



**SİNERLEME İLE ÜRETİLEN Ni-CoWB KOMPOZİTLERİNİN
YAPI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selinnur AKSU

Danışman

Prof. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2025

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

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİNERLEME İLE ÜRETİLEN Ni-CoWB KOMPOZİTLERİNİN
YAPI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Selinnur AKSU

Danışman

Prof. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2025

TEZ ONAY SAYFASI

Selinnur AKSU tarafından hazırlanan “Tez Onay Sayfası” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca GG / AA / YYYY tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aytekin HİTİT

Başkan : Ünvanı Adı SOYADI
Üniversite adı, Fakültesi İmza

Üye : Ünvanı Adı SOYADI
Üniversite adı, Fakültesi İmza

Üye : Ünvanı Adı SOYADI
Üniversite adı, Fakültesi İmza

Üye : Ünvanı Adı SOYADI
Üniversite adı, Fakültesi İmza

Üye : Ünvanı Adı SOYADI
Üniversite adı, Fakültesi İmza

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.

26 / 09 / 2025

Selinnur AKSU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİNERLEME İLE ÜRETİLEN Ni-CoWB KOMPOZİTLERİNİN YAPI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Selinnur AKSU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aytekin HİTİT

Bu çalışmada, farklı bor içeriklerine sahip Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarından sinterleme yöntemiyle Ni-CoWB kompozitleri üretilmiş ve bu kompozitlerin mikroyapısal, mekanik ve kimyasal özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Eriyik döndürme yöntemiyle üretilen amorf şeritler öğütülerek toz formuna dönüştürülmüş ve bu amorf tozlar farklı sıcaklıklarda Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemiyle sinterlenerek yoğunlaştırılmıştır. Amorf yapıdaki tozların sinterlenmesi sonucu elde edilen kompozitlerde nikel katı çözeltisi ve CoWB fazının birlikte çökmesiyle gözenek oranı düşük numuneler üretilmiştir.

Yoğunluk ölçümleri, her iki kompozitte de yüksek sinterlenebilirlik ve düşük gözenek oranı elde edildiğini göstermiştir. Mikroyapı analizleri sonucunda, $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ ve $Ni_{37}Co_{22}W_{22}B_{19}$ kompozitlerinde CoWB fazının hacim oranlarının sırasıyla %19 ve %37 olduğu belirlenmiştir. Sertlik değerleri sırasıyla 630 Hv ve 754 Hv olarak ölçülmüş ve her iki kompozit için de kırılma tokluğu değerleri en az $25 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ bulunmuştur. Aşınma testleri sonucunda her iki kompozitin de yaklaşık $6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ seviyesinde aşınma oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Korozyon deneylerinde sinterleme ile üretilen kompozitlerin, ısıtılma işlemle elde edilen numunelere kıyasla daha düşük direnç gösterdiği, bu sonucun gözeneklerin varlığından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık oksidasyon deneylerinde ise 800 °C ve 900 °C’de elde edilen verilere göre oksidasyon direncinin sermetlerin çoğundan daha iyi olduğu gözlemlenmiş, özellikle $Ni_{37}Co_{22}W_{22}B_{19}$ kompozitinin oksidasyon direncinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, üretilen Ni-CoWB kompozitlerinin yüksek aşınma direnci, kırılma tokluğu ve oksidasyon dayanımı sayesinde, özellikle yüksek sıcaklıklarda (≥ 700 °C) aşınma direncinin kritik önem taşıdığı uygulamalarda kullanılabilecek potansiyele sahip olduğu ortaya konmuştur.

2025, xvi + 78 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metalik cam, Ni-Co-W-B, CoWB, Kompozit, Spark Plazma Sinterleme, Mekanik özellikler, Korozyon, Oksidasyon



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF Ni-CoWB COMPOSITES PRODUCED BY SINTERING

Selinnur AKSU

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Prof. Aytekin HİTİT

In this study, Ni–CoWB composites were produced from Ni–Co–W–B metallic-glass alloys with different boron contents by sintering, and the microstructural, mechanical, and chemical properties of these composites were systematically investigated. Amorphous ribbons fabricated by melt spinning were ground into powders, and these amorphous powders were densified at various temperatures by spark plasma sintering (SPS). Sintering of the amorphous powders yielded low-porosity composites through the co-precipitation of a Ni solid solution and the CoWB phase.

Density measurements indicated high sinterability and low porosity in both composites. Microstructural analyses revealed CoWB volume fractions of 19% and 37% for the $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ and $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ compositions, respectively. Vickers hardness values were measured as 630 HV and 754 HV, and the fracture toughness for both composites was at least $25 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$. Wear tests showed wear rates on the order of $6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ for both materials. Corrosion experiments demonstrated that the sintered composites exhibited lower resistance than heat-treated samples, which was attributed to residual porosity. High-temperature oxidation experiments at 800 °C and 900 °C indicated oxidation resistance superior to that of most cermets, with the $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ composite in particular exhibiting higher resistance.

In conclusion, the Ni–CoWB composites produced here combine high wear resistance, robust fracture toughness, and strong oxidation resistance, highlighting their potential for applications where wear resistance at elevated temperatures ($\geq 700 \text{ °C}$) is critically important.

2025, xvi + 78 page

Keywords: Metallic glass, Ni-Co-W-B, CoWB, Composite, Spark Plasma Sintering, Mechanical properties, Corrosion, Oxidation.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi birikimi, bilimsel yaklaşımı ve yol göstericiliğiyle her adımda bana destek olan, çalışmalarımı titizlikle takip edip akademik gelişimime yön veren ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Aytekin HİTİT'e en derin teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her zaman yapıcı eleştirileriyle bana farklı bir bakış açısı kazandıran Sayın Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI'ya, tez sürecim boyunca her konuda bana yardımcı olan ve işleri kolaylaştıran Dr. Cumali DİNÇER'e, çalışmamın deneysel kısmında sağladığı katkılardan dolayı Doç. Dr. Ali ÇELİK'e çok teşekkür ederim.

Bu süreç boyunca bana koşulsuz destek olan, sevgilerini ve güvenlerini her zaman hissettiren, başarılarımı benimle birlikte kutlayan aileme ve sevdiklerime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi 122M548 no'lu proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Selinnur AKSU
Afyonkarahisar 2025

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Sermetler (Metal Bağlayıcı Seramik Kompozitler).....	3
2.1.1 Karbür Esaslı Sermetler	3
2.1.2 Borür Esaslı Sermetler	4
2.2 Metalik Camlar	5
2.2.1 Metalik Camların Üretim Yöntemleri.....	6
2.2.1.1 Eriyik Döndürme Yöntemi.....	6
2.2.1.2 Emme Döküm Yöntemi	6
2.2.1.3 Atomizasyon Yöntemi	7
2.2.2 Metalik Camların Genel Özellikleri	8
2.2.3 Metalik Camların Kristalizasyonu ile Üretilen Kompozitler.....	9
2.3 Sinterleme.....	10
2.3.1 Sıcak Presleme	10
2.3.2 Kıvılcım Plazma Sinterleme	11
2.3.3 Sıcak İzostatik Presleme	11
3. MATERYAL VE METOT	13

3.1 Alaşım Sisteminlerin Seçimi	13
3.2 Kullanılan Hammaddeler.....	14
3.3 Kompozisyonların Uygun Bileşimde Hazırlanması	14
3.4 Vakum Ark Ocağında Ergitme İşlemleri.....	15
3.5 Eriyik Döndürme Yöntemi ile Şerit Üretimi	16
3.6 Şeritlerin Öğütülmesi ile Toz Üretimi	18
3.7 Tane Boyut Dağılımının Belirlenmesi.....	18
3.8 SPS ile Sinterleme	19
3.9 Numunelerin Karakterizasyonu	20
3.9.1 Karakterizasyon İçin Numune Yüzeyinin Hazırlanması	20
3.9.2 Yoğunluk Ölçümü.....	21
3.9.3 Mikroyapı Karakterizasyonu	21
3.9.3.1 XRD Analizi	21
3.9.3.2 Rietveld Analizi	22
3.9.3.3 SEM Analizi.....	23
3.9.4 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	24
3.9.4.1 Mikrosertlik Ölçümleri	25
3.9.4.2 Elastik Modülün Belirlenmesi	26
3.9.4.3 Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi	27
3.9.4.4 Aşınma Dayanımının Belirlenmesi	28
3.9.5 Korozyon Testi	29
3.9.6 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testi	31
4. BULGULAR.....	32
4.1 B13 Üretim Çalışmaları.....	32
4.1.1 SPS Sinterleme Çevrimi	33
4.1.2 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları	34

4.1.3 XRD Sonuçları.....	35
4.1.4 Rietveld Analizi Sonuçları.....	35
4.1.5 SEM Sonuçları.....	36
4.1.6 Mikrosertlik	38
4.1.7 Elastik Modül.....	38
4.1.8 Kırılma Tokluğu	39
4.1.9 Aşınma Dayanımı	40
4.1.10 Korozyon Testi Sonuçları	41
4.1.11 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testi Sonuçları.....	44
4.2 B19 Üretim Çalışmaları.....	45
4.2.1 SPS Sinterleme Çevrimi	46
4.2.2 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları	47
4.2.3 XRD Sonuçları.....	48
4.2.4 Rietveld Analizi Sonuçları.....	48
4.2.5 SEM Sonuçları.....	49
4.2.6 Mikrosertlik	51
4.2.7 Elastik Modül.....	51
4.2.8 Kırılma Tokluğu	52
4.2.9 Aşınma Dayanımı	53
4.2.10 Korozyon Testi Sonuçları	55
4.2.11 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testi Sonuçları.....	57
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	58
5.1 Mikroyapı	58
5.1.1 B13 Kompozitinin Mikroyapısı	58
5.1.2 B19 Kompozitinin Mikroyapısı	59
5.1.3 B13 ve B19 Kompozitlerinin Mikroyapı Karşılaştırması.....	59

5.2 Mekanik Özellikler	60
5.2.1 B13 Kompozitinin Mekanik Özellikleri	60
5.2.1.1 Mikrosertlik.....	60
5.2.1.2 Kırılma Tokluğu.....	60
5.2.1.3 Aşınma Dayanımı	61
5.2.2 B19 Kompozitinin Mekanik Özellikleri	61
5.2.2.1 Mikrosertlik.....	61
5.2.2.2 Kırılma Tokluğu.....	61
5.2.2.3 Aşınma Dayanımı	62
5.2.3 B13 ve B19 Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması	62
5.3 Kimyasal Davranış	64
5.3.1 B13 Kompozitinin Kimyasal Davranışı.....	64
5.3.1.1 Korozyon.....	64
5.3.1.2 Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu	65
5.3.2 B19 Kompozitinin Kimyasal Davranışı.....	65
5.3.2.1 Korozyon.....	65
5.3.2.2 Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu	65
5.3.3 B13 ve B19 Kompozitlerinin Kimyasal Davranışlarının Karşılaştırılması	66
6. KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	78

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	Liküdü 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
POM	Polarize Optik Mikroskop



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Eriyik döndürme metodu mekanizması.	6
Şekil 2.2 Emme döküm yöntemi.	7
Şekil 2.3 Atomizasyon yönteminin çalışma prensibi.	8
Şekil 3.1 Hassas terazi yardımı ile 100 gr. tartılan toz karışımı.	15
Şekil 3.2 Hidrolik pres, çelik toz basma kalıbı ve şekillendirilen tablet.	15
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).	16
Şekil 3.4 Vakum ark ocağında ergitme öncesi ve sonrası master alaşım numunesi.	16
Şekil 3.5 Eriyik döndürme cihazı.	17
Şekil 3.6 Eriyik döndürme cihazı ile üretilen şeritler.	17
Şekil 3.7 Lazer Destekli Tane Boyut Ölçüm Cihazı.	18
Şekil 3.8 SPS cihazı ve grafit kalıp.	19
Şekil 3.9 METKON FORCIPOL 102 zımparalama ve parlatma cihazı	20
Şekil 3.10 Zımpara ve parlatma işlemi yapılmış numune.	21
Şekil 3.11 Bruker D8 Advance marka XRD cihazı	22
Şekil 3.12 LEO 1430 VP ve Hitachi Regulus 8230 FE-SEM marka SEM cihazı.	24
Şekil 3.13 $Ni_{137}Co_{22}W_{22}B_{19}$ kompozitinin SEM görüntüsünde a) tanelerin işaretlenmesi b) tane üzerinde koordinatların belirlenmesi.	24
Şekil 3.14 SHIMADZU – HMV-2L ASSY marka mikrosertlik cihazı.	25
Şekil 3.15 TMC/MB10 marka nanoindentasyon cihazı.	26
Şekil 3.16 Tribometre Cihazı.	28
Şekil 3.17 Profilometre cihazı.	29
Şekil 3.18 Korozyon testi için reçineye alınan numuneler.	30

Şekil 3.19 Korozyon testi düzeneği	30
Şekil 3.20 Korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{kor})’nun hesaplanması.	31
Şekil 3.21 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı.	31
Şekil 4.1 B13 alaşımının öğütme sonrası <100 µm tozlarının boyut dağılımı.	32
Şekil 4.2 B13 alaşımının <100 µm tozlarının XRD deseni.	33
Şekil 4.3 B13 alaşımının <100 µm tozlarının SEM görüntüleri.	33
Şekil 4.4 B13 amorf tozlarının SPS sinterleme çevrimi (tepe sıcaklık: 1002 °C (≈ 1275 K)): sıcaklık (sol, °C) ve piston yer değiştirmesi (sağ, mm)–zaman grafiği.	34
Şekil 4.5 B13 alaşım tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozit numunelerin yoğunluklarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.	34
Şekil 4.6 B13 alaşım tozlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen kompozitlerin XRD desenleri.	35
Şekil 4.7 B13 kompozitinin Rietveld analizi: ölçülen XRD deseni (siyah), hesaplanan desen (kırmızı) ve fark eğrisi (yeşil) ($R_{wp} = \%3.199$).	36
Şekil 4.8 B13 kompozitinin a) 20000 X büyütmede SEM görüntüsü b) 5000 X büyütmede SEM görüntüsü.	36
Şekil 4.9 B13 kompozitinin a) 1000 X büyütmede SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu.	37
Şekil 4.10 B13 kompozitinin yapısında çökelen CoWB fazının tane boyut dağılımı.	37
Şekil 4.11 B13 alaşımının sinterlenmesi ile elde edilen kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.	38
Şekil 4.12 B13 kompozitinde elastik modül hesaplarında kullanılan nanoindentasyon izlerinden bir örnek.	38
Şekil 4.13 B13 kompozitinde 1176 N yükte oluşan Vickers sertlik izi.	39
Şekil 4.14 B13 kompozitinin farklı bağıntılar ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.	39
Şekil 4.15 Sürtünme katsayısının kayma mesafesine göre değişim.	40
Şekil 4.16 B13 kompozitinin a) aşınma izinin üç boyutlu görüntüsü b) aşınma kesit alanı	40

Şekil 4.17 B13 kompozitinin a) aşınma izinin SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu	41
Şekil 4.18 B13 kompozitinin % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.	42
Şekil 4.19 B13 kompozitinin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	42
Şekil 4.20 B13 kompozitinin 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	43
Şekil 4.21 B13 kompozitinin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.	43
Şekil 4.22 B13 kompozitinin 800 °C ve 900 °C’de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerlerinin süreye bağlı değişimi.	44
Şekil 4.23 B19 alaşımının öğütme sonrası <100 µm tozlarının boyut dağılımı.	45
Şekil 4.24 B19 alaşımının <100 µm tozlarının XRD deseni.	46
Şekil 4.25 B19 alaşımının <100 µm tozlarının SEM görüntüleri.	46
Şekil 4.26 B19 amorf tozlarının SPS sinterleme çevrimi (tepe sıcaklık: 1052 °C (≈ 1325 K)): sıcaklık (sol, °C) ve piston yer değiştirmesi (sağ, mm)–zaman grafiği.	47
Şekil 4.27 B19 alaşım tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozit numunelerin yoğunluklarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.	47
Şekil 4.28 B19 alaşım tozlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen kompozitlerin XRD desenleri.	48
Şekil 4.29 B19 kompozitinin Rietveld analizi: ölçülen XRD deseni (siyah), hesaplanan desen (kırmızı) ve fark eğrisi (yeşil) ($R_{wp} = \%2.863$).	49
Şekil 4.30 B19 kompozitinin a) 20000 X büyütmede SEM görüntüsü b) 5000 X büyütmede SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.31 B19 kompozitinin a) 1000 X büyütmede SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu.....	50
Şekil 4.32 B19 kompozitinin yapısında çökelen CoWB fazının tane boyut dağılımı.	50
Şekil 4.33 B19 alaşımının sinterlenmesi ile elde edilen kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.....	51
Şekil 4.34 B19 kompozitinde elastik modül hesaplarında kullanılan nanoindentasyon izlerinden bir örnek.	52

Şekil 4.35 B19 kompozitinde 1176 N yükte oluşan Vickers sertlik izi.	52
Şekil 4.36 B19 kompozitinin farklı bağıntılar ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.....	53
Şekil 4.37 Sürtünme katsayısının kayma mesafesine göre değişimi.	53
Şekil 4.38 B19 kompozitinde a) aşınma izinin üç boyutlu görüntüsü b) aşınma kesit alanı. ..	54
Şekil 4.39 B19 kompozitinin a) aşınma izinin SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu.	54
Şekil 4.40 B19 kompozitinin % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.	55
Şekil 4.41 B19 kompozitinin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	55
Şekil 4.42 B19 kompozitinin 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	56
Şekil 4.43 B19 kompozitinin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	56
Şekil 4.44 B19 kompozitinin 800 °C ve 900 °C’de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerlerinin süreye bağlı değişimi.	57
Şekil 5.1 Karbür ve borür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin mikrosertlik–kırılma tokluğu karşılaştırması. Hata! Yer işareti tanımlanmamış	63
Şekil 5.2 Karbür ve borür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin mikrosertlik–aşınma oranı karşılaştırması.	64
Şekil 5.3 Karbür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin 1 M NaOH ortamında mikrosertlik–korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması.	66
Şekil 5.4 Karbür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin 1 M HCl ortamında mikrosertlik–korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması.	67
Şekil 5.5 Karbür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin 1 M H ₂ SO ₄ ortamında mikrosertlik–korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması..	67
Şekil 5.6 Karbür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin %3.5 NaCl ortamında mikrosertlik–korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması.	68
Şekil 5.7 Karbür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin 800 °C’de 3 saatte mikrosertlik–kütle kazanımı (oksidasyon) karşılaştırması (mg/cm ²).....	69
Şekil 5.8 Karbür esaslı sermetler ile Ni–CoWB kompozitlerinin 900 °C’de 3 saatte mikrosertlik–kütle kazanımı (oksidasyon) karşılaştırması (mg/cm ²).....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 İri hacimli metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozitler.	10
Çizelge 3.1 Kullanılan elementlerin saflık dereceleri, tane boyutları ve atomik yarıçapları. .	14
Çizelge 3.2 Alaşımların kompozisyonları (% at.).....	14
Çizelge 3.3 Kırılma tokluğu bağıntıları.	27
Çizelge 4.1 B13 kompozitinde çökelmiş fazların kafes parametreleri.	36
Çizelge 4.2 B13 kompozitinin yapısında çökelmiş CoWB fazına ait tane boyutu ölçüm sonuçları.	37
Çizelge 4.3 B13 kompozitinin elastik modül değeri.....	38
Çizelge 4.4 B13 kompozitine ait aşınma dayanımı değeri.....	41
Çizelge 4.5 B13 kompozitinin korozyon testi sonuçları.	44
Çizelge 4.6 B13 kompozitinin Yüksek sıcaklık oksidasyon testi sonuçları (t=3 saat).	44
Çizelge 4.7 B19 kompozitinde çökelmiş fazların kafes parametreleri.	49
Çizelge 4.8 B19 kompozitinin yapısında çökelmiş CoWB fazına ait tane boyutu ölçüm sonuçları.	51
Çizelge 4.9 B19 kompozitinin elastik modül değeri.....	52
Çizelge 4.10 B19 kompozitine ait aşınma oranı değeri.	54
Çizelge 4.11 B19 kompozitinin korozyon testi sonuçları.	56
Çizelge 4.12 B19 kompozitinin yüksek sıcaklık oksidasyon testi sonuçları (t=3 saat).	57
Çizelge 5.1 B13 ve B19 kompozitlerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.	62

1. GİRİŞ

Yüksek sertlik, aşınma direnci ve korozyon dayanımı gibi ileri mühendislik özelliklerinin eşzamanlı sağlanması, modern teknolojik uygulamalarda kullanılan yapısal malzemelere olan gereksinimi giderek artırmaktadır. Bu gereksinimleri karşılayabilen malzeme sınıflarından biri olan seramik–metal kompozitler (sermetler), seramik faz ile metal bağlayıcının birlikte çalıştığı yapılarda metalin süneklik ve tokluğunu, seramiğin ise yüksek sertlik ve ısı kararlılık gibi üstün özelliklerini aynı yapıda birleştirebilmektedir.

Bununla birlikte, geleneksel sermet üretim yöntemleri —özellikle toz metalurjisi ve sinterleme gibi teknikler— karmaşık geometrilere sahip parçaların üretiminde sınırlamalar taşımakta ve homojen mikroyapı kontrolü açısından yetersiz kalmaktadır. Son yıllarda geliştirilen üretim stratejileri sayesinde, yüksek bor ve/veya karbon içeren metalik cam alaşımlar kontrollü bir şekilde kristalleştirilerek mikroyapıdaki faz dağılımı istenilen şekilde düzenlenebilmekte ve böylece mevcut sınırlamalar aşılabilmektedir. Bu yöntem, uygun ısı işlemlerle borür ve/veya karbür fazlarının matris içerisinde kontrollü olarak çökertilmesi sayesinde matris-takviye yapıları kompozitlerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

Ancak bu yaklaşımın uygulanabilirliği, büyük ölçüde öncül alaşımın cam oluşturma kabiliyeti (COK) ile sınırlıdır. Literatürde, yüksek bor içeriğine sahip Cu-esaslı metalik cam alaşımları henüz rapor edilmemiştir. Yüksek bor içeren Ni-esaslı sistemler ise düşük COK değerleri nedeniyle makro boyutlu örneklerin üretimi açısından uygun değildir. Her ne kadar bu alaşımlar, düşük COK’a rağmen ince kaplama uygulamalarında kullanılabilse dahi, iri hacimli (kalın kesitli yapı) parça üretimi bu durumdan olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle, büyük hacimli kompozit yapıların üretimi için atomizasyonla elde edilen metalik cam tozlarının sıcak presleme (Hot Pressing, HP) veya kıvılcım plazma sinterleme (Spark Plasma Sintering, SPS) gibi yöntemlerle sinterlenmesi ya da eklemeli imalat teknikleriyle (Fused Deposition Modeling – FDM, Stereolithography – SLA, Selective Laser Sintering – SLS, Selective Laser Melting – SLM, Direct Metal Laser Sintering – DMLS, Electron Beam Melting – EBM, Binder Jetting, Material Jetting) şekillendirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, döküm yöntemiyle elde edilen amorf Ni-Co-W-B alaşımının kontrollü kristalleştirilmesiyle sentezlenen CoWB takviyeli nikel matrisli kompozitlerin, SPS (Spark

Plasma Sintering) yöntemiyle sinterlenmesi sonucunda ortaya çıkan mikroyapısal evrim, mekanik özellikleri (mikrosertlik, kırılma dayanımı ve aşınma direnci), oksidasyon ve korozyon davranışları detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Ayrıca, bu kompozitlerin SPS yöntemiyle iri hacimlerde üretilebilirliği kapsamlı olarak değerlendirilmiştir.



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Sermetler (Metal Bağlayıcı Seramik Kompozitler)

Sermetler, seramik fazın (ör. karbür, borür, nitrür) hacimce baskın olduğu ve metalik fazın bağlayıcı olarak görev yaptığı gelişmiş kompozit malzemelerdir. Bu yapılar, seramiğin yüksek sertlik, yüksek sıcaklık ve aşınma dayanımı gibi üstünlüklerini metalin süneklik ve tokluğu ile birleştirerek, özellikle yüksek sıcaklık, aşınma ve mekanik zorlanma koşullarında üstün performans sergiler (Smirnov vd., 2019). Literatürde, sermetlerin geliştirilmesindeki temel amaç; klasik metallerin sınırlı yüksek sıcaklık dayanımını artırırken, seramiklerin kırılganlığını daha tok bir metal bağlayıcı ile dengeleyerek sertlik–tokluk dengesini optimize etmektir.

Sermetlerin üretiminde uygulanan yöntemler, kullanılan seramik ve metal bileşenlerin özelliklerine, hedeflenen mikroyapıya ve nihai uygulama alanına bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Sermet üretiminde kullanılmak üzere birden fazla yöntem mevcuttur. En temel yöntemler arasında soğuk presleme ve sinterleme yer almakta olup, bu teknikler genellikle toz haldeki seramik ve metal malzemelerin karıştırılması ve ardından preslenip sinterlenmesi ile uygulanmaktadır. Toz metalurjisi (PM) esaslı bu yöntemler, basit şekilli parçaların üretiminde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Daha karmaşık ve yüksek performans gerektiren uygulamalarda ise sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP), reaktif sinterleme ve spark plazma sinterleme (SPS) gibi ileri teknoloji yöntemlere başvurulmaktadır. Özellikle SPS yöntemi, hızlı ısınma ve kontrollü sinterleme ortamı sayesinde mikroyapı kontrolü açısından avantaj sağlamaktadır. Son yıllarda, bu üretim tekniklerinin kombinasyonu ile daha homojen mikro yapılar ve üstün mekanik özelliklere sahip sermetlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar literatürde artış göstermektedir (Adanır, 2019).

Üretim yöntemleri ve yapısal özellikler açısından oksit ve nitrür esaslı türler de mevcuttur; ancak literatürde başlıca iki grup olarak karbür ve borür esaslı sermetler öne çıkar.

2.1.1 Karbür Esaslı Sermetler

Karbür esaslı sermetler, metal matrisli seramik kompozitler arasında önemli bir yere sahiptir ve özellikle aşınma direnci, yüksek sıcaklık dayanımı ve sertlik gibi üstün mekanik özellikleri ile dikkat çeker. Genellikle tungsten karbür (WC), titanyum karbür (TiC), tantal karbür (TaC) ve

niyobyum karbür (NbC) gibi geçiş metali karbürleri, nikel (Ni), kobalt (Co) veya demir (Fe) gibi metal bağlayıcı fazlarla birleştirilerek üretilir. Bu yapı, karbürlerin sertliğini ve metal fazın sünekliğini bir araya getirerek kırılganlığı azaltmakta ve dayanımı artırmaktadır.

Tungsten karbür (WC), karbür esaslı sermetlerde en yaygın olarak kullanılan seramik fazlardan biridir. WC, yüksek erime noktası (~ 2870 °C), yoğunluğu, sertliği (~ 2000 HV) ve mükemmel aşınma direnci sayesinde özellikle kesici takımlar, matkap uçları, frezeler ve kalıp bileşenleri gibi yüksek mekanik zorlamaların söz konusu olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. WC genellikle kobalt (Co) bağlayıcı fazı ile birlikte kullanılır; bu kombinasyon WC-Co olarak adlandırılır ve hem mikroyapısal bütünlük hem de tokluk açısından üstün özellikler sergiler. WC partikülleri, malzemenin yük taşıma kapasitesini artırırken, kobalt matrisi çatlak ilerlemesini geciktirerek sünekliği sağlar. TiC-Ni veya TiC-Fe esaslı sistemlerin ise yüksek sıcaklık parçaları, metal şekillendirme takımları ve korozyon ortamlarda çalışan ekipmanlarda yaygın olarak kullanıldığı bildirilmektedir.

2.1.2 Borür Esaslı Sermetler

Borür esaslı sermetler, yüksek sertlik, erime noktası ve kimyasal stabilite gibi üstün özellikleri sayesinde son yıllarda gelişmiş yapısal ve fonksiyonel uygulamalarda dikkat çeken malzeme sistemleri arasında yer almaktadır. En yaygın kullanılan borür bileşikleri arasında titanyum diborür (TiB_2), zirkonyum diborür (ZrB_2) ve hafniyum diborür (HfB_2) yer almaktadır. Bu tür borürler genellikle nikel (Ni), demir (Fe), paslanmaz çelik veya kobalt (Co) gibi sünek metal bağlayıcılar ile birleştirilerek, yüksek sertliğe sahip ve aynı zamanda tokluk gösteren kompozit yapılar oluşturulur. Borür esaslı sermetlerin üretimi için yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP), reaktif sinterleme, kıvılcım plazma sinterleme (SPS) ve toz metalurjisi teknikleri yer almaktadır. Bu yöntemler, yüksek yoğunluklu ve homojen mikroyapılar elde edilmesini mümkün kılarak mekanik performansı artırmaktadır. Literatürde, özellikle TiB_2 esaslı sistemlerin, yüksek sertliği (~ 2500 HV), iyi elektrik iletkenliği ve korozyon direnci nedeniyle elektrot malzemeleri, aşınma parçaları, kesici takımlar, zırh sistemleri ve aşırı sıcaklık dayanımı gerektiren havacılık bileşenlerinde kullanıldığı belirtilmektedir. Ayrıca ZrB_2 ve HfB_2 gibi ultra yüksek sıcaklık seramikleri, 2000 °C üzerindeki oksidatif ortamlara dayanıklı yapılarıyla hipersonik araç burun konileri, ısı kalkanları ve gaz türbini bileşenleri gibi uygulamalarda önem kazanmaktadır. Bunun yanı sıra,

borür esaslı sistemlerin oksidasyon direncinin artırılması amacıyla SiC, MoSi₂ gibi fazlarla modifiye edilerek yüksek sıcaklık koşullarında koruyucu oksit tabakalarının oluşumu teşvik edilmektedir. Tüm bu özellikleriyle borür esaslı sermetler, savunma, nükleer enerji, uzay ve ileri imalat teknolojilerinde tercih edilen stratejik malzeme sınıfları arasında yer almaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, Co–W–B (kobalt–tungsten–bor) esaslı sistemlerin, geleneksel karbür ve borür esaslı sert metal sistemlere alternatif olarak gelişmekte olduğunu göstermektedir. Bu sistemlerde, tungsten ve bor elementleri bir arada bulunarak hem karbür hem de borür fazlarının sertlik avantajlarından faydalanılırken, kobalt bağlayıcı faz sayesinde yapıya süneklik ve tokluk kazandırılmaktadır. Özellikle Co–W–B üçlü sisteminde oluşan kompleks borür ve karbür fazlarının (örneğin W₂B, WB, CoWB) mikroyapıda dağılması, aşınma dayanımını ve sıcaklık stabilitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Literatürde, bu sistemlerin yüksek sertlik (~2000–2300 HV), iyi darbe dayanımı, korozyon direnci ve oksidatif ortamlarda kararlılık gibi özellikler sergilediği bildirilmektedir. Toz metalurjisi, HP ve SPS gibi yöntemlerle üretilen Co–W–B esaslı sert malzemeler, aşındırıcı ortamda çalışan takım elemanları, kesici uçlar, zırh kaplamaları, nükleer reaktör bileşenleri ve yüksek sıcaklık yapısal parçalar gibi uygulamalarda değerlendirilmektedir.

Co–W–B esaslı metalik camların kontrollü kristalizasyonu yoluyla da borür esaslı sert malzeme üretimi gerçekleştirilebildiği belirtilmektedir. Bu yaklaşımda, öncelikle amorf yapıda üretilen metalik camın, kontrollü ısıtma işlemiyle kısmi kristalizasyonu sağlanarak, matris içerisinde ince dağılımlı borür veya karbür fazlarının oluşumu teşvik edilir. Böylece hem mikroyapısal homojenlik hem de üstün mekanik özellikler elde edilebilmekte; bu durum Co–W–B sistemlerini çok fazlı, ileri fonksiyonel sermetler için cazip bir alternatif haline getirmektedir.

2.2 Metalik Camlar

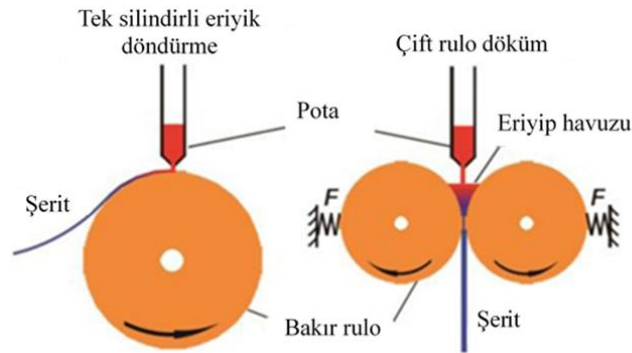
Metalik camlar, kısa menzilli düzene sahip olsalar da uzun menzilli atomik düzen göstermeyen, yani amorf yapıya sahip metal alaşımlardır. Geleneksel kristalin yapının aksine, metalik camlarda atomlar rastgele yerleşmiş durumdadır ve bu düzensiz yapı, onlara yüksek mekanik dayanım, üstün elastiklik, yüksek aşınma direnci ve mükemmel korozyon dayanımı gibi çok sayıda avantaj kazandırır. Metalik camlar, genellikle çok bileşenli alaşım sistemlerinden hızlı katılaştırma teknikleriyle (örneğin eriyik döndürme, emme döküm) üretilir; bu yöntemlerle,

ergimiş alaşımın kristalize olmasına fırsat vermeyecek kadar yüksek soğuma hızları (genellikle 10^2 - 10^7 K/s) sağlanır.

2.2.1 Metalik Camların Üretim Yöntemleri

2.2.1.1 Eriyik Döndürme Yöntemi

Eriyik döndürme yöntemi, metalik cam üretiminde yaygın olarak kullanılan hızlı katılaştırma yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde, uygun bileşime sahip metal alaşımı ergitildikten sonra inert bir atmosfer altında ince bir nozuldan yüksek hızla dönen ve genellikle bakırdan yapılmış bir soğutma diski üzerine püskürtülür. Ergimiş metal, diske temas ettiği anda çok yüksek bir soğuma hızıyla (yaklaşık 10^5 – 10^6 K/s) aniden katılaşır. Bu hızlı soğuma, atomların düzenli bir kristal yapı oluşturmaya zaman tanımadan, düzensiz yani amorf yapıda katılaşmasını sağlar. Böylece metalik cam yapıda, ince şerit formunda bir ürün elde edilir. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle, sürekli olarak katılaşan şerit, tekerlek yüzeyinden kolayca ayrılır. Şekil 1.1’de eriyik döndürme yöntemine ait üretim şeması gösterilmektedir. Bu yöntemle elde edilen şerit ya da folyolar, toz haline getirildikten sonra sıcak presleme yöntemiyle tek parça metalik cam formunda üretilbildiği gibi, atomize tozların sıkıştırılmasıyla da üretim gerçekleştirilebilmektedir (Jones 2001).

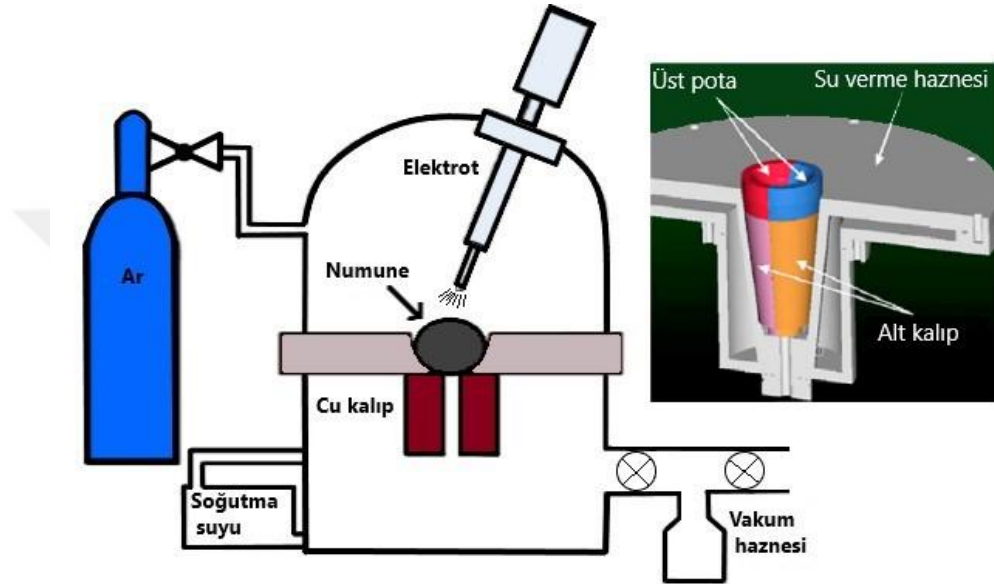


Şekil 2.1 Eriyik döndürme metodu mekanizması (Zhang 2019).

2.2.1.2 Emme Döküm Yöntemi

Emme döküm yöntemi, özellikle amorf metal alaşımlarının ve küçük boyutlarda iri hacimli metalik cam numunelerinin üretiminde kullanılan bir hızlı katılaşma tekniğidir. Bu yöntemde, öncelikle alaşım bileşenleri uygun atmosfer altında potada eritilir. Elde edilen eriyik, vakum

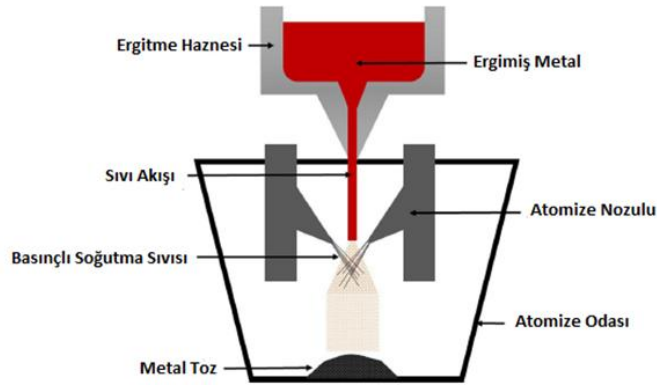
etkisiyle genellikle yüksek ısı iletkenliğine sahip bakırdan yapılmış soğuk bir kalıba emilerek doldurulur. Kalıp içerisindeki hızlı ısı transferi sayesinde, eriyik metalin atomları kristalleşme için yeterli zamanı bulamadan katılaşır ve böylece amorf yapı elde edilir. Yaklaşık 10^3 – 10^4 K/s soğuma hızlarının elde edilebildiği bu yöntem, özellikle çapı 1–2 mm'ye kadar olan iri hacimli metalik cam çubuklarının üretiminde uygundur. Şekil 2.2' de emme döküm yönteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.2 Emme döküm yöntemi (Qiao vd. 2016).

2.2.1.3 Atomizasyon Yöntemi

Metalik tozların işlenmesinde en yaygın ve etkili yöntemlerden biri atomizasyon tekniğidir (Lyon vd., 2018; Alshataif vd., 2019). Bu yöntemde, öncelikle alaşım bileşenleri yüksek sıcaklıkta eritilerek sıvı hale getirilir. Eriyik metal, yüksek basınçlı gaz jetleri yardımıyla küçük damlacıklara ayrılır ve bu damlacıklar ortamda veya kontrollü atmosferde hızla soğuyarak katılaşır. Böylece amorf yapıyı koruyan ince ve homojen toz parçacıkları elde edilir. Atomizasyon, özellikle gaz atomizasyonu şeklinde uygulanır ve büyük miktarda toz üretimine olanak tanır. Elde edilen tozlar, uygun boyutlarda elenip sınıflandırıldıktan sonra, sinterleme veya eklemeli imalat gibi yöntemlerle iri hacimli metalik cam malzemelere dönüştürülür. Bu şekilde elde edilen parçacıklar geometri ve bileşim açısından iyi bir homojenlik sergilemektedirler (Lyon vd. 2018). Şekil 2.3'de atomizasyon yönteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.3 Atomizasyon yönteminin çalışma prensibi (Alshatatif vd.2019)

2.2.2 Metalik Camların Genel Özellikleri

Metalik camlar, kısa menzilli atomik düzenlemeye sahip ancak uzun menzilli kristal yapıya sahip olmayan amorf metal alaşımlardır. Bu yapısal düzensizlik, klasik kristal metalik sistemlerle karşılaştırıldığında pek çok farklı fiziksel ve mekanik özellik ortaya koyar. Atomların düzensiz bir biçimde paketlenmesi, kristal yapıdaki dislokasyon, tane sınırı ve faz ayrımı gibi deformasyon mekanizmalarının bulunmamasına neden olur. Bu durum, malzemeye yüksek mekanik dayanım, elastik deformasyon kapasitesi ve korozyon direnci gibi üstünlükler kazandırır (Inoue, 2000).

- Metalik camların üretimi sırasında eriyik faz, çok yüksek soğuma hızlarında katılaştırılarak kristalleşme engellenir ve atomlar düzensiz bir yapıda donarak amorf yapı meydana getirir. Bu düzensizlik, kristal kusurların (dislokasyon, tane sınırları vb.) bulunmamasına neden olur. Bu yapı, X-ışını kırınım desenlerinde belirgin bir pik yerine geniş bir halo şeklinde kendini gösterir.
- Amorf yapı, dislokasyonların hareket etmesine izin vermediği için metalik camlar oldukça yüksek bir akma dayanımına sahiptir. Tipik olarak metalik camların basma dayanımı 2–4 GPa mertebesinde olabilir (Schuh et al., 2007). Bununla birlikte, plastik deformasyon yetenekleri sınırlı olabildiğinden, gevrek kırılma davranışı gösterebilirler.
- Amorf yapı sayesinde tane sınırlarının ve ayrılmış fazların bulunmaması, yüzey tepkimelerini minimize ederek özellikle tuzlu su veya asidik ortamlarda korozyona karşı direnç sağlar (Peker & Johnson, 1993).

- Kristal yapıya sahip metallerde serbest elektronlar ve düzenli kafes yapısı, ısı iletimini kolaylaştırırken; metalik camların düzensiz yapısı ısı taşıma mekanizmalarını sınırlar. Bu nedenle, metalik camların termal iletkenliği görece düşüktür.
- Metalik camlar, elastik deformasyon yeteneği açısından da dikkat çeker. Kristal metallere kıyasla daha yüksek bir elastik sınır sergileyerek yük altında daha fazla geri kazanılabilir deformasyon imkânı tanırırlar.

2.2.3 Metalik Camların Kristalizasyonu ile Üretilen Kompozitler

Metalik camlar, amorf yapıları sayesinde yüksek elastik sınır, aşınma direnci ve korozyon dayanımı gibi üstün fiziksel ve mekanik özellikler sergilemektedir. Ancak bu yapıların en temel dezavantajlarından biri, şekil değiştirme kabiliyetlerinin düşük olmasıdır. Bu sınırlamayı aşmak amacıyla geliştirilen yöntemlerden biri, metalik camların kontrollü kristalizasyon süreci ile kompozit yapıya dönüştürülmesidir. Bu süreçte, amorf matris içerisinde belirli sıcaklık ve süre koşullarında nanoboyutta kristaller çökeltilerek, hem sertlik hem de kırılma tokluğu açısından dengelenmiş malzemeler elde edilmektedir. Literatürde, metalik camların kristalizasyon sıcaklıklarının genellikle $0.4-0.7 T_m$ aralığında olduğu ve bu sıcaklıkların üzerinde uygulanan ısı işlemlerle farklı morfolojide ve faz yapısında kristallerin oluşabildiği belirtilmektedir (Inoue 2012). Söz konusu kristaller; borür, karbür ya da metalik fazlar gibi çözünen zengin bölgeler oluşturabilmekte ve bu fazların türü ile dağılımı, elde edilen kompozit malzemenin performansını doğrudan etkilemektedir. Bu bağlamda en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan ısı işlemleri yöntemiyle kristalizasyon sayesinde amorf yapı içerisinde kontrollü kristaller oluşturulabilmekte, böylece sünekliği artırılmış ve kırılmaya karşı dirençli kompozit yapılar elde edilebilmektedir. Ancak bu yöntemin en büyük kısıtlarından biri, öncül metalik cam alaşımının cam oluşturma kabiliyetinin sınırlı olması nedeniyle yalnızca sınırlı boyutta parçalarda uygulanabilir olmasıdır. Isıl işlemle üretilen kompozitlerde iri hacimli parçaların üretimi mümkün olmamakta, bu da yapısal uygulamalar için önemli bir dezavantaj teşkil etmektedir. Sonuç olarak, her ne kadar üstün özelliklere sahip kompozitler üretilebilse de, iri hacimli kompozit parçaların üretimi için sinterleme ve eklemeli imalat gibi alternatif yöntemlerin kullanılması gerekmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar, metalik camların fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek

amacıyla kristalizasyon süreçlerinin kritik bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Çizelge 2.1'de, literatürde yer alan iri hacimli metalik camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen kompozit örnekler ve bu örneklerle ait mikrosertlik değerleri sunulmuştur.

2.3 Sinterleme

Sinterleme, toz halindeki metal veya seramik malzemelerin, ergime sıcaklıklarının altında bir sıcaklıkta ısıtılarak ve aynı zamanda basınç uygulanarak birleştirilmesiyle katı bir kütle haline getirilmesini sağlayan bir üretim yöntemidir. Bu süreçte, partiküller arasında difüzyonla bağ oluşur, gözeneklilik azalır ve mekanik bütünlük sağlanır. Sinterleme işlemi genellikle üç ana evreden oluşur: boyutsal değişimin olduğu başlangıç evresi, yoğunluğun hızla arttığı ara evre ve son yoğunlaşma evresi. Metalik cam kompozitlerinin üretiminde sinterleme, öncül olarak kullanılan amorf tozların şekillendirilip iri hacimli parçalara dönüştürülmesini mümkün kıldığı için önemli bir avantaj sağlar.

Çizelge 2.1 İri hacimli metalik camların kristalizasyonu ile üretilen kompozitler.

Alaşım Sistemi	Takviye fazı	Mikrosertlik (HV)	Referans
$\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_{14}\text{C}_{14}\text{B}_6\text{Y}_2$	Cr_{23}C_6	1515	Iqbal 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
$\text{Fe}_{41}\text{Co}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_{15}$	$(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe,Ni,Mo})_{23}\text{B}_6$	1400	Han vd. 2013
$\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ($x = 0, 1, 3, 5$)	$(\text{Fe,Cr})_{23}(\text{C,B})_6$, MoB		
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_2\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{26.5}\text{Si}_5$	$(\text{Co,Fe})_2\text{B}$, $(\text{Co,Fe})_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$	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
$\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$	CoWB	1294	Dincer 2025

2.3.1 Sıcak Presleme

Sıcak presleme , sinterleme işlemi sırasında hem ısı hem de dış basıncın eşzamanlı olarak uygulanmasıyla gerçekleştirilen gelişmiş bir yoğunlaştırma yöntemidir. Bu yöntemde, önceden

şekillendirilmiş toz numune genellikle grafit ya da metal bir kalıp içerisine yerleştirilerek, belirli bir sıcaklık aralığında (ergime sıcaklığının altında) ve kontrollü basınç altında sinterlenir. Uygulanan basınç, partiküller arasındaki temas alanlarını artırarak difüzyon mekanizmalarını hızlandırır ve bu sayede daha kısa sürede daha yüksek yoğunluklu ve düşük gözenekliliğe sahip yapılar elde edilir. Sıcak presleme yöntemi, özellikle metalik cam tozlarının iri hacimli ve mekanik olarak bütünleşmiş parçalar haline getirilmesinde tercih edilen etkili bir yöntemdir. Ancak kalıp kullanımı ve karmaşık şekillerin üretimindeki sınırlamalar, yöntemin dezavantajları arasında yer almaktadır. Ayrıca, işlem sıcaklığı dikkatle kontrol edilmediği takdirde, özellikle amorf yapıya sahip sistemlerde istenmeyen kristalleşmeler meydana gelebilir.

2.3.2 Kıvılcım Plazma Sinterleme

Kıvılcım plazma sinterleme, geleneksel sinterleme yöntemlerine kıyasla çok daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklu malzemelerin üretimini mümkün kılan gelişmiş bir sinterleme teknolojisidir. Bu yöntemde, toz halindeki malzeme iletken bir kalıp içerisine yerleştirilir ve sinterleme işlemi, numune üzerinden doğrudan geçirilen darbeli doğru akım (DC) ile gerçekleştirilir. Elektrik akımının oluşturduğu Joule ısısı sayesinde malzeme içten dışa doğru hızlı şekilde ısınırken, aynı anda uygulanan eksenel mekanik basınç, parçacıklar arası temas alanlarını artırarak difüzyonu kolaylaştırır ve gözenekliliği azaltır. SPS yöntemi, yüksek sinterleme hızına ve kısa işlem süresine sahip olması nedeniyle, özellikle amorf yapılarda istenmeyen kristalleşmeyi minimumda tutarak metalik camların yoğunlaştırılmasında büyük avantaj sağlar. Ayrıca, ince taneli ve nanoyapılı malzemelerin mikroyapısal stabilitesini koruyarak üstün mekanik özelliklerin elde edilmesine olanak tanır.

2.3.3 Sıcak İzostatik Presleme

Sıcak izostatik presleme, metal tozlarının yüksek sıcaklıkta ve tüm yönlerden eşit basınç altında yoğunlaştırılması esasına dayanan gelişmiş bir sinterleme yöntemidir. Bu teknikte, önceden hazırlanmış ve genellikle kapsüllenmiş numuneler, inert bir gaz (çoğunlukla argon) ortamında, 100–200 MPa basınç altında ve yaklaşık 1000–1300 °C sıcaklıklarda işlem görür. Uygulanan izostatik gaz basıncı sayesinde, partiküller arası boşluklar etkili şekilde kapatılarak yüksek yoğunluk ve düşük gözeneklilik seviyelerine ulaşılır. HIP işlemi, özellikle karmaşık geometrili, büyük boyutlu ya da yüksek performans gerektiren parçalarda mekanik özelliklerin artırılması,

i hataların giderilmesi ve mikroyapının homojenleştirilmesi amacıyla tercih edilmektedir. Metalik cam kompozitlerinde ise, sıcak izostatik presleme sayesinde iri hacimli parçalar retilenirken, işlem sıcaklığının dikkatli şekilde kontrol edilmesi kristalleşmenin önlenmesi açısından kritik önem taşır.



3. MATERİYAL ve METOT

Bu bölümde, metalik cam alaşımlarının üretiminde kullanılan ham maddeler, üretim sürecinin tüm basamakları ve elde edilen numunelerin çeşitli özelliklerini değerlendirmek için uygulanan karakterizasyon yöntemleri ile kullanılan cihazlar hakkında detaylı bilgiler verilmektedir.

3.1 Alaşım Sisteminlerin Seçimi

Bu çalışmada kullanılacak alaşım sistemi seçilirken, yüksek sertlik ve kırılma tokluğu gibi üstün mekanik özellikleriyle öne çıkan Ni-CoWB kompozitlerinin üretiminde öncül malzeme olarak değerlendirilen iri hacimli metalik cam yapısındaki Ni-Co-W-B alaşımları esas alınmıştır. Literatürde, bu tür metalik cam alaşımlarının amorf yapılarının sağladığı mikroyapısal kararlılık ve yüksek sinterlenebilirlik özellikleri sayesinde, üstün mekanik performans sunduğu belirtilmektedir.

Ni-Co-W-B iri hacimli metalik cam alaşımlarının kontrollü kristalizasyonu ile kompozit üretimine yönelik yapılan çalışmalarda, söz konusu alaşımların sertlik açısından yüksek performans gösterdiği raporlanmıştır. Örneğin, Ocaktaş (2023) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ bileşimli alaşım üretilmiş ve 1503 HV0.5 sertlik değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde, Dincer (2025) tarafından yapılan çalışmada, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ bileşimli alaşım aynı yöntemle üretilmiş ve 1294 HV0.5 sertlik değeri ölçülmüştür. Bu sonuçlar, farklı bor içeriklerine sahip bu alaşımların, üstün mekanik özelliklere sahip kompozit yapıların üretimi için uygun öncül malzemeler olduğunu göstermektedir.

Bu bilgiler ışığında, SPS yöntemiyle üretilecek kompozit malzemelerin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi amacıyla, bor içeriği açısından farklılık gösteren iki metalik cam alaşımı belirlenmiştir. Düşük bor içeriğine sahip $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ (B13) ve yüksek bor içeriğine sahip $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ (B19) alaşımları, bu çalışma kapsamında öncül malzemeler olarak seçilmiş ve SPS yöntemiyle sinterlenerek Ni-CoWB esaslı kompozit yapıların elde edilmesi hedeflenmiştir.

Farklı bor içeriğine sahip bu iki alaşımların sinterleme yöntemiyle işlenmesi sonucunda, kompozitlerin mekanik özelliklerinde (sertlik, kırılma tokluğu gibi) ve çevresel koşullara karşı dayanımlarında (korozyon direnci, yüksek sıcaklık oksidasyon direnci gibi) meydana gelen

değişimler sistematik olarak analiz edilmiştir. Böylece, bor içeriğinin kompozit malzemelerin genel performansı üzerindeki rolü detaylı şekilde ortaya konulacaktır. Elde edilecek veriler, ilerleyen süreçlerde yüksek sıcaklıkta çalışan mühendislik uygulamaları için optimize edilmiş yeni nesil malzemelerin tasarımında yol gösterici nitelikte olacaktır.

3.2 Kullanılan Hammaddeler

Kompozisyon içerisinde safsızlık oluşumunu engellemek ve homojen bir mikro yapı elde edebilmek amacıyla, alaşımlar hazırlanırken mikron boyutunda tane büyüklüğüne sahip, yüksek saflıkta metal tozları kullanılmıştır. Çizelge 3.1’de, alaşımların hazırlanmasında kullanılan elementler ile bu elementlere ait çeşitli özellikler sunulmaktadır.

Çizelge 3.1 Kullanılan elementlerin saflık dereceleri, tane boyutları ve atomik yarıçapları.

Elementler	Saflık (%)	Tane Boyutu (μm)	Atomik Yarıçap (nm)
Nikel	99.9	3	0.124
Kobalt	99.8	<2	0.12510
Tungsten	99.9	1-5	1.367
Bor	98	<44	0.082

3.3 Kompozisyonların Uygun Bileşimde Hazırlanması

Oksitlenmeyi önlemek amacıyla desikatör içerisinde bekletilen tozlar, Çizelge 3.2’de % mol cinsinden belirtilen oranlara göre, 0,001 g hassasiyetindeki terazi kullanılarak toplam 100 g olacak şekilde tartılmıştır. Tartılan tozlar, cam bir beherde yaklaşık 20 dakika boyunca mekanik (el ile) karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir ve şekillendirme işlemine hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.1). %13 ve %19 bor (B) içeren alaşımlara ait % mol cinsinden kompozisyonlar Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

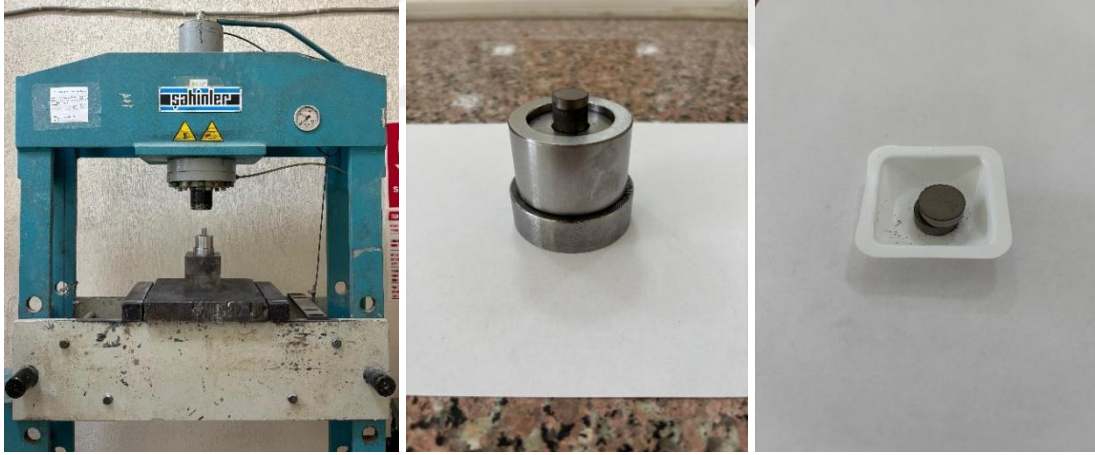
Çizelge 3.2 Alaşımların kompozisyonları (% at.)

Kompozisyon	Ni	Co	W	B
Ni ₃₇ Co ₂₂ W ₂₂ B ₁₉	37	22	22	19
Ni ₅₁ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₃	51	18	18	13



Şekil 3.1 Hassas terazi yardımı ile 100 gr. tartılan toz karışımı.

Karıştırma işlemi sonrasında homojen hale getirilen tozlar, minimum malzeme kaybı olacak şekilde çelik toz presleme kalıbına aktarılmıştır. Ardından, tek eksenli bir pres kullanılarak 100 MPa'lık basınç altında şekillendirme işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak 12 mm çapında, 6–7 mm yüksekliğinde tabletler elde edilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Hidrolik pres, çelik toz basma kalıbı ve şekillendirilen tablet.

3.4 Vakum Ark Ocağında Ergitme İşlemleri

Şekillendirme işlemi tamamlanan tabletler, basıncı 5×10^{-5} mbar'ın altına düşürülmüş ark ocağı sisteminin (Şekil 3.3) iç haznesinde yer alan bakır ergitme haznesinin içerisine, ergitme işlemi için yerleştirilmiştir. Ergitme öncesinde, oksitlenme riskini en aza indirmek amacıyla hazne, 1.3 atm basınçta sahip %99.999 saflıktaki Argon (Ar) gazı ile doldurulmuştur. Hazne içerisindeki oksitlenme ihtimalini kontrol etmek amacıyla, Ti-Zr-Al fedai alaşımı ergitilmiştir. Fedai alaşımda herhangi bir renk değişimi gözlemlenmemesi durumunda, bakır kalıptaki

tabletler ark güç kaynağından sağlanan ve tungsten elektrot aracılığıyla aktarılan 350 amperlik akım ile ilk kez ergitilmiştir. Daha homojen bir ergitme sağlamak amacıyla, her bir tablet manipülatör kol kullanılarak ters çevrilmiş ve üç kez ergitilerek toplamda 90–100 g kütleye sahip bulk halde master alaşımlar elde edilmiştir. Ergitme işlemi tamamlanan bu numuneler, döküm aşamasına geçmeden önce master alaşım olarak adlandırılmaktadır.



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; Pnömatrik emiş vanası, 7; Kontrol panosu, 8; Rotary vakum pompası ve turbo moleküler pompa, 9; Ark güç kaynağı).



Şekil 3.4 Vakum ark ocağında ergitme öncesi ve sonrası master alaşım numunesi.

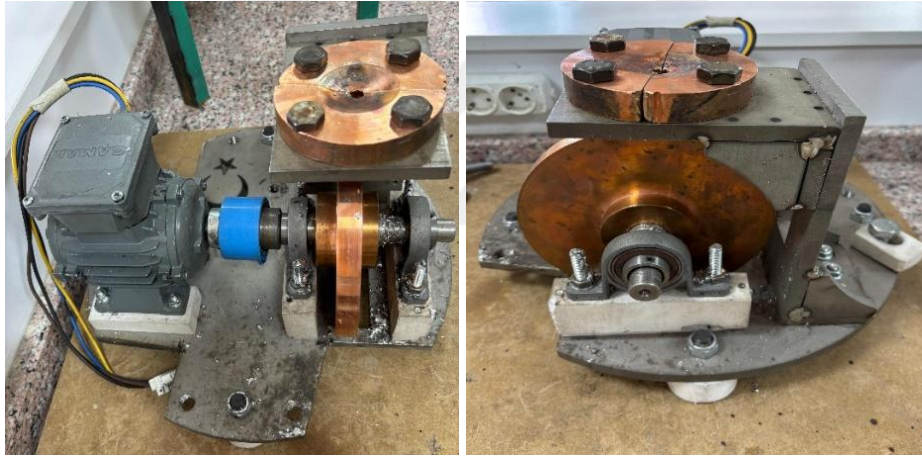
3.5 Eriyik Döndürme Yöntemi ile Şerit Üretimi

Bu çalışmada amorf yapılı metal şeritlerin üretimi için eriyik döndürme (melt spinning) yöntemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda öncelikle hedef bileşimdeki alaşım elementleri yüksek saflıkta (%99,9 ve üzeri) kullanılarak tartılmış ve homojen bir karışım elde edilene kadar ergitilmiştir. Ergitme işlemi vakum ortamında veya inert atmosfer (Ar) altında çalışan bir

ark ertitme fırınında gerçekleştirilmiştir. Alaşımın homojenliği sağlandıktan sonra, eriyik önceden hazırlanmış bir nozle alınmıştır.

Eriyik döndürme işlemi sırasında, kontrollü miktarda eriyik, yüksek hızla dönen bakır tamburun üzerine pşkrtlmştir. Bu işlem sırasında, eriyik metal tambur yüzeyiyle temas ettiğinde ani bir soğumaya uğrayarak hızlı katılaşmış ve kalınlıkları 60 ila 200 mikron arasında değişen metalik şeritler elde edilmiştir. Kullanılan tamburun dönüş hızı, şerit kalınlığını ve soğuma hızını doğrudan etkilemektedir; bu nedenle cihazda uygulanabilecek en yüksek dönüş hızı olan 2500 dev/dk kullanılmıştır.

Üretilen şeritlerin yüzey kalitesi, kalınlığı ve sürekliliği görsel olarak ve optik mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Numuneler, daha sonraki yapısal ve mekanik karakterizasyon işlemleri için uygun şekilde saklanmıştır.



şekil 3.5 Eriyik döndürme cihazı.



şekil 3.6 Eriyik döndürme cihazı ile üretilen şeritler.

3.6 Şeritlerin Öğütülmesi ile Toz Üretimi

Eriyik döndürme yöntemi ile üretilen metalik şeritler, toz formuna dönüştürülmek amacıyla öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi, şeritlerin mekanik olarak parçalanarak mikron boyutunda tozlara dönüştürülmesini sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu işlem için WC hazneli karıştırıcı bilyalı değirmen (SPEX) kullanılmıştır. Öğütme işlemi sırasında, şeritler belirli bir süre boyunca değirmen kabı içerisine yerleştirilmiş ve uygun boyuttaki bilyalarla birlikte döndürülmüştür.

3.7 Tane Boyut Dağılımının Belirlenmesi

Toz numunelerin tane boyutu dağılımı, BETTERSIZE marka BT-9300Z model lazer destekli tane boyut analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu analizde, cihazın lazer kırınım prensibine dayalı ölçüm sistemi sayesinde partiküllerin hacimsel dağılımları yüksek hassasiyetle tespit edilmiştir. Numuneler dispersiyon ortamında homojen şekilde dağıtıldıktan sonra ölçüm işlemi gerçekleştirilmiş; elde edilen veriler, cihazın entegre yazılımı aracılığıyla analiz edilerek ortalama tane boyutu, dağılım genişliği ve karakteristik boyut değerleri elde edilmiştir.

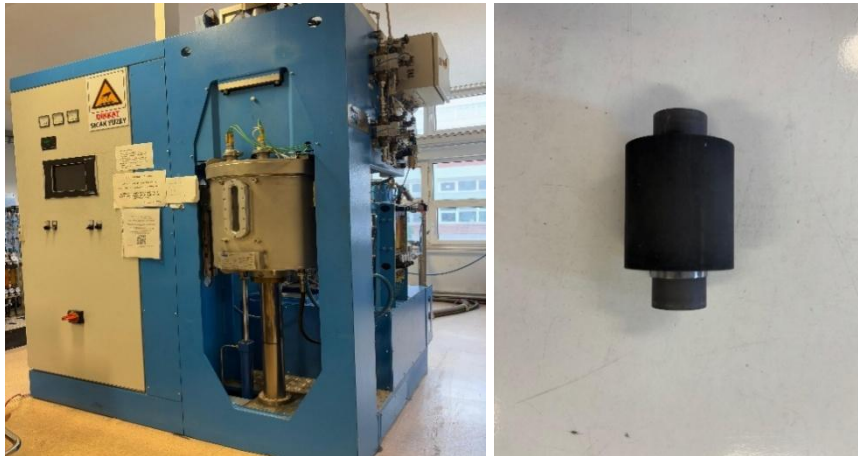
Elde edilen tozlar, tane boyutu dağılımı açısından elek analizi ve optik mikroskopi ile değerlendirilmiş ve bu analizler sonucunda 100 mikronun altındaki tozlar seçilerek çalışma kapsamında kullanılmıştır. Ayrıca morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Öğütme işlemi sonucunda elde edilen tozlar, daha ileri sinterleme ve karakterizasyon çalışmaları için hava ile teması minimize edecek şekilde kapalı kaplarda saklanmıştır.



Şekil 3.7 Lazer Destekli Tane Boyut Ölçüm Cihazı.

3.8 SPS ile Sinterleme

Toz üretimi aşamasının ardından elde edilen metalik tozlar, yüksek yoğunluklu kompakt numunelere dönüştürülmek amacıyla Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemiyle sinterlenmiştir. SPS işlemi, kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşabilme ve hızlı sinterleme imkânı sunarak tane büyümesini minimize ederken, yüksek yoğunlukta numuneler elde edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntem, geleneksel sinterleme tekniklerine kıyasla daha düşük sıcaklık ve sürelerde daha kontrollü mikro yapılar elde edilmesine olanak tanımaktadır. Sinterleme işlemi için FCT Systeme GmbH, HPD 25/1 cihazı kullanılmıştır. SPS kalıbı olarak grafit kalıplar tercih edilmiş ve kalıp iç yüzeyleri tozların yapışmasını önlemek amacıyla grafit folyo ile kaplanmıştır. Sinterleme işlemi öncesinde kalıba yaklaşık 11 g toz yerleştirilmiş ve hafifçe bastırılarak ön sıkıştırma uygulanmıştır. Sinterleme sırasında her bir numuneye yaklaşık 50 MPa sabit basınç uygulanmış, ısıtma hızı 100 K/dk olarak ayarlanmış ve hedef sıcaklığa ulaşıldığında 10 dakika süreyle bekletilmiştir. İşlem süresince kalıp içindeki numunelere doğrudan elektrik akımı ve eşzamanlı basınç uygulanarak hızlı ve etkin bir sinterleme sağlanmıştır. Bu çalışma kapsamında, iki farklı alaşım grubuna üç farklı sıcaklık değeri için birer adet numune olacak şekilde sinterleme işlemi uygulanmıştır. B13 alaşımı sırasıyla 1175 K, 1225 K ve 1275 K sıcaklıklarda sinterlenmiş olup, her sıcaklıkta bir adet numune hazırlanmıştır. B19 alaşımı ise sırasıyla 1225 K, 1275 K ve 1325 K sıcaklıklarda sinterlenmiş ve her sıcaklıkta bir adet numune üretilmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında numuneler kalıplardan çıkarılmış, yüzeydeki grafit kalıntılarından arındırılmış ve karakterizasyon işlemleri için zımpara ve parlatma yapılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.8 SPS cihazı ve grafit kalıp.

3.9 Numunelerin Karakterizasyonu

Kompozit numunelerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerinin analizi için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu kapsamda; mikroyapısal incelemeler polarize optik mikroskop (POM) ve SEM ile, faz analizi XRD ile, sertlik özelliklerinin belirlenmesi ise mikrosertlik cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.9.1 Karakterizasyon İçin Numune Yüzeyinin Hazırlanması

Mikroyapı ve mekanik özelliklerin belirlenmesine yönelik analizlerden önce, sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinin optik ve elektron mikroskoplarıyla daha net bir şekilde incelenebilmesi amacıyla zımparalama ve parlatma işlemleri büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda, numuneler P60'tan P1200'e kadar değişen tane boyutlarına sahip SiC (silisyum karbür) zımpara kâğıtları kullanılarak zımparalanmıştır. Her bir zımpara kâğıdı değişiminde, bir önceki işlemde kalan çiziklerin giderilebilmesi için zımpara yönü 90° değiştirilmiştir. Yüzeydeki kaba çiziklerin büyük ölçüde giderilmesinin ardından, optik mikroskop kullanılarak yüzey kalitesi değerlendirilmiştir. Zımparalama işlemi tamamlanan numuneler sonrasında, 0.3 µ tane boyutuna sahip alümina solüsyon kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler METKON FORCIPOL 102 zımparalama ve parlatma cihazın da yapılmıştır. (Şekil 3.9)



Şekil 3.9 METKON FORCIPOL 102 zımparalama ve parlatma cihazı



Şekil 3.10 Zımpara ve parlatma işlemi yapılmış numune

3.9.2 Yoğunluk Ölçümü

Numunelerin yoğunluk ölçümleri, Arşimet prensibine dayalı çalışan bir Arşimet terazisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, her numunenin önce havadaki ağırlığı, ardından su içindeki batırılmış ağırlığı ölçülerek yoğunluk hesaplanmıştır. Ölçüm öncesinde cihaz kalibrasyonu yapılmıştır. Elde edilen veriler, $\text{yoğunluk} = (\text{hava ağırlığı}) / (\text{hava ağırlığı} - \text{sıvı içindeki ağırlık})$ formülü kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu yöntem, özellikle düzensiz geometrilili katı numunelerin yoğunluk tayini için uygun ve güvenilir sonuçlar sunmaktadır.

3.9.3 Mikroyapı Karakterizasyonu

Mikroyapı karakterizasyonu, malzemenin iç yapısının taneler, fazlar, çökeltiler ve boşluklar gibi mikroskobik ölçekli özelliklerinin incelenmesini kapsar. Bu amaçla optik mikroskopi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi görüntüleme teknikleri kullanılarak yüzey morfolojisi, faz dağılımı ve tane yapısı detaylı şekilde analiz edilir.

3.9.3.1 XRD Analizi

Malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan, hızlı ve etkili bir yöntem X-ışını difraksiyonu (XRD) analizidir. Bu yöntem, numunenin genel yapısını temsil edecek şekilde amorf ya da kristal yapıda olup olmadığını belirlemede oldukça verimlidir. XRD analizi sonucunda; amorf yapıya sahip malzemeler, XRD deseninde geniş ve düşük şiddetli tek bir kırınım piki ile karakterize edilirken; kristalin yapılar ise belirgin, dar ve yüksek şiddetli kırınım pikleri sergilemektedir.



Şekil 3.11 Bruker D8 Advance marka XRD cihazı

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm XRD analizleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesinde yer alan Bruker D8 Advance model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11). Analiz öncesinde, homojenliği sağlamak amacıyla metalik cam numuneleri yeterli miktarda öğütülerek toz formuna getirilmiştir. Elde edilen toz numuneler, Cu-K_α ($\lambda = 1.544 \text{ \AA}$) karakteristik X-ışını kaynağı kullanılarak, $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ aralığında ve $1^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla analiz edilmiştir. X-ışınlarının numuneye düzgün ve paralel biçimde iletilmesini temin etmek amacıyla 2 mm açıklığa sahip slit ve 2 mm kolimatör kullanılmıştır.

3.9.3.2 Rietveld Analizi

Numunelerin kristal yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri, faz tayini ve kristal yapının detaylı analizini yapmak üzere Rietveld yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bu analiz, MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, mevcut fazların oranları, kafes parametreleri, kristal boyutu gibi yapısal parametreler detaylı şekilde hesaplanmıştır. Rietveld analizi yardımı ile $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ ve $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ kompozitlerinin yapısındaki Ni katı çözeltisi ve CoWB fazının kafes parametreleri ile hacimce oranları belirlenmiştir.

3.9.3.3 SEM Analizi

Numunelerin yüzey morfolojilerinin ve mikroyapısal özelliklerinin detaylı olarak incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, LEO 1430 VP ve Hitachi Regulus 8230 FE-SEM marka taramalı elektron mikroskopları kullanılarak yapılmıştır. Numuneler analiz öncesinde yüzey pürüzlülüğünü en aza indirmek amacıyla mekanik olarak parlatılmıştır.

SEM analizleri kapsamında, mikrosertlik testlerinin yapıldığı alanlar ikincil elektron (SE) modunda görüntülenerek sertlik izlerinin mikroyapı üzerindeki konumları ve yüzey deformasyonları detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Ayrıca mikroyapı içerisinde oluşan çökelen fazlar ve faz dağılımları ise gerisaçılan elektron (BSE) modunda incelenmiştir. BSE modu, atom numarası kontrastı sayesinde faz ayırt etmede etkin bir yöntem olarak kullanılmıştır. Kompozit numunelerin SEM görüntüleri üzerinde taneler seçilerek farklı renklerle işaretlenmiş ve Mathematica programı kullanılarak tane boyutları belirlenmiştir. Tanelerin işaretlenmesi ile elde edilen koordinatların gerçek boyutu ile normalize edilmesi sonucu tanelerin uzun ve kısa kenar uzunlukları belirlenmiştir. Şekil 13’de SEM görüntüsünde tanelerin işaretlenmesi ve tane üzerinde koordinatlar gösterilmektedir.

$$a = \frac{\left((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2\right)^{1/2}}{2} \quad (3.1)$$

$$b = \frac{\left((x_3 - x_4)^2 + (y_3 - y_4)^2\right)^{1/2}}{2} \quad (3.2)$$

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

$$d = (a.b)^{1/2} \quad (3.3)$$

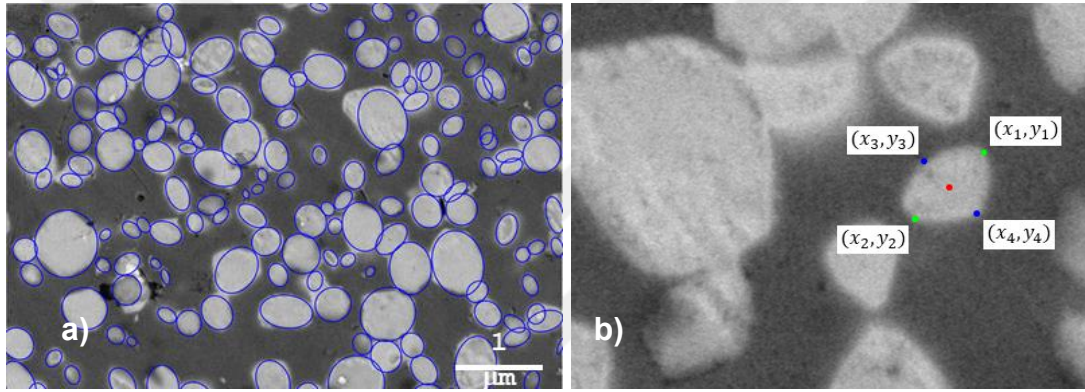
Ortalama tane boyutu aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$d_{ort} = \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{n} \quad (3.4)$$

Gerektiğinde, mikroyapıdaki kimyasal bileşimi belirlemek amacıyla enerji saçılım spektroskopisi (EDS) detektörü ile noktasal ve bölgesel analizler de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12 LEO 1430 VP ve Hitachi Regulus 8230 FE-SEM marka SEM cihazı.



Şekil 3.13 $\text{Ni}_{137}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ kompozitinin SEM görüntüsünde a) tanelerin işaretlenmesi b) tane üzerinde koordinatların belirlenmesi.

3.9.4 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Malzemelerin mühendislik uygulamalarındaki performansını değerlendirebilmek için mekanik özelliklerinin doğru ve kapsamlı bir şekilde belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada üretilen alaşım numunelerinin mekanik davranışları, sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma direnci gibi temel parametreler üzerinden değerlendirilmiştir. Uygulanan testler sayesinde, farklı üretim ve işlem koşullarının malzemenin yüzey ve hacimsel dayanım özellikleri üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Bu kapsamda, mikrosertlik ölçümleri ile yüzey sertliği belirlenmiş; Vickers izi etrafında oluşan çatlaklardan yararlanarak kırılma tokluğu hesaplanmış; ayrıca reciprocating yöntemiyle yapılan testler aracılığıyla numunelerin aşınma dayanımı ortaya konulmuştur.

3.9.4.1 Mikrosertlik Ölçümleri

Malzemenin mikroskobik ölçekteki sertlik değişimlerinin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan mikrosertlik test cihazları, çalışma prensibi olarak elmas uçlu bir penetratörün, belirli bir yük altında malzeme yüzeyine batırılması esasına dayanır. Bu yöntem sayesinde, malzemenin homojenliği, faz yapısı ve mekanik dayanımı hakkında lokal bilgiler elde edilebilmektedir. Literatürde, mikrosertlik ölçümlerine yönelik farklı test metotları bulunmakta olup, bu yöntemler genellikle geliştirildikleri araştırmacıların isimleriyle anılmaktadır. Vickers, Knoop ve Brinell gibi yöntemler, çeşitli yükleme koşulları ve geometrik uç tasarımlarıyla farklı malzeme türlerine uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada ise, numunelerin yüzey sertliklerinin belirlenmesi amacıyla Vickers mikrosertlik testi uygulanmıştır. Mikrosertlik ölçümleri, SHIMADZU-HMV-2L ASSY cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testlerde, her bir numune için 4.9 N yük 15 saniye süresince uygulanmıştır. Ölçümler, parlatılmış ve düzgün yüzeye sahip bölgelerden alınmış olup her numune üzerinde en az yirmi farklı noktadan ölçüm yapılmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması alınarak her numuneye ait karakteristik Vickers sertlik (HV) değeri hesaplanmıştır.

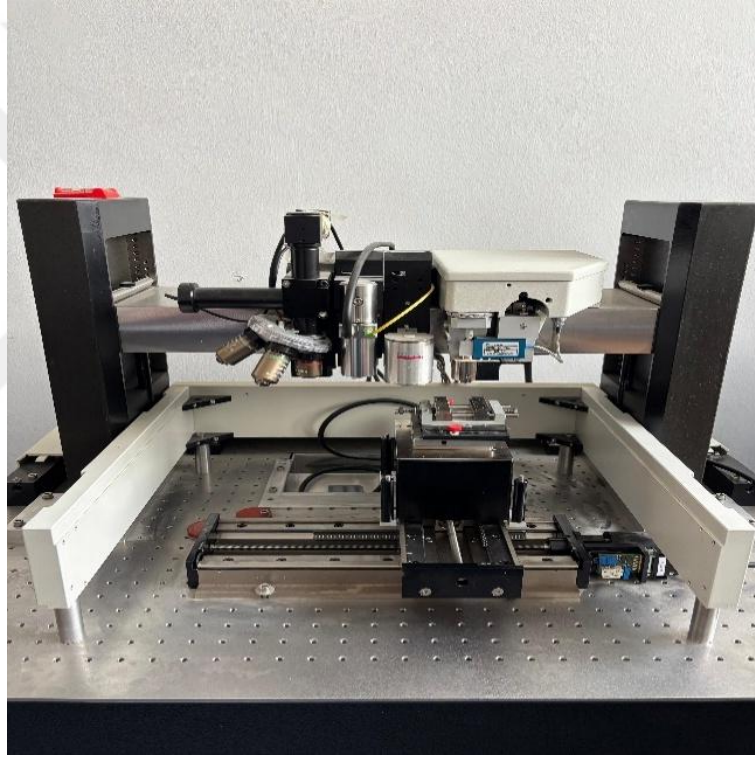
Sertlik testlerinin uygulanacağı yüzeyler, hatalı ölçümleri engellemek ve yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanabilecek sapmaları azaltmak amacıyla mekanik olarak zımparalanmış ve parlatılmıştır. Sertlik izlerinin boyutları optik mikroskop yardımıyla ölçülmüş ve yük ile iz uzunluğu arasındaki ilişkiye dayanan Vickers sertlik formülü kullanılarak değerlendirme yapılmıştır.



Şekil 3.14 SHIMADZU – HMV-2L ASSY marka mikrosertlik cihazı.

3.9.4.2 Elastik Modülün Belirlenmesi

Elastik modül (Young modülü), bir malzemenin elastik deformasyon sırasında ne kadar sert veya rijit davrandığını gösteren mekanik bir özelliktir. Başka bir ifadeyle, bir malzemenin uygulanan gerilme karşısında ne kadar şekil değiştireceğini (uzayacağını) tanımlar. Numunelerin elastik özelliklerini belirlemek amacıyla nanoindentasyon yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler, yüksek hassasiyete sahip TMC/MB10 nanoindentasyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneye, belirli bir maksimum yük altında 100 mN elmas uç kullanılarak indentasyon işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.15 TMC/MB10 marka nanoindentasyon cihazı.

Cihaz tarafından yük–göçme (load–displacement) eğrileri kaydedilmiş ve bu eğriler üzerinden Oliver–Pharr yöntemi ile elastik modül (E) ve sertlik (H) değerleri hesaplanmıştır. Analiz sırasında, yüzey hazırlığının ölçüm hassasiyetine etkisini en aza indirmek amacıyla numuneler önceden mekanik olarak parlatılmıştır. Her bir numune için farklı bölgelerden 16 adet ölçüm alınarak ortalama elastik modül değeri belirlenmiştir. Belirlenen elastik modül değerleri kırılma tokluğunu hesaplamada kullanılacaktır.

Çizelge 3.3 Kırılma tokluğu bağıntıları.

Denklem No	Denklem	Referans
1	$Kc = 0.079 \left(\frac{P}{\alpha^{1.5}} \right) \log \left(\frac{4.5\alpha}{c} \right)$	(Evans A.G., Wishaw T.R. 1976)
2	$K_c = 0.142 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.56}$	(Lankford. 1982)
3	$Kc = 0.45 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{c}{\alpha} \right)^{-1.5}$	(Evans A.G. , Charless E. A. 1976)
4	$Kc = 0.014 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Lawn B.R. vd. 1980)
5	$Kc = 0.016 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Anstis G.R. vd. 1981)
6	$Kc = 0.129 \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{\alpha} \right)^{-1.5}$	(Nihara K. vd.1982)
7	$Kc = 0.01 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.67} \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right)$	(Laugier M.T. 1985)
8	$K_{C=0.055} \log \left(8.4 \frac{a}{c} \right) \left(\frac{H_v}{E\Phi} \right)^{0.4} \left(\frac{H_v \alpha^{0.5}}{\Phi} \right)$	(Blendell J.E. 1979)
9	$K_c = 0.0089 \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{P}{aC^{0.5}} \right)$	(Nihara K. vd. 1982)
10	$K_c = 0.035 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.25} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$	(Tanaka. 1987)

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

3.9.4.3 Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi

Kırılma tokluğu, bir malzemenin çatlak içerdiğinde kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade eden mekanik bir özelliktir. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri, Vickers mikrosertlik testi sırasında oluşan çatlakların ölçülmesi yoluyla dolaylı olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, her numune üzerine sırasıyla 490 N, 980 N ve 1176 N yük uygulanarak Vickers sertlik testi

gerçekleştirilmiş ve yük altında oluşan çatlaklar, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Sertlik izi etrafında oluşan radyal çatlakların uzunlukları ölçülmüştür. Elde edilen çatlakların boyutları, uygulanan yük, kompozit numunelerinin sertlik ve elastik modül değerleri Çizelge 3.3’ de verilen 10 adet kırılma tokluğu bağıntılarında kullanılarak nihai kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir.

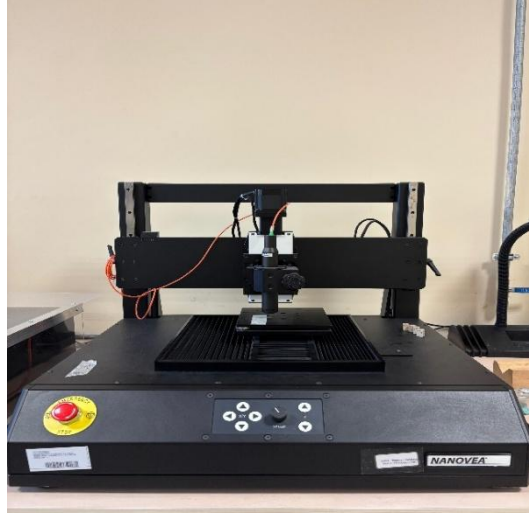
3.9.4.4 Aşınma Dayanımının Belirlenmesi

Numunelerin aşınma davranışını belirlemek amacıyla, kuru ortam koşullarında ball-on-disk yöntemiyle aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Testler UTS TRIBOLOG cihazı kullanılarak yapılmıştır. Testler, 10 N sabit yük altında, 0,072 m/s kayma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında 6 Hz frekansında, 6 mm strok mesafesiyle ileri-geri hareket sağlanmış ve toplamda 200 metre kayma mesafesi boyunca test sürdürülmüştür.

Testlerin ardından, numunelerde meydana gelen hacimsel aşınma miktarları yüzey profilometresi ile belirlenmiştir. Bunun için NANOVEA marka profilometre cihazı kullanılmıştır. Her bir numunedeki aşınma izlerinin geometrik profilleri yüzey profilometresi ile taranmış ve profil verileri yardımıyla aşınma hacimleri daha yüksek doğrulukla değerlendirilmiştir. Aşınma dayanımı değeri ise, elde edilen hacimsel aşınma miktarının uygulanan normal yük (N) ve toplam kayma mesafesi (m) ile oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Bu hesaplamada $W=V/(F.d)$ formülü kullanılmıştır. Burada W, aşınma oranını ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$), V, hacimsel aşınmayı (mm^3), F uygulanan yükü (N) ve d toplam kayma mesafesini (m) ifade etmektedir. Elde edilen düşük aşınma oranı, yüksek aşınma dayanımı olarak yorumlanmaktadır. Ayrıca, aşınma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiş, oluşan aşınma mekanizmaları morfolojik özelliklerine göre analiz edilmiştir.



Şekil 3.16 Tribometre Cihazı.



Şekil 3.17 Profilometre cihazı.

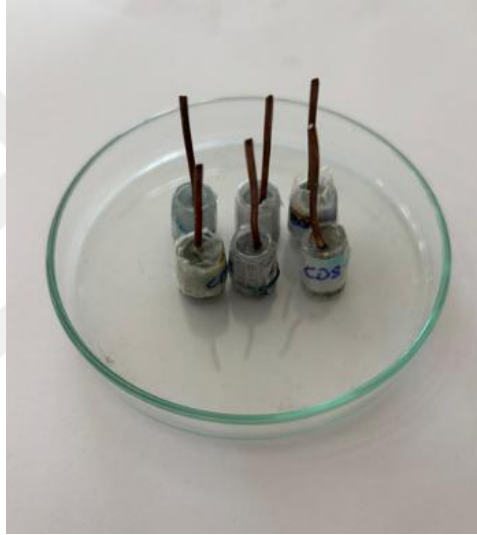
3.9.5 Korozyon Testi

Korozyon testlerinde kullanılmak üzere, her bir alaşımın sinterlenmiş numunesinden 5 mm × 5 mm boyutlarında dört parça tel erozyon cihazı kullanılarak kesilmiştir. Kesilen numuneler, elektriksel bağlantının sağlanması amacıyla numune yüzeyine temas edecek şekilde lehimle sabitlenmiş bakır tellerle birlikte plastik bir boru içine yerleştirilmiş ve uygun reçine kullanılarak kalıplanmıştır.

Reçine içerisine alınan numuneler, metalografik hazırlık işlemleri kapsamında önce P1200 zımpara kâğıdı ile yüzeyleri hafifçe zımparalanmış, ardından 0,3 µm boyutundaki Al₂O₃ (alümina) süspansiyonu ile parlatılarak düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Parlatma işlemi sonrasında numuneler, yüzeyde oluşabilecek kir, yağ ve partikül kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla 15 dakika etil alkol ve 15 dakika çift distile su içeren ultrasonik banyolarda temizlenmiştir. Bu işlemler sonucunda, korozyon testleri için uygun şekilde hazırlanmış, temiz ve düzgün yüzeye sahip numuneler elde edilmiştir.

Bu çalışmada, numunelerin elektrokimyasal korozyon davranışlarını incelemek amacıyla Gamry Reference 600 model potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı kullanılmış ve veriler Echem Analyst yazılımı ile analiz edilmiştir. Elektrokimyasal testler, numuneler %3.5 NaCl, 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, ve 1 M NaOH çözeltilerinde 30 dakika süreyle bekletildikten sonra gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kompozit numuneler çalışma elektrodu olarak değerlendirilirken, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (DKE) ve karşı elektrot olarak ise platin tel tercih edilmiştir. Tüm potansiyel değerleri DKE'ya göre referanslanmış

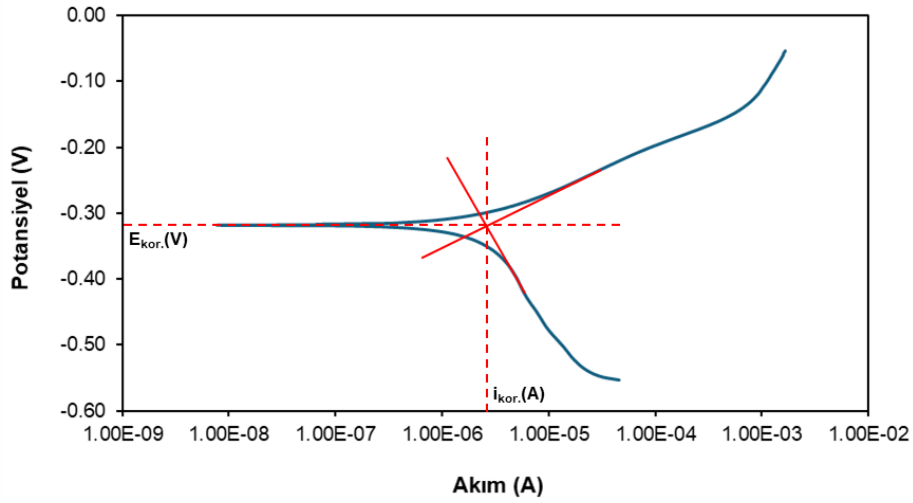
olup, sonuçlar bu doğrultuda sunulmuştur. Elektrolit çözeltiler, KMnO_4 ile ikinci kez distile edilen saf su ve proanaliz saflıktaki kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır. Yapılan testler sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri üzerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c), polarizasyon direnci (R_p) ve korozyon hızı gibi temel parametreler hesaplanmıştır. Şekil 3.18’ de B19 ve B13 alaşımlarının korozyon testi için hazırlanan numunelerinin görselleri verilmiştir. Şekil 3.19’ da ise korozyon test düzeneği yer almaktadır. Şekil 3.20’de korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerlerinin nasıl hesaplandığı gösterilmiştir.



Şekil 3.18 Korozyon testi için reçineye alınan numuneler.



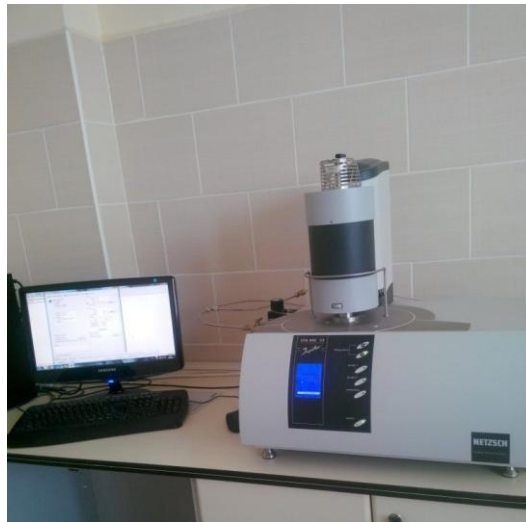
Şekil 3.19 Korozyon testi düzeneği



Şekil 3.20 Korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{kor})’nun hesaplanması.

3.9.6 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testi

Yüksek sıcaklık oksidasyon davranışının belirlenmesi amacıyla termal analiz çalışmaları diferansiyel termal analiz/termo gravimetri (DTA/TG) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde NETZSCH STA 449 F3 Jupiter model eşzamanlı termal analiz cihazı kullanılmıştır. Numuneler, hava atmosferinde oda sıcaklığından 800 °C ve 900 °C’ye kadar 50 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 3 saat süreyle izotermal olarak bekletilmiştir. Bu süreçte meydana gelen kütle değişimleri kaydedilmiş; ölçümler sonucunda kütle artışı gibi parametreler değerlendirilerek malzemelerin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon dirençleri belirlenmiştir.



Şekil 3.21 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı.

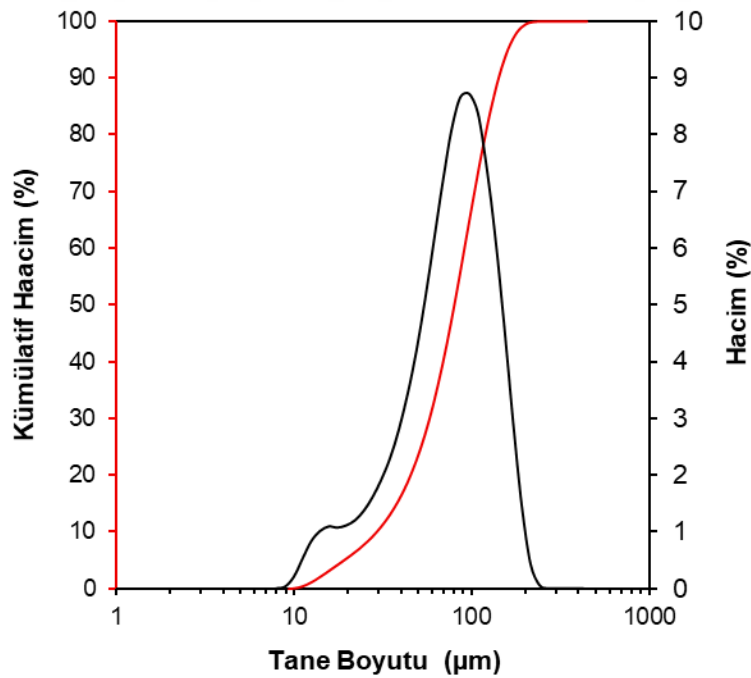
4. BULGULAR

4.1 B13 Üretim Çalışmaları

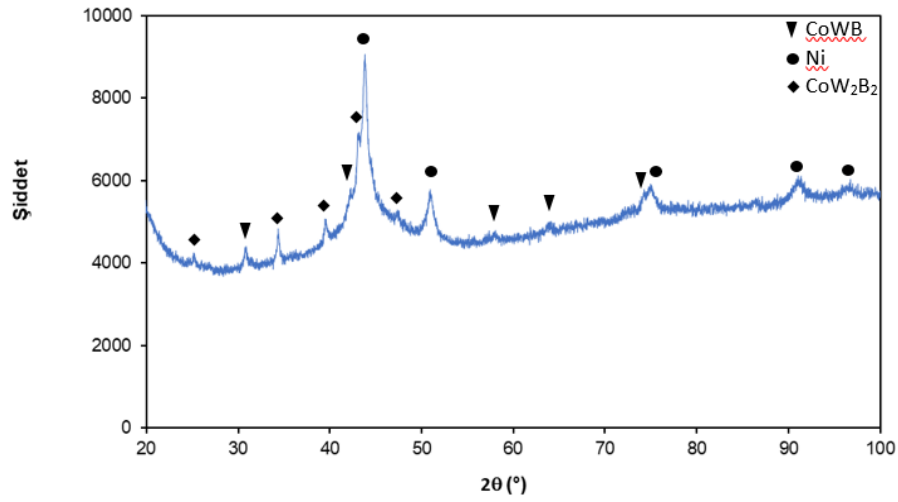
B13 ($\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$) alaşımının tozları, eriyik döndürme ile üretilen şeritlerin öğütülmesiyle elde edilmiştir. Öğütme sonrası tozlar 100 μm açıklığa sahip elekten geçirilmiş; elek altı fraksiyonun tane boyutu dağılımı Şekil 4.1’de sunulmuştur. Kompozit üretimi için bu fraksiyon seçilmiş ve tozlar SPS yöntemiyle sinterlenmiştir. İlgili XRD deseni Şekil 4.2’de verilmiştir. XRD sonuçları, tozların büyük oranda amorf olduğunu; buna ek olarak az miktarda Ni katı çözeltisi ile CoWB ve CoW_2B_2 gibi kristalin fazların bulunduğunu göstermektedir.

Toz morfolojisi SEM ile incelenmiş (Şekil 4.3) ve öğütmenin etkisiyle köşeli parçacık geometrisi ile nispeten dar bir boyut dağılımı sergiledikleri gözlenmiştir.

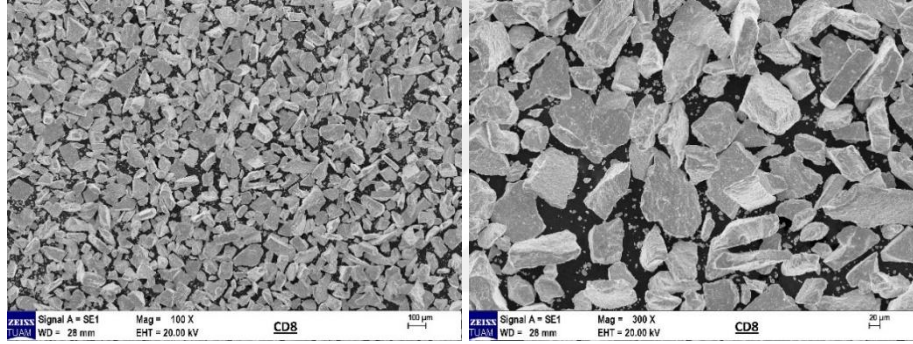
Bu bölüm, B13 alaşım tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozitlerin mikroyapısal özellikleri ile mekanik, korozyon ve yüksek sıcaklık oksidasyon davranışlarına ilişkin bulguları sunmaktadır.



Şekil 4.1 B13 alaşımının öğütme sonrası <100 μm tozlarının boyut dağılımı.



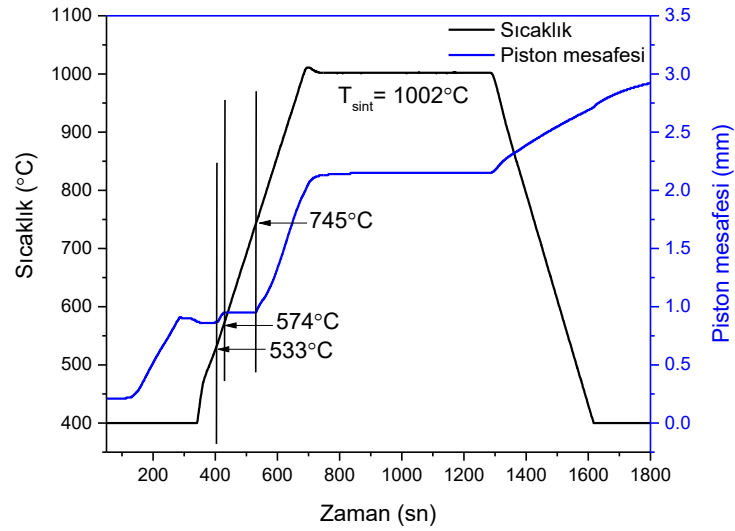
Şekil 4.2 B13 alaşımının <100 µm tozlarının XRD deseni.



Şekil 4.3 B13 alaşımının <100 µm tozlarının SEM görüntüleri.

4.1.1 SPS Sinterleme Çevrimi

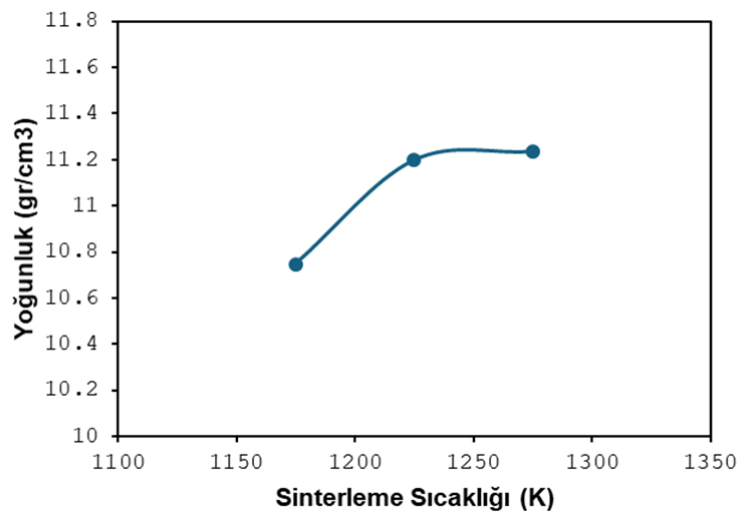
B13 alaşımının tozları, SPS yöntemiyle 1175, 1225 ve 1275 K sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Hedef sıcaklıklara 100 K/dk ısıtma hızıyla ulaşılmış ve her çevrimde 10 dk bekletme (dwell) uygulanmıştır. 1275 K’de gerçekleştirilen çevrime ait sinterleme grafiği Şekil 4.4’te sunulmaktadır. SPS çevrimi grafiğinde sıcaklık (siyah) ve piston yer değiştirmesi (mavi) birlikte değerlendirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yer değiştirme sınırlıyken yaklaşık 533 °C’de ilk belirgin artışla yoğunlaşma (densifikasyon) başlar, 574 °C’de hızlanır ve 745 °C civarında ikinci bir atakla boyun büyümesi/kristallenme ilerlemesi belirginleşir. Tepe sıcaklıkta 1002 °C (≈ 1275 K) bekletme süresince mavi eğrinin plato yapması, gözenek kapanmasının büyük ölçüde tamamlandığını; bekletmenin sonlarına doğru hafif artışın difüzyon/sürünmeye bağlı ek sıkılaşmayı işaret ettiğini gösterir. Soğuma evresinde yer değiştirmedeki artışın sürmesi termal büzülme ve kalıp/elastik geri kazanım ile uyumludur ve yüksek bağıl yoğunluğa işaret eder.



Şekil 4.4 B13 amorf tozlarının SPS sinterleme çevrimi (tepe sıcaklık: 1002 °C (≈ 1275 K)): sıcaklık (sol, °C) ve piston yer değiştirmesi (sağ, mm)–zaman grafiği.

4.1.2 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

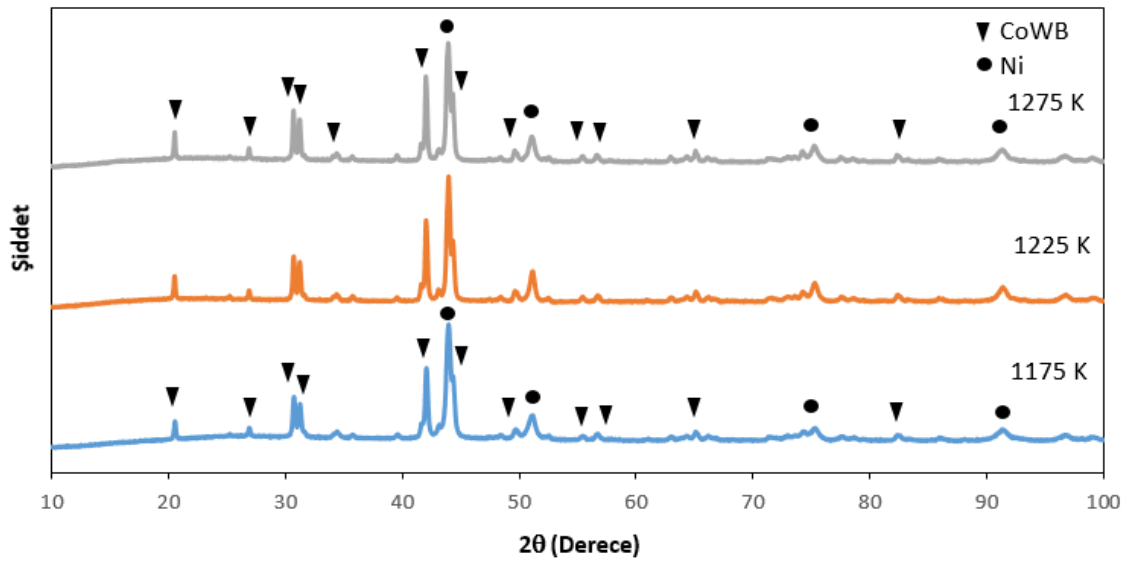
B13 alaşımının tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozit numuneler üzerinde yapılan yoğunluk ölçümleri, sıcaklık arttıkça yoğunluğun genel olarak yükseldiğini göstermiştir. Yoğunluk değerleri 1175 K’de 10.7480 g/cm^3 , 1225 K’de 11.1977 g/cm^3 ve 1275 K’de 11.2347 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Bu eğilim, sıcaklık artışıyla birlikte numunelerin daha kompakt bir yapıya geçtiğini ve buna bağlı olarak yoğunluğun yükseldiğini göstermektedir. Şekil 4.5’te sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.5 B13 alaşım tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozit numunelerin yoğunluklarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.

4.1.3 XRD Sonuçları

Sinterleme ile elde edilen B13 kompozit numunelerin XRD desenleri incelenmiştir (Şekil 4.6). İncelemeler, 1175 K’de sinterlenen numunede Ni katı çözeltilisi ve CoWB fazlarının çökeldiğini göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı artırıldığında faz türleri değişmemiş; Ni katı çözeltilisi ve CoWB dışında ek bir faz gözlenmemiştir.

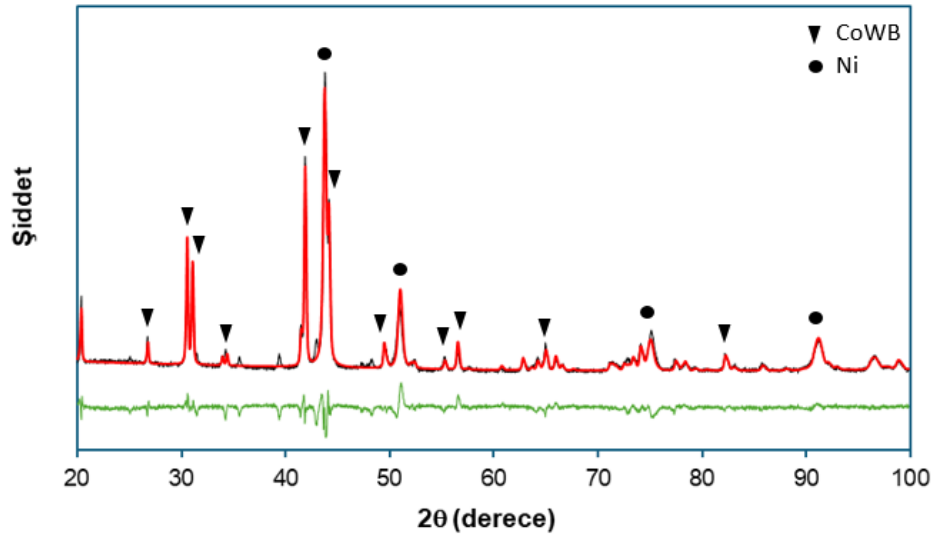


Şekil 4.6 B13 alaşım tozlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen kompozitlerin XRD desenleri.

En yüksek bağıl yoğunluk 1275 K’de sinterlenen numunede elde edildiği ve 1175, 1225 ve 1275 K’de sinterlenen tüm numunelerin Ni–CoWB kompoziti olduğu dikkate alınarak, bundan sonraki özelliklerin belirlenmesine yönelik karakterizasyon çalışmaları 1275 K’de sinterlenen kompozit numune üzerinde yürütülmüştür. Aksi belirtilmedikçe ‘B13 kompoziti’ bu numuneyi ifade eder.

4.1.4 Rietveld Analizi Sonuçları

B13 kompozitinin Rietveld analizi sonucu Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda 1275 K sıcaklığında sinterlenen kompozitin hacimce yaklaşık %81 Ni katı çözeltilisi ve %19 CoWB fazını içerdiği Çizelge 4.1’de yer alan parametreler kullanılarak ortaya koyulmuştur.



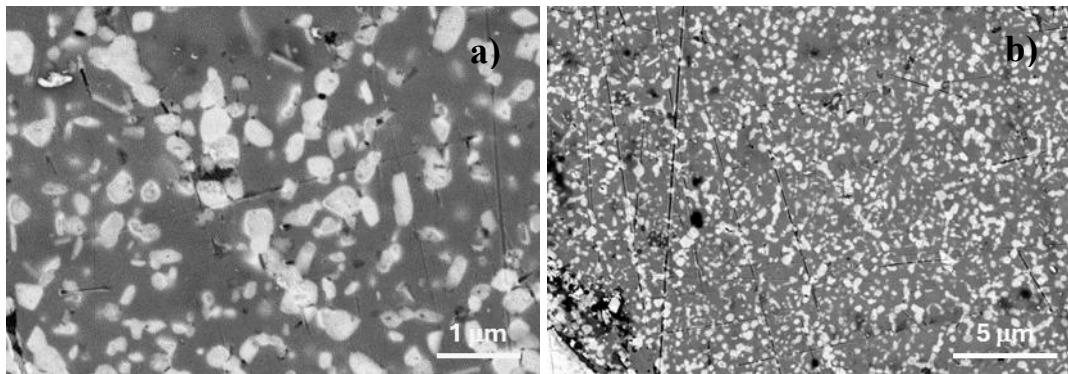
Şekil 4.7 B13 kompozitinin Rietveld analizi: ölçülen XRD deseni (siyah), hesaplanan desen (kırmızı) ve fark eğrisi (yeşil) ($R_{wp} = \%3.199$).

Çizelge 4.1 B13 kompozitinde çökelmiş fazların kafes parametreleri.

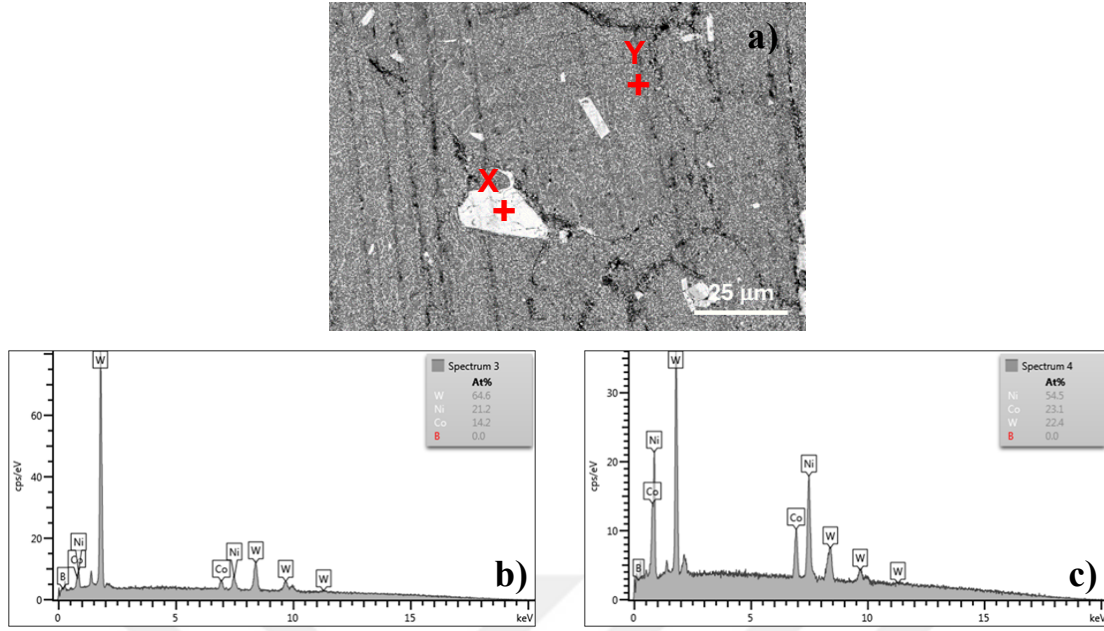
Faz	Uzay Grubu	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ni	Fm3m	0.3578	-	-
CoWB	Pnma	0.5746	0.3253	0.6648

4.1.5 SEM Sonuçları

B13 kompozitinin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.8’de sunulmuştur. Şekil 4.9’da EDS sonuçları verilmiştir.

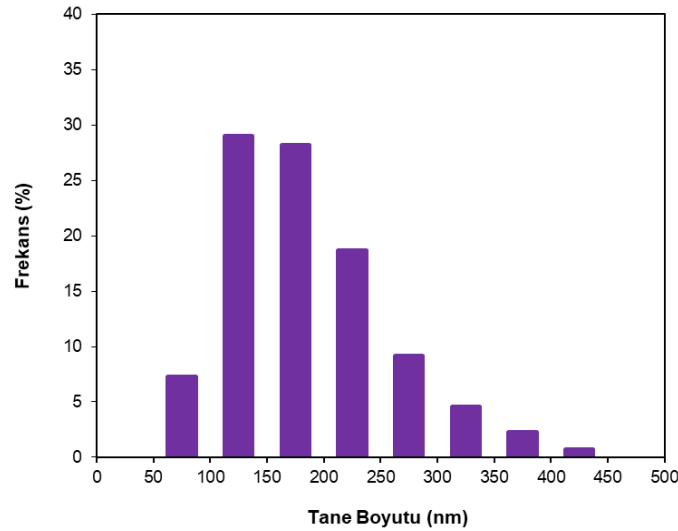


Şekil 4.8 B13 kompozitinin a) 20000 X büyütmede SEM görüntüsü b) 5000 X büyütmede SEM görüntüsü.



Şekil 4.9 B13 kompozitinin a) 1000 X büyütmede SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu

Yapıda çökelmiş CoWB fazına ait tane boyutları ölçülmüş olup, ölçümler sonucu elde edilen tane boyutu dağılımı Şekil 4.10'da ve bu ölçümlerden hesaplanan ortalama tane boyutu ile standart sapma değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir



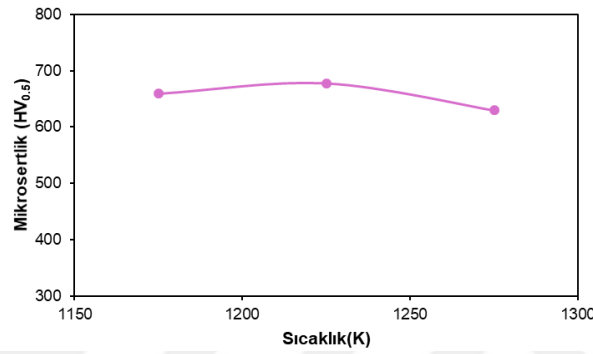
Şekil 4.10 B13 kompozitinin yapısında çökelen CoWB fazının tane boyut dağılımı.

Çizelge 4.2 B13 kompozitinin yapısında çökelmiş CoWB fazına ait tane boyutu ölçüm sonuçları.

Kompozisyon	Ortalama tane boyutu (nm)	Standart sapma (nm)	Sayılan tane adedi
Ni ₅₁ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₃	185	70	262

4.1.6 Mikrosertlik

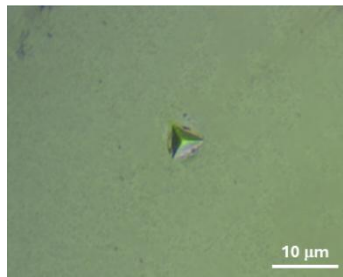
SPS yöntemiyle, farklı sinterleme sıcaklıklarında üretilen kompozit numunelerin mikrosertlikleri ölçülmüş ve mekanik davranışın değerlendirilmesi amacıyla incelenmiştir. Şekil 4.11’de görüldüğü üzere, 1175, 1225 ve 1275 K sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin mikrosertlik değerleri sırasıyla 659, 677 ve 630 HV’dir. Sıcaklık artışıyla sertlik 1225 K sinterleme sıcaklığında maksimuma (677 HV) ulaşmış, 1275 K sinterleme sıcaklığında ise azalmıştır.



Şekil 4.11 B13 alaşımının sinterlenmesi ile elde edilen kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.

4.1.7 Elastik Modül

B13 kompozitinin elastik modülü, on altı ölçümün ortalamasından hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 4.3’te verilmiştir; ölçümlerde kullanılan nanoindentasyon izlerinden bir örnek Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Ortalama değer 279 GPa, standart sapma 30 GPa’dır.



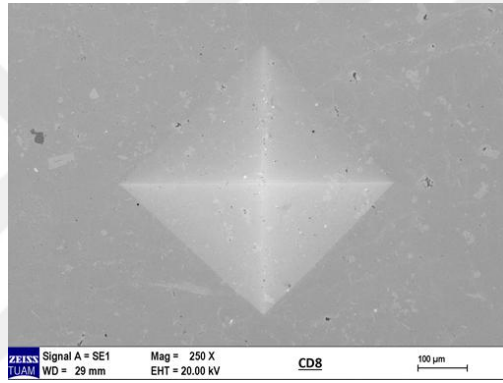
Şekil 4.12 B13 kompozitinde elastik modül hesaplarında kullanılan nanoindentasyon izlerinden bir örnek.

Çizelge 4.3 B13 kompozitinin elastik modül değeri.

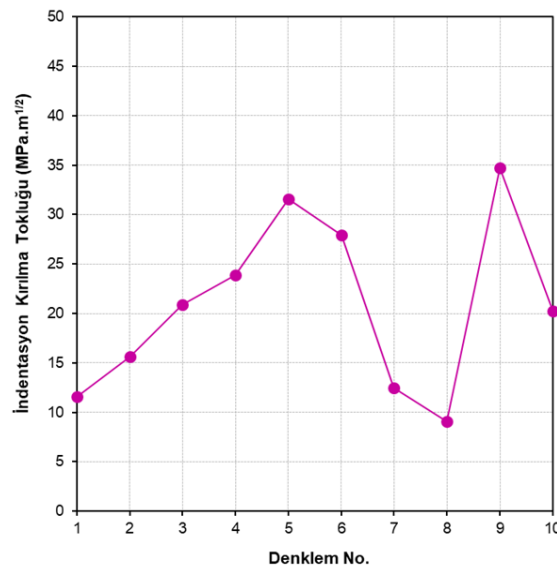
Elastik Modül	Standart sapma
279 GPa	30 Pa

4.1.8 Kırılma Tokluğu

B13 kompozitine sırasıyla 490 N, 980 N ve 1176 N yükler uygulanmış; herhangi bir çatlak tespit edilmemiştir (Şekil 4.13). Bununla birlikte, 1176 N yük esas alınarak ve yaklaşık 2 μm 'lık bir çatlak olduğu kabulüyle, Çizelge 3.3'teki 10 farklı bağıntı ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri Şekil 4.14'te sunulmuştur. Bu değerler, numunenin kırılma tokluğu için alt sınır niteliğindedir; gerçek değerlerin daha yüksek olabileceği, ancak daha büyük yükler altında yapılacak ek testlerle değerlendirilebilir. Kırılma tokluğu bağıntıları kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, elde edilen kompozitin kırılma tokluğunun 20–25 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.



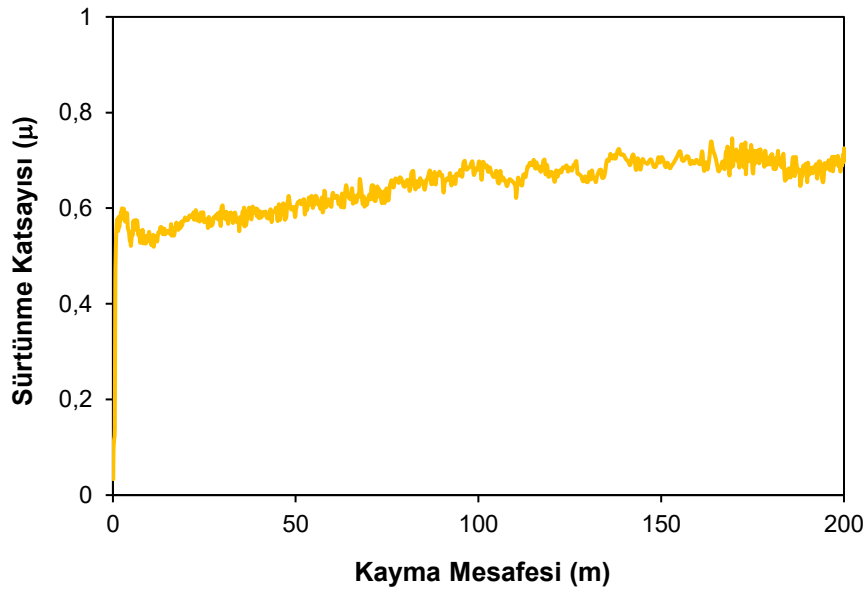
Şekil 4.13 B13 kompozitinde 1176 N yükte oluşan Vickers sertlik izi.



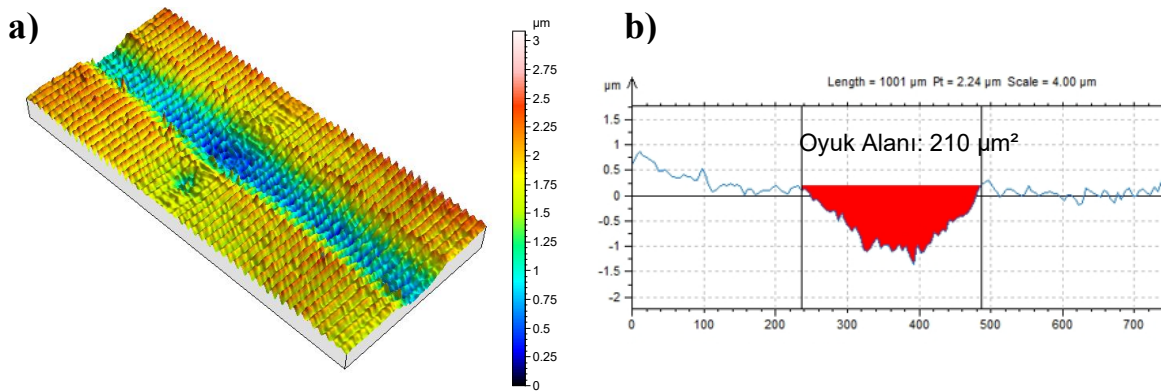
Şekil 4.14 B13 kompozitinin farklı bağıntılar ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.

4.1.9 Aşınma Dayanımı

Şekil 4.15'te sürtünme katsayısının kayma mesafesine göre değişimi verilmiştir; eğri, temasın koşma-in sürecini ve rejiminin (stabil/kararsız) karakterini ortaya koymaktadır. Şekil 4.16'da aşınma izinin üç boyutlu topografyası ile izden alınan temsili kesit profili gösterilmiştir; bu görseller ölçüm yöntemini ve ham geometrik veriyi sunar. Aşınma izinden toplam sekiz kesit alanı ölçülmüş, ortalama kesit alanı $185 \mu\text{m}^2$ olarak belirlenmiştir; bu değer kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda kompozitin aşınma oranı $0.55 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ bulunmuştur. Mekanizma değerlendirmesi için, Şekil 4.17'de aşınma izinin içinden ve dışından alınan EDS analiz sonuçları verilmiş; bu sonuçlar olası oksidatif/abrazyon/adheziv katkıları tartışmaya imkân tanımaktadır.



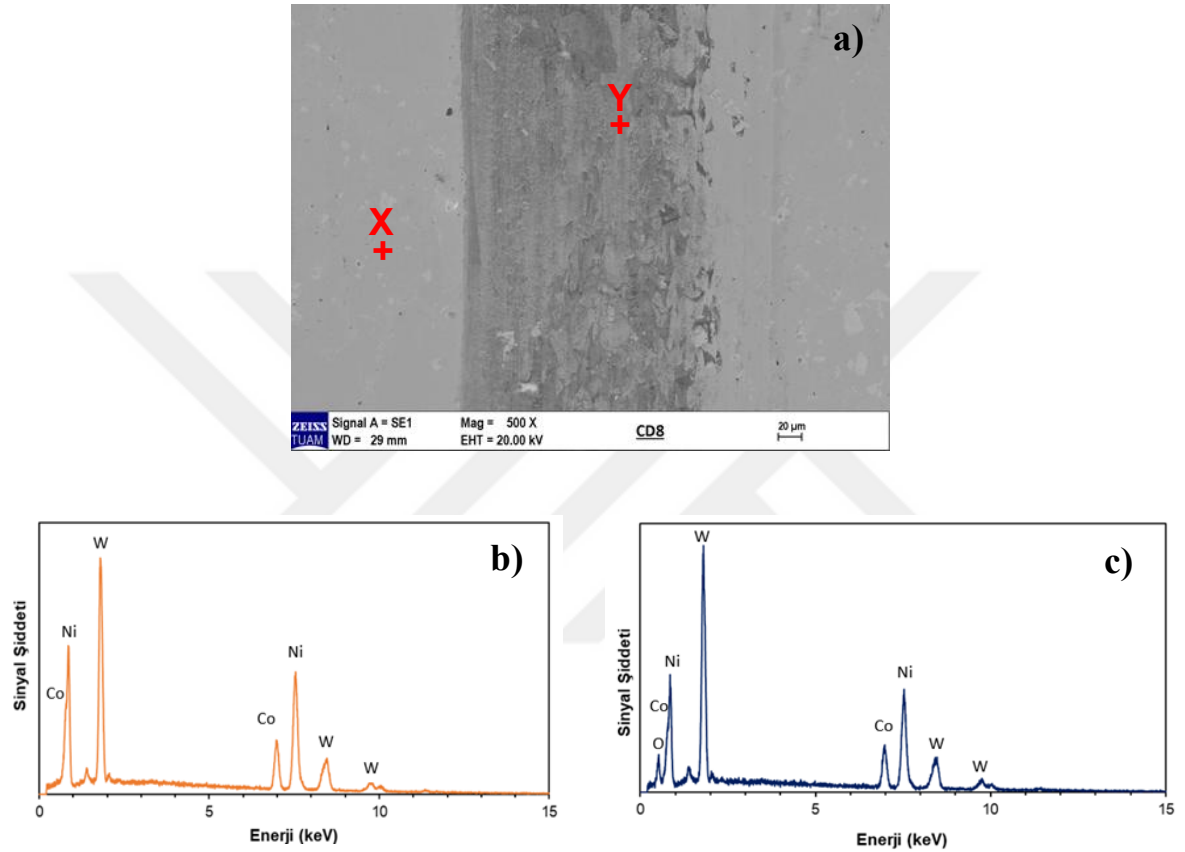
Şekil 4.15 Sürtünme katsayısının kayma mesafesine göre değişim



Şekil 4.16 B13 kompozitinin a) aşınma izinin üç boyutlu görüntüsü b) aşınma kesit alanı

Çizelge 4.4 B13 kompozitine ait aşınma dayanımı değeri.

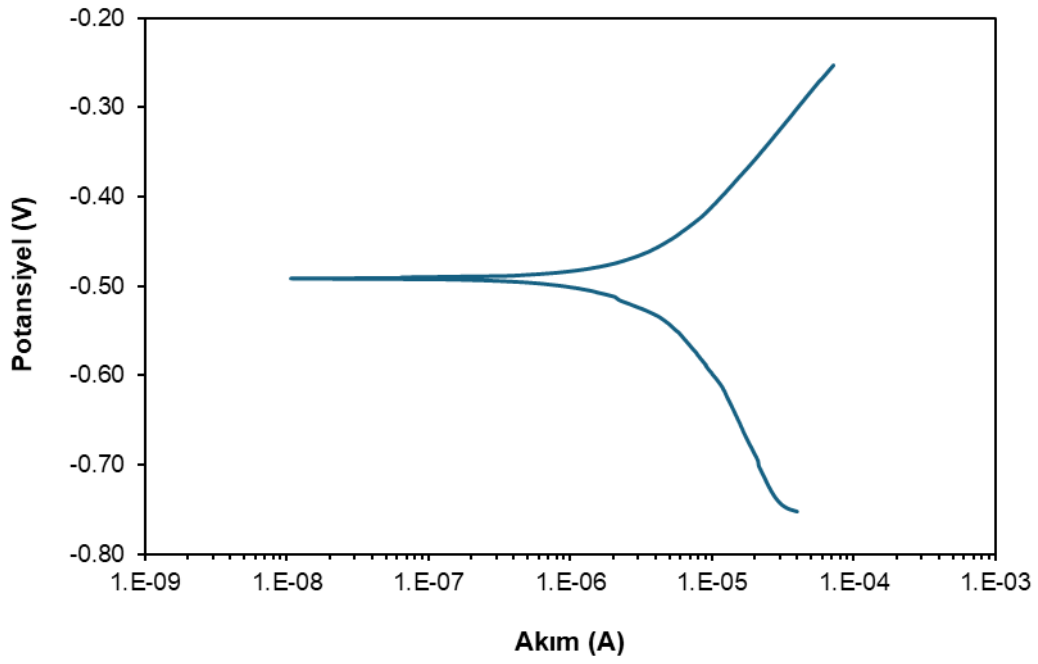
Kompozisyon	Aşınma Oranı (mm ³ /Nm)
Ni ₅₁ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₃	0.55×10 ⁻⁶



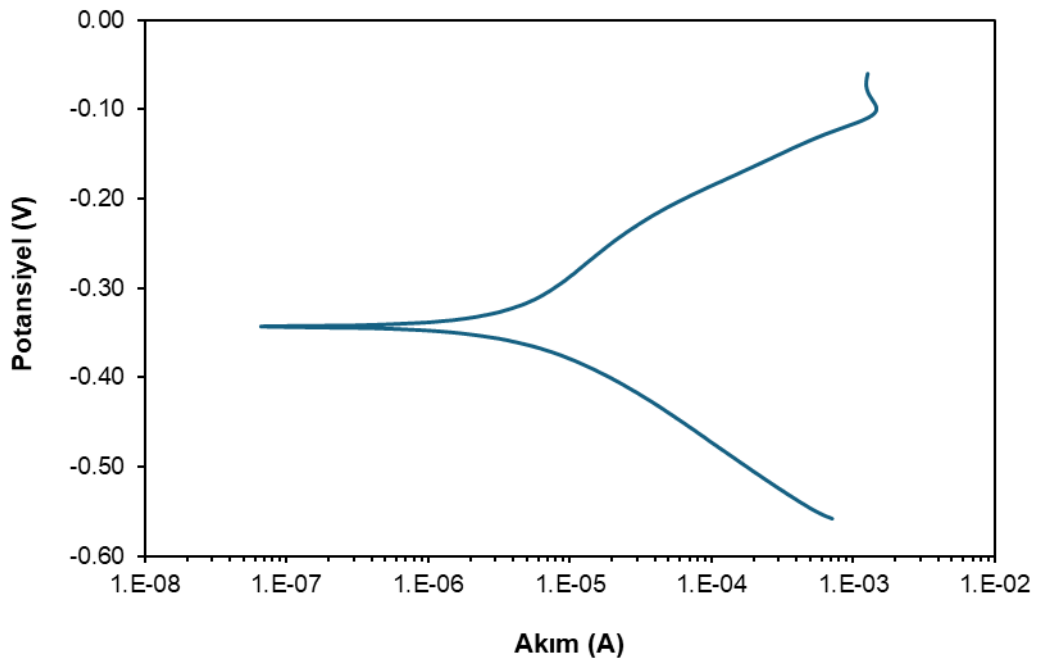
Şekil 4.17 B13 kompozitinin a) aşınma izinin SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu

4.1.10 Korozyon Testi Sonuçları

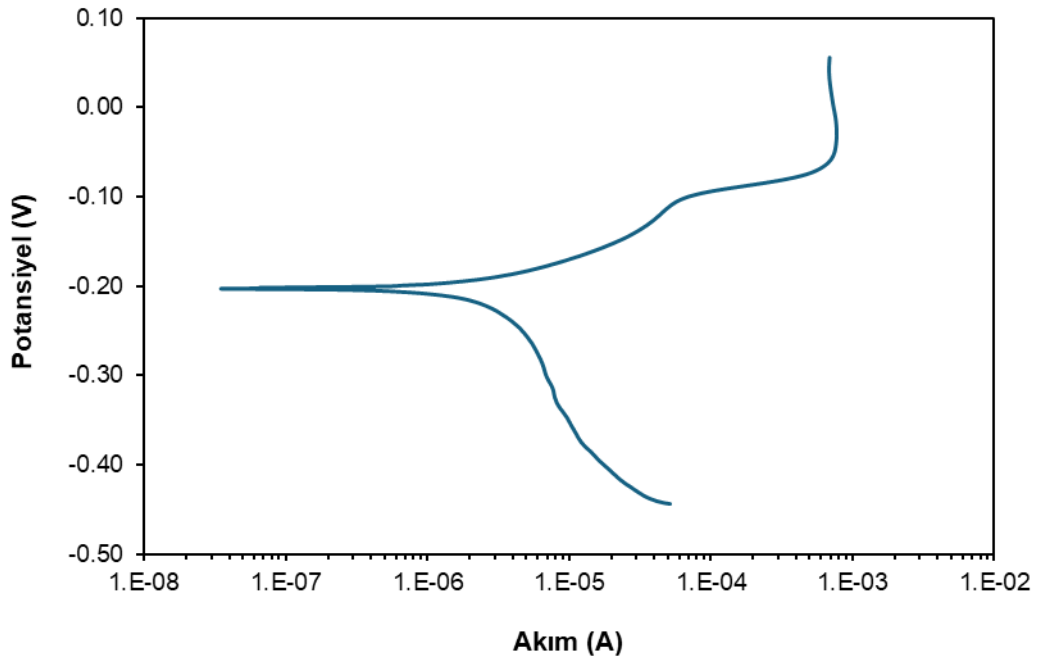
B13 kompozitinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla dört farklı çözelti kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler % 3.5 NaCl, 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, ve 1M NaOH ortamlarında gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar anodik-katodik akım potansiyel eğrilerine ve korozyon potansiyeli dolayındaki akım potansiyel eğrisinin değişimi ile saptanmıştır. B13 alaşımının kompozitlerinin belirtilen çözeltiler içinde yapılan korozyon testleri sonucu elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.18-4.21’de verilmiştir.



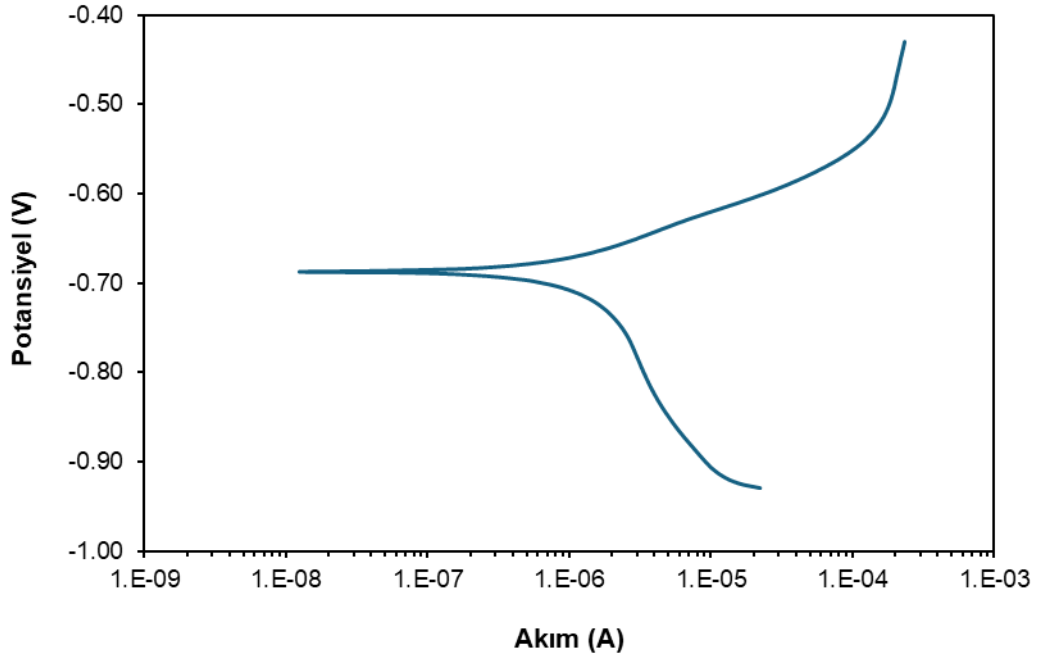
Şekil 4.18 B13 kompozitinin % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.19 B13 kompozitinin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.20 B13 kompozitinin 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.21 B13 kompozitinin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.

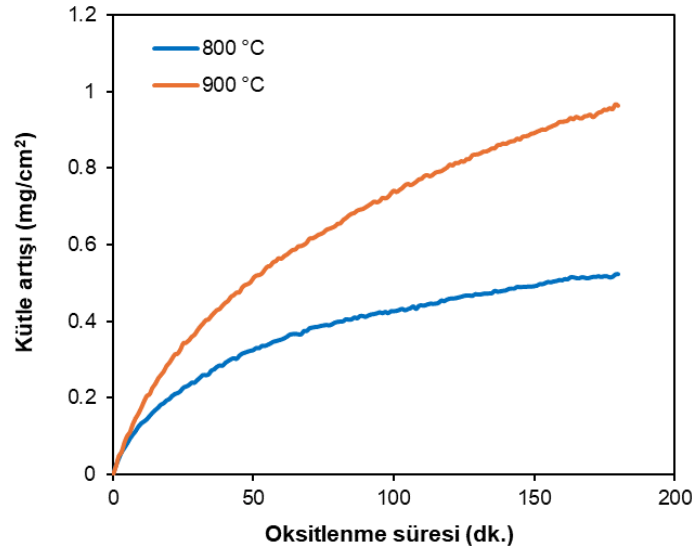
Kompozit numunelere gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda elde edilen Tafel eğrileri yardımı ile hesaplanan i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), E_{kor} (mV), korozyon hızı ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 B13 kompozitinin korozyon testi sonuçları.

Çözelti	$i_{kor.}$ ($\mu A/cm^2$)	$E_{kor.}$ (mV)	Kor. Hızı (mpy)	R_p ($k\Omega$)
% 3.5 NaCl	9.6	-492	3.096	9.055
1 M HCl	13.6	-343	4.381	4.633
1 M H ₂ SO ₄	7.2	-203	2.333	5.166
1 M NaOH	6	-687	1.934	17.670

4.1.11 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testi Sonuçları

B13 kompoziti, 800 ve 900 °C’de havada 3 saat oksidasyona tabi tutulmuştur. Deney süresince kütle değişimi zamana bağlı olarak yüksek hassasiyetle ölçülmüş (Şekil 4.22) ve numunelerin yüzey alanları belirlenmiştir. Bu verilerden hesaplanan birim alan başına kütle değişimleri ($\Delta m/A$) Çizelge 4.6’da sunulmuştur.



Şekil 4.22 B13 kompozitinin 800 °C ve 900 °C’de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerlerinin süreye bağlı değişimi.

Çizelge 4.6 B13 kompozitinin Yüksek sıcaklık oksidasyon testi sonuçları (t=3 saat).

Test Sıcaklığı (°C)	Kütle artışı (mg/cm²)
800	0.538
900	1.004

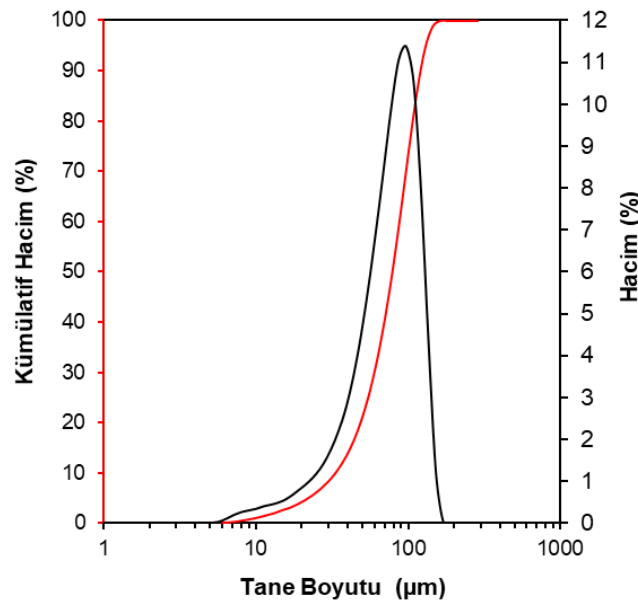
Oksidasyon deney sonuçları incelendiğinde; B13 kompozitinin 800 °C ve 900 °C’ de oksidasyona tabi tutulması sonucunda oksitlenmeden dolayı meydana gelen kütle artışı değerlerinin sırasıyla 0.538 ve 1.004 mg/cm² olduğu belirlenmiştir.

4.2 B19 Üretim Çalışmaları

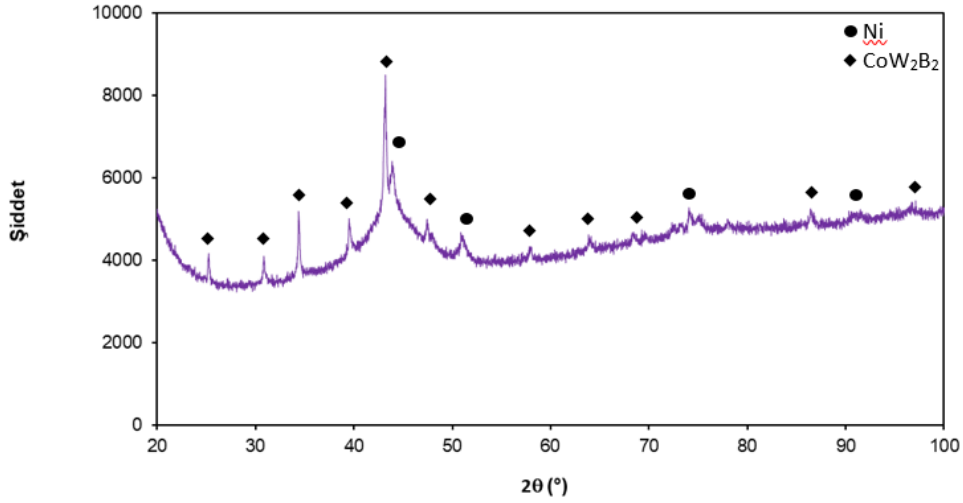
B19 (Ni₃₇Co₂₂W₂₂B₁₉) alaşımının tozları, eriyik döndürme ile üretilen şeritlerin öğütülmesiyle elde edilmiştir. Öğütme sonrası tozlar 100 µm açıklığa sahip elekten geçirilmiş; elek altı fraksiyonun tane boyutu dağılımı Şekil 4.23’de sunulmuştur. Kompozit üretimi için bu fraksiyon seçilmiş ve tozlar SPS yöntemiyle sinterlenmiştir. İlgili XRD deseni Şekil 4.24’te verilmiştir. XRD sonuçları, tozların büyük oranda amorf olduğunu; buna ek olarak az miktarda Ni katı çözeltisi ile CoW₂B₂ gibi kristalin fazların bulunduğunu göstermektedir.

Toz morfolojisi SEM ile incelenmiş (Şekil 4.25) ve öğütmenin etkisiyle köşeli parçacık geometrisi ile nispeten dar bir boyut dağılımı sergiledikleri gözlenmiştir.

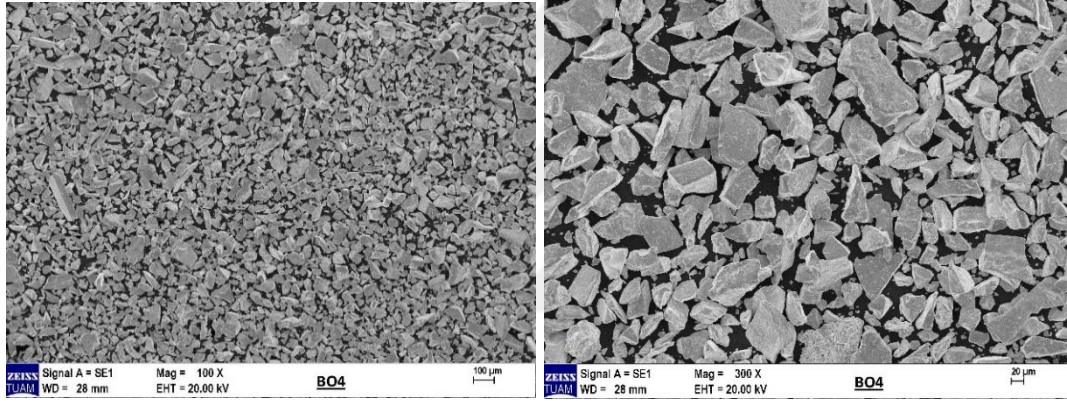
Bu bölüm, B19 alaşım tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozitlerin mikroyapısal özellikleri ile mekanik, korozyon ve yüksek sıcaklık oksidasyon davranışlarına ilişkin bulguları sunmaktadır.



Şekil 4.23 B19 alaşımının öğütme sonrası <100 µm tozlarının boyut dağılımı.



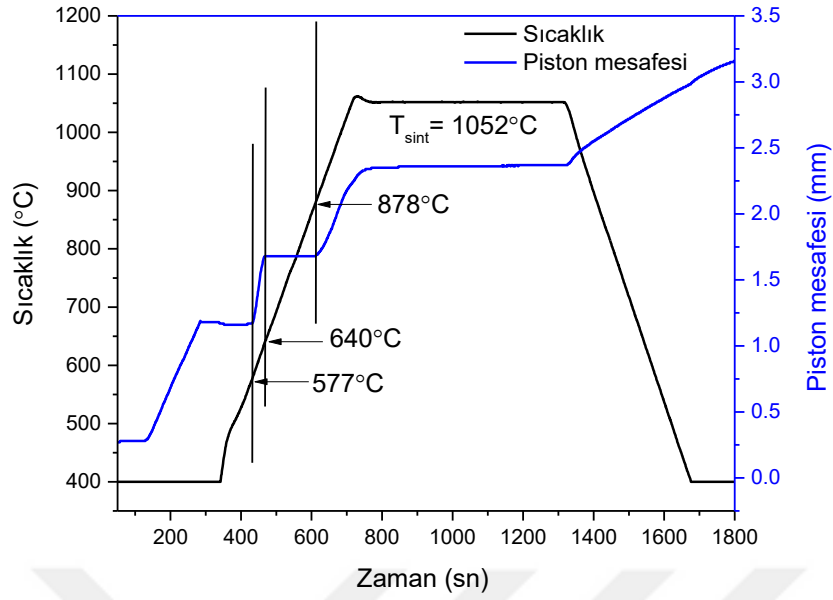
Şekil 4.24 B19 alaşımının <100 µm tozlarının XRD deseni.



Şekil 4.25 B19 alaşımının <100 µm tozlarının SEM görüntüleri.

4.2.1 SPS Sinterleme Çevrimi

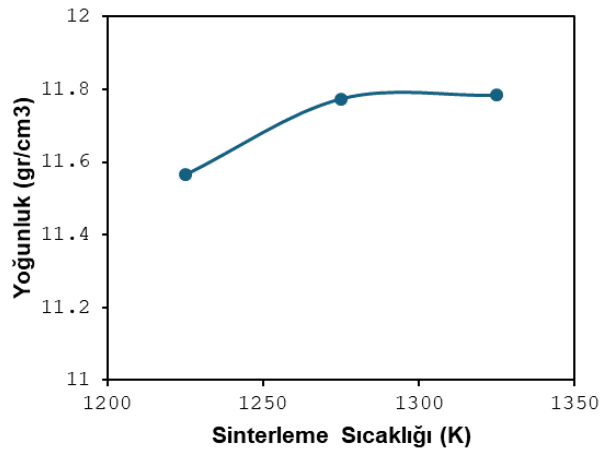
B19 alaşımının tozları, SPS yöntemiyle 1225, 1275 ve 1325 K sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Hedef sıcaklıklara 100 K/dk ısıtma hızıyla ulaşılmış ve her çevrimde 10 dk bekletme (dwell) uygulanmıştır. 1325 K’de gerçekleştirilen çevrime ait sinterleme grafiği Şekil 4.26’da sunulmaktadır. SPS çevrimi grafiğinde sıcaklık (siyah) ve piston yer değiştirmesi (mavi) birlikte değerlendirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yer değiştirme sınırlıyken yaklaşık 577 °C’de ilk belirgin artışla yoğunlaşma (densifikasyon) başlar, 640 °C’de hızlanır ve 878 °C civarında ikinci bir atakla boyun büyümesi/kristallenme ilerlemesi belirginleşir. Tepe sıcaklıkta 1052 °C (≈ 1325 K) bekletme süresince mavi eğrinin plato yapması, gözenek kapanmasının büyük ölçüde tamamlandığını; bekletmenin sonlarına doğru hafif artışın difüzyon/sürünmeye bağlı ek sıkılaşmayı işaret ettiğini gösterir. Soğuma evresinde yer değiştirmedeki artışın sürmesi termal büzülme ve kalıp/elastik geri kazanım ile uyumludur ve yüksek bağıl yoğunluğa işaret eder.



Şekil 4.26 B19 amorf tozlarının SPS sinterleme çevrimi (tepe sıcaklık: 1052 °C (≈ 1325 K)): sıcaklık (sol, °C) ve piston yer değiştirmesi (sağ, mm)–zaman grafiği.

4.2.2 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

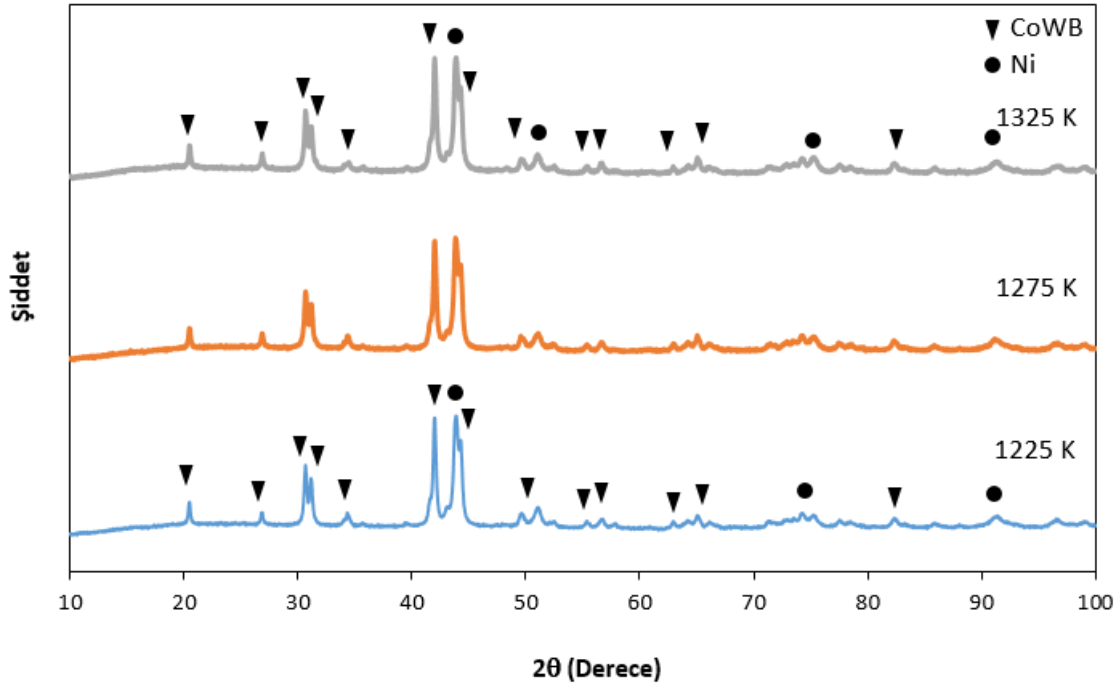
B19 alaşımının tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozit numuneler üzerinde yapılan yoğunluk ölçümleri, sıcaklık arttıkça yoğunluğun genel olarak yükseldiğini göstermiştir. Yoğunluk değerleri 1225 K de 11.5651 g/cm³, 1275 K’de 11.7744 g/cm³ ve 1325 K’de 11.7842 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Bu eğilim, sıcaklık artışıyla birlikte numunelerin daha kompakt bir yapıya geçtiğini ve buna bağlı olarak yoğunluğun yükseldiğini göstermektedir. Şekil 4.28’de sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi sunulmuştur.



Şekil 4.27 B19 alaşım tozlarının SPS ile sinterlenmesiyle elde edilen kompozit numunelerin yoğunluklarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.

4.2.3 XRD Sonuçları

Sinterleme ile elde edilen B19 kompozit numunelerin XRD desenleri incelenmiştir (Şekil 4.29). İncelemeler, 1225 K’de sinterlenen numunede Ni katı çözeltisi ve CoWB fazlarının çökeldiğini göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı artırıldığında faz türleri değişmemiş; Ni katı çözeltisi ve CoWB dışında ek bir faz gözlenmemiştir.

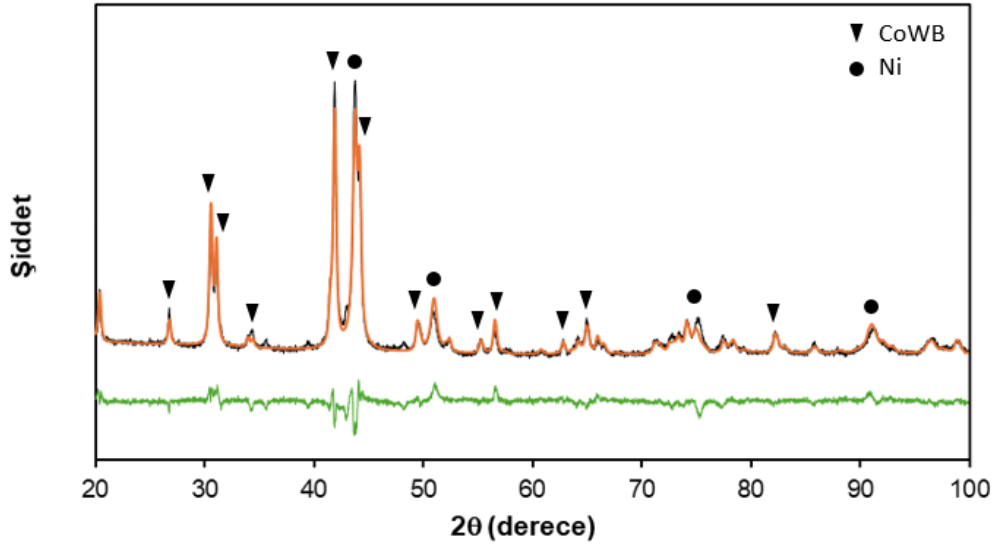


Şekil 4.28 B19 alaşım tozlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen kompozitlerin XRD desenleri.

En yüksek bağıl yoğunluk 1325 K’de sinterlenen numunede elde edildiği ve 1225, 1275 ve 1325 K’de sinterlenen tüm numunelerin Ni–CoWB kompoziti olduğu dikkate alınarak, bundan sonraki özelliklerin belirlenmesine yönelik karakterizasyon çalışmaları 1325 K’de sinterlenen kompozit numune üzerinde yürütülmüştür. Aksi belirtilmedikçe ‘B19 kompoziti’ bu numuneyi ifade eder.

4.2.4 Rietveld Analizi Sonuçları

B19 kompozitinin Rietveld analizi sonucu Şekil 4.30’da gösterilmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda 1275 K sıcaklığında sinterlenen kompozitin hacimce yaklaşık %63 Ni katı çözeltisi ve %37 CoWB fazını içerdiği Çizelge 4.7’de yer alan parametreler kullanılarak ortaya koyulmuştur.



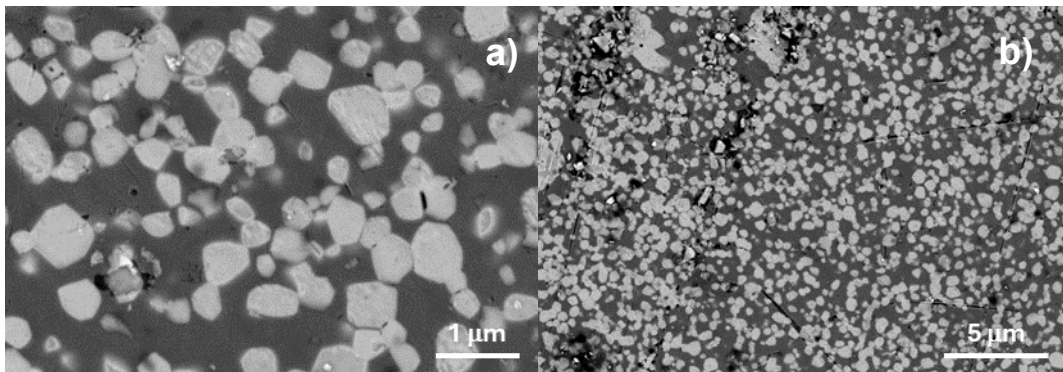
Şekil 4.29 B19 kompozitinin Rietveld analizi: ölçülen XRD deseni (siyah), hesaplanan desen (kırmızı) ve fark eğrisi (yeşil) ($R_{wp} = \%2.863$).

Çizelge 4.7 B19 kompozitinde çökelmiş fazların kafes parametreleri.

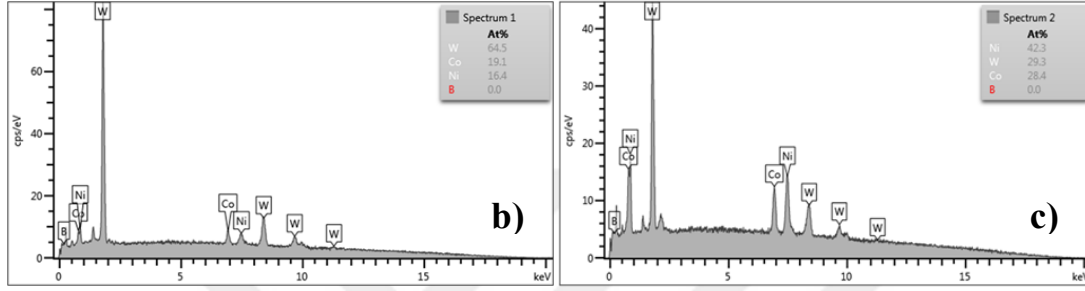
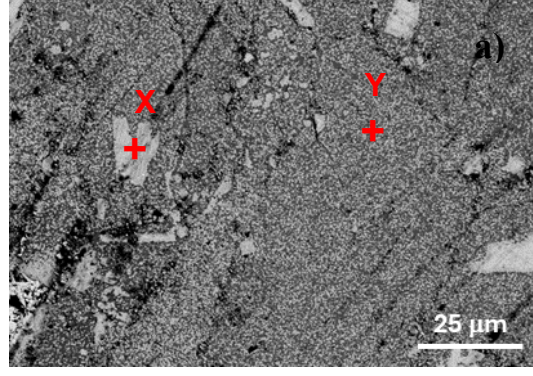
Faz	Uzay Grubu	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ni	Fm3m	0.3582	-	-
CoWB	Pnma	0.575	0.3253	0.6651

4.2.5 SEM Sonuçları

B19 kompozitinin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.31’de sunulmuştur. Şekil 4.32’de EDS sonuçları verilmiştir.

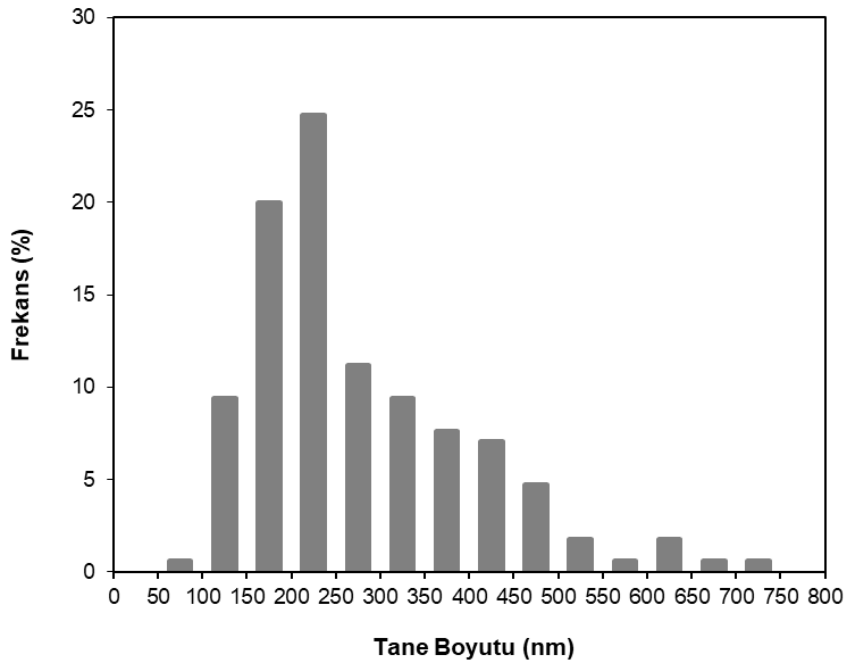


Şekil 4.30 B19 kompozitinin a) 20000 X büyütmede SEM görüntüsü b) 5000 X büyütmede SEM görüntüsü.



Şekil 4.31 B19 kompozitinin a) 1000 X büyütmede SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu.

Yapıda çökelmiş CoWB fazına ait tane boyutları ölçülmüş olup, ölçümler sonucu elde edilen tane boyutu dağılımı Şekil 4.33'te ve bu ölçümlerden hesaplanan ortalama tane boyutu ile standart sapma değerleri Çizelge 4.8'de gösterilmiştir



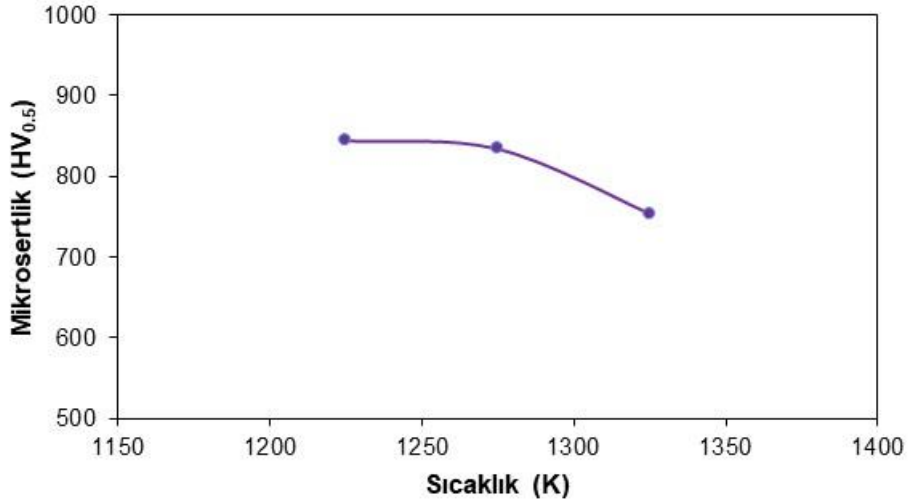
Şekil 4.32 B19 kompozitinin yapısında çökelen CoWB fazının tane boyut dağılımı.

Çizelge 4.8 B19 kompozitinin yapısında çökelmiş CoWB fazına ait tane boyutu ölçüm sonuçları.

Kompozisyon	Ortalama tane boyutu (nm)	Standart sapma (nm)	Sayılan tane adedi
Ni ₃₇ Co ₂₂ W ₂₂ B ₁₉	277	124	170

4.2.6 Mikrosertlik

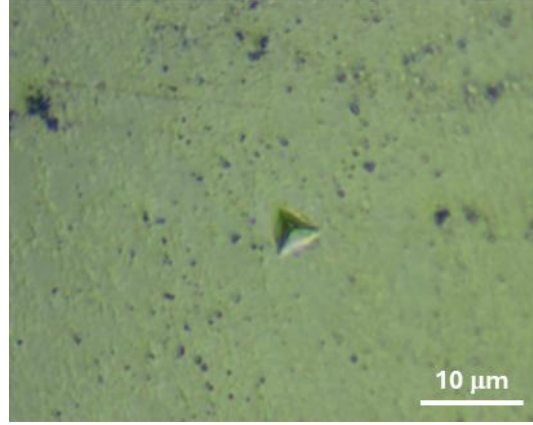
SPS yöntemiyle, farklı sinterleme sıcaklıklarında üretilen kompozit numunelerin mikrosertlikleri ölçülmüş ve mekanik davranışın değerlendirilmesi amacıyla incelenmiştir. Şekil 4.34'te görüldüğü üzere, 1225, 1275 ve 1325 K sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin mikrosertlik değerleri sırasıyla 844, 834 ve 754 HV'dir. Mikrosertlik değeri 1225 K sinterleme sıcaklığında maksimum (844 HV) değere sahiptir. Sinterleme sıcaklığının artırılması ile beraber mikrosertlik değerleri azalmıştır.



Şekil 4.33 B19 alaşımının sinterlenmesi ile elde edilen kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi.

4.2.7 Elastik Modül

B19 kompozitinin elastik modülü, on altı ölçümün ortalamasından hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir; ölçümlerde kullanılan nanoindentasyon izlerinden bir örnek Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Ortalama değer 331 GPa, standart sapma 54 GPa'dır.



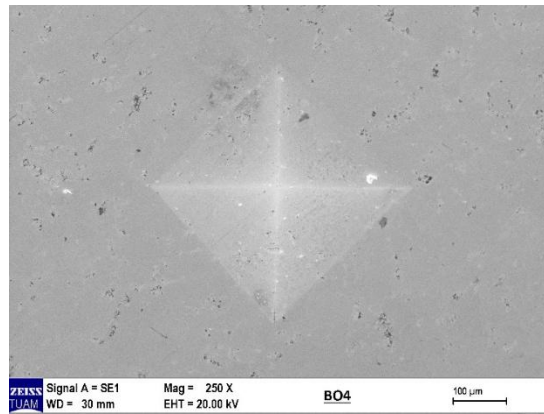
Şekil 4.34 B19 kompozitinde elastik modül hesaplarında kullanılan nanoindentasyon izlerinden bir örnek.

Çizelge 4.9 B19 kompozitinin elastik modül değeri.

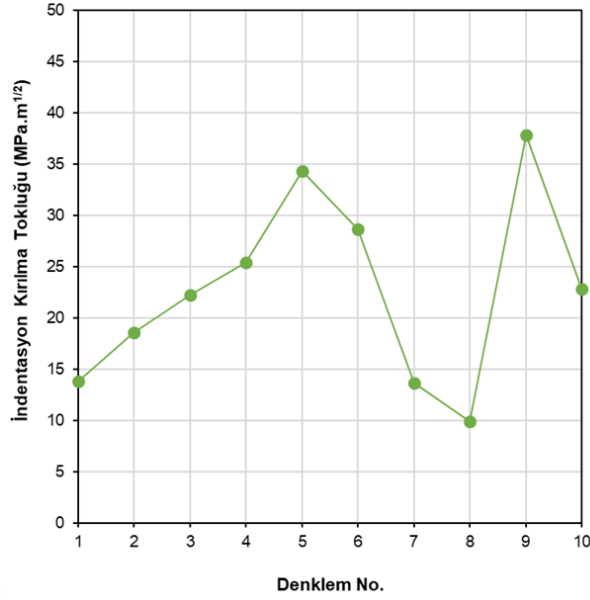
Kompozisyon	Elastik Modül	Standart Sapma
Ni ₃₇ Co ₂₂ W ₂₂ B ₁₉	331 GPa	54 GPa

4.2.8 Kırılma Tokluğu

B19 kompozitine sırasıyla 490 N, 980 N ve 1176 N yükler uygulanmış; herhangi bir çatlak tespit edilmemiştir (Şekil 4.36). Bununla birlikte, 1176 N yük esas alınarak ve yaklaşık 2 μm'lik bir çatlak olduğu kabulüyle, Çizelge 3.3'teki 10 farklı bağıntı ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri Şekil 4.37'de sunulmuştur. Bu değerler, numunenin kırılma tokluğu için alt sınır niteliğindedir; gerçek değerlerin daha yüksek olabileceği, ancak daha büyük yükler altında yapılacak ek testlerle değerlendirilebilir. Kırılma tokluğu bağıntıları yardımı ile elde edilen değerler sonucunda, 1325 K sıcaklıkta elde edilen Ni₃₇Co₂₂W₂₂B₁₉ kompozitinin kırılma tokluğu değerinin, 20-25 MPa.√m aralığında olduğu tespit edilmiştir.



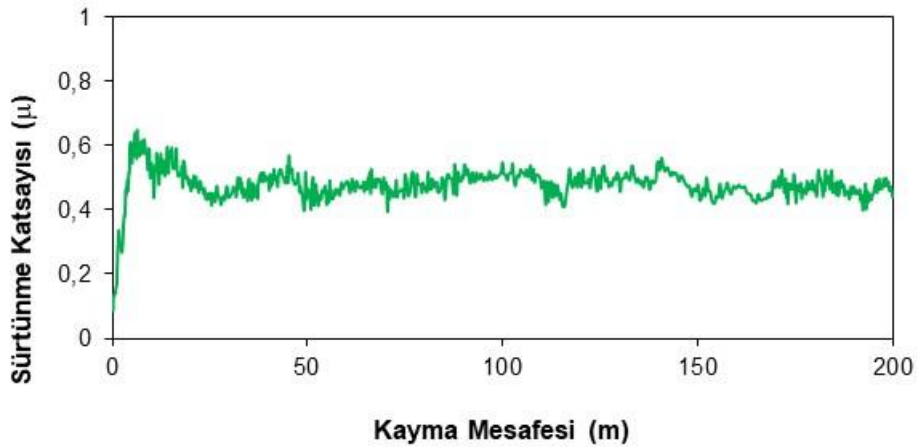
Şekil 4.35 B19 kompozitinde 1176 N yükte oluşan Vickers sertlik izi.



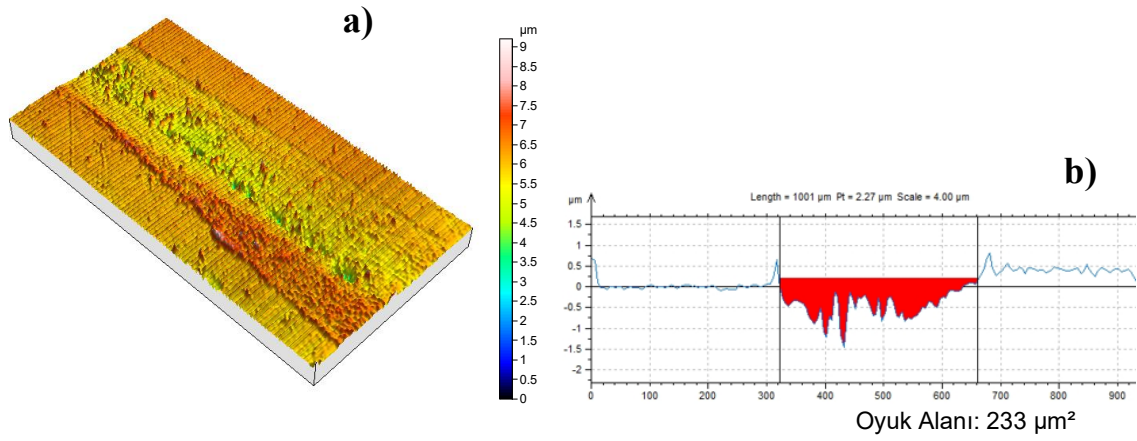
Şekil 4.36 B19 kompozitinin farklı bağıntılar ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.

4.2.9 Aşınma Dayanımı

Şekil 4.38’de sürtünme katsayısının kayma mesafesine göre değişimi verilmiştir; eğri, temasın koşma-in sürecini ve rejiminin (stabil/kararsız) karakterini ortaya koymaktadır. Şekil 4.39’da aşınma izinin üç boyutlu topografyası ile izden alınan temsili kesit profili gösterilmiştir; bu görseller ölçüm yöntemini ve ham geometrik veriyi sunar. Aşınma izinden toplam sekiz kesit alanı ölçülmüş, ortalama kesit alanı $205 \mu\text{m}^2$ olarak belirlenmiştir; bu değer kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda kompozitin aşınma oranı $0.61 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ bulunmuştur. Mekanizma değerlendirmesi için, Şekil 4.40’da aşınma izinin içinden ve dışından alınan EDS analiz sonuçları verilmiş; bu sonuçlar olası oksidatif/abrazyon/adheziv katkıları tartışmaya imkân tanımaktadır.



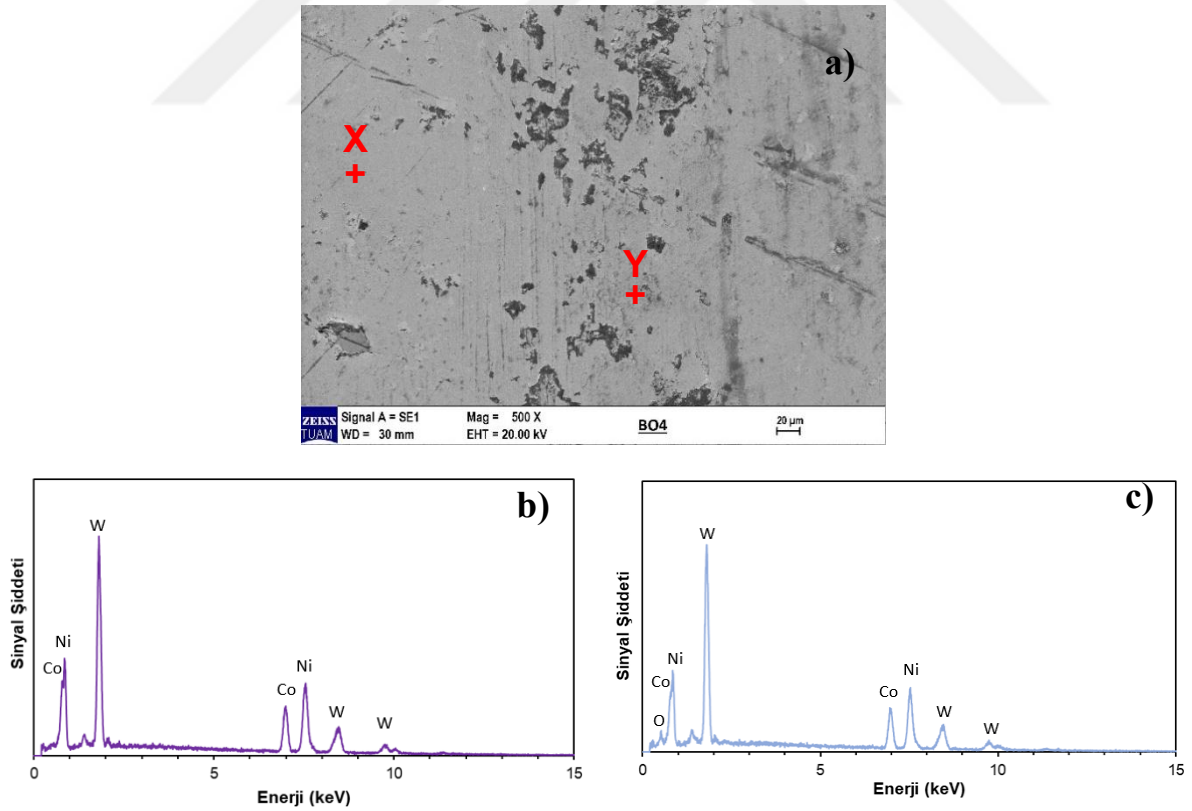
Şekil 4.37 Sürtünme katsayısının kayma mesafesine göre değişimi.



Şekil 4.38 B19 kompozitinde a) aşınma izinin üç boyutlu görüntüsü b) aşınma kesit alanı.

Çizelge 4.10 B19 kompozitine ait aşınma oranı değeri.

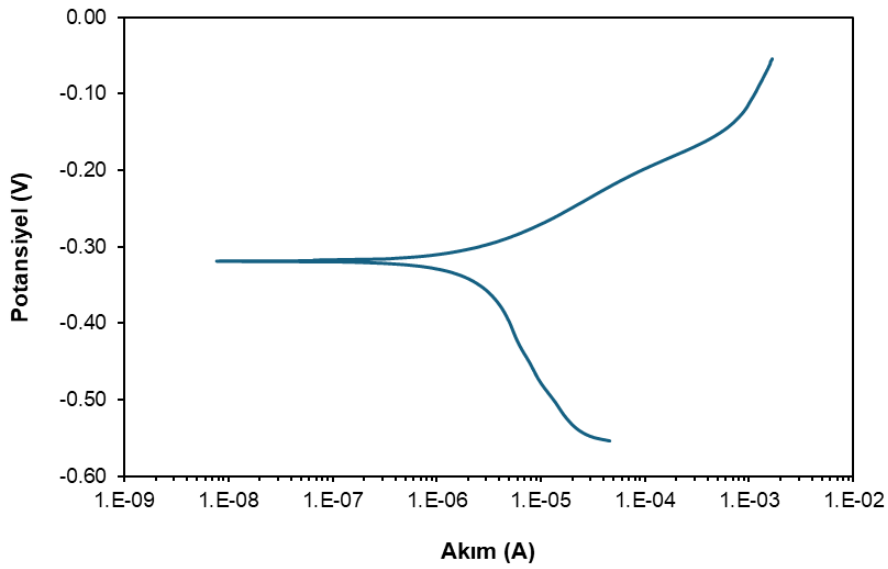
Kompozisyon	Aşınma Oranı (mm ³ /Nm)
Ni ₁₃₇ Co ₂₂ W ₂₂ B ₁₉	0.61×10 ⁻⁶



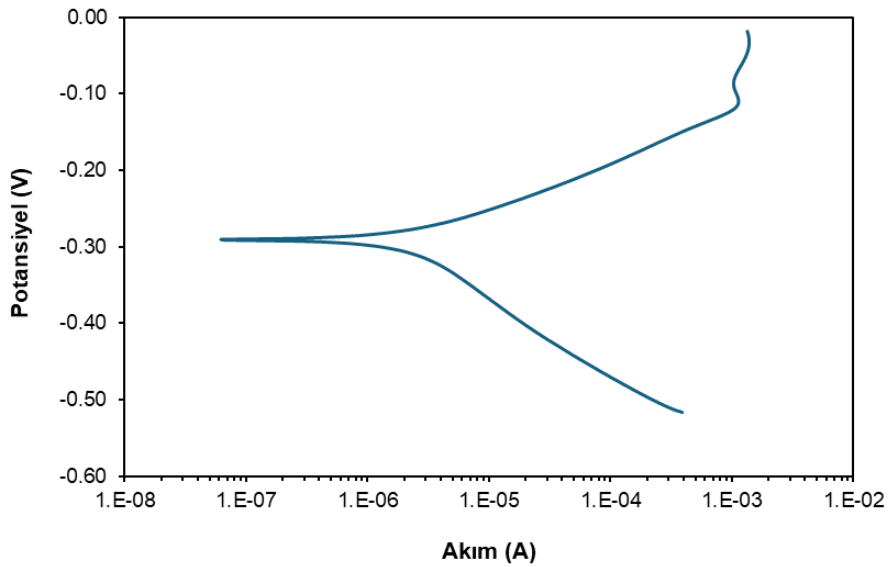
Şekil 4.39 B19 kompozitinin a) aşınma izinin SEM görüntüsü, b) X noktasından alınan EDS analizi sonucu, c) Y noktasından alınan EDS analizi sonucu.

4.2.10 Korozyon Testi Sonuçları

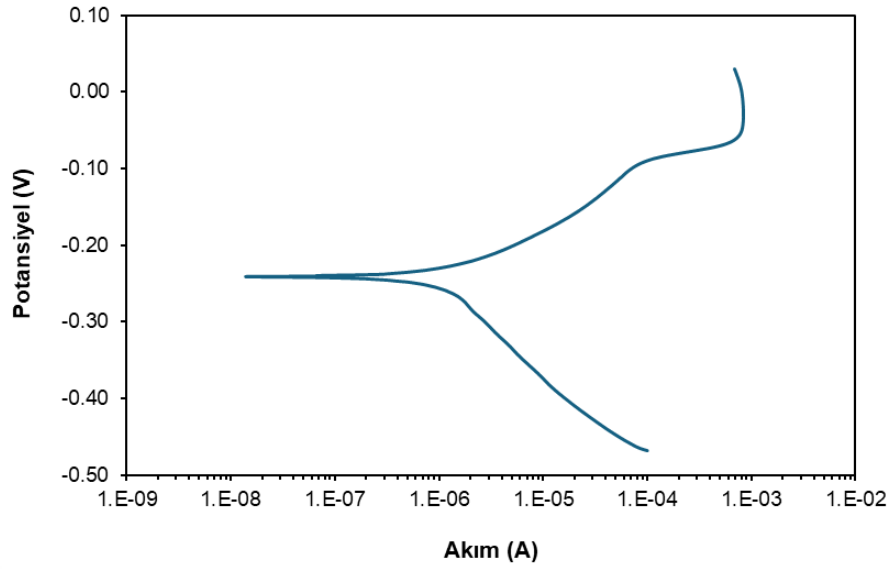
B19 kompozitinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla dört farklı çözelti kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler % 3.5 NaCl, 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, ve 1M NaOH çözeltilerinde gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar anodik-katodik akım potansiyel eğrilerine ve korozyon potansiyeli dolayındaki akım potansiyel eğrisinin değişimi ile saptanmıştır. Ni₃₇Co₂₂W₂₂B₁₉ alaşımının kompozitlerinin belirtilen çözeltiler içinde yapılan korozyon testleri sonucu elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.41-4.44'te verilmiştir.



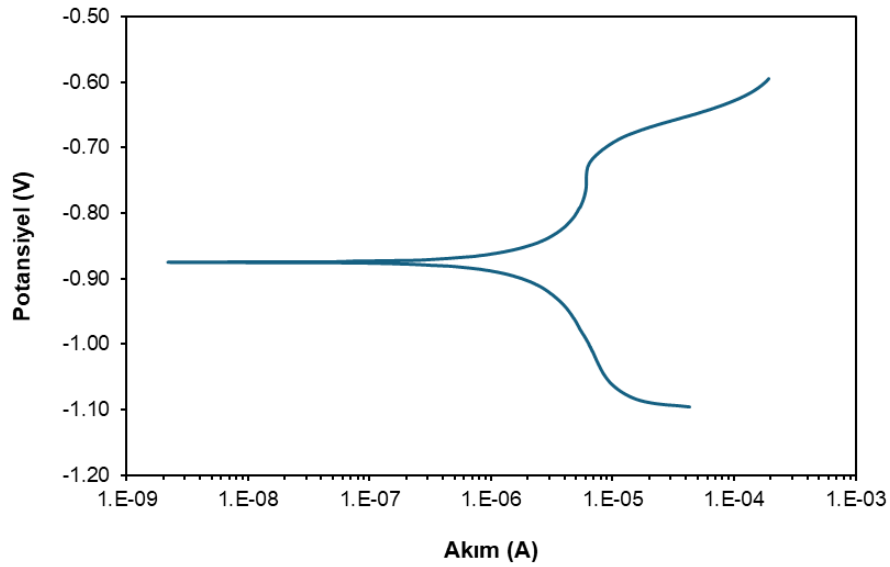
Şekil 4.40 B19 kompozitinin % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.41 B19 kompozitinin 1 M HCl çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.42 B19 kompozitinin 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.43 B19 kompozitinin 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrisi.

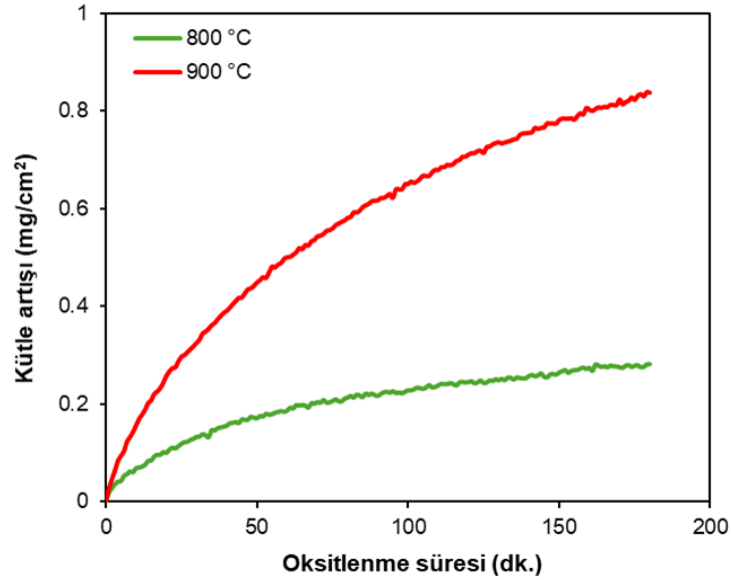
Kompozit numunelere gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda elde edilen Tafel eğrileri yardımı ile hesaplanan i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), E_{kor} (mV), korozyon hızı ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 B19 kompozitinin korozyon testi sonuçları.

Çözelti	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{kor} (mV)	Kor. Hızı (mpy)	R_p ($k\Omega$)
% 3.5 NaCl	6.4	-319	1.916	9.053
1 M HCl	7.6	-291	2.245	6.521
1 M H ₂ SO ₄	4.1	-241	1.217	12.610
1 M NaOH	4.2	-875	1.242	12.880

4.2.11 Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testi Sonuçları

B19 kompoziti, 800 ve 900 °C’de havada 3 saat oksidasyona tabi tutulmuştur. Deney süresince kütle değişimi zamana bağlı olarak yüksek hassasiyetle ölçülmüş (Şekil 4.45) ve numunelerin yüzey alanları belirlenmiştir. Bu verilerden hesaplanan birim alan başına kütle değişimleri ($\Delta m/A$) Çizelge 4.12’de sunulmuştur.



Şekil 4.44 B19 kompozitinin 800 °C ve 900 °C’de 3 saat süre ile oksitlenmesi sonucu meydana gelen kütle kazanımı değerlerinin süreye bağlı değişimi.

Çizelge 4.12 B19 kompozitinin yüksek sıcaklık oksidasyon testi sonuçları (t=3 saat).

Test Sıcaklığı (°C)	Kütle artışı (mg/cm ²)
800	0.289
900	0.865

Oksidasyon deney sonuçları incelendiğinde; B19 kompozitinin 800 °C ve 900 °C’ de oksidasyona tabi tutulması sonucunda oksitlenmeden dolayı meydana gelen kütle artışı değerlerinin sırasıyla 0.289 ve 0.865 mg/cm² olduğu belirlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Mikroyapı

5.1.1 B13 Kompozitinin Mikroyapısı

Mikroyapı incelemeleri, numunenin yüksek yoğunlaşma seviyesine ulaştığını ve gözenekliliğin çok düşük ($\sim\%1$) kaldığını göstermiştir. Sinterlemede kullanılan alaşım tozları tamamen amorf olmayıp kısmen CoW_2B_2 fazı içerdiğinden, sinterleme sonrasında elde edilen bulk numunede bu faza ait taneler de mikroyapıda yer almıştır. Bununla birlikte, amorf yapılı tozların XRD desenlerinde görülen CoW_2B_2 pikleri sinterlenmiş numunenin XRD deseninde izlenmemiştir; bu durum söz konusu fazın hacim oranının $<\%5$ düzeyinde, oldukça düşük olduğuna işaret etmektedir.

B13 alaşımına ait, büyük oranda amorf yapıda olan tozların sinterlenmesi sırasında CoWB fazı ile birlikte Ni katı çözeltilisinin çökmesi sonucu Ni–CoWB kompoziti elde edilmiştir. Rietveld analizi, faz hacim oranlarının Ni katı çözeltilisi için $\%81$, CoWB için $\%19$ olduğunu göstermektedir. Aynı alaşımın tamamen amorf plaka numunelerinin ısıtılmasıyla elde edilen Ni–CoWB kompozitinde ise bu oranlar sırasıyla $\%79$ ve $\%21$ 'dir. Bu yakın değerler, kompozitte çöken faz miktarlarının işlem yolundan ve kristallenme sıcaklığından büyük ölçüde bağımsız kaldığına işaret etmektedir.

Sinterleme işlemi alaşımın kristallenme sıcaklığının oldukça üzerinde gerçekleştirildiğinden, mikroyapıda oluşan CoWB fazı taneleri; aynı alaşımın kristallenme sıcaklığının hemen üzerinde üretilen Ni–CoWB kompozitindeki tanelere kıyasla belirgin biçimde daha iri kalmıştır. Nitekim literatürde, B13 alaşımının kristallenmesiyle elde edilen Ni–CoWB kompozitinde CoWB fazı tane boyutunun yaklaşık 88 nm olduğu bildirilmiştir (Dincer, 2025). Bu çalışmada ise büyük oranda amorf yapıda olan B13 tozları, yoğun bir yapı elde etmek amacıyla kristallenme sıcaklığının yaklaşık 400 K üzerinde (1275 K) SPS ile sinterlenmiş; bunun sonucunda çöken CoWB fazının ortalama tane boyutu ~ 186 nm seviyesine ulaşmıştır.

Ayrıca, SEM görüntülerinde doğrudan seçilemese de sinterleme sonrasında oluşan Ni katı çözeltilisi tanelerinin; önceki çalışmada rapor edilen Ni–CoWB kompozitindeki Ni katı çözeltilisi tanelerine kıyasla daha iri boyutlara sahip olduğu söylenebilir.

5.1.2 B19 Kompozitinin Mikroyapısı

Mikroyapı incelemeleri, yapının yüksek yoğunlaşma seviyesine ulaştığını ve gözenekliliğin çok düşük ($\sim\%1$) kaldığını göstermektedir. Sinterlemede kullanılan alaşım tozları tamamen amorf olmayıp kısmen CoWB_2 fazı içerdiğinden, sinterleme sonrasında elde edilen bulk numunenin mikroyapısında bu faza ait taneler de gözlenmiştir. Bununla birlikte, büyük oranda amorf yapıdaki tozların XRD desenlerinde görülen CoWB_2 pikleri sinterlenmiş numunenin XRD deseninde saptanmamıştır; bu durum söz konusu fazın hacim oranının $<\%5$ düzeyinde, oldukça düşük olduğuna işaret etmektedir.

B19 alaşımına ait, büyük oranda amorf yapıya sahip tozların sinterlenmesi sırasında CoWB fazı ile birlikte Ni katı çözeltilisinin çökmesi sonucu Ni– CoWB kompoziti elde edilmiştir. Rietveld analizi, faz hacim oranlarının Ni katı çözeltilisi için $\%63$, CoWB için $\%37$ olduğunu göstermektedir. Aynı alaşımın tamamen amorf plaka numunelerinin ısıtılmasıyla elde edilen Ni– CoWB kompozitinde ise bu oranlar sırasıyla $\%62$ ve $\%38$ 'dir. Bu yakın değerler, kompozitte çöken faz miktarlarının kristallenme sıcaklığından ve işlem yolundan büyük ölçüde bağımsız kaldığına işaret etmektedir.

Ancak bu kompozitin üretiminde kullanılan sinterleme sıcaklığı, alaşımın kristallenme sıcaklığının çok üzerinde olduğundan, mikroyapıda çöken CoWB fazı taneleri; aynı alaşımın kristallenme sıcaklığının hemen üzerinde gerçekleştirilen kristalizasyonla üretilen Ni– CoWB kompozitindeki CoWB tanelerine kıyasla belirgin biçimde daha iri kalmıştır. Nitekim literatürde, B19 alaşımının kristallenmesiyle üretilen Ni– CoWB kompozitinde CoWB fazı tane boyutunun yaklaşık 150 nm olduğu rapor edilmiştir (Ocağa, 2023). Bu çalışmada ise aynı alaşımın tamamen amorf tozları, yoğun bir yapı elde etmek amacıyla kristallenme sıcaklığının yaklaşık 300 K üzerinde (1325 K) SPS ile sinterlenmiş ve bunun sonucunda mikroyapıda çöken CoWB fazının ortalama tane boyutu yaklaşık 277 nm olarak belirlenmiştir.

5.1.3 B13 ve B19 Kompozitlerinin Mikroyapı Karşılaştırması

Her iki mikroyapıda da gözenek oranlarının benzer olduğu gözlenmiştir. B13 ve B19 kompozitlerinin üretiminde kullanılan metalik cam tozlarının XRD desenleri incelendiğinde, her ikisinde de CoW_2B_2 fazının bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.23). B19 alaşımının tungsten içeriğinin daha yüksek olması nedeniyle, bu alaşımın tozlarındaki CoW_2B_2

fazı miktarı B13'e göre daha fazladır. Buna bağlı olarak sinterleme sonrasında, B19 kompozitinin mikroyapısındaki CoW_2B_2 fazı, B13 kompozitinin sinterlenmiş numunesine kıyasla daha yüksek oranda gözlenmiştir.

SEM incelemeleri, B13 kompozitinde çöken CoWB fazı tanelerinin, B19 kompozitine kıyasla daha küçük boyutlarda olduğunu göstermektedir. Bu durum, B13'teki yüksek nikel içeriğine bağlanabilir. Kristalizasyon sırasında ilk çöken fazın nikel katı çözeltisi olduğu bilinmektedir (Ocaktaş, 2023). Yüksek Ni içeriği, Ni katı çözeltisinin çekirdeklenme hızını artırarak çok sayıda Ni tanelerinin oluşmasına yol açar; böylece CoWB fazının çekirdeklenip büyüyeceği amorf bölgeler alan ve boyut olarak sınırlanır. Sonuç olarak CoWB'nin ortalama tane boyutu küçük kalır. $\text{Ni}_{137}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ alaşımında ise Ni oranının daha düşük olması Ni katı çözeltisinin çekirdeklenmesini yavaşlatır ve CoWB oluşumu için daha geniş amorf bölgeler bırakır. Ayrıca bu alaşımdaki daha yüksek Co, W ve B içerikleri CoWB'nin çekirdeklenme hızını artırır. Bu nedenlerle $\text{Ni}_{137}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$ 'un mikroyapısında CoWB fazının ortalama tane boyutu, $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ 'tekinden daha büyüktür.

5.2 Mekanik Özellikler

5.2.1 B13 Kompozitinin Mekanik Özellikleri

5.2.1.1 Mikrosertlik

B13 kompozitinin mikrosertliği 677 HV olarak ölçülmüştür. Bu değer, aynı alaşımın ısıtılıp soğutulmuş üretilen kompozitindeki 1294 HV sertliğe kıyasla belirgin biçimde düşüktür. Bunun nedeni, her iki yöntemde de Ni katı çözeltisi ile CoWB fazlarının hacim oranları benzer olmasına karşın, sinterleme ile üretilen kompozitte fazların ortalama tane boyutlarının daha büyük olmasıdır (Hall-Petch ilişkisi). Özellikle Ni katı çözeltisinin tane boyutunun çok iri olması, kompozitin mikrosertliğinin ısıtılıp soğutulmuş üretilen kompozite göre kayda değer biçimde düşük kalmasına yol açmaktadır.

5.2.1.2 Kırılma Tokluğu

Sinterlemeyle üretilen kompozitin kırılma tokluğu değerinin en az 25 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ olduğu belirlenmiştir. Bu değer aynı alaşımın ısıtılıp soğutulmuş üretilen kompozitinin kırılma tokluğu

değerine göre ($\sim 10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) oldukça yüksektir. Bunun nedeni sinterleme ile üretilen kompozitin mikroyapısında bulunan nikel katı çözeltisi ve CoWB fazlarının ortalama tane boyutunun çok daha yüksek olmasıdır.

5.2.1.3 Aşınma Dayanımı

B13 kompozitinin 10 N yük altında, 0,072 m/s hızda ve 200 m kayma mesafesi boyunca sergilediği aşınma davranışı incelendiğinde, elde edilen ortalama aşınma oranı $0.55 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ olarak bulunmuştur. Aşınma izinin üç boyutlu morfolojisi ve kesit görüntüleri, yüzeyde düzenli bir iz oluştuğunu ortaya koymaktadır. EDS analizleri ise iz içi ve iz dışındaki element dağılımını karşılaştırmalı olarak göstermekte, özellikle tungsten ve kobaltın yüzeyde homojen dağılımının aşınma direncine katkıda bulunduğunu düşündürmektedir.

5.2.2 B19 Kompozitinin Mekanik Özellikleri

5.2.2.1 Mikrosertlik

B19 kompozitinin mikrosertliği 844 HV olarak ölçülmüştür. Bu değer, aynı alaşımın ısıtılma işlemiyle elde edilen kompozitindeki 1503 HV sertliğe kıyasla belirgin biçimde düşüktür. Farkın temel nedeni, her iki yapıda Ni katı çözeltisi ve CoWB fazlarının hacim oranları benzer olmasına rağmen, sinterleme ile üretilen numunede fazların ortalama tane boyutlarının daha iri olmasıdır (Hall–Petch ilişkisi). Özellikle Ni katı çözeltisi tane boyutunun çok iri olması, mikrosertliğin ısıtılma işlemiyle üretilen kompozite göre kayda değer biçimde düşük kalmasına yol açmaktadır.

5.2.2.2 Kırılma Tokluğu

Bununla birlikte, sinterleme yöntemiyle elde edilen kompozitin kırılma tokluğu en az $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ olarak belirlenmiş, bu değer ısıtılma işlemiyle üretilen numunenin kırılma tokluğundan ($\sim 5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) oldukça yüksek bulunmuştur. Tokluktaki bu artış, sinterleme sonrasında yapıda yer alan nikel katı çözeltisi ve CoWB fazlarının daha büyük tane boyutlarına sahip olmasıyla ilişkilendirilmektedir.

5.2.2.3 Aşınma Dayanımı

Aşınma davranışları incelendiğinde ise, 10 N yük, 0,072 m/s hız ve 200 m kayma mesafesi altında kompozitin ortalama aşınma oranı $0.61 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Yüzey morfolojisinin üç boyutlu analizleri ve kesit görüntüleri, düzenli bir aşınma izinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, EDS sonuçları iz içi ve iz dışı bölgelerdeki element dağılımını karşılaştırmalı biçimde ortaya koymuş; özellikle tungsten ve kobaltın homojen dağılımının malzemenin aşınma direncini artırıcı bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

5.2.3 B13 ve B19 Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması

B13 ve B19 kompozitlerine ait mikroyapı verileri ile mekanik özellikler Çizelge 5.1’de sunulmuştur.

Çizelge 5.1 B13 ve B19 kompozitlerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.

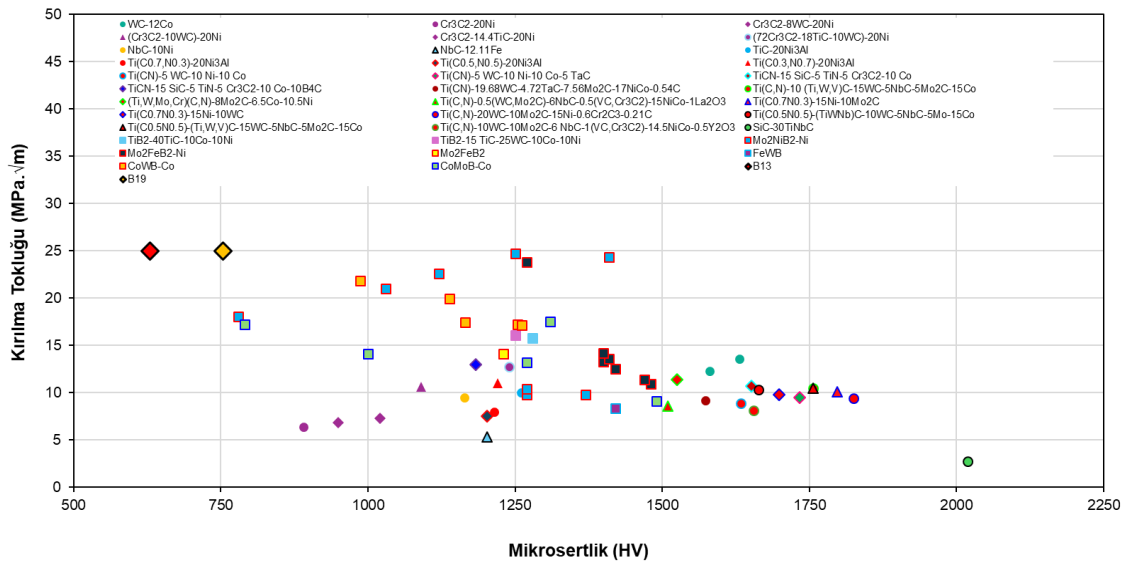
Kompozisyon	Hacim Oranı (%)		CoWB Tane Boyutu (nm)	Mikrosertlik (HV)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	Aşınma Oranı ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)
	Ni	CoWB				
B13 ($\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$)	81	19	185	630	25	$0,55 \times 10^{-6}$
B19 ($\text{Ni}_{37}\text{Co}_{22}\text{W}_{22}\text{B}_{19}$)	63	37	276	754	25	0.61×10^{-6}

B19 kompozitinin sertlik değerinin B13 kompozitinden yüksek olmasının sebebi B19 kompozitinin içerdiği CoWB fazının hacim oranının (%37) B13 kompozitinin içerdiği CoWB fazının hacim oranından (%19) çok daha yüksek olmasıdır.

Her iki kompozitte de 120 kilogram yük altında çatlak oluşturulamamıştır. Bundan dolayı kompozitlerin gerçek kırılma tokluğu değerleri tam olarak ölçülememiştir. Ancak en az $25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ olduğu düşünülmektedir. Yapıdaki fazların hacim oranına dayanarak B13 kompozitinin kırılma tokluğunun B19 kompozitinin kırılma tokluğundan daha yüksek olacağı söylenebilir.

Her iki kompozitin aşınma oranı değerleri yaklaşık $0.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 'dir. B13 kompozitinin daha düşük sertliğe sahip olmasına rağmen aşınma oranı değerinin B19 kompozitiyle benzer olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç göstermektedir ki B13 kompozitindeki CoWB fazının hacim oranının düşük olmasına rağmen ortalama tane boyutunun daha küçük olmasından dolayı aşınma oranında olumlu etki yaptığı görülmektedir.

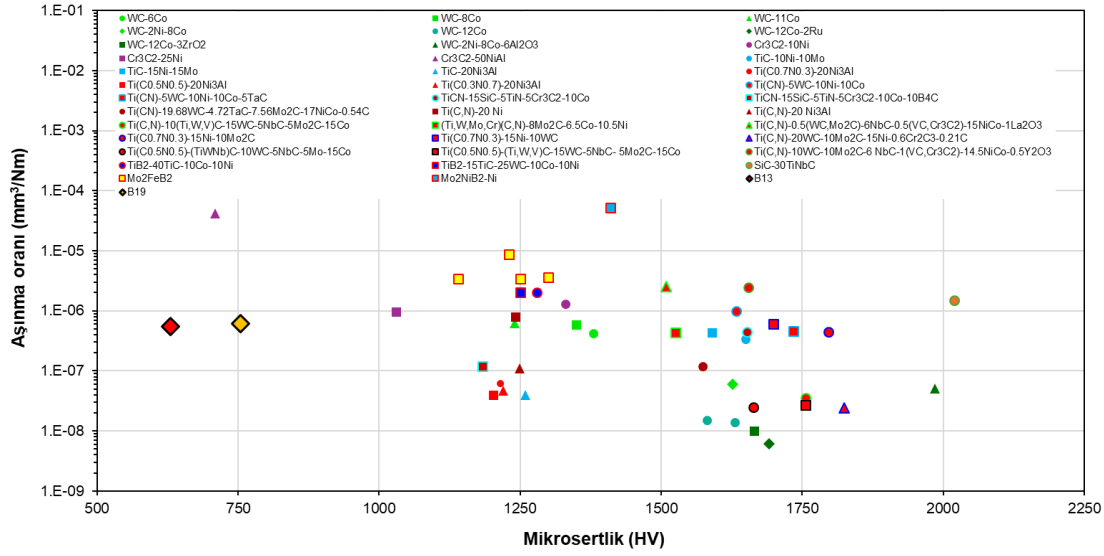
Sinterlemeyle üretilen Ni-CoWB kompozitleri diğer borür ve karbür esaslı sermetlerle kıyaslandığında elde edilen kırılma tokluğu değerinin benzer sertlik seviyesine sahip sermetlerden çok daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 5.1). Daha yüksek sertliğe sahip Ni-CoWB kompozitlerinin üretilmesi durumunda kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri daha düşük olacaktır. Ancak yine de kırılma tokluğu değerleri benzer sertlik seviyesine sahip sermetlerden daha yüksek olacağını söylemek mümkündür.



Şekil 5.1 Karbür ve borür esaslı sermetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin mikrosertlik-kırılma tokluğu karşılaştırması

Bu çalışmada üretilen Ni-CoWB kompozitleri diğer borür ve karbür esaslı sermetlerle kıyaslandığında elde edilen aşınma oranı değerinin çok daha yüksek sertlik değerine sahip sermetlerle aynı seviyede olduğu görülmektedir (Şekil 5.2). Bunun temel sebebi; kompoziti oluşturan nikel katı çözeltisi ve CoWB fazının çökeltme yolu ile yapıda oluşturulması ve bunun sonucunda da fazlar arasındaki ıslatmanın (bağın) oldukça iyi olmasıdır. Bu sonuçlar göstermektedir ki üretilen kompozitler aşınma ve kırılma tokluğu özelliklerinin önem taşıdığı uygulamalarda ön plana çıkmaktadır. Ayrıca bu sonuçlar göstermektedir ki daha yüksek sertliğe

sahip kompozitler geliştirildiğinde aşınma dayanımı değerleri çok daha iyi olacağı söylenebilir.



Şekil 5.2 Karbür ve borür esaslı sarmetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin mikrosertlik-aşınma oranı karşılaştırması.

5.3 Kimyasal Davranış

5.3.1 B13 Kompozitinin Kimyasal Davranışı

5.3.1.1 Korozyon

% 3.5 NaCl, 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, ve 1M NaOH çözeltilerinde yapılan korozyon testleri sonucunda Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ kompozitinin i_{kor} değerlerinin daha önce tamamen amorf yapıya sahip Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımının ısıtıl işlem ile üretilen kompozitin aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerlerinden daha yüksek olduğu (NaOH hariç) belirlenmiştir. Bu sonuç sinterleme ile üretilen bu kompozitin korozyon direncinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Hem sinterleme ile üretilen kompozitin hem de ısıtıl işlem ile üretilen kompozitin mikroyapısında bulunan nikel katı çözeltilisi ve CoWB fazları birbirlerine benzer hacim oranlarındadır. Ayrıca sinterleme ile üretilen kompozitin mikroyapısında bulunan nikel katı çözeltilisi ve CoWB fazlarının ortalama tane boyutları daha büyüktür. Bu durumda çökelen fazların toplam yüzey alanı daha düşük olmasından dolayı sinterleme ile üretilen kompozitin korozyon direncinin diğerine göre daha iyi olması beklenirdi. Bu durumun gerçekleşmemesinin muhtemel nedeni sinterleme ile üretilen kompozitin yapısında bulunan gözeneklerdir

5.3.1.2 Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu

B13 kompozitine ait numunelerin 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda 3 saat süreyle gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri sonucunda kütle artışı değerlerinin sıcaklıkla birlikte belirgin şekilde yükseldiği görülmektedir. 800 °C’de kütle artışı 0.538 mg/cm² iken, 900 °C’de bu değer 1.004 mg/cm²’ye ulaşmıştır. Bu durum, sıcaklığın yükselmesiyle oksijen difüzyon hızının artmasından ve buna bağlı olarak oksit tabakasının daha yoğun şekilde oluşmasından kaynaklanmaktadır. Her iki sıcaklıkta da kütle artışının başlangıçta hızlı olduğu, zaman ilerledikçe artış hızının yavaşladığı görülmektedir. Bu davranış, oksidasyonun ilk aşamalarında yüzeyde hızlı oksitlenme meydana geldiğini, ilerleyen süreçte ise oluşan oksit tabakasının difüzyona karşı bariyer oluşturarak oksidasyon hızını sınırladığını göstermektedir.

5.3.2 B19 Kompozitinin Kimyasal Davranışı

5.3.2.1 Korozyon

% 3.5 NaCl, 1 M HCl, 1 M H₂SO₄, ve 1M NaOH çözeltilerinde yapılan korozyon testleri sonucunda, Ni₃₇Co₂₂W₂₂B₁₉ kompozitinin ıkor (μA/cm²) değerlerinin, tamamen amorf yapıya sahip Ni₃₇Co₂₂W₂₂B₁₉ alaşımının ısıtılma işlemiyle üretilmiş kompozitine kıyasla daha düşük olduğu (NaOH hariç) belirlenmiştir. Bu bulgu, sinterleme yöntemiyle elde edilen kompozitin korozyon direncinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Her iki kompozitin mikroyapısında da benzer oranlarda nikel katı çözeltilisi ve CoWB fazları bulunmasına rağmen, sinterleme ile üretilen numunede nikel katı çözeltilisi ve CoWB fazlarının ortalama tane boyutlarının daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca B13 kompozitinden farklı olarak B19 kompozitinde CoWB oranı hacim olarak çok daha yüksektir. Bu sebeplerden dolayı mikroyapıda bulunan gözeneklere rağmen korozyon direnci daha iyi çıkmaktadır.

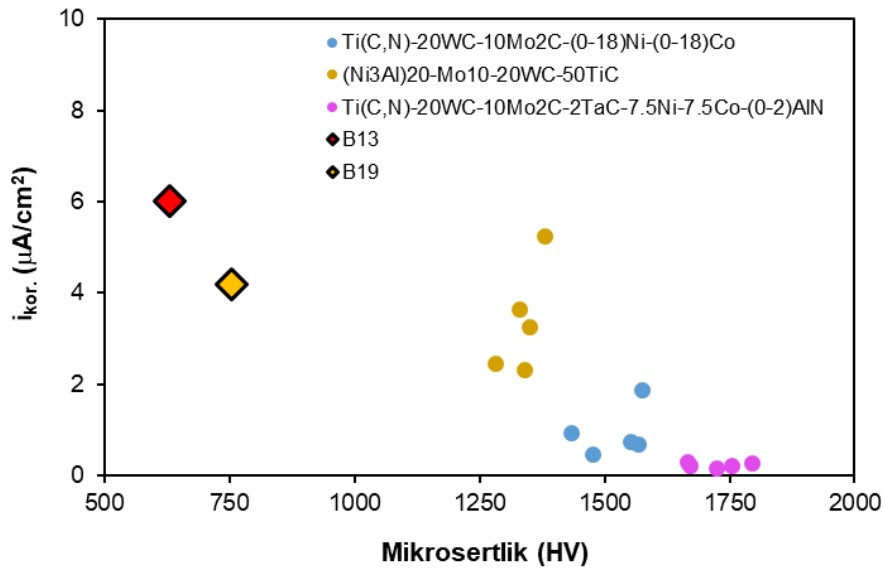
5.3.2.2 Yüksek Sıcaklık Oksidasyonu

B19 kompozitine ait numunelerin 800 °C ve 900 °C’de 3 saat süreyle gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri, kütle artışının sıcaklıkla birlikte belirgin şekilde yükseldiğini göstermektedir. 800 °C’de kütle artışı 0.289 mg/cm² iken, 900 °C’de bu değer 0.865 mg/cm²’ye ulaşmıştır. Bu artış, sıcaklığın yükselmesiyle oksijen difüzyon hızının artmasından ve buna bağlı olarak oksit tabakasının daha yoğun şekilde oluşmasından kaynaklanmaktadır. Her iki

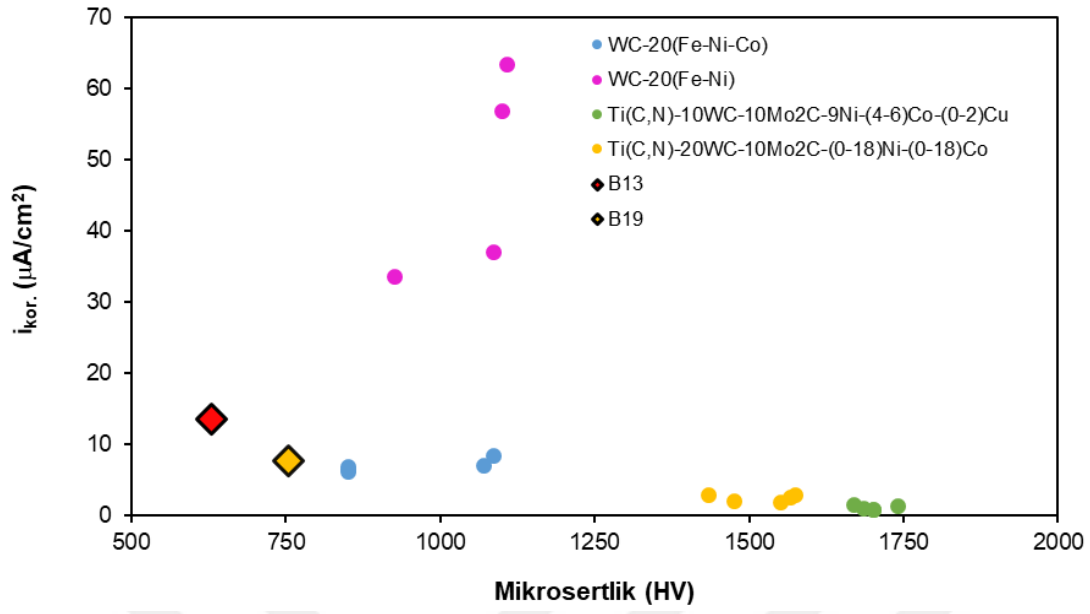
sıcaklıkta da başlangıçta kütle artışının hızlı olduğu, zaman ilerledikçe ise artış hızının yavaşladığı gözlemlenmektedir. Bu durum, oksidasyonun ilk evresinde yüzeyde hızlı bir oksitlenme gerçekleştiğini, ilerleyen süreçte ise oluşan oksit tabakasının difüzyona karşı bariyer oluşturarak oksidasyon hızını sınırladığını göstermektedir.

5.3.3 B13 ve B19 Kompozitlerinin Kimyasal Davranışlarının Karşılaştırılması

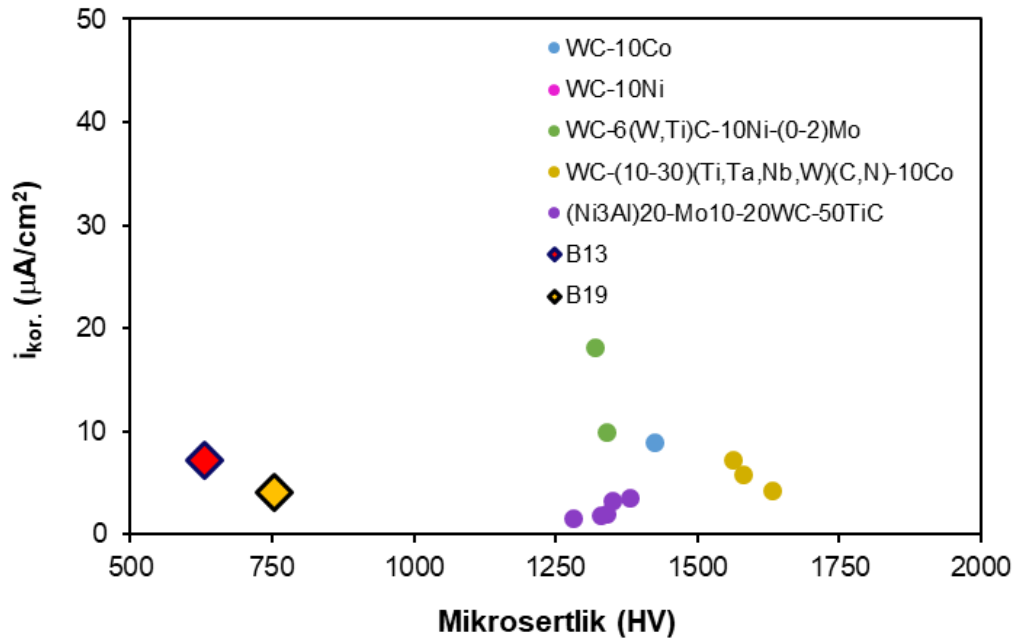
Sinterleme ile üretilen B13 ve B19 kompozitlerinin mikroyapısında bulunan Ni katı çözeltisi ve CoWB fazlarının ortalama tane boyutlarının, aynı kompozitlerin ısıtılma ile üretilen hallerine kıyasla belirgin biçimde daha büyük olduğu saptanmıştır. Buna karşın, fazların hacim oranlarında anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. Her iki sinterlenmiş kompozit mikroyapısal olarak benzer davranış sergilese de, B19 kompozitinde korozyon direnci kayda değer biçimde iyileşirken, B13 kompozitinde tersine hafif bir düşüş tespit edilmiştir. Bu farklılığın, B19 kompozitinin B13'e kıyasla çok daha yüksek hacim oranında CoWB fazı içermesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Sinterleme ile üretilen Ni-CoWB kompozitleri, diğer karbür ve borür esaslı sermetlerle karşılaştırıldığında %3.5 NaCl, 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltilerinde ölçülen i_{kor} değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 5.3–5.6). i_{kor} 'un artması korozyon hızının yükseldiğine işaret ettiğinden, bu sonuçlar söz konusu kompozitlerin korozyon direncinin karşılaştırılan sermetlere kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir.



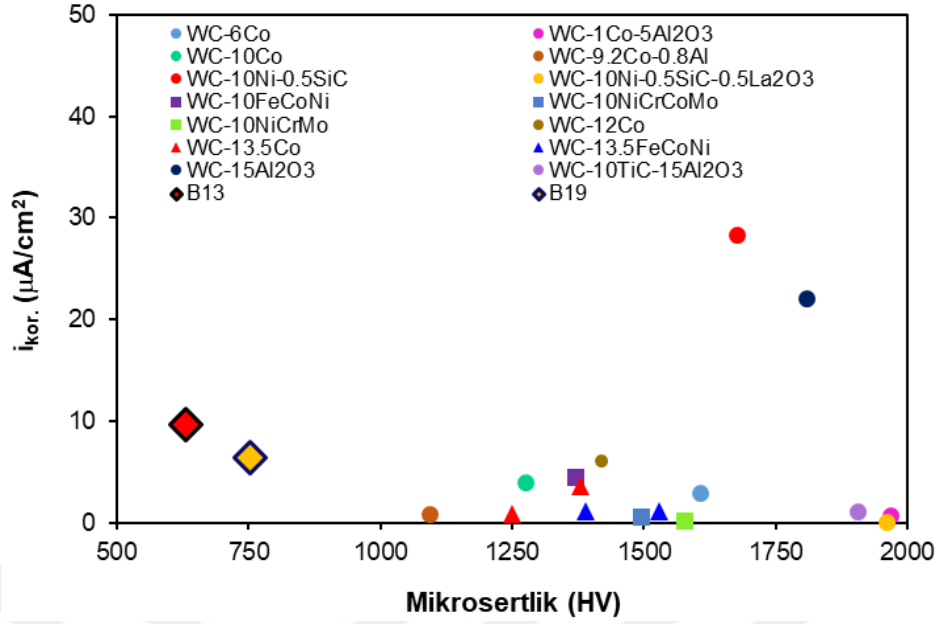
Şekil 5.3 Karbür esaslı sermetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin 1 M NaOH ortamında mikrosertlik–korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması.



Şekil 5.4 Karbür esaslı sermetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin 1 M HCl ortamında mikrosertlik-korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması.



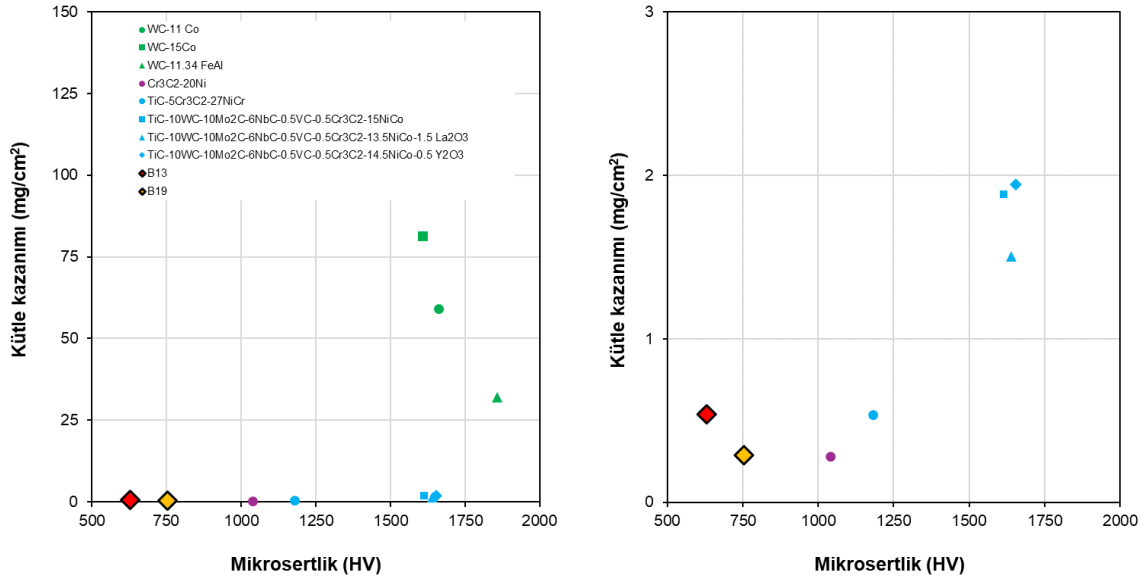
Şekil 5.5 Karbür esaslı sermetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin 1 M H₂SO₄ ortamında mikrosertlik-korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması..



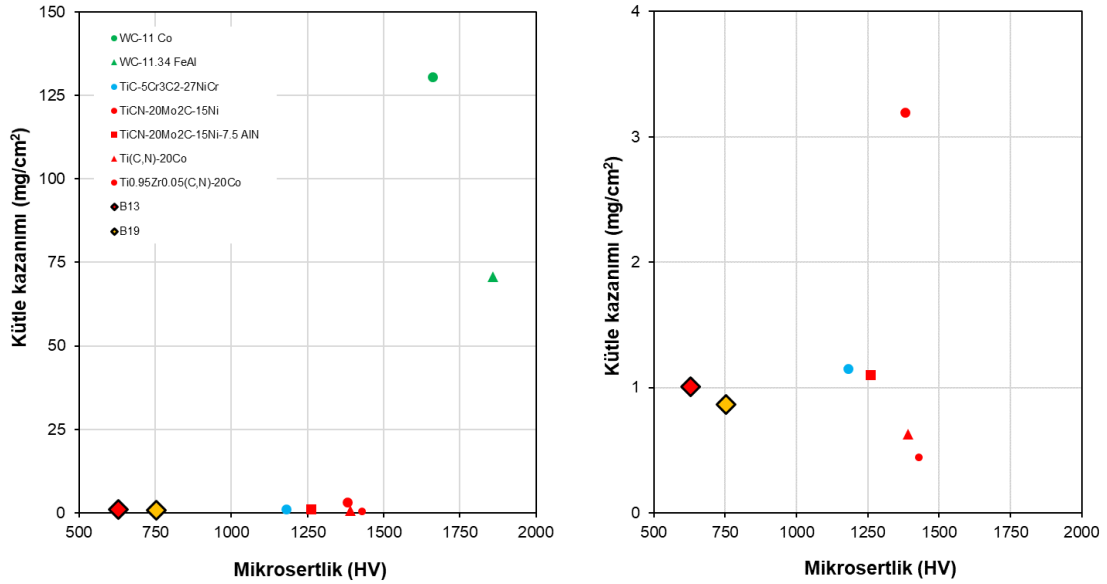
Şekil 5.6 Karbür esaslı sermetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin %3.5 NaCl ortamında mikrosertlik-korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) karşılaştırması.

Sinterleme ile üretilen $Ni_{37}Co_{22}W_{22}B_{19}$ kompozitinin 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarında oksidasyon direncinin $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ kompozitinden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni B19 kompozitinin içerdiği B13 kompozitine göre CoWB fazının hem hacim oranının hemde ortalama tane boyutunun yüksek olmasıdır. Yüksek sıcaklık oksidasyon direnci oldukça iyi olan CoWB fazının hacim oranının yüksek olması kompozitin oksidasyon direncini iyileştirmektedir. Ayrıca CoWB fazının ortalama tane boyutunun büyüklüğünden dolayı toplam tane sınırlarının miktarı azalacaktır. Tane sınırları az olduğundan difüzyon yolları azalır ve oksidasyon hızı yavaşlar.

Sinterlemeyle üretilen Ni-CoWB kompozitleri diğer borür ve karbür esaslı sermetlerle kıyaslandığında diğer sermetlerin tane boyutlarının çok daha büyük olmasına rağmen (0,5-1 mikron) 800 °C'deki kütle kazanım değerlerinin hepsinden düşük olduğu ve Cr_3C_2-20Ni ile benzer olduğu görülmektedir (Şekil 5.7). 900 °C'de ise kompozitlerin kütle kazanım değerlerinin tane boyutu çok daha yüksek olan diğer sermetlere göre (TiCN takviyeli sermetler hariç) çok daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.8). Bu durum geliştirilen kompozitlerin yüksek sertlik-yüksek oksidasyon dayanımının istendiği durumlar için iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.7 Karbür esaslı sermetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin 800 °C’de 3 saatte mikrosertlik-kütle kazanımı (oksidasyon) karşılaştırması (mg/cm²).



Şekil 5.8 Karbür esaslı sermetler ile Ni-CoWB kompozitlerinin 900 °C’de 3 saatte mikrosertlik-kütle kazanımı (oksidasyon) karşılaştırması (mg/cm²).

Sonuç olarak, bu çalışmada üretilen Ni-CoWB kompozitlerinin sahip olduğu yüksek aşınma direnci, yüksek kırılma tokluğu ve yüksek oksidasyon direnci özellikleri bu malzemelerin farklı uygulama alanlarında uç koşullar altında kullanılabilme potansiyeline işaret etmektedir. Özellikle aşınma direncinin kritik önem taşıdığı ≥ 700 °C sıcaklık seviyelerindeki uygulamalar için oldukça umut verici bir aday olduğu değerlendirilmektedir.

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.
- 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
- Cao Z. , Jian Y. , Zhao Z. , Xiao P. , Xu L. , Huang Z. , On the reaction mechanism of Mo₂FeB₂-based cermets and wear transition induced by self-lubricating tribo-oxide layer, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,110, 106012.
- Cao Z., Jian Y., Zhao Z., Xiao P., Xu L., Huang Z., On the reaction mechanism of Mo₂FeB₂-based cermets and wear transition induced by self-lubricating tribo-oxide layer, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,110,106012.
- Chang S.H. , Chang P.Y. , Study on the mechanical properties, microstructure and corrosion behaviors of nano-WC–Co–Ni–Fe hard materials through HIP and hot-press sintering processes, Materials Science & Engineering A, 618, 56-62.
- De Paula C.H.R.,, Anwer Z., Huang S.,Vleugels J., Mashhadikarimi M., Do Nascimento R.M., Effect of carbon content on the microstructure and properties of NbC-Fe cermets, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,128,107026.
- Dincer C. ,2025, CoWB Takviyeli Nanokompozitlerin Geliştirilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Doktora Tezi, Afyonkarahisar.
- Dincer C. ,Hitit A. , Aksu S. , Ni-CoWB Kompozitlerinin Üretimi İçin Düşük Bor İçeriğine Sahip Ni-Co-W-B İri Hacimli Metalik Cam Alaşımlarının Geliştirilmesi, Journal Of Materials And Mechatronics:A,5, 369-382.
- Elgazzar A. , Zhou S. J. , Ouyang J.H. , Zhang Y. Z. , Liu Z.G. , Wang Y.J. , Chen L. , OptimizingtheLa₂O₃concentrationforenhancedthermalandwear resistanceofTi(C,N)-

- basedcermets, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 128, 107000.
- Elgazzar A. ,Zhou S. J. ,Ouyang J. H. ,Liu Z. G. ,Wang Y.J. , Chen L. , Unveiling the effect of Y2O3 addition on the microstructure and tribological performance of Ti(C,N)-based cermets, Ceramics International, 51, 24148-24163.
- Elgazzar A. ,Zhou S.J. ,Ouyang J.H. ,Zhang Y.Z. ,Liu Z.G. ,Wang Y.J. ,Chen L. , Optimizing the La2O3 concentration for enhanced thermal and wear resistanceof Ti(C,N)-based cermets, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 128,107000.
- Fazili A. , Derakhshandeh M.R. , Nejadshamsi S. , Nikzad L. , Razavi M. , Ghasali E. , Improved electrochemical and mechanical performance of WC-Co cemented carbide by replacing a part of Co with Al2O3, Journal of Alloys and Compounds,823,153857.
- Fides M. , Kovalčíková A. , Hvizdoš P. , Bystrický R. , Džunda R. , Balko J. , Sedláček J. , Mechanical and tribological properties of electrically conductive SiC based cermets, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials,65, 76-82.
- Fu L. ,Zhou M. ,Gao Y. ,Gan B. ,Du S. ,Zhang Y. ,Song C. ,Hua L. ,Zhang G. , Microstructure, hardness, and wear properties of hot-press sintered Cr3C2/ Ni3Al composites containing Cr3C2 particles of different sizes, Intermetallics,175,108503.
- Gao Y. , Luo B.H. , He K.J. , Zhang W.W. , Bai Z.H., Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides, Ceramics International, 44, 2030-2041.
- Gao Y. ,Luo B.H. ,Bai Z.H. , Zhu B. ,Ouyang S. , Effects of deep cryogenic treatment onthe microstructure andproperties of WC—Fe—Ni cemented carbides, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 58, 42-50.
- Hamza C. , Ozbag Togacar İ. ,Zegai A. ,Yanmaz L. , Cinar Sahin F. ,Benamor A. , Turan A. ,Djerdjarea B. , Mechanical and tribological properties of spark plasma sintered WC-Co-Ni-Al2O3 cermets with Co substitution by Al2O3, Ceramics International, 51, 38013-38024.

- Han B. , Zhu S. , Dong W. , Bai Y. , Ding H. , Luo Y. , Di P. , 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*, 99, 105566.
- Huang S.G., Liu C., Liu B.L., Anwer Z., Vleugels J., NbC-Ni based cermets: Phase diagrams, microstructure and mechanical properties, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 128, 107020.
- Inoue, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48, 279–306.
- Jiang W. , Lu H. , Liu X. , Wang H. , Li D. , Liu C. , Wang M. , Song X. , Outstanding high-temperature oxidation- and wear-resistance of WC based cermets, *Journal of Materials Science & Technology*, 155, 33-46.
- Jones, H., 2001, “A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future ”, *Material Science and Engineering A*, Vol.304-306, pp.11-19.
- Kan G. , Lou M. , Wang F., Lv J., Zhou R., Xu K., Wang L., Xiao X., Zhang G., Chang K. , Enhancing wear resistance of Ti(C, N)-based cermets through γ/γ' duplex phase binders: A combined experimental and computational study, *Tribology International*, 197, 109804.
- Karimia H. , Hadi M. , Ebrahimzadeh I. , Farhang M.R. , Sadeghi M. , High-temperature oxidation behaviour of WC-FeAl composite fabricated by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 44, 17147-17153.
- Katiyar P.K., Randhawa N.S. , Corrosion behavior of WC-Co tool bits in simulated (concrete, soil, and mine) solutions with and without chloride additions, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 85, 105062.
- Li J., Liu J., Li C., Liu Y., Reactive synthesis of FeWB powders and preparation of bulk materials, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 46, 80-83.

- Lin N. ,Zhao L. ,Ma C. ,Wang Z. ,Wen J. ,He Y. , Enhanced mechanical properties and high temperature oxidation resistance of Ti(C,N)-based cermets containing Zr, Journal of Alloys and Compounds, 788, 649-657.
- Liu M. , Cao Y. , Feng J. , Hai W. , Chen Y. , Zhou C. , Effect of Nb on microstructure and tribological properties of Ti(C, N)-based cermet, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 126, 106958.
- Liu M. , Feng J. , Cao Y. , Hai W. , Chen Y. , Effect of V doping on mechanical and tribological performance of Ti(C, N)-based cermet, Ceramics International, 51, 31771-31782.
- Liu M. L. , Cao Y. J. , Hai W. X. , Chen Y. H. , Effect of Cr₂O₃/Cr₃C₂ additions on mechanical and tribological properties of Ti(C,N)-based cermets, Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China, 35, 525-537.
- Liu W. , Wan W. , Liang M. , Zhou Q. , Wang Z. , Song J. , Fan K. , Wear behavior of Ti(C,N)-Ni cermets containing various secondary carbides (Mo₂C, WC, TaC and NbC), Ceramics International, 51, 15935-15949.
- Luo L. , Wang H. , Lu H. , Liu X. , Liu C. , Wen X. , Fan C. , Song X. , High-temperature oxidation-wear properties of Ru-doped cermet, Corrosion Science, 226, 111679.
- 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. , Corrosion behavior of Ni₃Al-bonded TiC-based cermets in H₂SO₄ and NaOH solutions, Ceramics International, 44, 13303-13312.
- Ocaktaş B. ,2023, Ni-Co-W-B İri Hacimli Metalik Cam Alaşımlarının Bor İçeriğinin Artırılması Ve Kompozit Üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar.
- Peker A., Johnson W. L. (1993). A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}. Applied Physics Letters, 63, 2342–2344.

- Pirso J. ,Viljus M. ,Letunovits S. , Friction and dry sliding wear behaviour of cermets, *Wear*, 260, 815-824.
- Qi K. ,Yang M. ,Li S. ,Liu J. ,Li T. ,Ye J. , Microstructure and oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets with in situ synthesized Ni₃Al phase, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 73, 157-161.
- Qiao J, Jia H, Liaw P K, 2016, *Metallic Glass Matrix Composites*, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 100, 1-69.
- Qiao Mao, Qingqing Yang*, Weihao Xiong, Shengtao Li, Man Zhang, Linji Ruan, Corrosion behavior of Ni₃Al-bonded TiC-based cermets in H₂SO₄ and NaOH solutions, *Ceramics International*, 44, 13303-13312.
- Qiu W. ,Liu Y. ,Ye J. ,Fan H. ,Qiu Y. , Effects of (Ti,Ta,Nb,W)(C,N) on the microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of WC-Co cemented carbides, *Ceramics International*, 43, 2918-2926.
- Rocha A.M.F. , Bastos A.C. , Cardoso J.P. , Rodrigues F. , Fernandes C.M. , Soares E. , Sacramento J. , Senos A.M.R. , Ferreira M.G.S. , Corrosion behaviour of WC hardmetals with nickel-based binders, *Corrosion Science*, 147, 384-393.
- Schuh, C. A., Hufnagel, T. C., & Ramamurty, U. (2007). Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, 55, 4067–4109.
- Sembulingam S.S. ,Soundaraj P. V. ,Shanmugavel B.P. , Enhanced thermal stability and wear resistance of TiCN-SiC-TiN-Cr₃C₂-Co cermet modified by B₄C for cutting tool application, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 93, 105352.
- 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.
- Stewart T.L.,Plucknett K.P. , The effects of Mo₂C additions on the microstructure and sliding wear of TiC_{0.3}N_{0.7}-Ni₃Al cermets, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50, 227-239.

- Stewart T.L., Plucknett K.P. , The sliding wear of TiC and Ti(C,N) cermets prepared with a stoichiometric Ni₃Al binder, *Wear*, 318, 153-167.
- Tang T. , Xiao X. , Xu K. , Lou M. , Hu X. , Li S. , Zhang W. , Fan Z. , Chang K. , Corrosion-resistant WC-Co based cemented carbides: Computational design and experimental verification, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 110, 106044.
- Verman V. , Kumar B.V. M. , Sliding wear behavior of SPS processed TaC-containing Ti(CN)-WC-Ni/Co cermets against Silicon Carbide, *Wear*, 376-377, 1570-1579.
- Wu H., Gong A., Zheng Y., Xu X., Microstructure and mechanical properties of newly synthesized Mo(Co,Fe) B cermets, *Ceramics International*, 47, 30969-30973.
- Wu N. , Xue F. , He J. , Wang C. , Lu J. , Zhou H. , Li Y. , Luo F. , Effect of tungsten carbide content on the tribological behavior of TiB₂-TiC-based cermets, *Wear*, 498-499, 204333.
- Wu X. , Shen J. , Jiang F. , Wu H. , Li L. , Study on the oxidation of WC-Co cemented carbide under different conditions, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 94, 105381.
- Xu L.W. , Lin N. , Zhao L.B. , Ma C. , Wang Z.Y. , He Y.H. , Improvement in wear and corrosion resistance of Ti(C,N)-based cermets via Aluminum nitride additions, *Vacuum*, 168, 108849.
- Xu L.W. , Lin N. , Zhao L.B. , Ma C. , Wang Z.Y. , He Y.H. , 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.
- Xu L.W. , Lin N. , Zhao L.B. , Ma C. , Wang Z.Y. , He Y.H. , 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.
- Xu L.W. , Lin N. , Ma C. , Wang Z.Y. , Kang X.Y. , He Y.H. , Effect of Cu addition on the microstructures and properties of ultrafine Ti (C,N)-based cermet, *Vacuum*, 181, 109753.

- Yang F. , Wu Y. , Han J. , Meng J. , Microstructure, mechanical and tribological properties of Mo₂FeB₂ based cermets with Mn addition, *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 373-380.
- Yang G., Yin H., Deng Z., Zhang C., Zhang R., Qu X., Effect of chemical composition on the microstructure and mechanical properties of MoCoB based cermets, *Ceramics International*,46,18046-18050.
- Yu B., Jin Y., Su W., Zeng S., Tang X., Production of high-property Cr₃C₂-based cermet with Cr₃C₂–10WC composite powder as starting material, *Materials Chemistry and Physics*,296, 127324.
- Yu B., Jin Y., Wu X., Yang Z., Su W., Liao J., Zhou W., Li H., Microstructure control and mechanical property improvement of Cr₃C₂-Ni cermets by using solid-solution powders, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*,119,106504.
- Yu H., Liu W., Zheng Y., Microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered Mo₂FeB₂ based cermets, *Materials and Design*,32,3521-3525.
- Zhaia W. ,Zhang K. ,Gao Y. ,Sun L. ,Xu L. ,Wang Y. ,Dong H. ,Wang S. ,Gao Q. , Preparation and oxidation kinetics behavior of bulk Cr₃C₂-20 wt % Ni cermets, *Ceramics International*, 47, 6573-6583.
- Zhang J. , Nie W. , Wei X. , Ai Y. , Liang L. , Microstructure and properties of in situ La₂O₃ and SiC co-doped WC-10 wt% Ni cemented carbides prepared by microwave sintering, *Ceramics International*,46, 28013-28024.
- Zhang J., Zheng Y., Zhou W., Zhang G., Ke Z., Dong Z., Feng P., Effects of Cr content on the microstructure and mechanical properties of Mo₂FeB₂-based cermets prepared via vacuum sintering, *Vacuum*,155,509-513.
- Zhang L. , Huang Z.F. , Shen Y.P. , Li K.M. , Cao Z., Jian Y.X. , Ren Z.J. , High-temperature compressive properties and tribological behaviour of Mo₂NiB₂–Ni cermets, *Ceramics International*,45, 18413-18421.

- Zhang L., Huang Z.F., Shen Y.P., Li K.M., Cao Z., Jian Y.X., Ren Z.J., High-temperature compressive properties and tribological behaviour of Mo₂NiB₂–Ni cermets, *Ceramics International*, 45, 18413-18421.
- Zhang Q., Lin N., He Y., Effects of Mo additions on the corrosion behavior of WC–TiC–Ni hardmetals in acidic solutions, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 38, 15-25.
- 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 T., Yin H., Zhang C., Zhang R., Yang Z., Elder S., Jiang X., Deng Z., Yang G., Zheng Q., Qu X., Synthesis and microstructure evolution of WCoB based cermets during spark plasma sintering, *Ceramics International*, 45, 17536-17544.
- Zheng Z., Lv J., Lou M., Xu K., Chen L., Zhang J., Chang K., Mechanical and tribological properties of WC incorporated Ti(C, N)-based cermets, *Ceramics International*, 48, 10086-10095.
- Zheng Z., Wang L., Dong Y., Yue K., Wang R., Liu C., Liu Y., The wear behavior of (Ti, W, Mo, Cr) (C, N)-based cermet under a wide load range, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 129, 107122.