetler sadece geleneksel malzemelerin yerini almakla kalmayıp aynı zamanda yeni cihazların yapısında ve üretilmesinde de büyük rol oynamaktadır (Hussaionve vd. 2009). Üretim yöntemleri ve genel özellikleri verilen sermet malzemeleri genel olarak karbür esaslı ve borür esaslı sermetler olmak üzere başlıca iki gruba ayırmak mümkündür.

2.1.1 Karbür Esaslı Sermetler

Karbür esaslı sermetler üstün sertlik, ergime sıcaklığı, termal ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı en yaygın olarak kullanılan sermet grubudur. Karbür esaslı

sermetlere örnek olarak WC, WC-Co, WC-Ni ve TiC sermetleri örnek verilebilir. Karbür esaslı sermetler içerisinde en yaygın kullanılan takviye fazı WC' dir ve oldukça yüksek ergime noktası (2785°C) ile yüksek sertlik (16-26 GPa) değerine sahiptir (Kim vd. 2006). Ancak, WC-Co'nun düşük korozyon ve oksidasyon direnci uygulama esnasında kullanımını sınırlandırmaktadır (Younis 2016). Karbür esaslı sermetlerin yüksek sıcaklıklarda sergilemiş olduğu yüksek mekanik özellikler, metal ve karbon atomları arasındaki kovalent bağdan kaynaklanmaktadır (Hussainove vd. 2007).

2.1.2 Karbür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları

En yaygın olarak kullanılan WC esaslı sermetlerin kesici aletler, kalıplar, toprak delme aletleri, kâğıt kesiciler, sac şekillendirme aletleri gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanımı mevcuttur (Younis 2016). Günümüzde torna ve frezeleme işlemleri için sermetler yaygın olarak kullanılmaktadır. Tercih edilmesindeki en büyük avantaj genellikle karbür kaplamalardan ya da geleneksel sert metallerden daha düşük maliyete sahip olmalarıdır (Hussaionve vd. 2009).

2.1.3 Borür Esaslı Sermetler

Borür esaslı sermetler yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek korozyon direnci ve iyi elektrik iletkenliği gibi özelliklere sahip malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde aşınma ve korozyon direnci istenen uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak bu özelliklere sahip olabilmesi için borür esaslı sermetlerin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi gerektiğinden bu durum, borür esaslı sermetlerin üretimini zorlaştırmaktadır. (Yu vd. 2011). Borür esaslı sermetlere örnek olarak TiB₂ ve ZrB₂ verilebilir. Yüksek ergime noktasına (>3000 °C), yüksek sertliğe (TiB₂: 25-32 GPa, ZrB₂: 22-25 GPa), elastik modüle (TiB₂: 510-575 GPa, ZrB₂: 440-460 GPa), aşınma direncine, iyi oksidasyon direncine, iyi elektriksel iletkenlik değerine sahip olmaları en önemli özelliklerindendir. Sergilemiş oldukları iyi özelliklerin yanında bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; kırılma tokluğu değerlerinin (4-5 MPa.m^{1/2}) düşük olması, yüksek sıcaklıkta sinterlenebilmeleri, üretimlerinin maliyetli ve zahmetli olması olarak sıralanabilir (Venkateswaran vd. 2006).

Bir diğ er borür esaslı sermet grubu ise çok iyi oksidasyon direncine ve yüksek sertliğıne sahip bir   l  borür fazı olan CoWB esaslı sertmetlerdir. İlk olarak 1966'da Haschke tarafından araştırılan ve faz diyagramının belirlenmesi sonucu ortaya çıkan   l  borür yapılarından birisidir. TiC, WC ve Co tozlarını karışımı ile elde edilmiş bu bor r n, yüksek sıcaklık sertliğıne ve yüksek oksidasyon direncine (1000  C) sahip olduğı bildirilmiştir. (Zhang vd. 2019).

2.1.4 Borür Esaslı Sermetlerin Kullanım Alanları

Oldukça iyi aşınma direncine sahip olmalarından dolayı Mo₂FeB₂ borür esaslı sermetler, aşınmanın fazla olduğı kalıplama makinesi parçalarında tercih edilmektedirler. (Wang vd. 2016). Yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça önem arz eden borür esaslı sermetler roket noz llerinde kullanım alanı bulmuşlardır (Venkateswaran vd. 2006).

Havacılık ve Uzay Sanayi uygulamalarında yüksek erime noktası ve termal kararlılığı sayesinde jet motorlarında kullanılmaktadır. Yüksek sertliğıne sahip olduğundan savunma sanayi uygulamalarında balistik zırh malzemesi ve kişisel koruyucu donanım malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır. Nükleer teknoloji alanında radyasyon kalkanı olarak kimya endüstrisinde kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Eklemeli imalat ile üretimi kolay olduğundan otomotiv sanayi ve mekanik parça üretiminde tercih edilmektedir. Bor esaslı sermetler ayrıca yüksek termal iletkenlik ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı optik malzeme üretimi ve dedektör vb.  r nlerde kullanılmaktadır.

Son yıllarda metalik cam alaşımları üzerine yapılan çalışmalar, yüksek oranda bor içeren metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile de borür esaslı sermetlerin üretilbileceğini ortaya koymuştur (Iqbal vd. 2008).

2.2 Metalik Camlar

Yüksek sertlik, korozyon direnci, yüksek mekanik dayanım gibi özelliklerinden dolayı uygulamalarda tercih edilmektedir. Metalik camlar amorf yapılar olduğı için dislokasyon

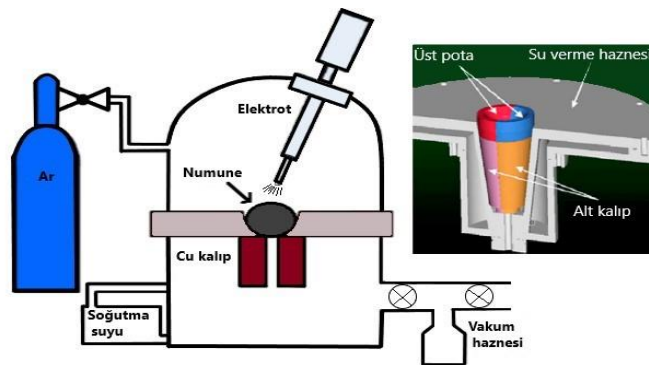
içermezler. Metalik camlar stres kaynaklı deformasyonlardan daha az etkilenerek elastisite göstermektedir. Seramik malzemelere göre kırılmaya daha dayanıklıdır. Yüksek akma mukavemetine sahiptir. Yüzey kaplamaları için muadillerine göre daha serttir.

2.2.1 Metalik Camların Üretim Yöntemleri

Metalik cam üretiminde en önemli faktör katılaşmadır. Vakum altında düzlem akışlı döküm yöntemleri ve eriyik döndürme yöntemi ile şerit halinde metalik cam üretimi mümkündür. En seri ve en ekonomik döküm yöntemleri bunlardır. Bu yöntemlerin dışında mekanik alaşımlama, öğütme, lazer ve elektron bombardıman gibi tekniklerde mevcuttur. Katılaşma bu üretimin ana faktörü olduğu için vakum ark fırını ve indüksiyon bobini içine yerleştirmiş bakır kalıp içine döküm en yoğun kullanılan yöntemlerdir.

2.2.1.1 Emme Döküm Yöntemi

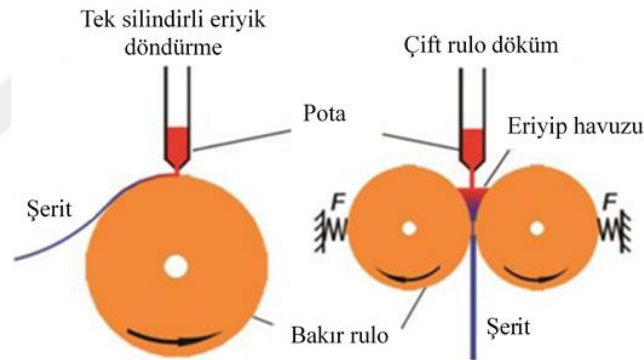
Emme döküm yöntemi; metalik cam alaşımı ergitildiğinde ergitme muhafazası ile tank arasındaki valfin açılmasıyla basınç farkından yararlanılarak alaşımın bakır kalıba emdirilmesi ve anında soğutulması ile gerçekleşir. Bu amaç doğrultusunda hazne içerisine bakır bir kalıp ve kalıbın altına da daha düşük bir basınca sahip bir tank yerleştirilir. Bu döküm yöntemi ile tank ve muhafaza arasında oluşturulan basınç farkından yararlanılarak küçük çapta numuneler elde etmek mümkündür. Bununla birlikte ortamda bulunan basınç farkı sonucunda, numunenin birçok özelliği önemli derecede etkilenmektedir (Lyon vd. 2018). Şekil 2.1’ de emme döküm yönteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2. 1 Emme döküm yöntemi (Qiao vd. 2016).

2.2.1.2 Eriyik Döndürme Metodu

Şerit formunda numune hazırlamak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem yüksek soğuma hızlarına çıkarken aynı zamanda oldukça ince numunelerin de eldesini sağlamaktadır. Ana alaşım kuvars bir potanın üzerinde indüksiyon yardımıyla ısıtılmaktadır. Isıtılan ana alaşım soğuk bir bakır diskin üzerine düşürülerek katılaşır ve diskin dönüş hızının da ayarlanabilir olmasıyla istenilen kalınlıklar da şerit formunda numuneler elde edilebilmektedir (Lyon vd. 2018). Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle sürekli haldeki katılaşan şerit tekerlek yüzeyinden kolayca ayrılır. Şekil 2.2’ de eriyik döndürme metodu ile üretimin şeması yer almaktadır. Tek parça şeklindeki metalik camların bu yöntem ile elde edilen şerit veya folyoların toz haline getirilip, sıcak preslenmesi ile üretilebildiği gibi, atomize edilmiş tozların sıkıştırılması ile de üretimleri mümkündür (Jones 2001).

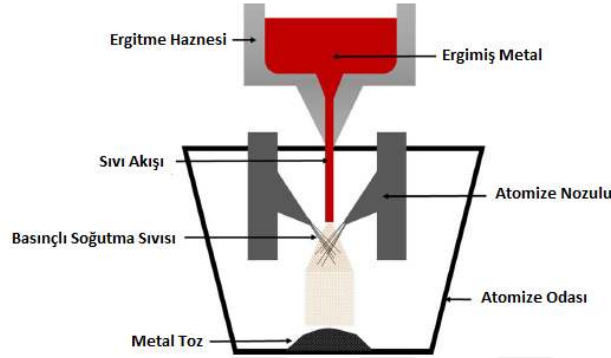


Şekil 2. 2 Eriyik döndürme metodu mekanizması (Zhang 2019).

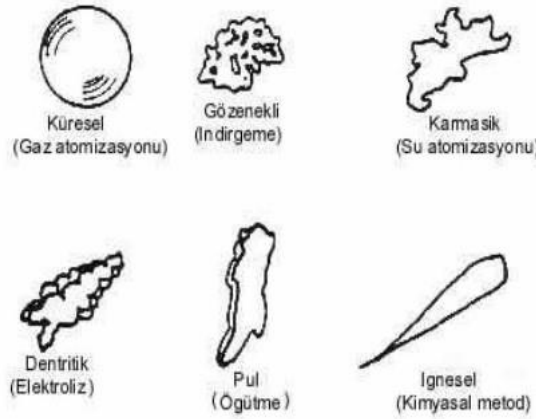
2.2.1.3 Atomizasyon Yöntemi

Metalik tozları işleyebilmek için en kullanışlı yöntemlerden birisi atomizasyondur (Lyon vd. 2018, Alshataif vd. 2019). Atomizasyon sonucu elde edilen tozların boyutlarının oldukça küçük olmasından dolayı tamamen amorf yapıda toz elde etmek oldukça kolaydır (Lyon vd. 2018). Şekil 2.3’de atomizasyon yönteminin şematik görünümü verilmiştir. Ergitilmiş haldeki alaşıma yüksek basınçta inert gaz jetleri (helyum veya argon gazı) uygulanmaktadır. Bir nozul vasıtasıyla ince damlacıklar halinde akıtılarak serbest düşme

sonucunda oldukça hızlı bir soğumaya maruz bırakılırlar. Bu şekilde elde edilen parçacıklar geometri ve bileşim açısından iyi bir homojenlik sergilemektedirler (Lyon vd. 2018). Şekil 2.4’ de farklı üretim yöntemleri sonucunda elde edilen tozların geometric şekillerinin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2. 3 Atomizasyon yönteminin çalışma prensibi (Alshatatif vd.2019).

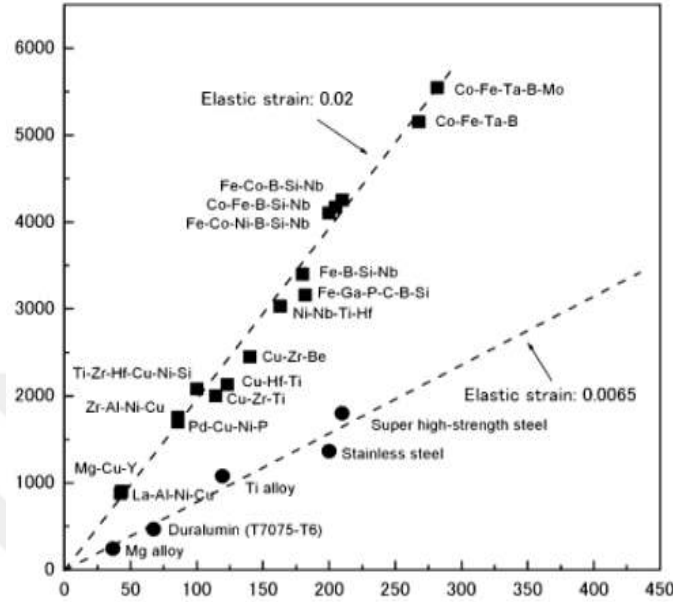


Şekil 2. 4 Çeşitli üretim yöntemleri sonucunda oluşan tozların geometrik şekilleri (Akpınar 2011)

2.3 Metalik Camların Genel Özellikleri

- Metalik cam yapısında (amorflarda) dislokasyon mevcut olmaması sebebiyle, metalik camlar stres kaynaklı deformasyonlardan daha az etkilenecek elastisite gösterirler (Telford 2004).
- Amorf yapıdan kaynaklanan kristal hataların mevcut olmaması sebebiyle, metalik camlar yüksek akma dayanımı, yüksek elastik limit ve yüksek spesifik dayanım

gibi iyi mekanik özelliklere sahiplerdir. Metalik camların ortalama spesifik dayanımı $337 \text{ MPa/(g/cm}^3)$ iken kristal malzemelerde spesifik dayanım değeri $154 \text{ MPa/(g/cm}^3)$ civarındadır (Şekil 2.5) (Siegrist et al. 2007).



Şekil 2. 5 Metalik camların ve kristalin alaşımların spesifik dayanımlarının karşılaştırılması gösterimi (Siegrist et al. 2007).

- 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 2004).

2.4 Metalik Camların Kristalizasyonu ile Üretilen Kompozitler

Metalik camlar geleneksel katılaşma veya göreceli katılaşma yöntemleri kullanılarak değişik formlarda üretilseler dahi yüksek enerjili durumlarını korumaktadırlar. Ancak kristalizasyon olarak isimlendirilen bu süreçte metalik camlar kristal hale dönüşerek yüksek enerjili durumdan daha düşük enerjili bir duruma enerjilerini düşürmektedirler (Inoue vd. 2012). Metalik camlarda kristalizasyon sıcaklığı $0.4-0.7 T_m$ arasında değişim göstermektedir (Inoue 2012). Metalik camların ısı işleme tabi tutulması çeşitli

derecelerde kristalizasyona neden olabilmektedir. Bazı uygulamalar için değerlendirildiğinde çözünen maddede içermeyen bir nano yapı veya çözününce zengin ikincil fazlar (borürler, karbürler, metalik kristalitler v.b.) oluşturabilmektedir (Scully vd. 2007). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde metalik camların fiziksel ve mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla kristalizasyonun önemi ortaya konulmaktadır. Çizelge 2.1’ de literatürde yer alan iri hacimli metalik camların kristalizasyonu, ile üretilen kompozitler ve mikrosertlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 İri hacimli metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozitler.

Alaşım Sistemi	Takviye fazı	Mikrosertlik (HV)	Kaynak
$\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Y}_2$	Cr_{23}C_6	1515	Iqbal 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 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 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 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 2015
$\text{Ni}_{36.3}\text{Co}_{25}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}$	CoWB	1440	Hitit vd. 2021
$\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$	CoWB	1450	Kara 2021
$\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$	CoWB	1474	Akdağ 2022
$\text{Ni}_{27.6}\text{W}_{27.5}\text{Co}_{27.5}\text{B}_{17.4}$	CoWB	1580	Akdağ 2022
$\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$	CoWB	1503	Ocaktaş 2023

Metalik camların alaşımlarının farklı yollarla eldesi sonucunda kristallenme sıcaklıklarının üzerinde kristalizasyona tabi tutulması ile üstün mekanik özelliklere sahip metalik cam kompozitlerinin eldesi mümkündür. Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin, genel itibari ile yaygınca kullanılan sinterleme yöntemlerine kıyasla birçok avantajı bulunmaktadır.

- Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile alaşım bünyesinde bulunan fazların ısıtılma işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak tane boyutları ve hacim fraksiyonlarının kontrol edilebilir olması ve tanelerin nano boyutta çökeltmek için gerekli ısıtılma işlem rejiminin bulunması ile ultra sert ve kırılma tokluğu yüksek kompozitlerin eldesi mümkün kılınmaktadır.

- Metalik cam alaşımların da alaşım bünyesinde bulunan elementlerin yapı içerisinde homojen dağılması sebebiyle kristalizasyon sonrasında da yapıda çökelen fazların dağılımı homojen olmaktadır. Sinterleme işlemlerinde homojenizasyonun iyi derecede sağlanması için alaşımların öncesinde uzun süre öğütme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Ancak bu yöntem hem zaman hem de mali kayba yol açmaktadır.
- Yapı içerisindeki gözenek miktarının fazla olması malzemenin kırılma tokluğunu oldukça olumsuz etkilemektedir. Metalik camların kristalizasyonu sonucunda yapı içerisinde gözenek oluşumu söz konusu değılken, sinterleme ile üretim yöntemlerinde en önemli sorunlardan birisi gözenek oluşumudur.
- Metalik camlardan kompozit malzeme eldesi sonucu meydana gelebilecek geometrik değışimler, sinterleme yöntemi ile meydana gelebilecek geometrik değışimlere kıyasla daha az değışim sergilemektedir. Bu da boyut toleransının ayarlanması açısından kristalizasyon yöntemini daha cazip kılmaktadır.
- Takviye fazı ile matris fazı arasında gerçekteşen arayüzey ıslatma problemleri sinterleme yöntemleri ile üretim aşamasında oldukça sorun teşkil etmektedir.

Metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozitler incelendiğinde oldukça yüksek sertlik değerlerinin elde edilebildiğı görölmektedir. Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile üretilen kompozitler hariç olmak üzere, yüksek sertlik değerlerinin yanı sıra kırılma tokluğu değerlerinin çok düşük olduğı görölmektedir.

Ni-Co-W-B metalik cam alaşımının kristalizasyonu ile elde edilen kompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar, alaşımın bor miktarının artırılması sonucunda kompozitin yapısında bulunan CoWB fazının da miktarının arttığını göstermektedir. Artan CoWB fazı miktarına bağlı olarak, çok daha yüksek sertlik değerlerini elde etmek mümkün olmaktadır (Akdağ 2022). Ancak sertlik değerinin artması ile beraber kırılma tokluğunda da bir düşüş meydana gelmektedir.

Yapılan bu çalışmaların sonuçlarından yola çıkarak daha yüksek kırılma tokluğuna sahip Ni-CoWB kompozitlerinin üretiminde öncül olarak kullanmak amacıyla daha düşük bor ve daha yüksek nikel içeriğine sahip alaşımların geliştirilmesi hedeflenmiştir.



3. MATERYAL ve METOT

Bu bölümde tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ve kullanılan materyaller hakkında bilgi verilmiştir. Kullanılan ham maddeler, üretim yöntemleri ve elde edilen numunelerin çeşitli özelliklerinin incelenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri ve cihazları hakkında bilgiler bu bölümde yer almaktadır.

3.1 Alaşım Sisteminin Tasarlanması

Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile benzer şekilde kompozit üretimi gerçekleştiren bir çalışmada $\text{Ni}_{37.6}\text{W}_{22.5}\text{Co}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ alaşımının kristalizasyonu ile sertlik değeri 1474 HV_{0.5} olan bir kompozit elde edilmiştir (Akdağ 2022). Aynı yöntemle $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ alaşımının kristalizasyonu ile sertlik değeri 1503 HV_{0.3} olan bir Ni-CoWB kompoziti üretilmiştir (Ocaktaş 2023). Ancak her iki çalışmada da üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerinin oldukça düşük olduğu (~3-6 MPa. m^{1/2}) belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmaların ışığında ilk aşamada yüksek kırılma tokluğuna sahip kompozitlerin üretiminde öncül olarak kullanmak amacıyla düşük bor içeriğine sahip Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla %13 ve %15 bor içeriğine sahip alaşımlar sentezlenmiştir (Çizelge 3.2).

Tasarlanan alaşım sisteminde, Co ve W elementlerinin bir kısmı Ni-katı çözeltisinde yer alacağından CoWB fazının çökmesi esnasında, alaşımın Co ve W içeriği B içeriğinden daha düşük olacağından, kompozit üretimi esnasında çökmesi beklenen miktardan daha düşük miktarda CoWB fazı yapı içerisinde çökelecektir. CoWB fazının kompozit yapı içerisinde daha az miktarda bulunması sertlik değerlerinin olması gerekenden daha düşük değerlerde olmasına sebep olacaktır. Bu nedenle kompozit üretmek üzere seçilecek alaşımın Co ve W içeriğinin B içeriğinden yüksek olması gerekmektedir.

3.2 Kullanılan Hammaddeler

Alaşım sisteminin hazırlanmasında, kompozisyon içerisinde oluşabilecek safsızlıkları engellemek ve homojen bir yapı sağlamak mikron seviyesinde tane boyutuna sahip,

oldukça yüksek saflıkta tozlar kullanılmıştır. Çizelge 3.1’ de alaşımların hazırlanmasında kullanılan elementlerin saflık dereceleri(% ağı.), atomik yarıçapları (nm) ve tane boyutları (μm) yer almaktadır.

Çizelge 3. 1 Kullanılan elementlerin saflık dereceleri, tane boyutları ve atomik yarıçapları.

Elementler	Saflık (%)	Tane Boyutu (μm)	Atomik Yarıçap (nm)
Nikel	99.9	3	0.1240
Kobalt	99.8	<2	0.1251
Tungsten	99.9	1-5	0.1367
Bor	98	<44	0.082

Atomik yarıçaplar (Senkov and Miracle 2001).

3.3 Kompozisyonların Uygun Bileşimde Hazırlanması

Oksitlenmeyi engellemek amacıyla desikatör içerisinde bekletilen tozlar, Çizelge 3.2’ de % mol olarak belirtilen oranlarda 0,001 gr hassasiyete sahip terazide toplamda 100 gr olacak şekilde tartılmıştır. Tartılan tozlar cam bir beher içerisinde homojen bir karışım elde etmek amacıyla mekanik olarak (el ile) yaklaşık 30 dakika karıştırılarak şekillendirme için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.1). %13 B ve %15 B içerecek şekilde hazırlanan alaşımların % molce kompozisyonları Çizelge 3.2’ de yer almaktadır.

Çizelge 3. 2 Kompozisyonların karışım yüzdeleri (% molce).

Alaşım	Kompozisyon	Ni	Co	W	B
CD1	Ni ₄₅ Co ₂₀ W ₂₀ B ₁₅	45	20	20	15
CD2	Ni ₄₇ Co ₂₀ W ₁₈ B ₁₅	47	20	18	15
CD3	Ni ₄₇ Co ₁₈ W ₂₀ B ₁₅	47	18	20	15
CD4	Ni ₄₉ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₅	49	18	18	15
CD5	Ni ₄₇ Co ₂₀ W ₂₀ B ₁₃	47	20	20	13
CD6	Ni ₄₉ Co ₂₀ W ₁₈ B ₁₃	49	20	18	13
CD7	Ni ₄₉ Co ₁₈ W ₂₀ B ₁₃	49	18	20	13
CD8	Ni ₅₁ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₃	51	18	18	13
CD9	Ni ₅₃ Co ₁₆ W ₁₈ B ₁₃	53	16	18	13
CD10	Ni ₅₃ Co ₁₈ W ₁₆ B ₁₃	53	18	16	13
CD11	Ni ₅₅ Co ₁₆ W ₁₆ B ₁₃	55	16	16	13



Şekil 3. 1 Hassas terazi yardımı ile 100 gr. tartılan toz karışımı.

Karıştırma işlemi sonrasında homojen hale getirilen tozlar, en az kayıp olacak şekilde çelik toz basma kalıbına konulmuştur. Tek etkili bir pres yardımı ile 80 MPa’lık basınç uygulanarak 12 mm çapa ve 6-7 mm yüksekliğe sahip tabletler halinde şekillendirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2 Pres makinası, çelik toz basma kalıbı ve şekillendirilen tablet.

3.4 Vakum Ark Ocağında Ergitme İşlemleri

Şekillendirme işlemi tamamlanan tabletler, 5×10^{-5} mbar’ın altında basınç değerine indirilmiş ark ocağının (Şekil 3.3) içindeki haznede bulunan bakır kalıp içerisine ergitilmek üzere yerleştirilmiştir. Ergitme işlemleri öncesinde hazne yaklaşık 1.3 atm basınç değerine sahip %99.999 saflıktaki Argon (Ar) gazı ile doldurulmuştur. Herhangi bir oksitlenme meydana gelip gelmediğini gözlemleyebilmek amacıyla Ti-Zr-Al fedai

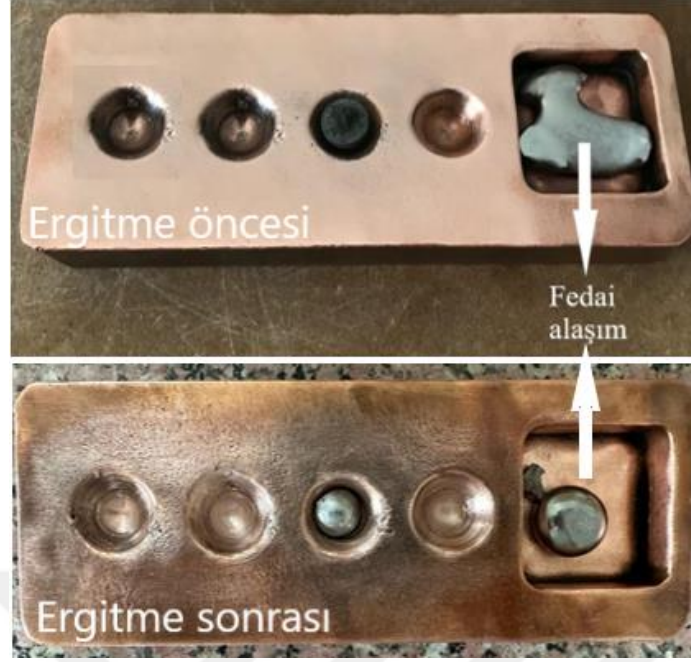
alaşımı hazne içerisinde ergitilmiştir. Fedai alaşımda herhangi bir renk değişimi gözlemlenmediği takdirde bakır kalıp içerisindeki tabletlerin ark güç kaynağından gelen ve tungsten elektrod ile tabletlere aktarılan 350 amperlik akım ile ilk ergitmeleri tamamlanmıştır. Tabletlerin daha homojen ergeyebilmeleri için, cihaz içerisinde bulunan manipülatör kol yardımı ile tabletler her defasında ters çevrilip tungsten elektrod ile üç kez ergitilerek bulk halde master alaşımlar (90-100 gr.) elde edilmiştir. Ergitme işlemi tamamlanarak döküm işlemi için hazır hale getirilen numuneler master alaşım olarak adlandırılır. (Şekil 3.4)



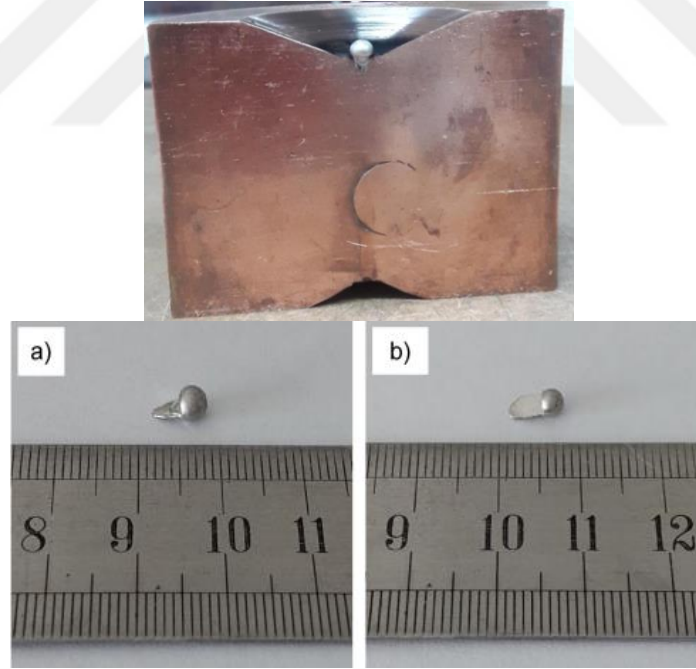
Şekil 3. 3 Vakum ark ocağı ünitesi (1; Soğutma ünitesi, 2; Argon gazı, 3; X ve Y eksenlerinde hareketi sağlayan körük, 4; Manipülatör kol, 5; Ark ocağı haznesi, 6; Pnömomatik emiş vanası, 7; Kontrol panosu, 8; Rotary vakum pompası ve turbo moleküler pompa, 9; Ark güç kaynağı).

3.5 Ergitilen Numunelerin Döküm İşlemleri

Döküm işlemi için metalik cam üretiminde en çok tercih edilen yöntemlerden birisi olan emme döküm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem esnasında %99.999 saflığa sahip 0.3 mm çapındaki bakır kalıp kullanılmıştır. Döküm işlemi öncesinde silindirik haldeki bakır kalıp cihaz içerisindeki hazneye oturtulmuştur. Ergitme işlemi tamamlanan master alaşımlar daha küçük parçalara ayrılmıştır.



şekil 3. 4 Vakum ark ocağında ergitme öncesi ve sonrası master alaşım numunesi.



şekil 3. 5 Yüksek saflıktaki bakır kalıp ve emme döküm yöntemi ile elde edilmiş metalik cam numuneleri. a) 0.3mm Kalıba Döküm, b) 0.5mm Kalıba Döküm

Yapılan denemeler sonucunda master alaşım belirlenen miktarlar da (0.6-0.7 gr.) tartılarak, bakır kalıp içerisine yerleştirilmiştir. Cihazın kapağı kapatılarak haznenin

yaklaşık 3×10^{-4} mbar'ın altındaki basınç değerine inmesi beklenmiştir. Sonrasında koruyucu atmosfer için hazne yaklaşık 1.3 atm argon gazı ile doldurulmuştur. Emme döküm işlemi için tüm koşullar sağlandığında tungsten elektot yardımıyla master alaşımlar güç kaynağından gelen 100 ile 130 Amper arasında değişen akım değerinde ergitilmiştir. İşlem sırasında körük yatay ve düşey olarak hareket ettirilerek master alaşımın homojen bir şekilde ergimesi sağlanmıştır. Ergitme işlemi sonrası akışkan hale gelen master alaşımın, cihazın alt ve üst kısmındaki basınç farkından ve yerçekiminden yararlanılarak pnömatik emiş vanasının açılması ile kalıba emilmesi sağlanmış ve eş zamanlı olarak bakır kalıp içerisinde hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.6 Kompozit Üretimi

Alaşımların camlaşma kabiliyetinin belirlenmesi alaşımların farklı kesit kalınlıklarına sahip numuneleri dökülmüş ve her bir alaşımın kritik döküm kalınlığı (alaşımın amorf yapıda elde edilebileceği en büyük kesit kalınlığı) XRD analizi ile belirlenmiştir. %13 ve %15 Bor içeren alaşım gruplarının her biri için camlaşma kabiliyeti en yüksek (kritik döküm kalınlığı en büyük) ve en yüksek oranda nikel içeren birer alaşım kompozit üretiminde öncül olarak seçilmiş ve bu amaçla kullanılmıştır. Öncül olarak seçilen alaşımların önce DSC analizi ile kristallenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Ardından, seçilen bu alaşımların tamamen amorf yapıya sahip numuneleri alaşımların kristallenme sıcaklıkları üzerindeki bir sıcaklıkta 25 ila 200 dk. arasında değişen süreler boyunca ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma işlemleri sonucunda elde edilen kompozit numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca kompozitlerin mekanik özellikleri (mikrosertlik ve kırılma tokluğu), korozyon direnci ve yüksek sıcaklık oksidasyon direnci özellikleri belirlenmiştir.

3.7 Numunelerin Karakterizasyonu

Camlaşma kabiliyetini belirlemek için üretilen numunelerin karakterizasyonu ile kompozit üretimi için seçilen alaşımların ısıtılma işlemi ile üretilen kompozit numunelerin mikroyapısal, mekanik ve termal özelliklerini karakterize etmek amacıyla polarize optik mikroskop, SEM, X-ışınları kırınımı (XRD) cihazı, DSC ve mikrosertlik cihazı kullanılmıştır.

3.7.1 Karakterizasyon İçin Numune Yüzeyinin Hazırlanması

Mekanik özellikleri belirlemek amacıyla gerçekleştirilen analizler öncesinde, metalik cam numuneleri ile kompozit numunelerin yüzeylerinden optik ve elektron misroskobu ile çok daha net bir görüntü eldesi için numunelerin yüzey zımparalama ve parlatma işlemleri oldukça önemlidir. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde ısıtıl işlem gören metalik cam kompozitlerinin boyutlarının küçük olması sebebiyle, zımpara ve parlatma işlemleri öncesinde numuneler ısıtıl işlem sürelerine göre paslanmaz çelik malzemeden üretilen bir bilezik içerisine sırayla yerleştirilmiştir. Belirli oranlarda karıştırılan epoksi reçine ile sertleştirici (Şekil 3.6) bilezik içerisine dökülerek 24 saat boyunca sertleşmesi beklenmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3. 6 Sertleştirici ve epoksi reçine.



Şekil 3. 7 Reçineleme işlemi.

Reçineye alma işlemi tamamlanan numunelerin, P60 ile P1200 arasında boyutları değişen SiC zımpara kağıtları ile zımparalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her farklı boyuttaki

zımpara kağıdına geçişte zımpara yönü 90° olacak şekilde değiştirilerek bir önceki kağıttan kalan çiziklerin giderilmesi amaçlanmıştır. Numune yüzeyindeki kaba çizikler olabildiğince giderildikten sonra, optik mikroskop ile yüzey kalitesi incelenmiştir. Zımparalama işlemi tamamlanan numuneler sonrasında, 0.3 µ tane boyutuna sahip alumina solüsyon kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler Metkon Forcipol 102 zımparalama ve parlatma cihazın da (Şekil 3.8) yapılmıştır.



Şekil 3. 8 Metkon Forcipol 102 zımparalama ve parlatma cihazı.



Şekil 3. 9 Zımpara ve parlatma işlemi tamamlanmış numune.

3.7.2 XRD Analizi

Malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerisindeki fazların belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan ve oldukça hızlı sonuç alınabilen analiz yöntemi XRD analizidir. Bu analiz yöntemi, geneli temsil edecek şekilde malzemenin amorf yapıda olup olmadığını belirlemede oldukça kullanışlı ve verimlidir. XRD analizi sonucunda, amorf yapıya sahip malzemeler geniş difraksiyon desenine sahip tek bir pik sergilerken, kristal yapıdaki malzemeler dar ve keskin pikler halinde görüntülenirler.

Çalışmada gerçekleştirilen tüm XRD analizleri üniversitemiz bünyesinde bulunan Bruker D8 Advance marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10). Analiz öncesinde yeterli ve eşit miktardaki metalik cam numuneleri öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz halindeki numuneler cihaz içerisine konularak, Cu-K_a (1.544 Å) X-ışını ile $2\Theta=10^\circ - 100^\circ$ aralığında ve $1^\circ/\text{dk.}$ tarama hızında analizleri gerçekleştirilmiştir. X-ışınlarının numuneye paralel şekilde ulaşmasını sağlamak amacıyla 2 mm'lik slit ve 2 mm'lik kolimatör kullanılmıştır.



Şekil 3. 10 Bruker D8 Advance marka XRD cihazı.

3.7.3 DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salınan enerji miktarını ölçmektedir. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak verilir. Bu yöntemle XRD analizleri sonucunda amorf halde olduğu belirlenen numunelerin, cam geçiş sıcaklığı (T_g), birincil ve ikincil kristallenme sıcaklıkları (T_{x1} ve T_{x2}) ve likidus (T_l) sıcaklıkları belirlenmiştir. T_l sıcaklığı numune cihazın içinde tamamen eritildikten sonra soğuma esnasında ölçülmüştür. Metalik cam numunelerinin termal davranışlarını belirleyebilmek amacıyla üniversitemiz bünyesinde bulunan Netzsch STA 449 Jupiter marka DSC cihazı (Şekil 3.11) kullanılmıştır. Analizler, alümina (Al_2O_3) kroze kullanılarak 20 K/dk ısıtma hızında, oksitlenmeyi önlemek amacıyla Argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 11 Netzsch STA 449 Jupiter marka DSC cihazı.

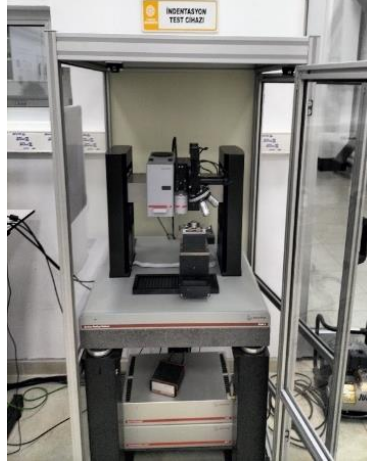
3.7.4 Mikrosertlik Ölçümleri

Malzemenin mikroskobik mesafelerdeki sertlik değişimlerinin belirlenmesi amacıyla oldukça yaygın olarak kullanılan mikrosertlik cihazlarının temel prensibi, elmas bir ucun cihaz içerisindeki çeşitli yükler vasıtasıyla malzeme yüzeyine batırılması esasına dayanır. Cihazı ve düzeneği geliştiren bilim insanlarının isimleriyle anılan birçok mikrosertlik ölçüm metodu literatürde yer almaktadır.

Metalik cam numunelerinin sertlik değerleri Vickers sertlik ölçümü metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Sertlik testleri esnasında, her bir metalik cam numunesi yüzeyinde 500 gramlık (4.9 N) yük ile 15 saniye boyunca elmas uç batırılarak iz oluşturulmuştur. Numune yüzeyinin genelini temsil etmesi amacıyla numune kenarlarına fazla yakın olmayacak şekilde her bir numune için toplamda 10 adet iz oluşturulmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen sertlik değerlerinin aritmetik ortalaması hesaplanarak nihai ölçüm sonucu belirlenmiştir.

3.7.5 Elastik Modülün Belirlenmesi

Elastik modül, malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsü olarak tanımlanır ve birimi N/m^2 'dir. Kompozit numunelerinin kırılma tokluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için öncelikle elastik modül değerlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda nanoindentasyon cihazı yardımı ile numunelerin 9 farklı yerinden ölçüm alınarak, ortalamaları hesaplanmıştır.



Şekil 3. 12 Anton Paar NHT3 marka Nanoindentasyon Test cihazı.

3.7.6 Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi

Kırılma tokluğu, belirlenen bir yük altında malzemenin çatlak yayılmasına karşı gösterdiği direncin sayı ile ifade edilmesidir. Malzemenin mekaniksel kullanım ömrünü belirlemede oldukça önemli bir parametredir. Tez çalışması kapsamında üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, kompozit numunelerin yüzeyine Vickers sertlik cihazı yardımı ile 2 kg (19.6 N) ve 3 kg (29.4 N) olmak üzere 2 farklı yük uygulanmıştır. Daha sonra, üniversitemiz bünyesinde bulunan LEO 1430 VP model SEM cihazının (Şekil 3.13) ikincil elektron modu kullanılarak, oluşturulan mikrosertlik izlerinin ve izlerin köşelerinde oluşan çatlakların boyutları görüntülenmiştir. Elde edilen çatlakların boyutları, uygulanan yük, kompozit numunelerinin sertlik ve elastik modül değerleri Çizelge 3.3’ de verilen kırılma tokluğu bağıntılarında kullanılarak nihai kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3. 13 LEO 1430 VP model SEM cihazı.

Çizelge 3. 3 Kırılma tokluğu bağıntıları.

Denklem No	Denklem	Referans
1	$K_c = 0.079 \left(\frac{P}{\alpha^{1.5}} \right) \log \left(\frac{4.5\alpha}{c} \right)$	(Evans A.G., Wishaw T.R. 1976)
2	$K_c = 0.035 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{l}{\alpha} \right)^{-0.5}$	(Nihara K. 1982)
3	$K_c = 0.048 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{l}{\alpha} \right)^{-0.5}$	(Nihara K. 1983)
4	$K_c = 0.142 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.56}$	(Lankford. 1982)
5	$K_c = 0.45 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{c}{\alpha} \right)^{-1.5}$	(Evans A.G. , Charles E. A. 1976)
6	$K_c = 0.014 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Lawn B.R. vd. 1980)
7	$K_c = 0.016 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Anstis G.R. vd. 1981)
8	$K_c = 0.129 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{\alpha} \right)^{-1.5}$	(Nihara K. vd. 1982)
9	$K_c = 0.01 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.67} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Laugier M.T. 1985)
10	$K_c = 0.055 \log \left(8.4 \frac{a}{c} \right) \left(\frac{H_v}{E\Phi} \right)^{0.4} \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right)$	(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)
12	$K_c = 0.035 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.25} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$	(Tanaka. 1987)

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

3.7.7 Rietveld Analizi

Kristal yapıya sahip malzemelerin X-ışınları kırınım desenlerinden yararlanılarak, nicel ve nitel olarak yapıdaki fazların, kafes parametrelerinin ve kristal boyutlarının belirlenmesi amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir. XRD analizinden elde edilen piklerin genişliği, yüksekliği ve lokasyonları malzemenin iç yapısı hakkında bilgi vermektedir (Tahmasebifar vd. 2015). Rietveld analizi yardımı ile ısıtılma işlemi ile elde edilen kompozit malzemelerin yapısındaki Ni katı çözeltisi ve CoWB fazının kafes parametreleri ile hacim oranları belirlenmiştir.

3.7.8 Korozyon Testi

Üretilen kompozitlerin 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, % 3.5 NaCl ve 1 M NaOH ortamlarındaki korozyon dirençleri belirlenmiştir. Deneylere başlamadan önce seçilen metalik cam numunelerinin yüzey alanlarının küçük olması sebebiyle plastik bir boru içerisinde, numunenin yüzeyine değecek şekilde sabitlenen bakır tel ile birlikte numuneler reçineye alınmıştır. Sonrasında yüzeyleri P1200 boyutundaki zımpara kağıdı ile hafifçe zımparalandıktan sonra 0.3 µm boyuta sahip Al₂O₃ taneleri içeren solüsyon ile parlatılmıştır. Metalografik olarak hazır hale getirilen numuneler sırasıyla 30 °C de 15 dk. aseton, 15 dk. etil alkol ve 15 dk. çift distile edilmiş suda ultrasonik banyo da temizlenerek, 40 °C de etüv fırını içerisinde kurutulmuştur.

Gerçekleştirilen elektrokimyasal korozyon çalışmalarında Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat/ZRA, Echem Analyst soft yazılım programı kullanılmıştır. Numunelerin elektrokimyasal davranışı 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, % 3.5 NaCl ve 1 M NaOH ortamlarında 1 saat bekletme süresinde, anodik ve katodik akım-potansiyel eğrileri ve korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel doğrusunun değişiminden yararlanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın elektrokimyasal deneysel çalışma bölümünde, çalışma elektrodu olarak kompozit numuneler, karşılaştırma elektrodu olarak ise doygun kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE'a karşı ölçülüp, sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir. Elektrolit olarak kullanılan

Çözeltilerin tümü KMnO_4 üzerinden ikinci kez distillenen su ve proanaliz saflıktaki maddelerden hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucunda korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon hızı, anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c), polarizasyon direnci (R_p) değerleri elde edilmiştir. şekil 3.14’ de kompozitlerin korozyon testi için hazırlanan numunelerinin görselleri verilmiştir. şekil 3.15’ de ise kompozit numunelerinin korozyon test düzeneği yer almaktadır.



şekil 3. 14 Korozyon testi numuneleri



şekil 3. 15 Korozyon testi düzeneği.

4. BULGULAR

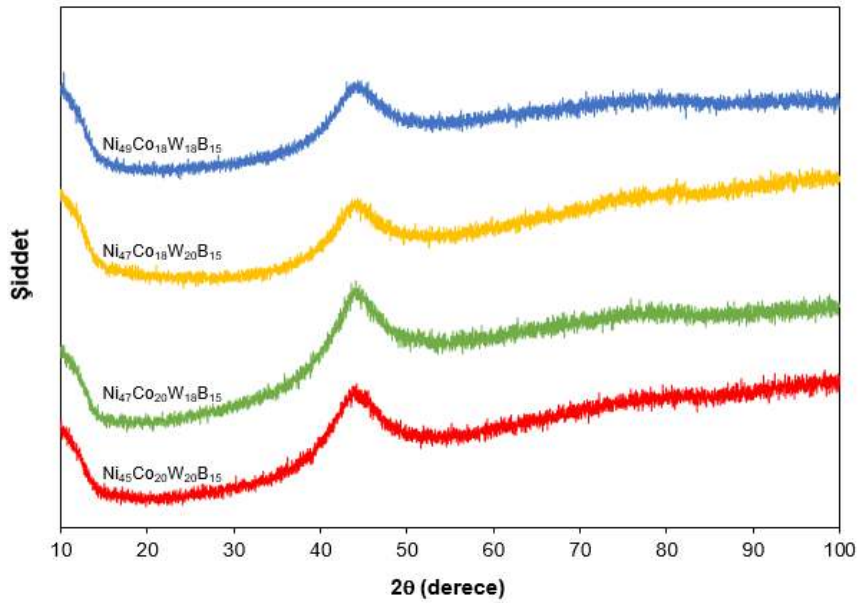
4.1 Bor Miktarının Sistemik Değiştirilmesi alışmaları

Bor içeriğinin sistemik olarak değiştirilmesi çalışmaları sonucunda % 13 B ve % 15 B içeriğine sahip olacak şekilde tasarlanan alaşımlar tez çalışması kapsamında üretilmiştir.

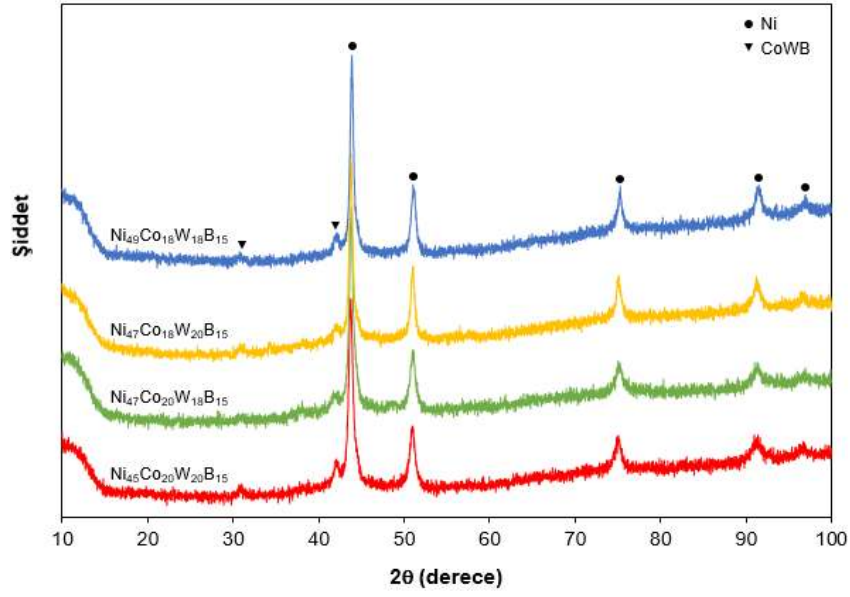
4.1.1 %15 B İçeren Alaşımlar

4.1.1.1 XRD Sonuçları

% 15 B içeriğine sahip olacak şekilde sentezlenen alaşımlar CD1, CD2, CD3 ve CD4 şeklindedir. Bu alaşımlardan 0.3 mm kesit kalınlığına sahip olan alaşım grubunun tamamı amorf olduğu belirlenmiştir. şekil 4.1’de % 15 B içeriğine sahip 0.3 mm kesit kalınlığındaki alaşımların XRD analizi sonucu yer almaktadır. şekil 4.2’de ise 0.5 mm kesit kalınlığında % 15 B içeriğine sahip alaşımların XRD desenleri verilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre, 0.5 mm kesit kalınlığına sahip olan alaşımların tamamen amorf yapıda elde edilemediği, alaşımların yapısında Ni-katı çözeltisi ile birlikte CoWB fazının varlığı ortaya koyulmuştur.



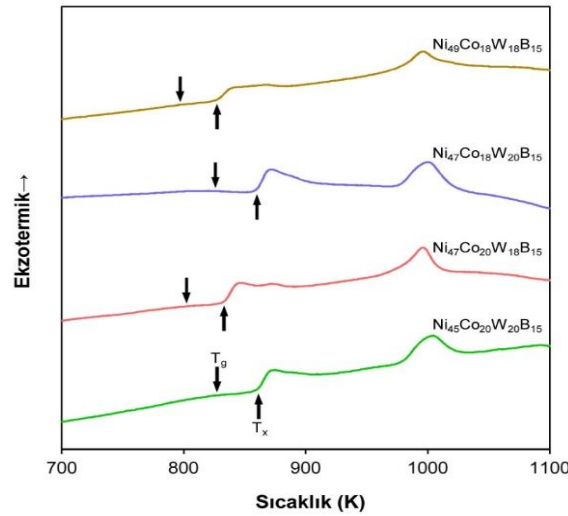
şekil 4. 1 % 15 B içeriğine sahip alaşımların 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.



Şekil 4. 2 % 15 B içeriğine sahip alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.

4.1.1.2 DSC Analizi Sonuçları

% 15 B içeriğine ve 0.3 mm kesit kalınlığına sahip olacak şekilde sentezlenen CD1, CD2, CD3 ve CD4 alaşımlarının XRD analizi sonuçları incelendiğinde, bu alaşımların camlaşma kabiliyetinin iyi olduğu görülmüştür. Bu alaşım grubunun termal özelliklerini belirlemek amacıyla DSC analizi yapılmıştır. DSC analizi sonuçları Şekil 4.3 'te, T_g ve T_x sıcaklıkları Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3 % 15 B içeren alaşımların DSC analizi sonuçları

Çizelge 4. 1 % 15 B içeren alaşımların termal özellikleri.

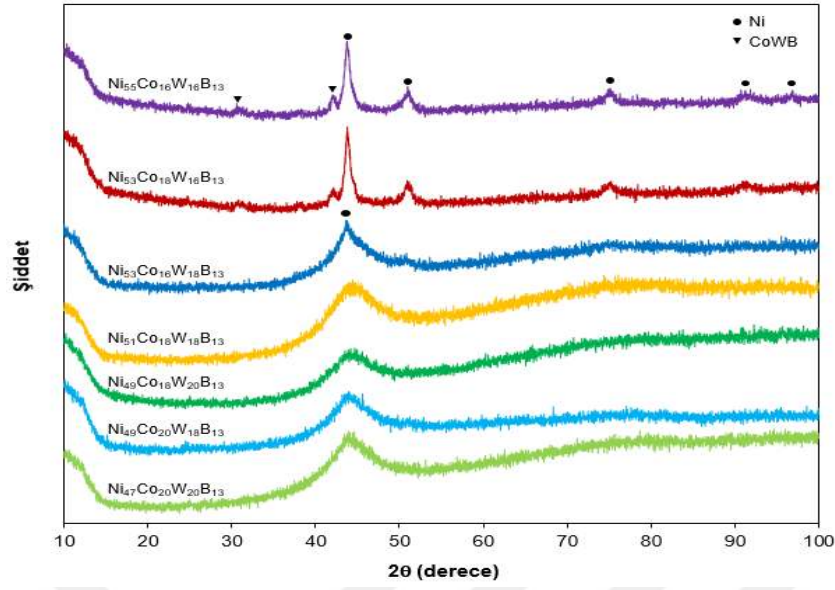
Alaşım	T_g (K)	T_x (K)
Ni ₄₅ Co ₂₀ W ₂₀ B ₁₅	827	861
Ni ₄₇ Co ₂₀ W ₁₈ B ₁₅	802	833
Ni ₄₇ Co ₁₈ W ₂₀ B ₁₅	826	860
Ni ₄₉ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₅	797	827

% 15 B içeren alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığında yapılan dökümleri sırasında CoWB fazının oluşması alaşımın düşük Co, W ve B içeriğinden dolayı daha zordur. Bu yüzden de 0.5 mm kesit kalınlığındaki numunelerin CoWB içeriği oldukça düşüktür. Ancak alaşım çok yüksek oranda Ni içerdiği için Ni-katı çözeltisinin oluşabilmesi gerekli minimum çekirdeklenme zamanı daha düşük olmakta ve bunun sonucunda da çok yüksek oranda Ni-katı çözeltisi çökelmektedir.

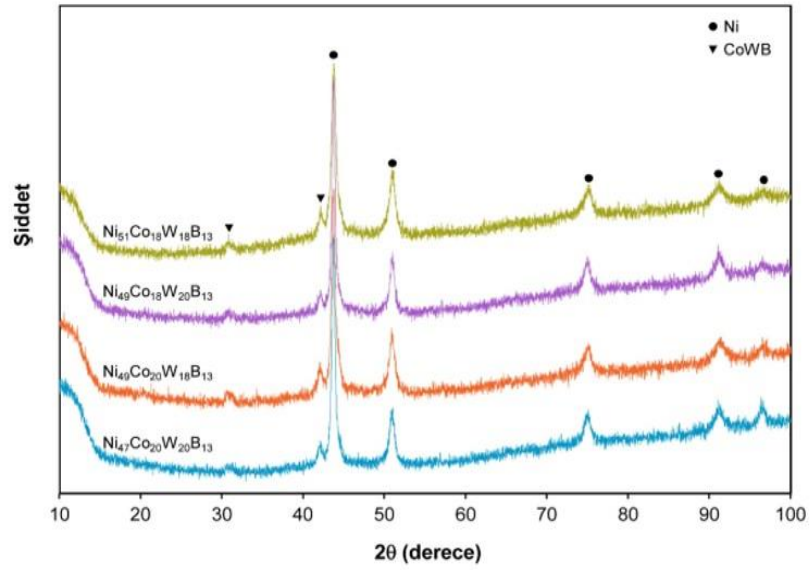
4.1.2 % 13 B İçeren Alaşımlar

4.1.2.1 XRD Sonuçları

0.3 mm kesit kalınlığında %13 B içeriğine sahip CD5, CD6, CD7, CD8, CD9, CD10, CD11 alaşımlarının XRD desenleri Şekil 4.4'te yer almaktadır. Bu desenler incelendiğinde % 13 B oranına ve 0.3 mm kesit kalınlığına sahip alaşımların yapısında Ni-katı çözeltisinin yanında CoWB fazında varlığı tespit edilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre, 0.3 mm kesit kalınlığına sahip olan alaşımlardan sadece CD5, CD6, CD7 ve CD8 tamamen amorf yapıda elde edildiği, diğer alaşımların yapısında Ni-katı çözeltisi ile birlikte CoWB fazının varlığı ortaya koyulmuştur. 0.3 mm kesit kalınlığına sahip CD5, CD6 ve CD7 alaşımlarının XRD analizi incelendiğinde belirgin kristal pikler gözlemlendiğinden Şekil 4.5'te 0.5 mm kesit kalınlığında % 13 B içeriğine sahip CD8, CD9, CD10, CD11 alaşımlarının XRD desenleri yer almaktadır.



Şekil 4. 4 % 13 B içeriğine sahip alaşımların 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.

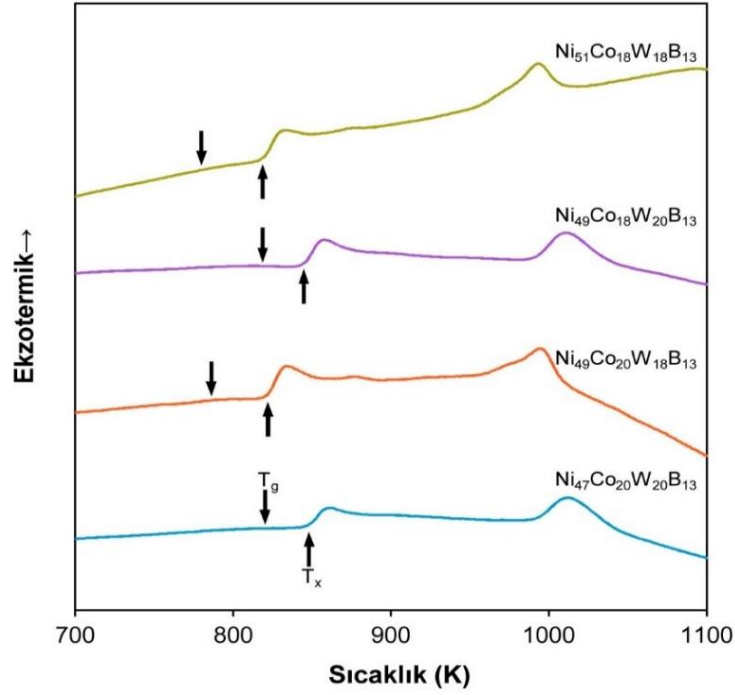


Şekil 4. 5 % 13 B içeriğine sahip alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri.

4.1.2.2 DSC Analizi Sonuçları

% 13 B içeren alaşımların 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri (Şekil 4.4) $\text{Ni}_{47}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{13}$, $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{20}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$, $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{20}\text{B}_{13}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$

alaşımlarının tamamen amorf yapıda olduğunu göstermektedir. $\text{Ni}_{53}\text{Co}_{16}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımı yüksek oranda amorf faz içermesine rağmen bir miktar da Ni-katı çözeltisi içermektedir. $\text{Ni}_{53}\text{Co}_{18}\text{W}_{16}\text{B}_{13}$ ve $\text{Ni}_{55}\text{Co}_{16}\text{W}_{16}\text{B}_{13}$ alaşımları yüksek oranda Ni-katı çözeltisi ve bir miktar da CoWB fazı içermektedir. DSC analizi sonuçları Şekil 4.6 'da, T_g ve T_x sıcaklıkları Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.6 % 13 B içeren alaşımların DSC analizi sonuçları.

Çizelge 4. 2 % 13 B içeren alaşımların termal özellikleri.

Alaşım	T_g (K)	T_x (K)
$\text{Ni}_{47}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{13}$	820	848
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{20}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$	786	822
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{20}\text{B}_{13}$	819	845
$\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$	780	819

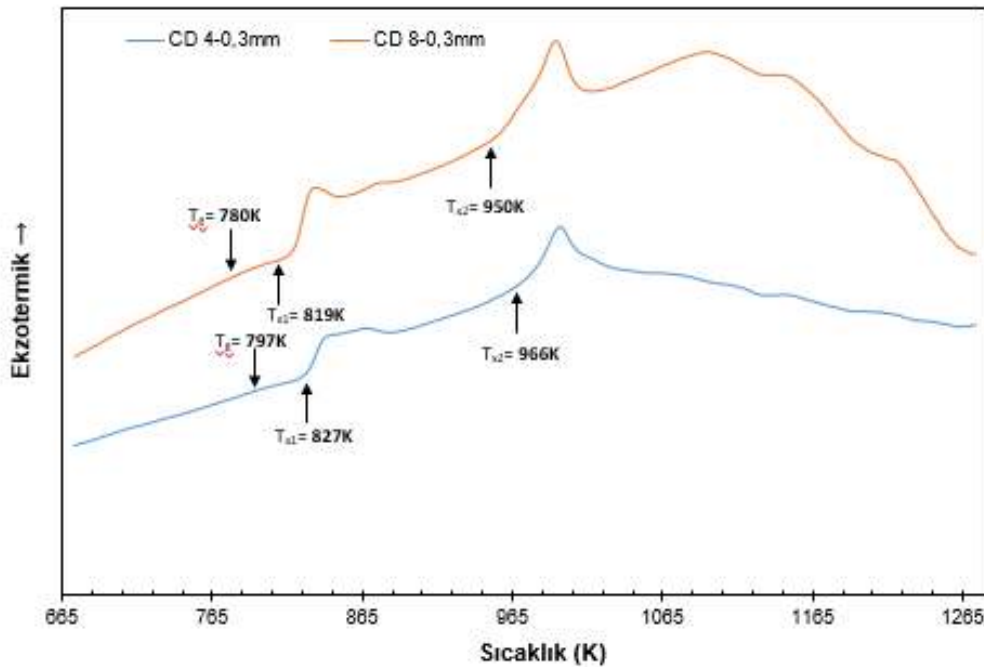
4.2 Kompozit Üretimi Çalışmaları

Kompozit üretiminde öncül olarak kullanmak amacıyla % 15 B içeren alaşımlar arasından CD4 ($\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$) ve % 13 B içeren alaşımların arasından CD8 ($\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$) alaşımı seçilmiştir. Bu iki alaşımın seçilme sebebi here ikisinin de tamamen amorf yapıya sahip % 15 B ve % 13 B içeren alaşımlar arasındaki en yüksek nikel oranına sahip alaşım

olmalıdır. En yüksek nikel oranına sahip bu alaşımlar seçilerek kırılma tokluğu yüksek kompozitlerin üretilmesi hedeflenmiştir.

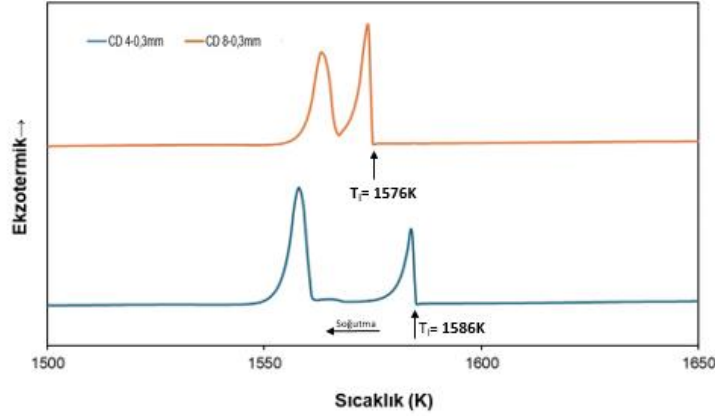
4.2.1 Termal Özellikler

Öncül olarak seçilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarına DSC analizi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımı için cam geçiş sıcaklığı (T_g) 797 K, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımı için cam geçiş sıcaklığı (T_g) 780 K olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.7’de görüleceği üzere DSC analizi esnasında $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımı için iki adet kristallenme piki gözlemlenmiştir. Bu pikler, amorf fazın kristallenmesi esnasında birden fazla kristallenme olayının gerçekleştiğinin göstergesidir. $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımı için, yapıdaki amorf fazın kristallenmeye başladığı noktayı gösteren, ilk kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_{x1}) 827 K, İkinci kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_{x2}) 950 K, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımı için, yapıdaki amorf fazın kristallenmeye başladığı noktayı gösteren, ilk kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_{x1}) 819 K, İkinci kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_{x2}) 966 K olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 7 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının DSC eğrisi (ısıtma).

$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımı için, yapıdaki amorf fazın tamamen sıvı olduğu likidus sıcaklığı (T_l) 1586 K, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımı için, yapıdaki amorf fazın tamamen sıvı olduğu likidus sıcaklığı (T_l) 1576K olarak ölçölmüştür.

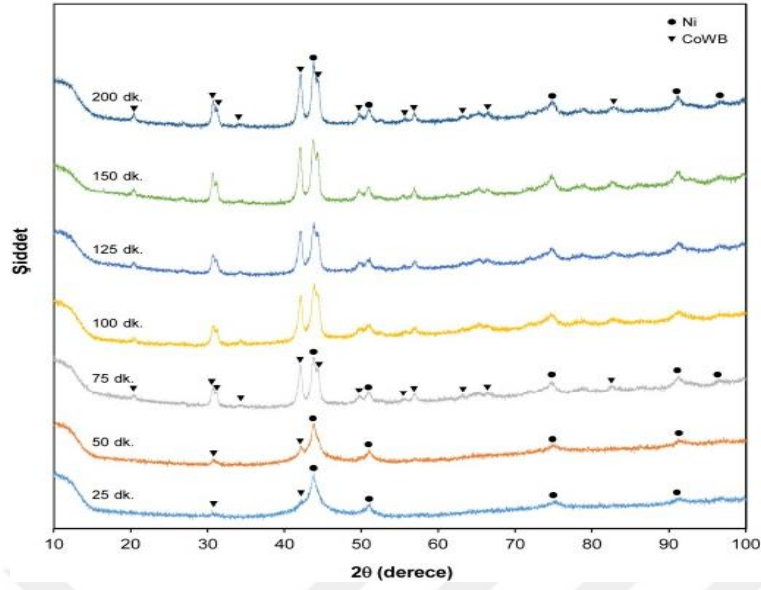


şekil 4. 8 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının DSC eğrisi (soğutma).

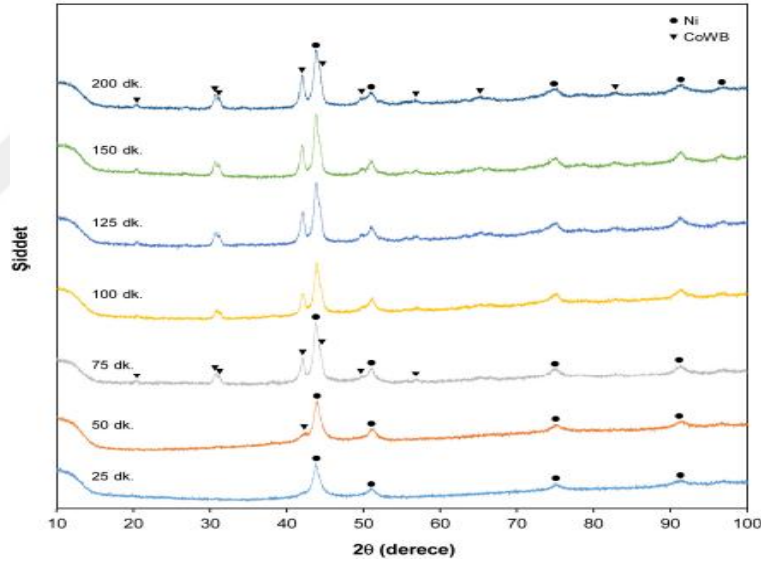
4.2.2 XRD Sonuçları

Kompozit üretilimi için seçilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ metalik cam alaşımının 0.3 mm kesit kalınlığına sahip tamamen amorf yapıdaki numunelerinin 25-200 dakika aralığında değişen süreler boyunca kristalizasyonu ile elde edilen kompozit numuneleri XRD analizi ile incelenmiştir (şekil 4.9).

Yapılan incelemeler sonucunda, 25 dakika süre ile gerçekleştirilen ısııl işlem sonrasında ilk olarak amorf yapının yanı sıra Ni-katı çözeltisi ve CoWB fazının olduğu gözlenmektedir. 50 dakika boyunca ısııl işlem gören numunenin CoWB fazının miktarının artmaya başladığı görölmektedir. 75 dakikalık numunenin XRD desenindeki pik şiddetinin 50 dakikalık ısııl işlem süresine tabi tutulan numuneye kıyasla daha fazla olduğu görölmektedir. Bu da 75 dakikalık numunenin yapısında bulunan CoWB fazının hacim oranının arttığını göstermektedir. Isıl işlem sürelerinin artmasıyla Ni-katı çözeltisinin hacim oranı yapı içerisinde azalığından pik şiddetinin büyük bir değişime uğramadığını söylemek mümkündür. Ek olarak, gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda, elde edilen kompozitin yapısında Ni-katı çözeltisi ile CoWB fazı dışında herhangi bir fazın olmadığı ortaya konulmuştur.



Şekil 4. 9 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının ısıtılması ile elde edilen kompozitlerin XRD desenleri.



Şekil 4. 10 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının ısıtılması ile elde edilen kompozitlerin XRD desenleri.

Kompozit üretimi için seçilen $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ metalik cam alaşımının 0.3 mm kesit kalınlığına sahip tamamen amorf yapıdaki numunelerinin 25-200 dakika aralığında değişen süreler boyunca kristalizasyonu ile elde edilen kompozit numuneleri XRD analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.8). Yapılan incelemeler sonucunda, 25 dakika süre ile gerçekleştirilen ısıtılma işlem sonrasında ilk olarak amorf yapının yanı sıra Ni-katı çözültüsü fazının oluştuğu gözlenmektedir. 50 dakika boyunca ısıtılma işlem gören numunenin CoWB fazının yanı sıra CoWB fazında oluştuğu görülmektedir. 75 dakikalık numunenin XRD

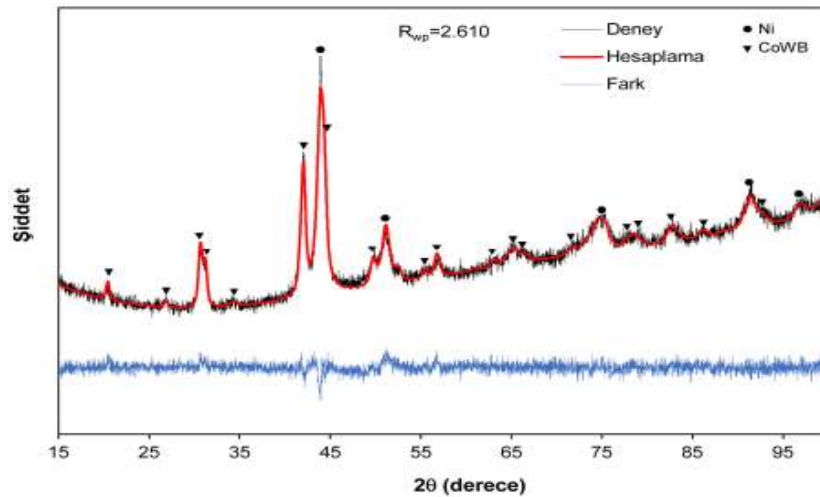
desenindeki pik şiddetinin 50 dakikalık ısıtma işlem süresine tabi tutulan numuneye kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da 75 dakikalık numunenin yapısında bulunan CoWB fazının hacim oranının arttığını göstermektedir. Isıl işlem sürelerinin artmasıyla Ni-katı çözeltisinin hacim oranı yapı içerisinde azaldığından pik şiddetinin büyük bir değişime uğramadığını söylemek mümkündür. Ek olarak, gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda, elde edilen kompozitin yapısında Ni-katı çözeltisi ile CoWB fazı dışında herhangi bir fazın olmadığı ortaya konulmuştur.

4.2.3 Rietveld Analizi Sonuçları

0.3 mm kesit kalınlığına sahip $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K'de 200 dk ısıtma işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen kompozitin Rietveld analizi sonucu Şekilde 4.11'de yer almaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda 200 dk süre ile ısıtma işlemine tabi tutulmuş numunenin hacimce yaklaşık % 70 Ni ve % 30 CoWB fazını içerdiği Çizelge 4.3'de yer alan parametreler kullanılarak ortaya konulmuştur.

Çizelge 4. 3 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozit malzemenin yapısında çökelen fazların kafes parametreleri.

Faz	Uzay Grubu	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ni	Fm3m	0.3572	-	-
CoWB	Pnma	0.5729	0.3243	0.6631

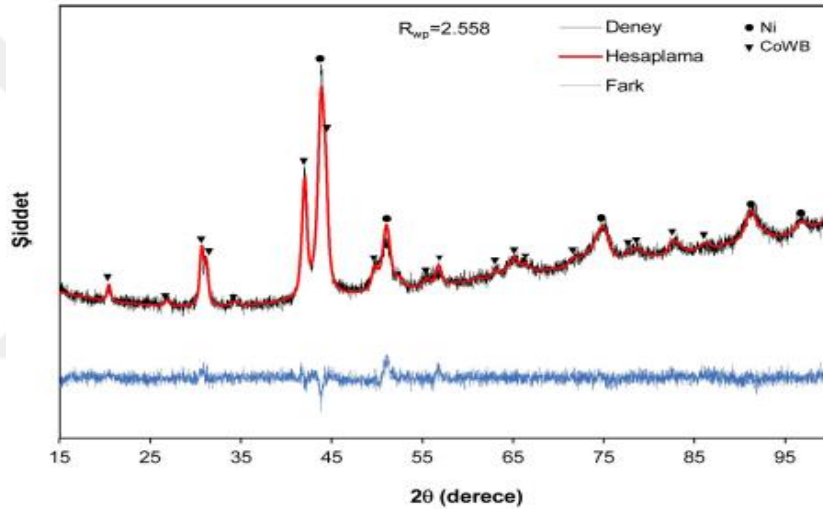


Şekil 4. 11 900 K'de 200 dk ısıtma işlem uygulanmış $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımına ait kompozit numunenin Rietveld analizi sonuçları. XRD kırınım deseni (siyah), hesaplanmış veri (kırmızı) ve iki veri arasındaki fark (mavi).

0.3 mm kesit kalınlığına sahip $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımasının 900 K’de 200 dk ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen kompozitin Rietveld analizi sonucu Şekilde 4.12’de yer almaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda 200 dk süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numunenin hacimce yaklaşık % 73 Ni ve % 27 CoWB fazını içerdiği Çizelge 4.4’de yer alan parametreler kullanılarak ortaya konulmuştur.

Çizelge 4. 4 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımasının kristalizasyonu ile üretilen kompozit malzemenin yapısında çökelen fazların kafes parametreleri.

Faz	Uzay Grubu	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ni	Fm3m	0.3578	-	-
CoWB	Pnma	0.5730	0.3243	0.6632



Şekil 4. 12 900 K’de 200 dk ısıtılma işlemi uygulanmış $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaışımına ait kompozit numunenin Rietveld analizi sonuçları. XRD kırınım deseni (siyah), hesaplanmış veri (kırmızı) ve iki veri arasındaki fark (mavi).

4.2.4 Fazların Hacim Fraksiyonlarının Belirlenmesi

Ni, Co ve W atomlarını içeren Ni katı çözeltilisinin kafes parametresi W içeriğine bağlı olarak değiştirmektedir. XRD analizi sonucunda bulunan kafes parametresini esas alarak Ni katı çözeltilisi içerisindeki W miktarını belirlemek mümkündür.

Yüzey merkezli kübik yapıdaki bir kristal için kafes parametresi (a_{Ni}) ile kristali oluşturan atomun yarıçapı (r) arasındaki ilişki şu şekildedir:

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

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

Ni katı çözeltisinin içerisinde Ni, Co ve W atomlarının yer aldığı bilindiğinden, ortalama atomik yarıçap bu üç atomun yarıçaplarının ağırlıklı ortalaması olarak alınır. Buna göre ortalama yarıçap aşağıdaki eşitlikteki gibidir:

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

Eşitlik 4.3'te yer alan $x_{Ni}^{Ni-k\check{c}}$, $x_{Co}^{Ni-k\check{c}}$ ve $x_W^{Ni-k\check{c}}$ ifadeleri sırasıyla Ni, Co ve W atomlarının Ni katı çözeltisi içindeki mol kesirlerini, r_{Ni} , r_{Co} ve r_W ise Ni, Co ve W atomlarının atomik yarıçaplarını ifade etmektedir.

Ayrıca, Ni-katı çözeltisi içerisinde yer alan Ni, Co ve W atomlarının mol kesirlerinin toplamının 1'e eşit olduğu bilmektedir (Eşitlik 4.4).

$$x_{Ni}^{Ni-k\check{c}} + x_{Co}^{Ni-k\check{c}} + x_W^{Ni-k\check{c}} = 1 \quad (4.4)$$

CoWB ile Ni-katı çözeltisinin kompozit yapı içerisindeki faz oranlarını, $x_{Ni}^{Ni-k\check{c}}$, $x_{Co}^{Ni-k\check{c}}$, $x_W^{Ni-k\check{c}}$ ve CoWB fazı oluşumunda kullanılan B elementinin mol kesrini hesaplayabilmek amacıyla, Eşitlik 4.3 ve 4.4'te yer alan bilinmeyen sayısını azaltmak gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda eşitliklerden yararlanarak faz fraksiyonlarını belirleyebilmek amacıyla tez çalışması kapsamında ortaya 2 farklı yaklaşım konulmuştur. Çizelge 4.5' de $Ni_{37}Co_{22}W_{22}B_{19}$ kompozitinin yapısında çökelen fazların her iki yaklaşıma göre hacim fraksiyonları verilmiştir.

4.2.4.1 Birinci Yaklaşım

Ni, Co ve W atomlarının yarıçapları sırasıyla $r_{Ni}=0.1246$ nm, $r_{Co}=0.1251$ nm ve $r_W=0.1367$ nm'dir (Hahn 1983). Görüldüğü üzere, Ni ve Co atomlarının yarıçapları birbirine çok yakındır. Bu nedenle Ni ve Co atomlarının yarıçap değerlerini ortalama olarak 0.1248 nm almak mümkündür.

Bu durumda eşitlik (4.3)'te verilen ortalama yarıçap aşağıdaki gibidir:

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

Ni katı çözeltisini oluşturan elementlerin (Ni, Co, W) mol kesirlerinin toplamı

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

şeklindedir ve bu bağıntıdan $x_W^{Ni-kç}$;

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

olarak bulunur.

Bulunan ifade eşitlik (4.3)'te yerine yazıldığında ortalama atomik yarıçap:

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

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

şeklinde bulunur. Bulunan bu ifade (4.2)'de bulunan bağlantıda kullanıldığında ise:

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

olmaktadır. İfadeyi tekrar düzenlemek gerekirse, Ni katı çözeltisi içerisindeki W miktarı:

$$x_W^{Ni-kç} = \frac{a_{Ni-kç}\sqrt{2}}{0.0476} - 10.4874 \text{ şeklinde elde edilmiş olunur.}$$

Gerçekleştirilen Rietveld analizinde $Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ kompozitinin yapısında bulunan Ni katı çözeltisinin kafes parametresinin 0.3572 nm ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ kompozitinin yapısında bulunan Ni katı çözeltisinin kafes parametresinin 0.3578 nm olduğu belirlenmiştir. Bu değer denklemde yerine yazıldığında Ni katı çözeltisi içindeki W miktarı:

$Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ için: $x_W^{Ni-kç}=0.124$, $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ için: $x_W^{Ni-kç}=0.143$ olarak elde edilir.

Yapılan XRD analizi sonuçları göre kompozitin yapısında yalnızca iki adet birbirinden farklı faz bulunduğu tespit edilmişti. Buna göre, hesaplanan bu değer kullanılarak bu fazların hacim oranlarını da belirlemek mümkündür.

1 mol alaşımda n_B mol B atomu CoWB fazının oluşturuyorsa, aynı şekilde n_B mol Co ve n_B mol W atomları da CoWB fazının yapısında bulunmak zorundadır. Buradan yola çıkarak, yapıda $3n_B$ mol atom CoWB fazı bulunur ve $3n_B$ mol atom CoWB fazını oluşturmaktadır. $Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ kompozitin Ni katı çözeltisinde 0.490 mol Ni, 0.180- n_B mol Co ve 0.180- n_B mol W atomu bulunmaktadır. Ni katı çözeltisini oluşturan bu atomların toplam mol miktarı:

$Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ için;

$$n^{Ni-kç} = 0.490 + 0.180 - n_B + 0.180 - n_B$$

$$n^{Ni-kç} = 0.85 - 2n_B \text{ mol}$$

$Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ için;

$$n^{Ni-kç} = 0.510 + 0.180 - n_B + 0.180 - n_B$$

$$n^{Ni-kç} = 0.87 - 2n_B \text{ mol}$$

şeklinde verilebilir. Bu bilgilerden yararlanarak Ni katı çözeltisi içerisinde bulunan tungstenin mol kesri şu şekilde verilebilir:

$Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ için;

$$x_W^{Ni-kç} = \frac{0.180 - n_B}{0.85 - 2n_B}$$

$Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ için;

$$x_W^{Ni-kç} = \frac{0.180 - n_B}{0.87 - 2n_B}$$

Daha önceki hesaplamalarda $Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ için $x_W^{Ni-kç} = 0.124$ ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ için $x_W^{Ni-kç} = 0.143$ olarak belirlenmişti. W' nin mol kesiri yukarıdaki eşitlikte kullanıldığında $Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ için $n_B = 0.099$ ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ için $n_B = 0.078$ olarak elde edilir.

Buna göre, $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ için 0.694 mol atom Ni katı çözeltisinin, 0.294 mol atom CoWB fazının oluşumunda rol almaktadırlar. Aynı şekilde $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ için 0.674 mol atom Ni katı çözeltisinin, 0.234 mol atom CoWB fazının oluşumunda rol almaktadırlar. Bir Ni fazının birim hücresinde 4 atom, CoWB fazının birim hücresinde ise 12 atom yer almaktadır. Yapıda bulunan fazların kafes parametreleri bilindiğinden (Çizelge 4.6), fazların hacim fraksiyonlarını da hesaplamak mümkündür:

$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ için;

Ni katı çözeltisinin toplam hacmi:

$$V_{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = N \frac{0.694}{4} (0.3572)^3$$

$$V_{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = 7.9 \times 10^3 N$$

olarak elde edilir. (N = Avagadro sayısı.)

CoWB fazının toplam hacmi ise:

$$V_{\text{CoWB}} = N \frac{0.294}{12} (0.5729 \times 0.3343 \times 0.6631)$$

$$V_{\text{CoWB}} = 2.4 \times 10^3 N$$

$\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ için ;

Ni katı çözeltisinin toplam hacmi:

$$V_{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = N \frac{0.674}{4} (0.3578)^3$$

$$V_{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = 7.72 \times 10^3 N$$

olarak elde edilir. (N = Avagadro sayısı.)

CoWB fazının toplam hacmi ise:

$$V_{\text{CoWB}} = N \frac{0.234}{12} (0.5730 \times 0.3343 \times 0.6632)$$
$$V_{\text{CoWB}} = 2,48 \times 10^3 N$$

olarak elde edilir.

Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ için ;

Ni katı çözeltisinin hacim fraksiyonu:

$$f_{\text{Ni-kç}} = \frac{7,9 \times 10^3 N}{7,9 \times 10^3 N + 2,4 \times 10^3 N}$$
$$f_{\text{Ni-kç}} = 0.71$$

olarak hesaplanır.

$$f_{\text{Ni-kç}} + f_{\text{CoWB}} = 1 \quad (4.5)$$

olduğu bilindiğinden, CoWB fazının hacim fraksiyonu ise:

$$f_{\text{CoWB}} = 0.29$$

Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ için ;

Ni katı çözeltisinin hacim fraksiyonu:

$$f_{\text{Ni-kç}} = \frac{7,72 \times 10^3 N}{7,72 \times 10^3 N + 2,48 \times 10^3 N}$$
$$f_{\text{Ni-kç}} = 0.77$$

olarak hesaplanır.

$$f_{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} + f_{\text{CoWB}} = 1 \quad (4.5)$$

olduğu bilindiğinden, CoWB fazının hacim fraksiyonu ise:

$$f_{\text{CoWB}} = 0.23$$

olarak elde edilir.

4.2.4.2 İkinci Yaklaşım

Bilindiği üzere tez çalışması kapsamında baz alaşım olarak seçilen $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ alaşımı eşit miktarda Co ve W içermektedir. Bu bilgi ışığında, elde edilen kompozitin yapısında bulunan Ni-katı çözeltisinin de eşit miktarda Co ve W içerdiğini varsaymak mümkündür ($x_{\text{Co}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = x_{\text{W}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}}$). Eşitlik (4.3) ve (4.4) kullanılarak elde edilen kompozitin yapısında bulunan fazların fraksiyonları tekrar hesaplanacaktır.

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

$$x_{\text{Ni}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} + x_{\text{Co}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} + x_{\text{W}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = 1 \quad (4.4)$$

İkinci yaklaşımdan yola çıkarak Eşitlik (4.3),

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

olduğu varsayılarak,

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

olacaktır.

Eşitlik (4.4) ise,

$$x_{\text{Ni}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} + x_{\text{Co}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} + x_{\text{Co}}^{\text{Ni-k}\check{\text{c}}} = 1$$

$$x_{Ni}^{Ni-kç} = 1 - 2 (x_{Co}^{Ni-kç})$$

şeklinde yazılabilir.

$x_{Ni}^{Ni-kç}$ eşitlik (4.3)'de yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned}\bar{r} &= x_{Ni}^{Ni-kç} r_{Ni} + x_{Co}^{Ni-kç} (r_{Co} + r_W) \\ \bar{r} &= 1 - 2 (x_{Co}^{Ni-kç}) r_{Ni} + x_{Co}^{Ni-kç} (r_{Co} + r_W)\end{aligned}$$

$r_{Ni}=0.1246$ nm, $r_{Co}=0.1251$ nm ve $r_W=0.1367$ olduğu bilindiğinden $\bar{r}$,

$$\bar{r} = (1 - 2 (x_{Co}^{Ni-kç})) 0.1246 + x_{Co}^{Ni-kç} (0.1251 + 0.1367)$$

$Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ için ;

$$\bar{r} = 0.1263$$

$Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ için ;

$$\bar{r} = 0.1265$$

olacaktır.

Çizelge 4. 5 $Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ kompozitinin yapısında çökelen fazların her iki yaklaşıma göre hacim fraksiyonları.

Yaklaşım	$f_{Ni-kç}$	f_{CoWB}	$x_W^{Ni-kç}$	n_B
Birinci Yaklaşım	0.71	0.29	0.124	0.099
İkinci Yaklaşım	0.74	0.26	0.135	0.089

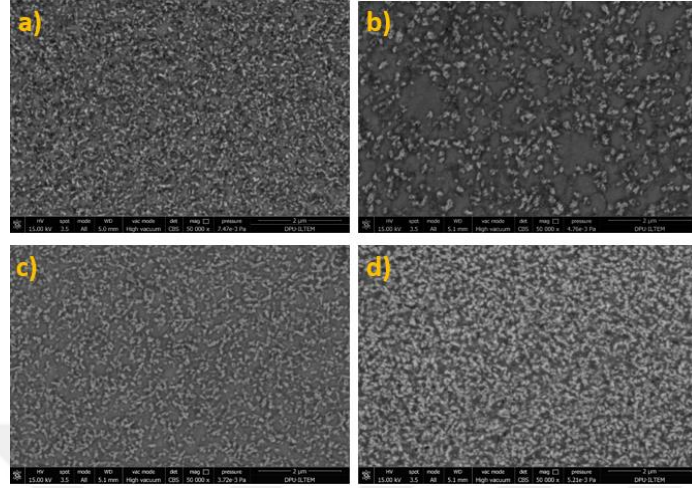
Çizelge 4. 6 $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ kompozitinin yapısında çökelen fazların her iki yaklaşıma göre hacim fraksiyonları.

Yaklaşım	$f_{Ni-kç}$	f_{CoWB}	$x_W^{Ni-kç}$	n_B
Birinci Yaklaşım	0.77	0.23	0.143	0.078
İkinci Yaklaşım	0.79	0.21	0.15	0.071

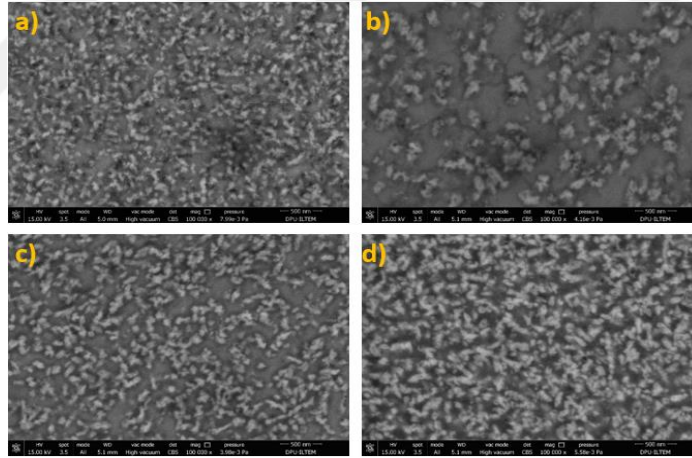
4.2.5 SEM Analizi

$Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ alaşımlarının 900 K 'de ısıtılma tabi tutulan kompozit numunelerin mikroyapıları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir. Isıl işlem süresi arttıkça Ni miktarının arttığı ve tane boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Çizelge

4.7 ve Çizelge 4.8’de farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulan kompozitlerin tane boyutları (nm) verilmiştir.

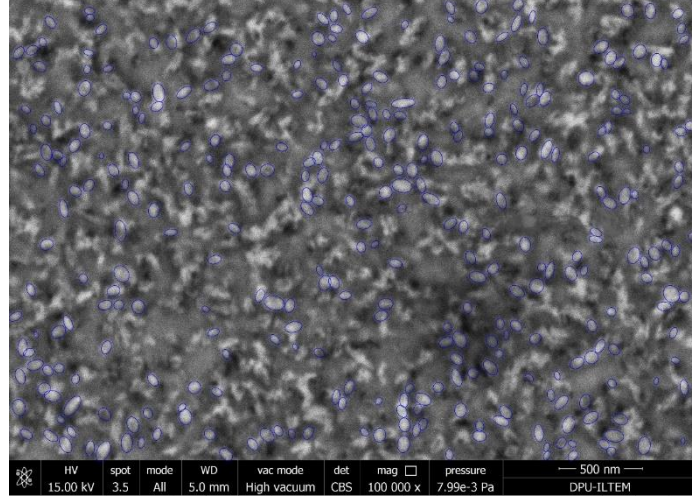


Şekil 4. 13 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitlerinin 900 K izotermal sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulan numuneleri için 50000 X büyütmede SEM görüntüleri a) $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ -125 dk., b) $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ -200 dk., c) $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ -150 dk., d) $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ -200dk

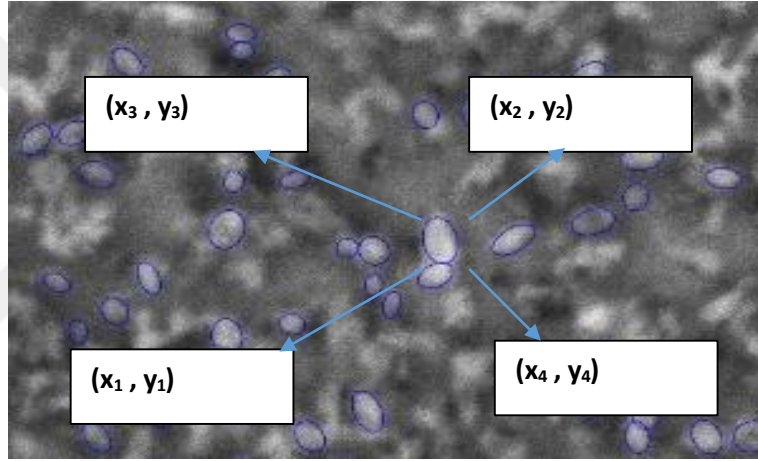


Şekil 4. 14 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitlerinin 900 K izotermal sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulan numuneleri için 100000 X büyütmede SEM görüntüleri. a) $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ -125 dk., b) $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ -200 dk., c) $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ -150 dk., d) $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ -200dk

Kompozit numunelerin SEM görüntüleri üzerinden taneler seçilerek farklı renklerde işaretlenmiş ve Mathematica programı sayesinde tane boyutları belirlenmiştir. Tanelerin işaretlenmesi Şekil 4.15’ de ve koordinat belirleme işlemi Şekil 4.16’ da gösterilmiştir. $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ için hesaplanan ortalama tane boyutu, standart sapma ve ölçülen tane sayısı Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’ de gösterilmiştir.



Şekil 4. 15 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ numunesine ait 125 dk. ısıtıl işlem sonrası SEM görüntüsünde tanelerin işaretlenmesi



Şekil 4. 16 Tane üzerinde koordinatların belirlenmesi

Tanelerin işaretlenmesi ile elde edilen koordinatların gerçek boyutu ile normalize edilmesi sonucu tanelerin uzun ve kısa kenar uzunlukları belirlenmiştir.

$$a = \frac{\left((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2\right)^{1/2}}{2} \quad (4.6)$$

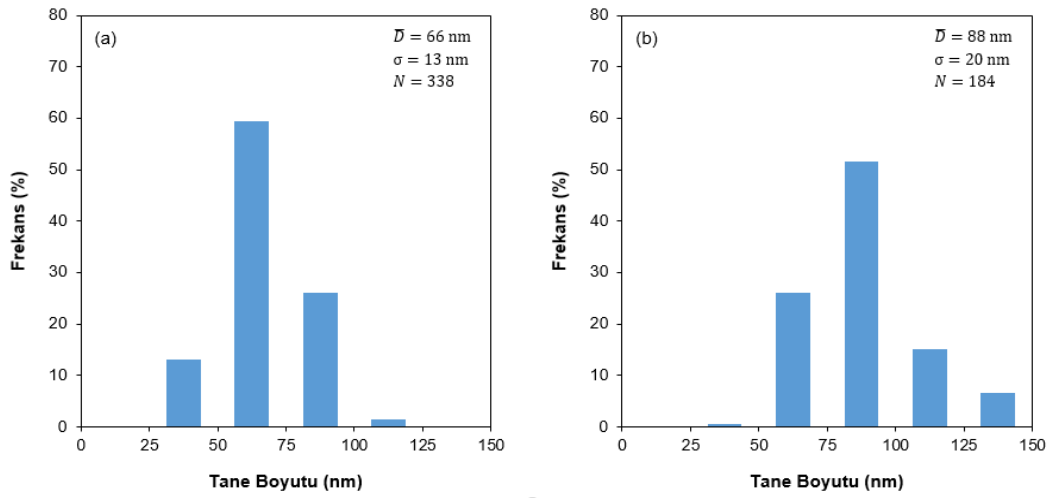
$$b = \frac{\left((x_3 - x_4)^2 + (y_3 - y_4)^2\right)^{1/2}}{2} \quad (4.7)$$

Uzun ve kısa kenarlarının uzunlukları bilinen tanenin boyutu aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

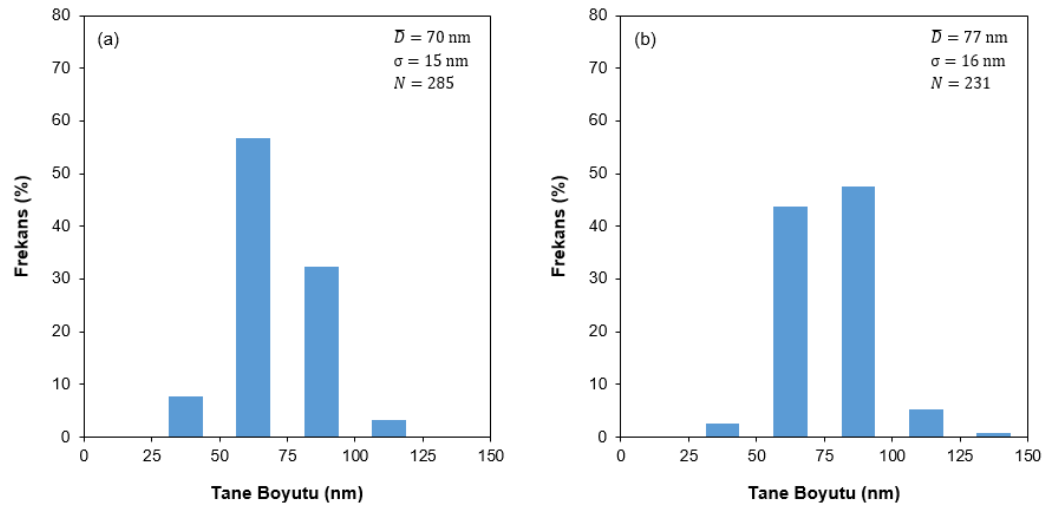
$$d = (a \cdot b)^{1/2} \quad (4.8)$$

Ortalama tane boyutu aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$d_{ort} = \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{n} \quad (4.9)$$



Şekil 4. 17 Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ alaışımının kristalizasyonu ile elde edilen kompozitin yapısında çökelen CoWB fazının tane boyut dağılımı. a) 125 dk. b) 200 dk.



Şekil 4. 18 Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaışımının kristalizasyonu ile elde edilen kompozitin yapısında çökelen CoWB fazının tane boyut dağılımı. a) 150 dk. b) 200 dk.

Çizelge 4. 7 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ kompozitinin 125 dk. ve 200 dk. ısıtılma sonucu tane boyutları

Isıl işlem süresi (dk.)	Ortalama tane boyutu (nm)	Standart sapma (nm)
125	66	13
200	88	19

Çizelge 4. 8 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitinin 150 dk. ve 200 dk. ısıtılma sonucu tane boyutları

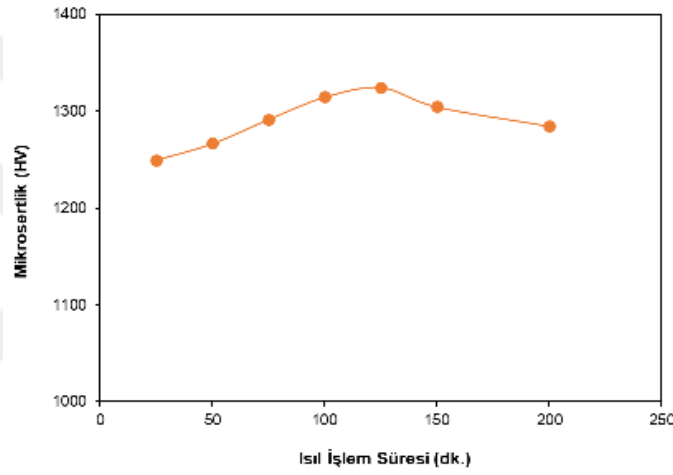
Isıl işlem süresi (dk.)	Ortalama tane boyutu (nm)	Standart sapma (nm)
125	70	14
200	77	15

4.2.6 Mikrosertlik

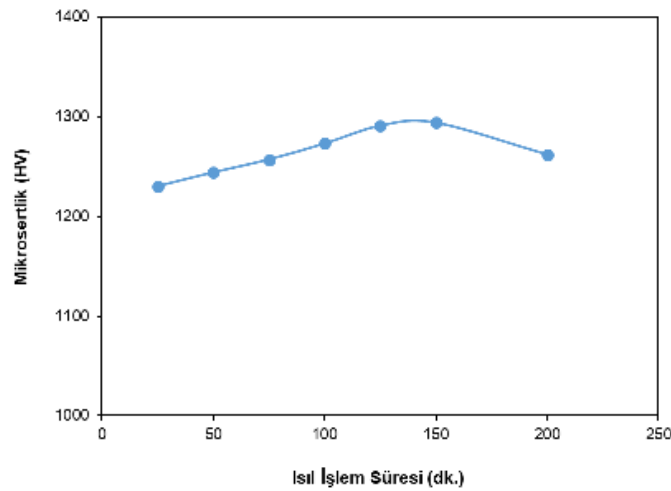
% 15 B içeren $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının tamamen amorf yapıdaki 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerine izotermal olarak 900 K sıcaklığında farklı sürelerde ısıtılma işlemi uygulanması ile elde edilen kompozit numunelerin mikrosertlik değerleri Şekil 4.19’ da verilmiştir. Kompozit numunelerinin mikrosertlik değerleri 500 gramlık yük altında Vickers ölçüm yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımı için 25 dk. süreyle yapılan ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen kompozit numunenin sertliğinin 1250 Hv olduğu belirlenmiştir. 50 dk boyunca yapılan ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen kompozitin mikrosertlik değerinin ise 1274 Hv olduğu belirlenmiştir. Isıtılma süresinin daha da artırılması ile beraber kompozitlerin mikrosertlik değerleri de artmıştır. Bunun sonucunda 125 dk boyunca yapılan ısıtılma işlemin ardından en yüksek mikrosertlik değerine (1325 Hv) sahip kompozit numune elde edilmiştir. Isıtılma süresinin daha fazla artırılması ise kompozitlerin mikrosertlik değerlerinde belirli bir miktarda düşüşe neden olmuştur. 200 dk boyunca yapılan ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen kompozitin mikrosertlik değerinin 1285 Hv olduğu belirlenmiştir.

% 13 B içeren $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaışımının tamamen amorf yapıdaki 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerine izotermal olarak 900 K sıcaklığında farklı sürelerde ısıtılma işlemi uygulanması ile elde edilen kompozit numunelerin mikrosertlik değerleri Şekil 4.20’ de verilmiştir. Kompozit numunelerinin mikrosertlik değerleri 500 gramlık yük altında Vickers ölçüm yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaışımı için

25 dk. süreyle yapılan ısıt işlem sonucunda elde edilen kompozit numunenin sertliğinin 1241 Hv olduğu belirlenmiştir. 50 dk boyunca yapılan ısıt işlem sonucunda elde edilen kompozitin mikrosertlik değerin ise 1254 Hv olduğu belirlenmiştir. Isıt işlem süresinin daha da artırılması ile beraber kompozitlerin mikrosertlik değerleri de artmıştır. Bunun sonucunda 150 dk boyunca yapılan ısıt işlemin ardından en yüksek mikrosertlik değerine (1294 Hv) sahip kompozit numune elde edilmiştir. Isıt işlem süresinin daha fazla artırılması ise kompozitlerin mikrosertlik değerlerinde belirli bir miktarda düşüşe neden olmuştur. 200 dk boyunca yapılan ısıt işlem sonucunda elde edilen kompozitin mikrosertlik değerinin 1262 Hv olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 19 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında farklı sürelerde ısıt işleme tabi tutulması sonucu elde edilen kompozit numunelerin mikrosertlik değerleri.



Şekil 4. 20 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında farklı sürelerde ısıt işleme tabi tutulması sonucu elde edilen kompozit numunelerin mikrosertlik değerleri.

4.2.7 Elastik Modül

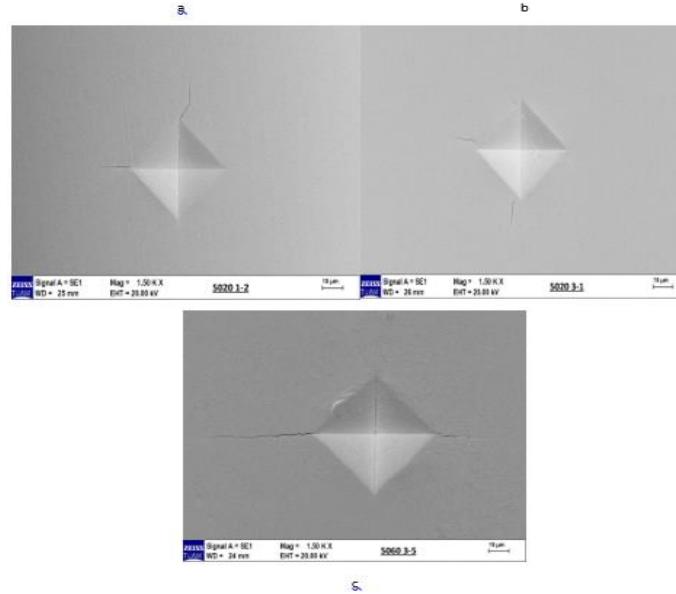
900 K sıcaklığında 125, 150 ve 200 dakika süre ile ısıtılma tabi tutularak elde edilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozit numunelerinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen elastik modül değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4. 9 Farklı ısıtılma sürelerinde elde edilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitlerine ait elastik modül değerleri.

Kompozisyon	Isıl İşlem Süresi		
	125 dakika	150 dakika	200 dakika
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$	266.2 ± 1.1 GPa	267.9 ± 3.8 GPa	329.6 ± 3.8 GPa
$\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$	-	233.5 ± 1.1 GPa	285.2 ± 10 GPa

4.2.8 Kırılma Tokluğu

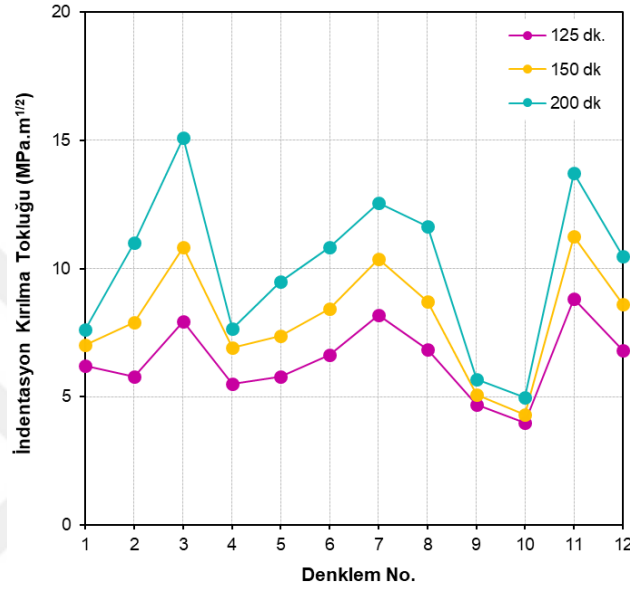
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının 900 K sıcaklığında 125, 150 ve 200 dakika süreler için ısıtılma tabi tutulması sonucu elde edilen kompozit numunelerin yüzeylerinde farklı yükler uygulanarak elde edilen iz ve çatlakların boyutlarını belirleyebilmek amacıyla SEM cihazı ile alınan görüntüler Şekil 4.21’de yer almaktadır.



Şekil 4. 21 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının farklı sürelerdeki ısıtılma işlemi ile üretilen kompozitlerden 19.6 N yük altında elde edilen Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri. a) 125 dakika, b) 150 dakika, c) 200 dakika.

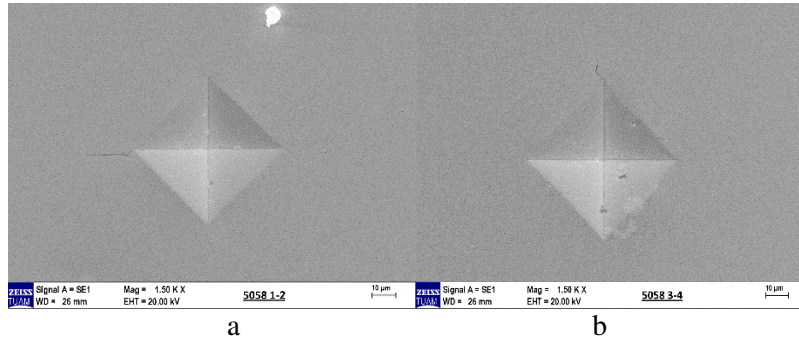
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının 900 K sıcaklığında 125, 150 ve 200 dakika süreler için ısıtılma tabi tutulması sonucu elde edilen kompozit numunelerin kırılma tokluğu değerleri,

Çizelge 3.3’de verilen 12 adet farklı bağıntı kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’ de verilmiştir. 125 dakikalık ısıtıl işlem süresince elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değerinin $6.4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, 150 dakikalık ısıtıl işlem süresince elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değerinin $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ve 200 dakikalık ısıtıl işlem süresince elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değerinin ise $9.3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olduğu tespit edilmiştir.



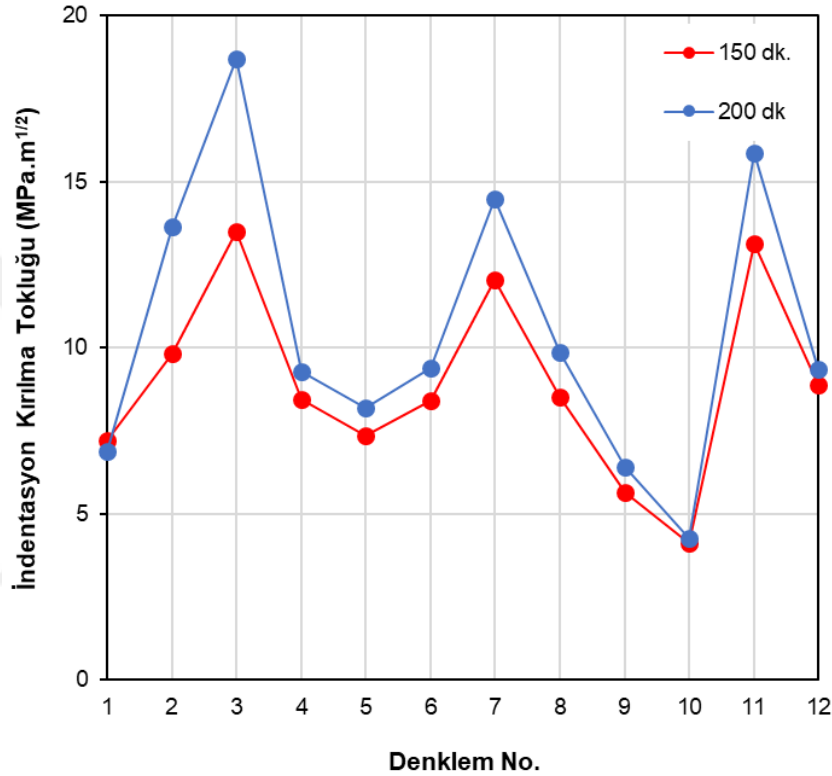
Şekil 4. 22 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımlarının 900 K sıcaklığında 125, 150 ve 200 dk. süreler ile ısıtıl işleme tabi tutulması sonucu elde edilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri.

$\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dakika süreler için ısıtıl işleme tabi tutulması sonucu elde edilen kompozit numunelerin yüzeylerinde farklı yükler uygulanarak elde edilen iz ve çatlakların boyutlarını belirleyebilmek amacıyla SEM cihazı ile alınan görüntüler Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4. 23 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının farklı sürelerdeki ısıtıl işlemi ile üretilen kompozitlerden 19.6 N yük altında elde edilen Vickers sertlik izlerinin SEM görüntüleri. a) 150 dakika, b) 200 dakika

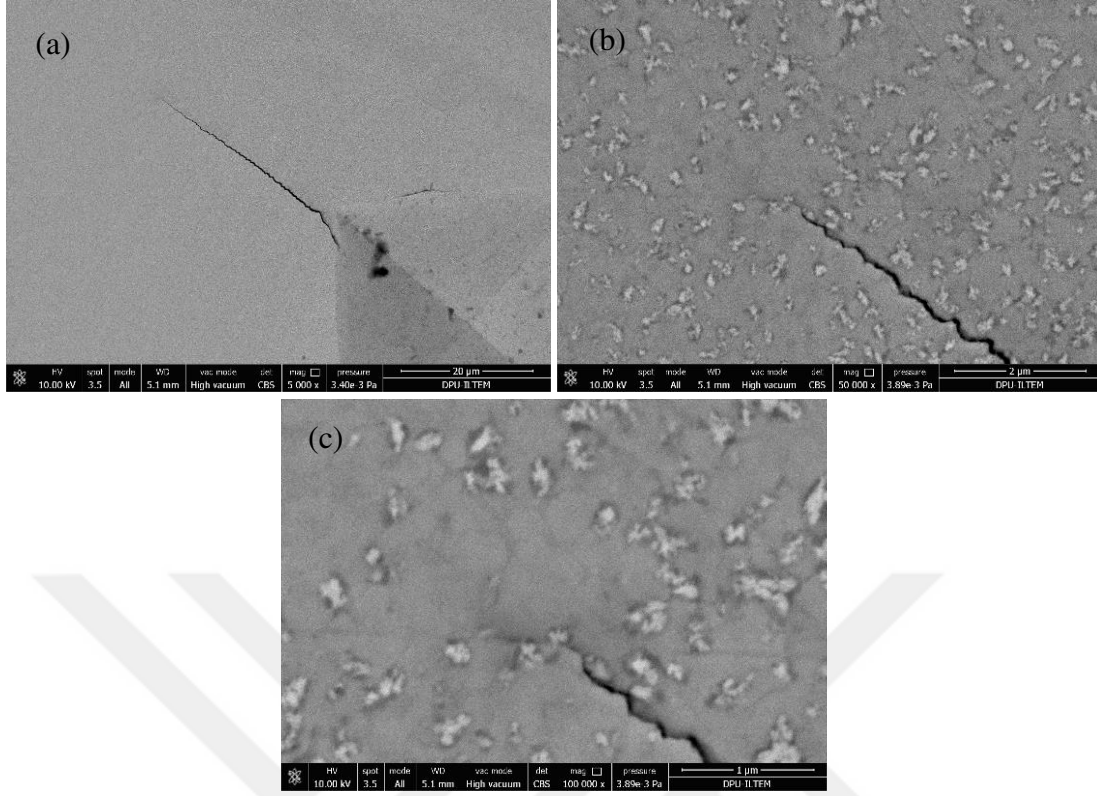
Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımasının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dakika süreler için ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen kompozit numunelerin kırılma tokluğu değerleri Şekil 4.24’ de verilmiştir. 150 dakikalık ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değerinin 9.4 MPa.m^{1/2} ve 200 dakikalık ısıtılma işlemi süresince elde edilen kompozitin kırılma tokluğu değerinin ise 10.3 MPa.m^{1/2} olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 24 Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımasının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk. sürelerle ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri.

4.2.9 Çatlak İlerleme Mekanizması

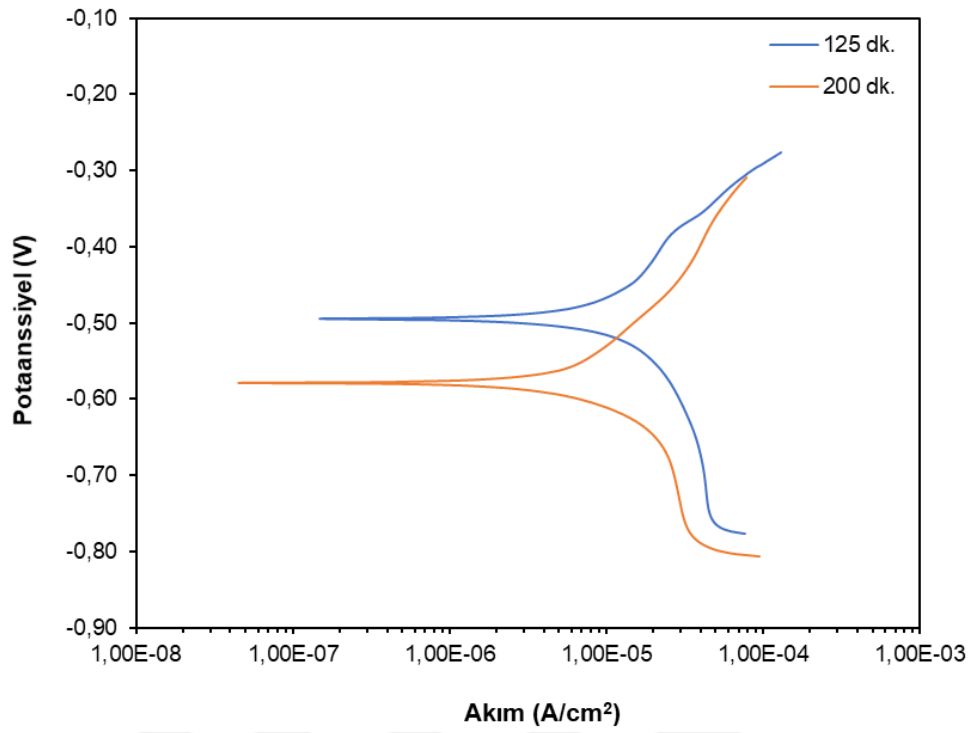
Çatlak ilerleme mekanizması incelendiğinde, Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ için 2 kg ve 3 kg. yük altında, Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ numunesi için 3 kg. yük altında çatlakların oluştuğu gözlemlenmiştir. 50000X büyütmede SEM görüntüsü incelendiğinde çatlakların matris boyunca ilerlediği, 100000X büyütmede çatlak ucu SEM görüntüsü incelendiğinde ise çatlakların CoWB tanelerinin sınırlarından ilerlediği ve yüke bağlı olarak tekrar tane sınırlarında durduğu gözlemlenmiştir.



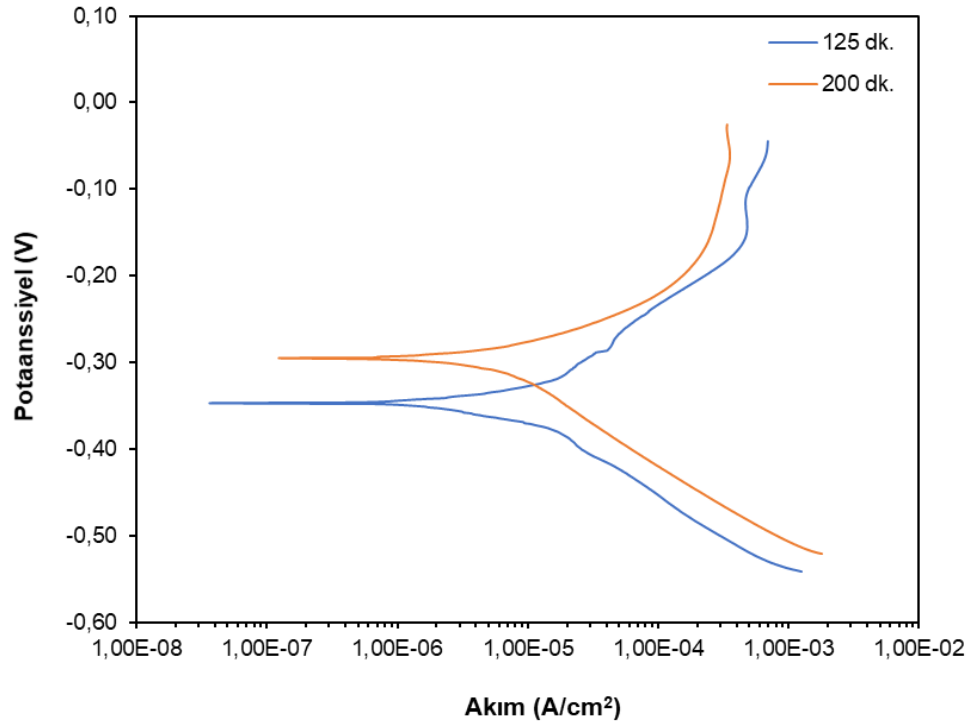
Şekil 4. 25 Çatlak ilerleme mekanizması SEM görüntüleri. a) İndentasyon izi (5000X) , b) Çatlak oluşumu ve ilerlemesi (50000 X), c) Çatlak ucu mekanizması (100000X)

4.2.10 Korozyon Testi Sonuçları

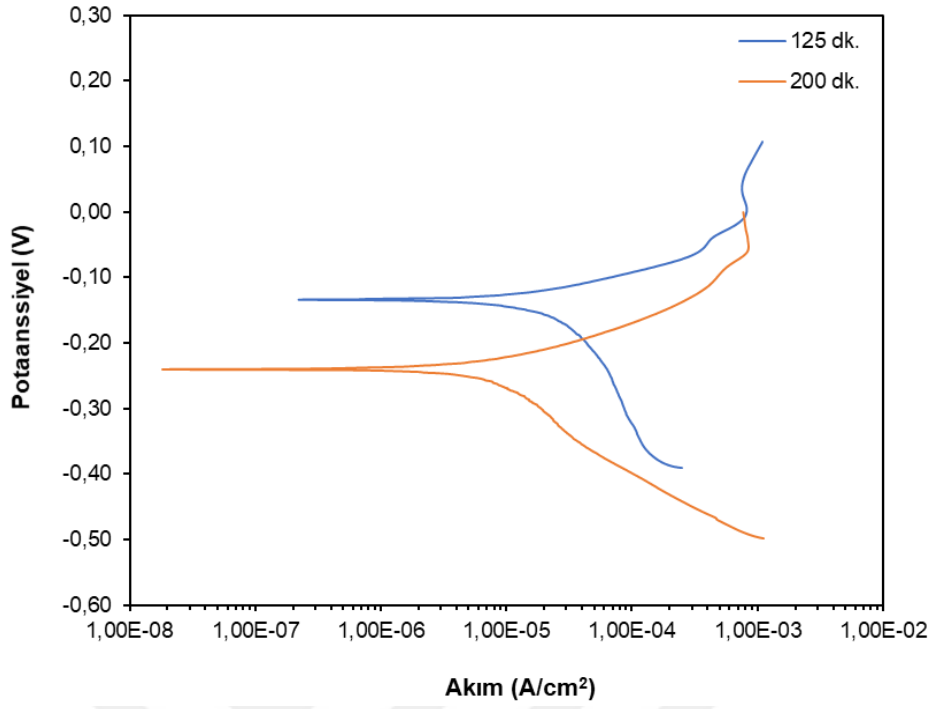
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımı için 900 K sıcaklığında 125 ve 200 dk ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımı için de yine 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk süre ile ısıtılma işlemi uygulanarak elde edilen kompozit numunelerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla dört farklı çözelti kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler 1 M HCl, 1 M H_2SO_4 , % 3.5 NaCl ve 1M NaOH ortamlarında gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar anodik-katodik akım potansiyel eğrilerine ve korozyon potansiyeli dolayındaki akım potansiyel eğrisinin değişimi ile saptanmıştır. $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 125 ve 200 dk süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin bahsi geçen çözeltiler içinde yapılan korozyon testleri sonucu elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.26,27,28 ve 29’da verilmiştir.



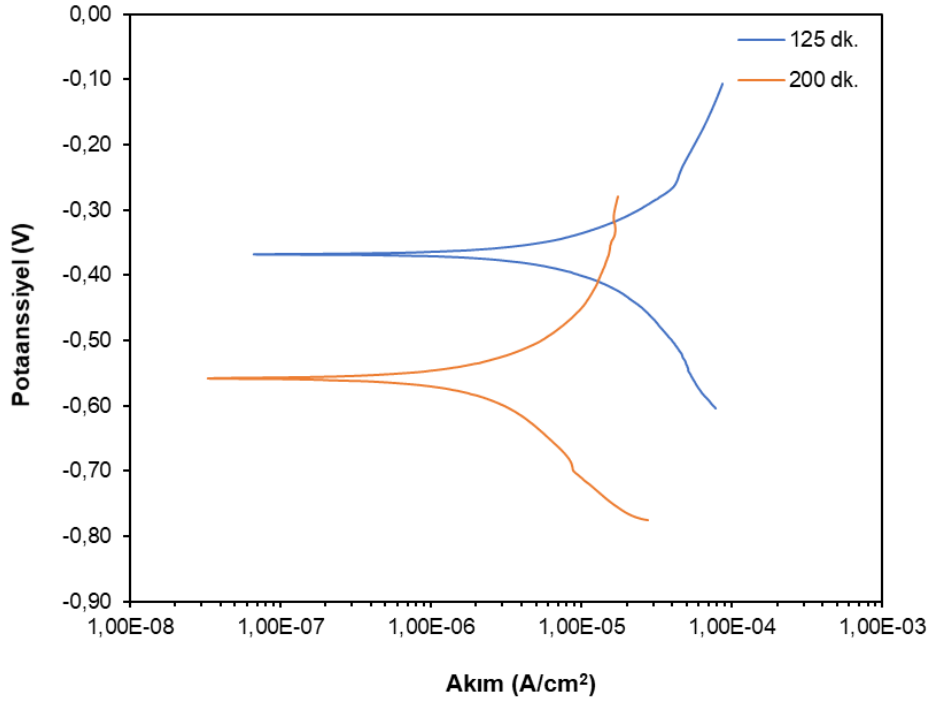
Şekil 4. 26 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşıımının 900 K sıcaklığında 125 ve 200 dk süre ile ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.



Şekil 4. 27 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşıımının 900 K sıcaklığında 125 ve 200 dk süre ile ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.



Şekil 4. 28 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 125 ve 200 dk süre ile ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.



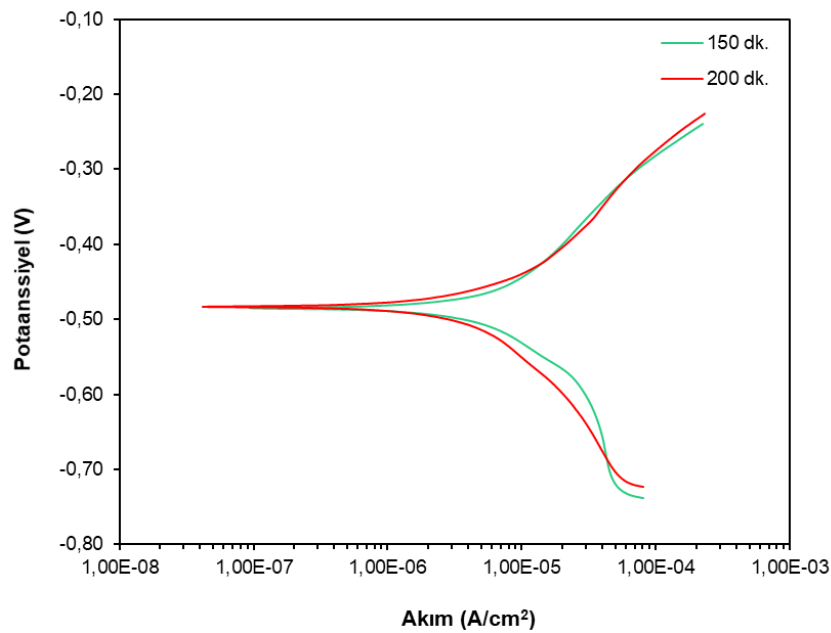
Şekil 4. 29 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 125 ve 200 dk süre ile ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.

Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ alaşının kristalizasyonu ile üretilen kompozit numunelere gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda elde edilen Tafel eğrileri yardımı ile hesaplanan i_{kor} ($\mu A/cm^2$), E_{kor} (mV), korozyon hızı ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri izelge 4.10’da verilmiştir.

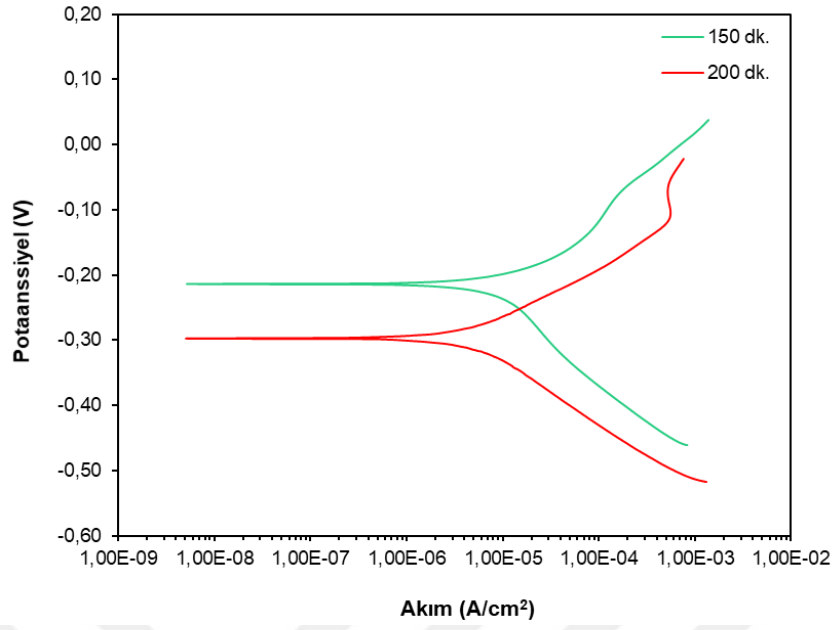
Çizelge 4. 10 Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ alaşının 900 K sıcaklığında 125 ve 200 dk süre ile ısııl işleme tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin korozyon testi sonuçları.

Çözelti	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	Kor. Hızı (mpy)	R_p (k Ω)
% 3.5 NaCl				
125 dk.	5.539	-495	1.636	31.75
200 dk.	4.331	-578	1.279	31.10
1 M HCl				
125 dk.	8.746	-347	2.584	35.89
200 dk.	6.383	-295	1.886	23.70
1 M H₂SO₄				
125 dk.	9.153	-134	2.704	9.64
200 dk.	5.319	-240	1.571	22.75
1 M NaOH				
125 dk.	5.387	-368	1.591	55.27
200 dk.	2.242	-559	0.662	136.70

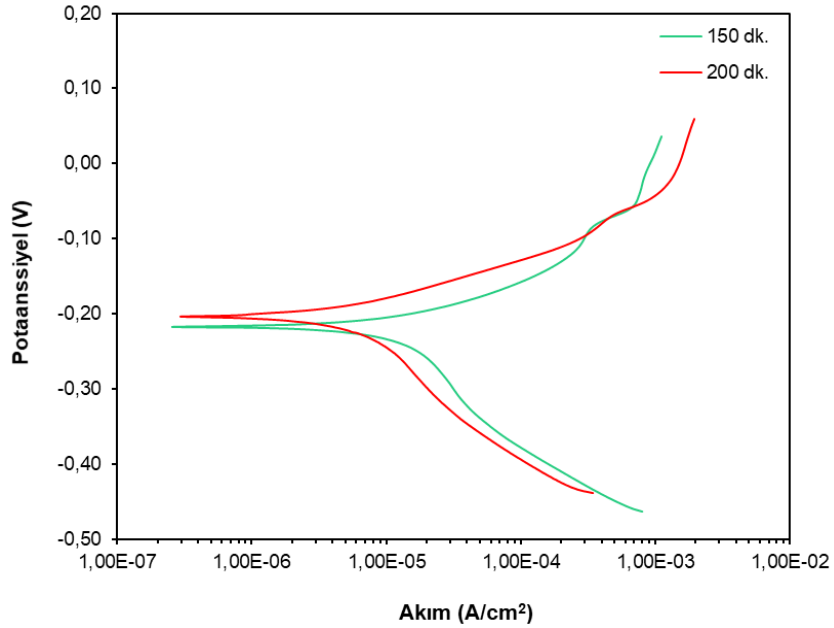
Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk süre ile ısııl işleme tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin bahsi geçen zeltiiler içinde yapılan korozyon testleri sonucu elde edilen Tafel eğrileri şekil 4.30,31,32 ve 33’de verilmiştir.



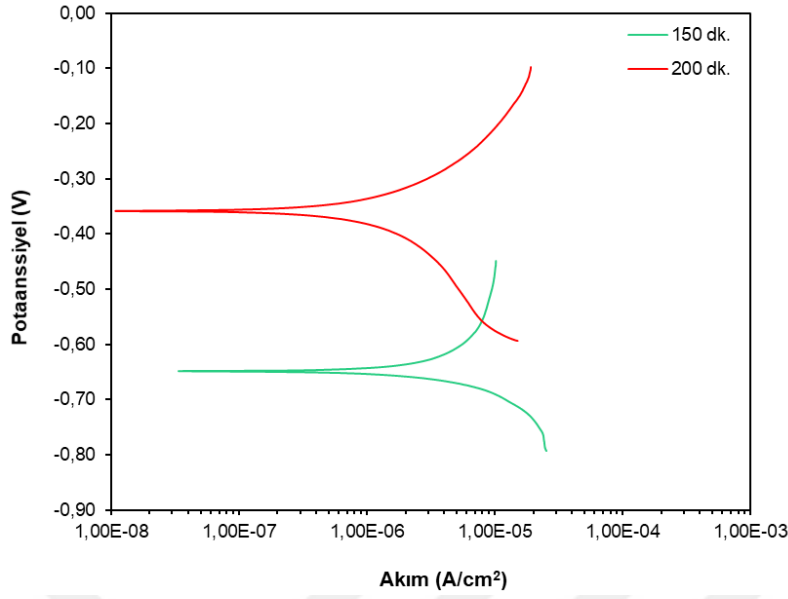
şekil 4. 30 Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk süre ile ısııl işleme tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin % 3.5 NaCl zeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.



Şekil 4. 31 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk süre ile ısıtılmasına tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.



Şekil 4. 32 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk süre ile ısıtılmasına tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.



Şekil 4. 33 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımasının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk süre ile ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.

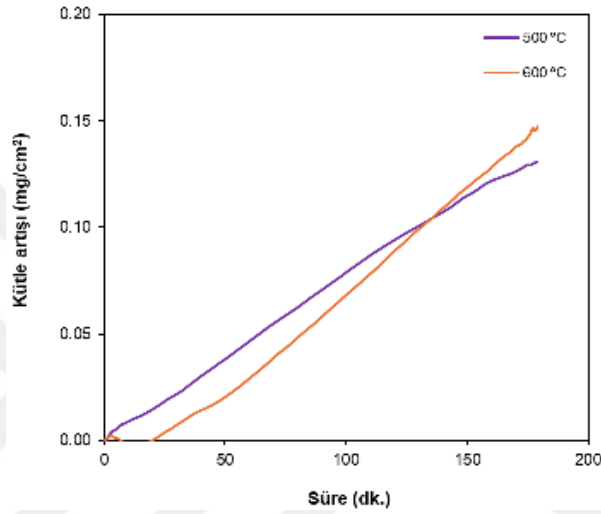
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımasının kristalizasyonu ile üretilen kompozit numunelere gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda elde edilen Tafel eğrileri yardımı ile hesaplanan i_{kor} , E_{kor} , korozyon hızı ve polarizasyon direnci değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4. 11 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımasının 900 K sıcaklığında 150 ve 200 dk süre ile ısıtılma tabi tutulması ile elde edilen kompozitlerin korozyon testi sonuçları.

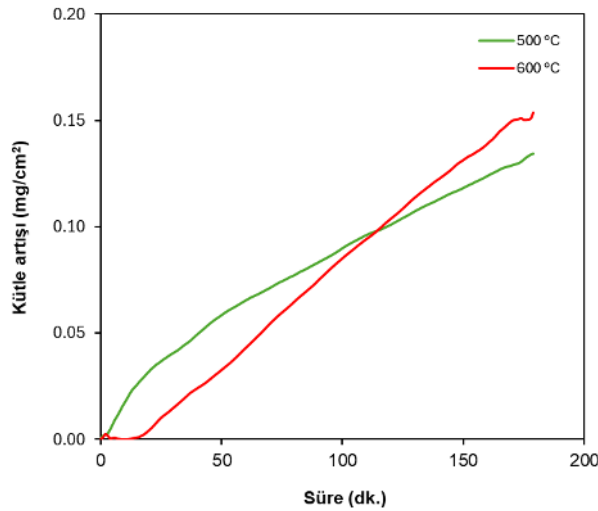
Çözelti	$i_{\text{kor.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{kor.}}$ (mV)	Kor. Hızı (mpy)	R_p ($\text{k}\Omega$)
% 3.5 NaCl				
150 dk.	4.010	-485	1.209	49.94
200 dk.	3.630	-483	1.094	69.87
1 M HCl				
150 dk.	8.451	-214	2.548	25.09
200 dk.	4.405	-298	1.328	31.07
1 M H_2SO_4				
150 dk.	7.605	-218	2.293	17.35
200 dk.	3.755	-204	1.132	38.91
1 M NaOH				
150 dk.	5.045	-648	1.521	68.93
200 dk.	1.252	-359	0.377	289.80

4.2.11 Oksidasyon Deneyi

$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının 900 K’de 200 dk süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulması ile elde edilen kompozit numuneleri normal hava ortamında, 500 °C ve 600 °C’de 3 saat boyunca oksidasyona tabi tutulmuştur. Oksidasyon işlemlerinin ardından numunelerin ağırlıkları ölçülmüş ve yüzey alanları hesaplanmıştır. Oksidasyona tabi tutulan numunelere ait normalize ağırlık değişim değerleri (mg/cm^2) Çizelge 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4. 34 $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının 900 K sıcaklığında 200 dk süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulması ile elde edilen kompozitin 500 °C ve 600 °C’de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerleri.



Şekil 4. 35 $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaışımının 900 K sıcaklığında 200 dk süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulması ile elde edilen kompozitin 500 °C ve 600 °C’de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerleri.

Çizelge 4. 12 Oksidasyon deney sonuçları.

Alaşım	Test Sıcaklığı (°C)	Kütle artışı (mg/cm²)
Ni ₄₉ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₅	500	0.131
	600	0.148
Ni ₅₁ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₃	500	0.134
	600	0.154

Oksidasyon deney sonuçları incelendiğinde; 500 °C ‘de oksidasyona tabi tutulan Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ ve Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımlarının kompozit numunelerinin oksitlenmeden dolayı meydana gelen kütle artışı değerlerinin sırasıyla 0.131 ve 0.134 mg/cm² olduğu belirlenmiştir. 600 °C‘de ise bu değerlerin sırasıyla 0.148 ve 0.154 mg/cm² olduğu belirlenmiştir.

4.2.12 Maliyet Analizi

Çizelge 4. 13 Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ alaşımının maliyet analizi.*

Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅	Ni	Co	W	B	Toplam
% Mol	49	18	18	15	100.00
Ağırlık	28.76	10.61	17.27	1.62	58.26
% Ağırlık	49.36	18.21	29.64	2.78	100.00
Fiyat (\$/kg)	20	40	40	300	
Toplam Fiyat (\$/kg)	9.87	7.28	11.86	8.35	37.36

Çizelge 4. 14 Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımının maliyet analizi.*

Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃	Ni	Co	W	B	Toplam
% Mol	51	18	18	13	100.00
Ağırlık	29.93	10.61	17.27	1.41	59.22
% Ağırlık	50.55	17.91	29.17	2.37	100.00
Fiyat (\$/kg)	20	40	40	300	
Toplam Fiyat (\$/kg)	10.11	7.17	11.67	7.12	36.06

- Fiyatlar Londra Metal Borsasından (LME) güncel olarak alınmıştır.

Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ ve Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımlarına ait maliyet analizleri sonucunda, hammadde bazlı birim maliyetlerin yaklaşık 36–37 \$/kg seviyesinde olduğu hesaplanmıştır. Bu değerlere işçilik, enerji ve sarf malzemeleri gibi üretim giderleri de

yaklaşık 20 \$/kg olarak eklendiğinde, toplam alarım maliyetinin 56–57 \$/kg düzeyine ulaştığı belirlenmiştir."



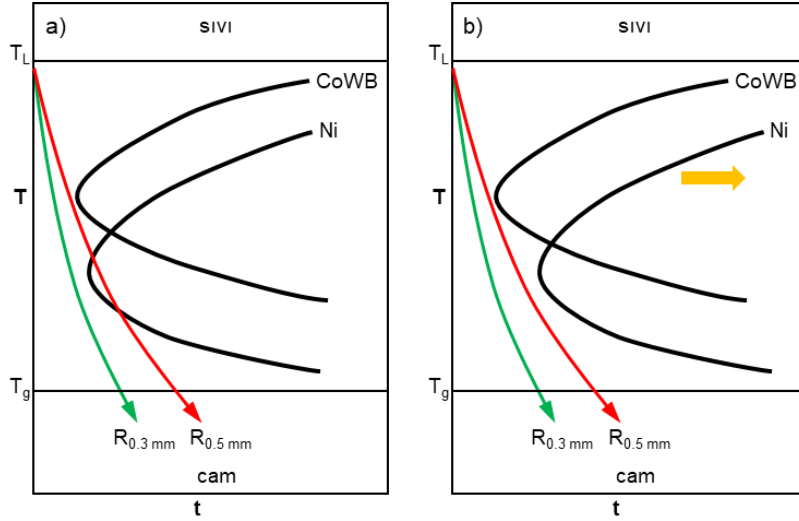
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasının kapsamında, literatürde yer alan farklı alaşım oranlarına sahip Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarından yola çıkılarak % 13 B ve %15 B içeriğine sahip alaşımlar sentezlenmiş ve elde edilen alaşım sistemlerinden $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımları kompozit üretimi için öncül olarak seçilmiştir. Bu alaşımların kristalizasyonu ile elde edilen kompozitlerin özellikleri karakterize edilmiştir. Bu bölüm; düşük bor içeriğine sahip metalik cam alaşımlarının camlaşma kabiliyetini ve öncül olarak seçilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının mikroyapı, mekanik özellikler ve korozyon davranışı bakımından incelenmesini içermektedir.

5.1 Camlaşma Kabiliyeti

Tez çalışması kapsamında öncül alaşım olarak belirlenen %15 B içeriğine sahip alaşımların tamamının ve %13 B içeriğine sahip alaşımların bir kısmının, 0.3 mm kalınlığında tamamen amorf yapıda üretilebildiği ortaya konmuştur. Ancak 0.3 mm'den daha büyük kesit kalınlıklarında, yapıda büyük oranda Ni-katı çözeltisi çökmesi gözlenmiştir. Bu durumun temel nedeni, bor elementi hariç alaşımı oluşturan tüm elementlerin Ni-katı çözeltisinin oluşumuna katkıda bulunabilmesidir. Diğer bir deyişle, alaşım bileşenlerinin yaklaşık %83–85'i Ni-katı çözeltisini oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, daha düşük soğutma hızlarının söz konusu olduğu yüksek kesit kalınlıklarında, Ni-katı çözeltisinin çökeldiği görülmektedir (Şekil 5.1-a). Nitekim, 0.3 mm kalınlığındaki numunelerde yaklaşık 20.000 K/sn'lik bir soğutma hızı elde edilirken, 0.5 mm kalınlığındaki numunelerde bu hız yaklaşık 8.000 K/sn'ye düşmektedir (Koziel vd. 2020). Bu oldukça yüksek bir soğutma hızında bile (8.000 K/sn), Ni-katı çözeltisinin çekirdeklenmesi ve büyümesi gözlenmektedir.

Ayrıca, kesit kalınlığı yüksek olan numunelerde az miktarda da olsa CoWB fazı çökmesi de tespit edilmiştir. Bu bağlamda, önceden çökelmiş olan Ni-katı çözeltisinin, heterojen yapısıyla CoWB fazının oluşumunu tetiklediği düşünülmektedir. Alaşımın camlaşma kabiliyetini artırmak adına, özellikle nikel içeriğinin azaltılması gerektiği anlaşılmaktadır (Şekil 5.1-b). Ancak bu azaltma yapılırken, alaşıma eklenecek yeni elementlerin seçimi büyük önem taşımaktadır; zira bu elementlerin ne Ni-katı çözeltisine ne de CoWB fazına katkı sağlamaması beklenmektedir.



Şekil 5. 1 Şematik TTT diyagramı. a) Kritik döküm kalınlığı 0.3 mm, b) kritik döküm kalınlığı 0.5 mm

5.2 Kompozit Üretimi

$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ kompoziti ile $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitinin birinci kristallenme sıcaklığının hemen üzerinde yer alan 900 K sıcaklığında izotermal bir şekilde, 25 ila 200 dakika arasındaki farklı sürelerde kristalizasyon işlemine tabi tutularak kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon işlemi sonucunda elde edilen kompozit numunelerin yapılarında bulunan fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda 0.3 mm kritik döküm kalınlığına ve tamamen amorf yapıya sahip olduğu belirlenerek öncül alaşım olarak seçilen $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaşımının 900 K’ de gerçekleştirilen 25 dakika süre boyunca ısıtıl işlemi sonucunda yapıda ilk çökelen faz Ni-katı çözeltisidir. 50 dakika ve üzerindeki ısıtıl işlem sürelerinde Ni-katı çözeltisine ek olarak CoWB fazı da çökmektedir. 200 dakika boyunca ısıtıl işleme tabi tutularak elde edilen kompozitin yapısında hacimce % 70 Ni-katı çözeltisi ile % 30 CoWB fazının var olduğu tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda 0.3 mm kritik döküm kalınlığına ve tamamen amorf yapıya sahip olduğu belirlenerek öncül alaşım olarak seçilen $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının 900 K’ de gerçekleştirilen 25 dakika süre boyunca ısıtıl işlemi sonucunda yapıda ilk çökelen faz Ni-katı çözeltisidir. 50 dakika ve üzerindeki ısıtıl işlem sürelerinde Ni-katı

çözeltisine ek olarak CoWB fazı da çökelmektedir. 200 dakika boyunca ısıtılma işlemine tabi tutularak elde edilen kompozitin yapısında hacimce % 73 Ni-katı çözeltisi ile % 27 CoWB fazının var olduğu tespit edilmiştir. Kristalizasyon işlemi ile, XRD analizinde de görüldüğü üzere; Ni- katı çözeltisinin yapı da ilk çökelen faz olması nedeniyle yapısında $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ için molce % 12.4 W ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ için molce % 14.6 W barındırmaktadır. Literatürde yer alan $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ ve $\text{Ni}_{37.6}\text{Co}_{22.5}\text{W}_{22.5}\text{B}_{17.4}$ alaşımları incelendiğinde yapılarında yüksek oranda W ve Co miktarı içerdiği ve B miktarının da yüksek olması sebebiyle CoWB fazının oluşumunu hızlandırdığı gözlenmiştir.

5.2.1 Mikroyapı

Yapılan analizler sonucunda Ni katı çözeltisinin ısıtılma işlemi sırasında hızlı bir şekilde çekirdeklenmeye başladığı, B miktarından dolayı CoWB fazının da çökelmeye başladığı gözlenmiştir. Ni-katı çözeltisinin çekirdeklenme hızının yüksek olmasından dolayı Ni-katı çözeltisi tanelerinin sayısı oldukça fazla ve bundan dolayı da tane boyutu açısından küçük olduğu gözlenmiştir. Ni-katı çözeltisinin çökmesi sonucu CoWB fazının çekirdeklenmesi için geriye çok küçük boyutta amorf alanlar (bölgeler) kalmıştır. Bu amorf alanlarda çökelen CoWB fazı taneleri de yeterince büyümediği için fazın ortalama tane boyutu küçük kalmıştır. Bundan dolayı da elde edilen sertlik değeri beklenenden daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, CoWB fazının tane boyutlarının yaklaşık 60-90 nm. olduğu belirlenmiştir. Literatürde yer alan $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ alaışımının kristalizasyonu ile mikroyapıda çökelen CoWB fazının ortalama tane boyutunun yaklaşık 150 nm olduğu belirlenmiştir. Bu alaışımın B miktarının fazla olması CoWB fazının oluşumunu hızlandırmıştır ve taneler büyümüştür. Ayrıca tez kapsamında yapılan $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ kompozitlerine oranla daha düşük miktarda Ni-katı çözeltisi içermesi CoWB fazının oluşumunun daha hızlı olmasına neden olmuştur.

5.2.2 Mekanik Özellikler

$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ alaışımının 900 K' de 125 dk boyunca ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen kompozitin en yüksek sertlik değerine (1325 HV) ulaştığı mikrosertlik testi ile tespit

edilmiştir. 150 dk. süre ile yapılan ısıt işlemler sonucunda 1305 HV ve 200 dk. Süre ile yapılan ısıt işlemler sonucu 1285 HV sertlik değerlerine ulaşılmıştır.

Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımlarının 900 K' de 150 dk boyunca ısıt işlemler sonucunda elde edilen kompozitlerin en yüksek sertlik değerine (1294 HV) ulaştığı mikrosertlik testi ile tespit edilmiştir. 200 dk. süre ile yapılan ısıt işlemler sonucunda 1262 HV sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Çizelge 5.1'de Ni-CoWB kompozitlerinin yapısında bulunan fazların fazların miktarları ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Akdağ'ın yapmış olduğu çalışmada Ni_{36.7}Co_{22.5}W_{22.5}B_{17.4} alaşımlarının ısıt işlemler ile elde edilen kompozitlerinin maksimum sertlik değerinin 1474 HV olduğu, Ocaktaş'ın yapmış olduğu çalışmada Ni₃₇Co₂₂W₂₂B₁₉ alaşımlarının ısıt işlemler ile elde edilen kompozitlerinin maksimum sertlik değerinin 1503 HV olduğu, ve Ni-katı çözeltisi ile CoWB fazının hacim fraksiyonlarının çok yakın olduğu gözlenmiştir. Bu iki çalışma arasındaki sertlik değerindeki farkın sebebi Ni₃₇Co₂₂W₂₂B₁₉ B içermesidir.

Bu çalışmada üretilen kompozitler yüksek oranda nikel ve düşük miktarda bor içerdiği için yapıda çökelen CoWB fazının hacim oranı diğer çalışmalarda elde edilen değerler göre daha düşük olmuştur. Ancak elde edilen sertlik değerleri beklenenden daha yüksek çıkmıştır. Bunun iki temel sebebi vardır. Birincisi yapıda çökelen CoWB fazının orlamanın boyunun oldukça düşük (~90-100 nm) olmasıdır. Bu son derece küçük ortalama boyutu değerleri kompozitlerin mikrosertlik değerinin yüksek olmasının sağlamıştır. Ayrıca yapıda çökelen Ni-katı çözeltisinin tane boyutu da oldukça küçüktür. Bundan dolayı da, tane boyutunun bu derece küçük olması da kompozitlerin mikrosertlik değerlerine katkıda değer bir katkıda bulunmuştur.

Bu iki kompozit ile tez çalışmasında yapılan kompozitlerin kırılma tokluğu açısından değerlendirilmesinde, bu çalışmada üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ ve Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımlarının ısıt işlemler ile elde edilen kompozitlerin yapısında bulunan Ni-katı çözeltisi hacim oranlarının hem daha yüksek olması hem de Ni-katı çözeltisi içerisindeki Co ve W

içeriğinin daha düşük olmasıdır. Bu sayede Ni-katı çözeltisinin kırılma tokluğuna olan katkısı daha fazla 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})	K_C (MPa.m ^{1/2})	Kaynak
Ni _{36.3} Co ₂₅ W _{23.7} B ₁₅	0.58	0.42	0.158	1444	3-5	(Hitit vd. 2021)
Ni _{42.6} Co ₂₀ W ₂₀ B _{17.4}	0.66	0.34	0.135	1417	13-15	(Kara 2021)
Ni _{36.7} Co _{22.5} W _{22.5} B _{17.4}	0.63	0.37	0.167	1474	3-5	(Akdağ 2022)
Ni ₃₇ Co ₂₂ W ₂₂ B ₁₉	0.62	0.38	0.146	1503	4-6	(Ocaktaş 2023)
Ni ₄₉ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₅	0.70	0.30	0.134	1325	6-9	(Bu çalışma)
Ni ₅₁ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₃	0.73	0.27	0.140	1294	9-10	(Bu çalışma)

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

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

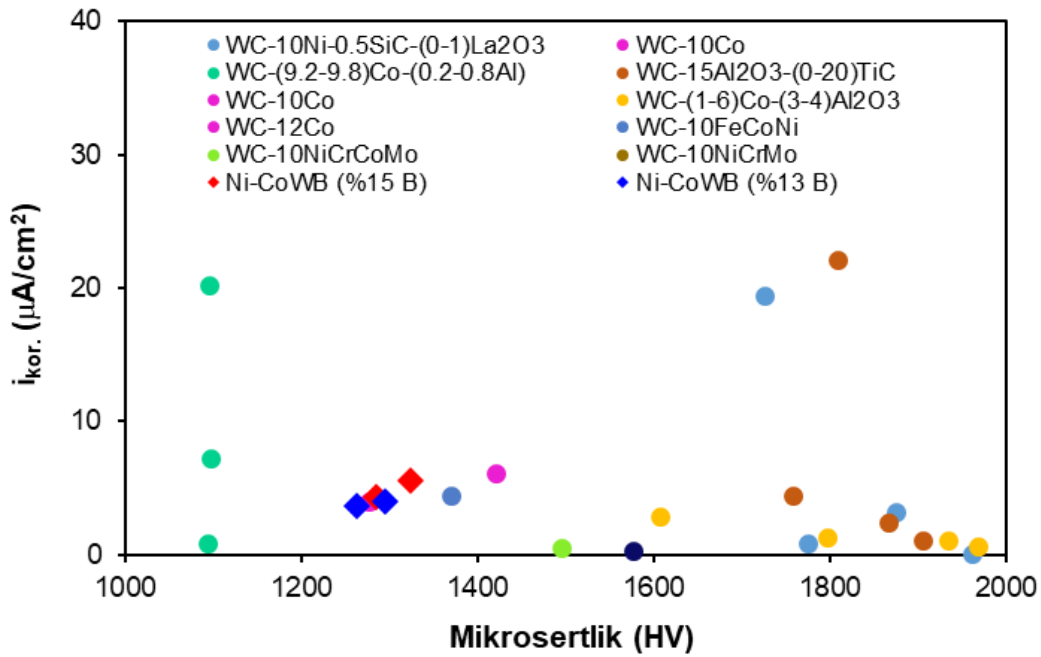
5.2.3 Korozyon Davranışı

Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ alaşımının 125 ve 200 dakika süreler için ve Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımının 150 ve 200 dk süreler için yapılan ısıtma işlemleri elde edilen kompozitlerinin % 3.5 NaCl, 1 M HCl, 1 M H₂SO₄ ve 1 M NaOH çözeltileri içerisinde korozyon davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin çözelti bazında 125 dakika ile 200 dakika ısıtma işlem süreleri arasında korozyon direnci değeri açısından kayda değer bir iyileşmenin olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımının kristalizasyonu ile üretilen kompozitler için de 150 dakika ile 200 dakika ısıtma işlem süreleri arasında korozyon direnci değeri açısından kayda değer bir iyileşmenin olduğu gözlenmiştir. 200 dakika boyunca uygulanan ısıtma işlem sonucunda kompozit yapısında bulunan fazların, artan sürenin etkisiyle, daha kısa süreler (Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ için 125 dk ve Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ için 150 dk) için yapılan ısıtma işlem süresinde elde edilen kompozitin yapısında bulunan fazlara göre daha büyük tane boyutuna sahiptir. Kompozitin yapısında bulunana her iki fazın ortalama

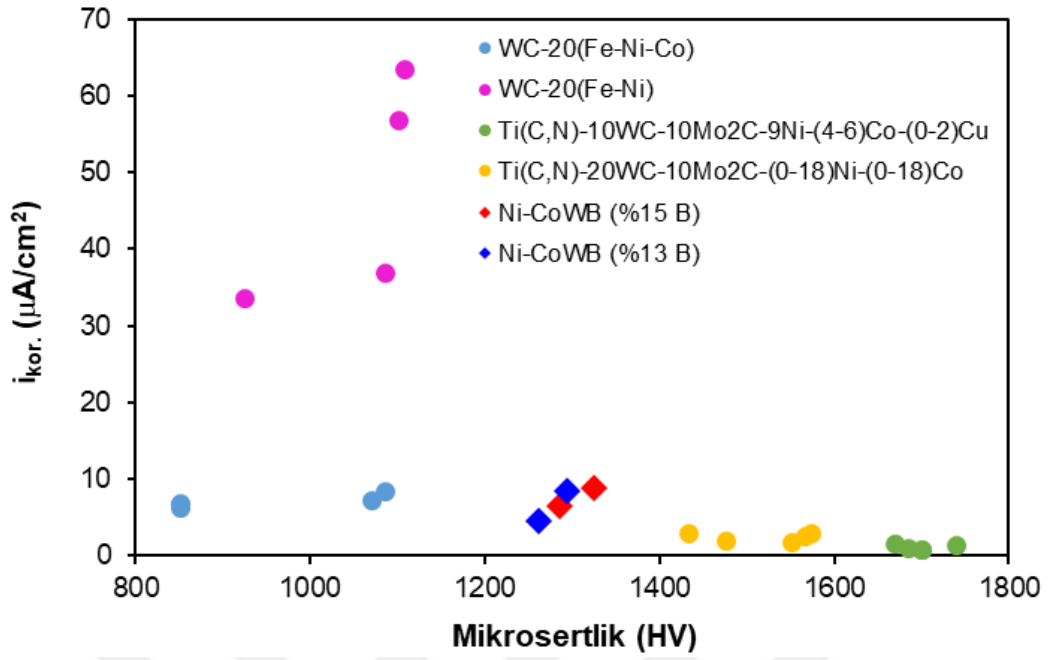
tane boyutunda meydana gelen artış toplam tane sınırı yüzey alanının azalmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı da korozyon direncinde bir artış meydana gelmektedir.

$\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının kristalizasyonu ile üretilen kompozitler biribiri ile kıyaslandığında, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımının kompozitinin korozyon direnci çok az da olsa daha iyi olduğunu söylemek mümkündür.

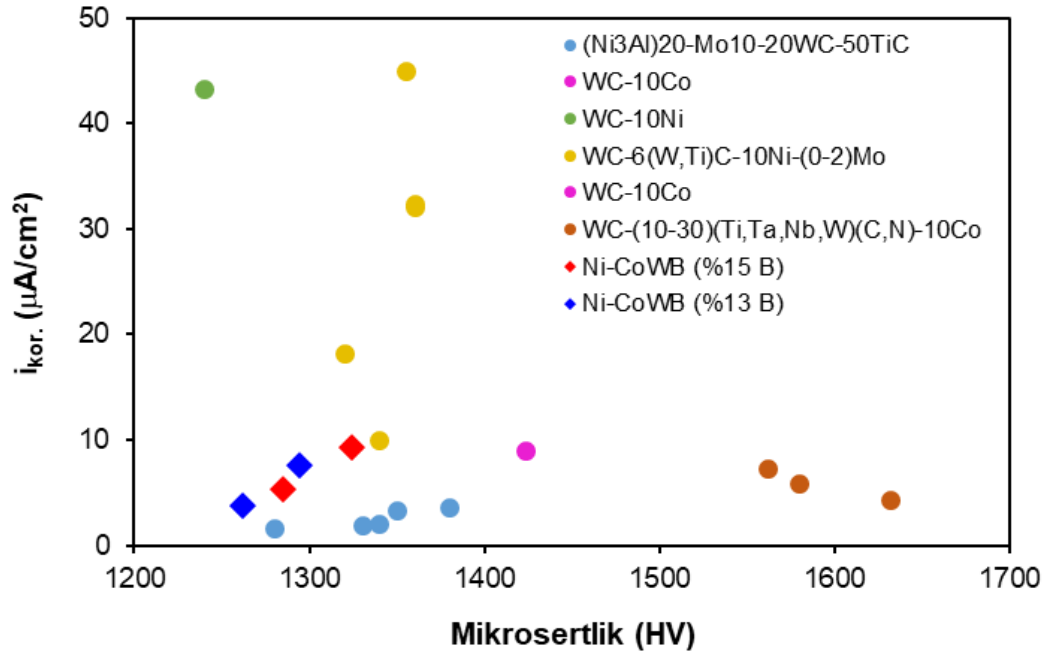
Elde edilen kompozitler korozyon direnci açısından benzer kompozit malzemeler (aynı sertlik seviyesindeki diğer sermetler) ile kıyaslandığında çoğu kompozit malzeme ile aynı seviyede korozyon direncine sahip oldukları görülmektedir (Şekil 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5). Grafiklerde gösterilen kırmızı ve koyu mavi noktalar $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{15}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarına aittir.



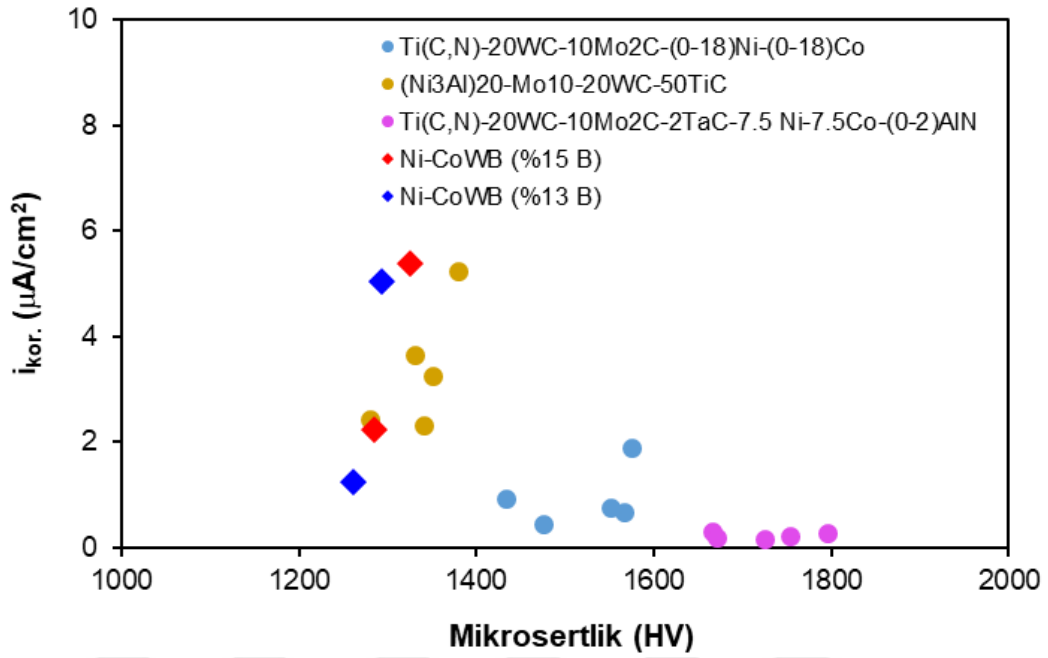
Şekil 5. 2 Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık % 3.5 NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği (Zhang vd. 2020), (Tang vd. 2023), (Han vd. 2021), (Katiyar ve Randhawa 2019).



Şekil 5. 3 Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık 1 M HCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği (Luo vd. 2017), (Luo vd. 2016), (Zhang vd. 2013), (Xu vd. 2020).



Şekil 5. 4 Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği (Mao vd. 2018), (Qiu vd. 2016), (Zhang vd. 2013), (Xu vd. 2020).



Şekil 5. 5 Literatürde bulunan bazı sermetlerin mikrosertlik değerlerine karşılık 1 M NaOH çözeltisi içerisindeki korozyon davranışları grafiği (Mao vd. 2018), (Xu vd. 2020), (Han vd. 2021).

5.2.4 Çatlak İlerleme Mekanizması

$Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ kompozitlerin 2 kg ve 3 kg yük altında çatlak oluşturduğu gözlenmiştir. Çatlaklar tane sınırlarında ilerlemiş ve CoWB tane sınırında durmuştur. Çatlak ucu Şekil 4.31’de görüldüğü gibi matris boyunca ilerlemiş CoWB tane sınırlarında devam etmiş ve yüke bağlı olarak ilerlemesi durmuştur. Çatlağı durduran mekanizmanın tane mi yoksa tane sınırı mı olduğu tam gözlenememiştir.

5.2.5 Oksidasyon Davranışı

$Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ kompozitlerinin 500 °C ve 600 °C’ de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerleri sırasıyla 0.13 mg/cm² ve 0.16 mg/cm² olarak ölçülmüştür. Bu kütle kazanım miktarı oldukça kompozitin yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Benzer bir karbür olan WC-15Co kompozitinin sertliği 1607 HV olup, 3 saat sonunda 500 °C’de

kütle kazanımı 7.2 mg/cm², 600 °C’de 10.6 mg/cm²’dir. Kütle değişiminin WC esaslı sermette oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla Ni-CoWB kompozitinin yüksek sıcaklık oksidasyon direnci karbür esaslı kompozit malzemelere göre daha yüksektir. Bu da geliştirilen kompozit malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamaları açısından iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

5.2.6 Maliyet Analizi

Sinterleme yöntemiyle üretilen geleneksel borür takviyeli metal matrisli kompozitlerin üretiminde kullanılan toz formundaki metal ve seramik hammaddelerin birim fiyatları Çizelge 5.2’de sunulmuştur.

Çizelge 5. 2 Borür esaslı sermetlerin üretiminde kullanılan metal ve borür tozlarının birim fiyatları.

Hammadde	Birim Fiyat (\$/kg)
Ni	280
Co	385
Fe	135
TiB ₂	142
ZrB ₂	203

Bu birim fiyatlar esas alınarak, farklı bileşimlere sahip borür takviyeli kompozitlerin hammaddeye dayalı birim maliyetleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.3’te sunulmuştur.

Çizelge 5. 3 Farklı bileşimlere sahip borür takviyeli kompozitlerin hammaddeye dayalı birim maliyetleri

Kompozit	Birim Fiyat (\$/kg)
TiB ₂ -50Ni	211
TiB ₂ -50Co	264
TiB ₂ -50Fe	139
ZrB ₂ -50Ni	242
ZrB ₂ -50Co	294
ZrB ₂ -50Fe	169

Bölüm 4.2.12’de yapılan hesaplamalara göre, Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ ve Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımlarının maliyetleri 56–57 \$/kg olarak belirlenmiştir. Bu değerler, geleneksel yöntemlerle üretilen borür takviyeli kompozitlerin birim maliyetlerine kıyasla oldukça

düşüktür. Bu durum, geliştirilen kompozitlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.



6. 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.
- Akdağ E, 2022, Kobalt Ve Tungsten İçeriğinin Ni-Cowb Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar.
- Akpınar İ.Ş, 2011, Atomizasyon Yöntemiyle Toz Metal Üretimi ve Tozların Karakterizasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi, 20-40s, İzmir.
- Alshataif Y A, Sivasankaran S, Al-Mufadi F A, Alaboodi A S, Ammar H R, 2019, Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review, *Metals and Materials International*,
- 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.
- Blendell J E, 1979, The origins of internal stresses in polycrystalline alumina and their effects on mechanical properties, PhD Thesis, MTI Press, Cambridge, MA.
- Evans A.G, Charles 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, Luo B, He K, Zhang W, Bai Z, 2017, Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 2, 2030-2041.

- Gao Y, Luo B, Bai Z, Zhu B, Ouyang S, 2016, Effects of deep cryogenic treatment on the microstructure and properties of WCFeNi cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 58, 42-50.
- Hahn T, 1983, *International Tables for Crystallography*, 169-190.
- Han B, Zhu S, Dong W, Bai Y, Ding H, Luo Y, Di P, 2021, Improved mechanical performance and electrochemical corrosion of WC-Al₂O₃ composite in NaCl solution by adding the TiC additives, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 99, 105566.
- 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.
- Hussainov 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.

- Inoue A, Suryanarayana C, 2012, Metallic Glasses, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Group 12, 413–454.
- 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.
- Jones, H., 2001, A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future, Material Science and Engineering A, 304-306, 11-19.
- Kalay İ, 2010, Devitrification kinetics and phase selection mechanisms in Cu-Zr metallic glasses, Order No. 3438705, Iowa State University, Ames, 30-40s, Iowa.
- 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.
- Katiyar P. K, Randhawa N. S, 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, Volume 85, 105062.
- 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.
- Koziel T, Krzysztof P, Lukatz G, 2020, Cooling rate evaluation during solidification in the suction casting process, Journal of Materials Research and Technology, 13502-13508.
- Laugier M T, 1987, New formula for indentation toughness in ceramics, International Journal of Science Letters, 6, 355-356. 12.
- Laugier M T, 1985, The elastic/plastic indentation of ceramics, International journal of Science Letters, 4, 1539-1541. 16.
- Lankford J, 1982, Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method, Journal of Materials Science Letters volume 1, 493–495.

- 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.
- Lyon L I De, Ed E D N, Lyon M De, Greer A L, 2018, Development Of Amorphous Metallic Alloys For Biomedical Applications and Understanding Of The Plasticity Phenomena.
- Mao Q, Yang Q, Xiong W, Li S, Zhang M, Ruan L, 2018, Corrosion behavior of Ni₃Al-bonded TiC-based cermets in H₂SO₄ and NaOH solutions, *Ceramics International*, 44, 11, 13303-13312.
- Menezes, P.L. Jose, S. A. John, 2022, Cermet Systems: Synthesis, Properties, and Applications. *Ceramics* , 5, 210–236
- Niihara K, Morena R, Hasselman D P H, 1982, Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation metgod with low crack-to-indent ratios, Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J Mater Sci Lett* 1, 13–16
- Niihara K, 1983, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *International Journal of Science Letters*, 2, 221-223. 11.
- Qiao J, Jia H, Liaw P K, 2016, Metallic Glass Matrix Composites, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 100, 1-69.
- Qiu W, Liu Y, Ye J, Fan H, Qiu Y, 2016, Effects of (Ti, Ta, Nb, W)(C, N) on the microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of WC-Co cemented carbides, *Ceramics International*, 43, 3, 2918-2926.
- Senkov, O.N. & Miracle, D.B, 2001, Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys, *Mater. Res. Bull.* 36, 2183-2198.
- 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.

- Siegrist, M.E, Löffler, J.F, Mortensen, A, Gauckler, L.C, 2007. Bulk metallic glass composites. Doctor of Science, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, USA.
- 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.
- Suo Z Y, Song Y L, Yu B, Qiu K Q, 2011, Fabrication Of Tungsten-Based Metallic Glasses By Low Purity Industrial Raw Materials, *Materials Science and Engineering A*, 528(6), 2912–2916.
- 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.
- Tanaka K, 1987, Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: the inclusion core model, *J. Mater. Sci.* 22-1501-1508.
- Tang T, Xiao X, Xu K, Lou M, Hu X, Li S, Zhang W, Fan Z, Chang K, 2023, Corrosion-resistant WC-Co based cemented carbides: Computational design and experimental verification, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 110, 106044.
- Telford M, 2004, The case for bulk metallic glass, *Materialstoday*, 1369 7021, s. 36-40.
- Venkateswaran T, Basu B, Raju G B, Kim D, 2006, Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2431-2440.
- 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.

- 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*, Volume 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, 22-38, China.
- Yu H, Liu W, Zheng Y, 2011, Microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered Mo₂FeB₂ based cermets, *Materials and Design*, 32, 3521-3525.
- Zakhariev Z, Zlateva R, Petrov K, 1986, Microhardness and high-temperature Oxidation Stability of CoWB, *Journal of the Less-Common Metals*, 117, 129-133.
- 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 Mo additions on the corrosion behavior of WC–TiC–Ni hardmetals in acidic solutions, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 38, 15-25.
- Zhang J, Nie W, Wei X, Ai Y, Liang B, 2020, Microstructure and properties of in situ La₂O₃ and SiC co-doped WC-10 wt%Ni cemented carbides prepared by microwave sintering, *Ceramics International*, Volume 46, Issue 18, Part A, 28013-28024.
- 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.