

Araştırma Makalesi / Research Article

Ni-CoWB Kompozitlerinin Üretimi İçin Düşük Bor İçeriğine Sahip Ni-Co-W-B İri Hacimli
Metalik Cam Alaşımlarının Geliştirilmesi

Cumali DİNCER^{1*}, Aytekin HİTİT², Selinnur AKSU³

^{1*} Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye,
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7341-5993>, cumalidincer@usr.aku.edu.tr

² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye,
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-7840>, hitit@aku.edu.tr

³ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye,
ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-8293-8803>, selinnur.aksu@usr.aku.edu.tr

Geliş/ Received: 12.11.2024;

Revize/Revised: 09.12.2024

Kabul / Accepted: 12.12.2024

ÖZET: Bu çalışmada yüksek sertliğe, yüksek kırılma tokluğuna, yüksek sıcaklık oksidasyon direncine ve yüksek korozyon dayanımına sahip bir kompozit malzeme grubu üretmek için kullanılacak öncül Ni-Co-W-B metalik cam alaşımları geliştirilmiştir. Düşük bor içeriğine sahip Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının geliştirilmesi için yapılan çalışmalara temel oluşturan alaşım $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımıdır. Camlaşma kabiliyeti en yüksek alaşımları belirlemek için Ni, Co ve W miktarları sistematik olarak değiştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda %13 B ve %15 B içeren metalik cam alaşımları geliştirilmiştir. % 13 B ve % 15 B içerikli alaşımların hepsinin kritik döküm kalınlıklarının 0.3 mm olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metalik cam, Camlaşma kabiliyeti, Termal özellikler

Sorumlu yazar / Corresponding author: cumalidincer@hotmail.com

Bu makaleye atıf yapmak için /To cite this article

Dincer, C., Hitit, A., Aksu, S. (2024). 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 (JournalMM), 5(2), 369-382.

Development of Ni-Co-W-B Bulk Metallic Glass Alloys with Low Boron Content for the Production of Ni-CoWB Composites

ABSTRACT: In this study, Ni-Co-W-B metallic glass alloys were developed as precursors to produce a composite material group with high hardness, high fracture toughness, high temperature oxidation resistance and high corrosion resistance. The alloy that forms the basis for the studies carried out for the development of Ni-Co-W-B metallic glass alloys with low boron content is $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alloy. In order to determine the alloys with the highest glass forming ability, the amounts of Ni, Co and W were systematically changed. As a result of these studies, metallic glass alloys containing 13 at.% B and 15 at. % B were developed. It was determined that the critical casting thicknesses of all alloys with 13 at.% B and 15 at.% B content were 0.3 mm.

Keywords: Metallic glass, Glass forming ability, Thermal properties

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler diğer geleneksel malzemelere göre yüksek sertlik, korozyon direnci ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle pek çok uygulamada tercih edilirler. Ancak seramik malzemelerin gevrek yapıda olmaları kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle daha az dayanıklı ve sınırlı alanlarda kullanıma sahip olan malzemelerin özelliklerini iyileştirmek ve uygulamada daha çok kullanım alanı bulabilen malzemeler üretmek amacıyla kompozit adı verilen malzemeler geliştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda kompozit malzemeler, yüksek kırılma tokluğuna sahip metal malzemeler ile yüksek mekanik özelliklere sahip seramik malzemelerin bir araya getirilmesi ile elde edilebilirler. Bu şekilde üretilen kompozit malzemeler literatürde sermet olarak adlandırılmaktadır. Sermetler takviye fazının seramik, matrisin ise metalik bir malzeme olduğu malzeme grubudur. Takviye fazı ile matrisin türünün ve hacim oranının değiştirilmesi ile sertlik-kırılma tokluğu kombinasyonunu elde etmek mümkündür (Lou vd. 2022). Takviye fazının içeriğine göre sermetleri; oksit esaslı ($Cr-Al_2O_3$), karbür esaslı (WC-Co), karbonitrür esaslı (TiC/TiN), nitrür esaslı (ZrN) ve borür esaslı (CrB-Mo) olarak sınıflandırmak mümkündür.

Karbür esaslı sermetlerden en yaygın olarak kullanılan sermetin WC-Co olduğu gözlemlenmiştir. Kobaltın bağlayıcı faz (matris) ve tungsten karbürün takviye fazı olarak bir araya getirilmesi sonucunda oluşturulan WC-Co sermeti imalat, tıp, havacılık gibi birçok uygulama alanında tercih edilmektedir. WC-Co sermetler imalat alanında kesici uç olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır. WC-Co sermetinin kullanımı esnasında yapı içerisindeki kobaltın zamanla oksidasyona uğraması ve yüksek kesme hızlarında tungsten karbürün ayrışması nedeniyle kesici ucun zamanla işlevselliğini kaybetmektedir. Bu da WC-Co sermetinin sektörel anlamda en büyük dezavantajı olarak kabul edilir.

Karbür esaslı sermetlerin bu gibi dezavantajları nedeniyle, borür esaslı sermetlerin üretimi daha fazla önem kazanmıştır. Borür esaslı sermetler yüksek sıcaklık oksidasyon direnci açısından karbür esaslı sermetlerden daha avantajlıdır (Zakhariev vd. 1986). Sermetlerin üretiminde takviye fazı olarak yaygın bir şekilde kullanılan WC, CoWB, TiB_2 ve TiC fazları, 1273 K sıcaklığında hava ortamında 4 saat boyunca oksidasyon sonucunda meydana gelen kütle artışlarını belirlemek amacıyla teste tabi tutulmuştur. Çizelge 1’de yapılan testler sonucunda meydana gelen kütle artışları verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere, CoWB takviye fazının karbür esaslı takviye fazlarına göre daha iyi

oksidasyon direncine sahip olduğunu söylemek mümkündür. Karbür esaslı sermetlerin 600 °C ve üzeri sıcaklıklara çıkıldığında oksitlenmesinden kaynaklı aşınma dayanımları ve sertlik değerleri düşmektedir (Shi vd. 2008).

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

Takviye Fazı	Kütle artışı (mg/cm ²)
WC	9.7
TiC	6
TiB ₂	5.5
CoWB	3.5

Malzemelerin daha üstün özelliklere sahip olmasını sağlamak ve istenmeyen bazı mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, son 20 yıldır metalik cam kompozitleri çalışılan konular arasında yerini almaktadır. Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu sonucu takviye edilen fazlar yüksek çekirdeklenme hızına sahip olduklarından dolayı, matris içerisinde çökeltilmiş çok ince taneli ultra sert nanokompozitler meydana gelmektedir. Bu ve bunun gibi nedenlerden dolayı metalik camlar; kompozit malzeme eldesi amacıyla öncül olarak tercih edilirler (Igbal vd. 2008, Hitit vd. 2015).

Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar, borür veya karbür takviyeli kompozit malzemelerde metalik cam kristalizasyonu ile de mümkün olduğunu göstermiştir. Yüksek oranda bor ve/veya karbon içeriğine sahip Fe ve Co esaslı metalik camların kristalizasyonu ile çok yüksek sertlik değerine sahip kompozitler üretilmiştir (Hitit vd. 2019). Üretilen bu kompozit malzemeler yapıda çökelen Cr₂₃C₆, (Fe, Cr)₂₃(C,B)₆, Fe₃B, (Co, Fe)₂B, (Co, Fe)₂₁Ta₂B₆ ve CoWB fazları sayesinde yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Ancak yapılan bu çalışmalar da üretilen kompozitlerin hiçbiri CoWB ile takviye edilen kompozit hariç sünek faz içermemektedir (Hitit vd. 2019). Ni-Co-W-B metalik camların kristalizasyonu yöntemi ile üretilen kompozitin yapısında hem sünek faz hem de yüksek sertliğe sahip CoWB fazı bulunmaktadır. Ni-CoWB kompozitinin içerisinde çökelen CoWB fazı borürler ve karbürler arasında bilinen en sert fazdır (Zakhariev vd. 1986). Literatür incelendiğinde Ni_{137.6}W_{22.5}Co_{22.5}B_{17.4} alaşımının kristalizasyonu ile üretilen CoWB takviyeli kompozit malzemenin oldukça yüksek bir sertlik değerine sahip olduğu ortaya koyulmuştur (Akdağ 2022).

Bu çalışmada, yüksek kırılma tokluğuna ve yüksek korozyon dayanımına sahip Ni-CoWB kompozitlerinin üretiminde öncül olarak kullanmak amacıyla düşük bor ve yüksek nikel içeriğine sahip Ni-Co-W-B alaşımlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada düşük bor içeriğine sahip alaşımların geliştirilmesi için sentezlenen alaşımların hazırlanması, dökülmesi ve karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

2.1 Deney Numunelerin Üretimi

Çalışmada kullanılacak olan alaşım sistemi tasarlanırken, yüksek sertliğe ve yüksek kırılma tokluğuna sahip Ni-CoWB sermetlerinin üretiminde öncül olarak kullanılan Ni-Co-W-B iri hacimli metalik cam alaşımlarının bor içeriğini azaltmak amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda bor elementi miktarına bağlı olarak nikel, kobalt ve tungsten elementlerinin de miktarları farklı kombinasyonlar halinde sistematik olarak değiştirilmiştir. Alaşım tasarımı sırasında alaşımların Co ve W oranları sistematik olarak azaltılmış ve dolayısıyla Ni miktarı da sistematik olarak artırılmıştır. Co ve W

miktarlarının azaltılmasının sebebi daha sonra kompozit üretiminde öncül olarak kullanılacak Ni-Co-W-B metalik cam alaşımının kristalizasyonu sırasında yapıda çökelen nikel katı çözeltilisinin Co ve W içeriğini mümkün olduğunca düşük olmasını sağlamaktır. Bu sayede kompozitin kırılma tokluğu yüksek olacaktır.

Kompozisyon içerisindeki safsızlık oluşumunu engellemek ve homojen bir yapı elde edebilmek için alaşımlar hazırlanırken, mikron seviyesinde tane boyutuna sahip, oldukça yüksek saflıkta tozlar kullanılmıştır. Çizelge 2’de alaşımların hazırlanmasında kullanılan elementler ve bunların çeşitli özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2. Kullanılan elementlerin saflık dereceleri, tane boyutları ve atomik yarıçapları

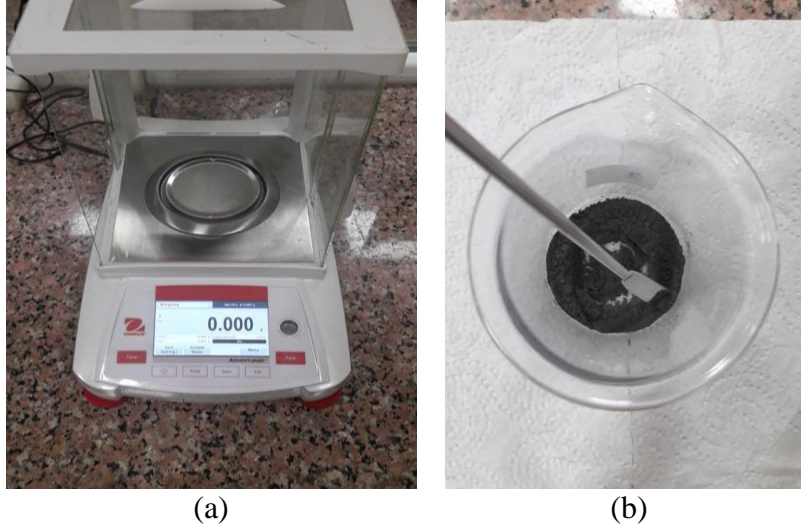
Element	Saflık (%)	Tane Boyutu (μm)	Atomik Yarıçap (nm)
Nikel	99.9	3	0.124
Kobalt	99.8	<2	0.12510
Tungsten	99.9	1-5	1.367
Bor	98	<44	0.082

Atomik yarıçaplar (Senkov and Miracle 2001)

Düşük B içeriğine sahip Ni-Co-W-B metalik cam alaşımlarının geliştirilmesi için yapılan çalışmalar temel oluşturacak olan alaşım $\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ alaşımıdır. Bu çalışmalar sonucunda %13 B ve %15 B içeren alaşımlar geliştirilecektir. %15 B içeren alaşımların ilki $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{15}$ olacaktır. Camlaşma kabiliyeti için en uygun Co ve W miktarlarını belirlemek için bu elementlerin miktarları sistematik olarak değiştirilecektir (Çizelge 3). %13 B içeren alaşımların ilki $\text{Ni}_{47}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{13}$ olacaktır. En iyi camlaşma kabiliyetine sahip alaşımı belirlemek için Co ve W içerikleri sistematik olarak değiştirilmiştir.

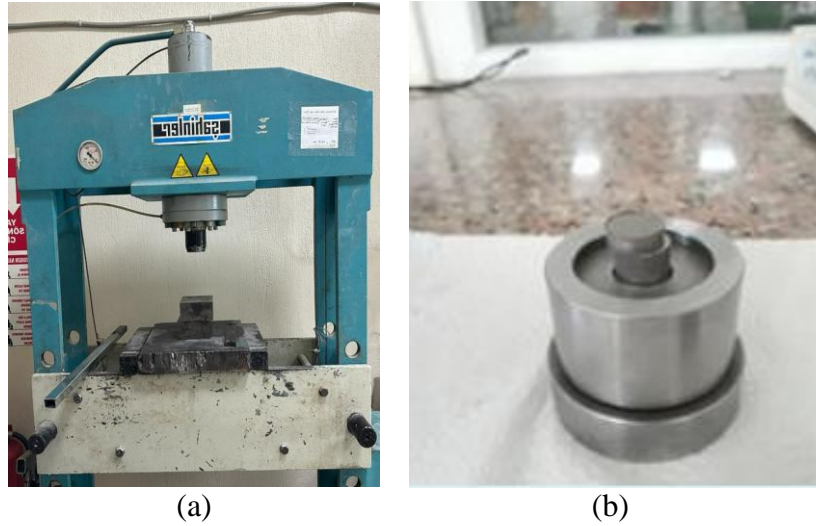
Çizelge 3. Düşük bor içeriğine sahip alaşımların geliştirilmesi amacıyla üretilecek alaşımlar (% atomik.)

Ni	Co	W	B
45	20	20	15
47	20	18	15
47	18	20	15
49	18	18	15
47	20	20	13
49	20	18	13
49	18	20	13
51	18	18	13
53	16	18	13
53	18	16	13
55	16	16	13



Şekil 1. Hassas terazi yardımı ile 100 gr. tartılan toz karışımı. a) Kullanılan hassas terazi b) Toz karışımı

Karıştırma işlemi sonrasında homojen hale getirilen tozlar, çelik toz basma kalıbına konulmuştur. Tek etkili bir pres yardımı ile 80 MPa'lık basınç uygulanarak 12 mm çapa ve 6-7 mm yüksekliğe sahip tabletler halinde şekillendirilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Hidrolik pres, çelik toz basma kalıbı ve şekillendirilen tablet. a) Hidrolik pres b) Şekillendirilen tablet

Tablet haline gelen alaşımlar, 5×10^{-5} mbar'ın altında basınç değerine indirilmiş ark ocağının (Şekil 3) içindeki haznede bulunan bakır kalıp içerisine ergitilmek üzere yerleştirilmiştir. Ergitme işlemleri öncesinde oksitlenme riskini en aza indirmek amacıyla hazne yaklaşık 1.3 atm basınç değerine sahip %99.999 saflıktaki Argon (Ar) gazı ile doldurulmuştur. Herhangi bir oksitlenme meydana gelip gelmediğini gözlemleyebilmek amacıyla Ti-Zr-Al fedai alaşımı hazne içerisinde ergitilmiştir (Şekil 4). Fedai alaşımda herhangi bir renk değişimi gözlemlenmediği takdirde bakır kalıp içerisindeki tabletlerin ark güç kaynağından gelen ve tungsten elektrod ile tabletlere aktarılan 350 A akım ile ilk ergitmeleri tamamlanmıştır. Tabletlerin daha homojen erгийebilmeleri için, cihaz içerisinde bulunan manipülasyon kol yardımı ile tabletler her defasında ters çevrilip tungsten elektrod ile üç kez ergitilerek bulk halde master alaşımlar (0.15 mol) elde edilmiştir (Şekil 4). Ergitme işlemi tamamlanarak döküm işlemi için hazır hale getirilen numuneler master alaşım olarak adlandırılır.

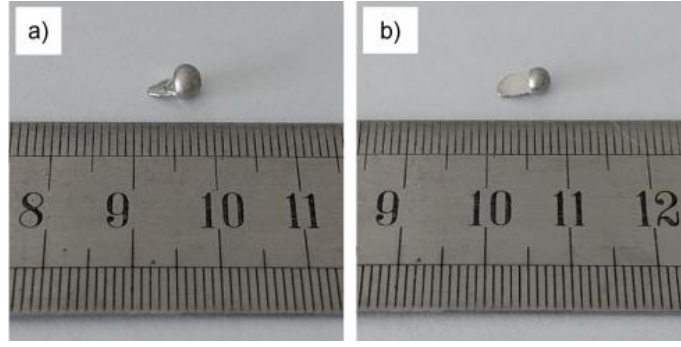


Şekil 3. Vakum ark ocağı ünitesi (1; Soğutma ünitesi, 2; Argon gazı, 3; X ve Y eksenlerinde hareketi sağlayan köruk, 4; Manipülâtör kol, 5; Ark ocağı haznesi, 6; Pnömatik emiş vanası, 7; Kontrol panosu, 8; Rotary vakum pompası ve turbo moleküler pompa, 9; Ark güç kaynağı)



Şekil 4. Vakum ark ocağında ergitme öncesi ve sonrası master alaşım numunesi. a) Ergitme öncesi master alaşımı b) Ergitme sonrası master alaşımı

Döküm işlemi için emme döküm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem esnasında %99.999 saflığa sahip 0.3 mm ve 0.5 mm kesit kalınlığına sahip elektrolitik bakır kalıplar kullanılmıştır. Döküm işlemi öncesinde bakır kalıp cihaz içerisindeki hazneye oturtulmuştur. Ergitme işlemi tamamlanan master alaşım daha küçük parçalara ayrılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda master alaşım belirlenen miktarlar da (0.6-0.7 gr.) tartılarak, bakır kalıp içerisine yerleştirilmiştir. Cihazın kapağı kapatılarak haznenin yaklaşık 3×10^{-4} mbar'ın altındaki basınç değerine inmesi beklenmiştir. Sonrasında koruyucu atmosfer için hazne yaklaşık 1.3 atm argon gazı ile doldurulmuştur. Emme döküm işlemi için tüm koşullar sağlandığında tungsten elektot yardımıyla master alaşım güç kaynağından gelen 100 ile 130 A arasında değişen akım değerinde ergitilmiştir. İşlem sırasında köruk yatay ve düşey olarak hareket ettirilerek master alaşımın homojen bir şekilde ergimesi sağlanmıştır. Ergitme işlemi sonrası akışkan hale gelen master alaşımın, cihazın alt ve üst kısmındaki basınç farkından ve yerçekiminden yararlanılarak pnömatik emiş vanasının açılması ile kalıba emilmesi sağlanmış ve eş zamanlı olarak bakır kalıp içerisinde hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Yüksek saflıktaki bakır kalıp ve emme döküm yöntemi ile elde edilmiş a) 0.3 mm, b) 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numuneler

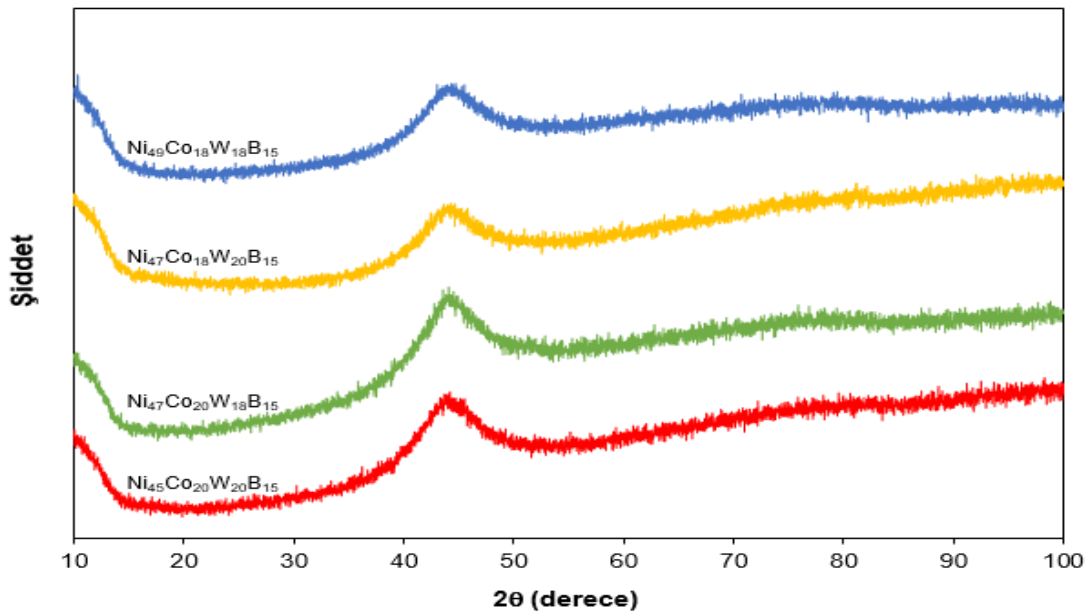
2.2 XRD Analizi

Elde edilen numunelerin içerisindeki fazların belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Bu analiz yöntemi, geneli temsil edecek şekilde malzemenin amorf yapıda olup olmadığını belirlemede oldukça kullanışlı ve verimlidir. XRD analizi sonucunda, amorf yapıya sahip malzemeler geniş difraksiyon desenine sahip tek bir pik sergilerken, kristal yapıdaki malzemeler dar ve keskin pikler halinde görüntülenirler.

Çalışmada gerçekleştirilen tüm XRD analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi bünyesinde bulunan Bruker D8 Advance marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde yeterli ve eşit miktardaki metalik cam numuneleri öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz halindeki numuneler cihaz içerisine konularak, Cu-K_α (1.544 Å) X-ışını ile 2θ=10° - 100° aralığında ve 1°/dk. tarama hızında analizleri gerçekleştirilmiştir. X-ışınlarının numuneye yönlendirmek ve paralel şekilde ulaşmasını sağlamak amacıyla 2 mm'lik slit ve 2 mm'lik kolimatör kullanılmıştır.

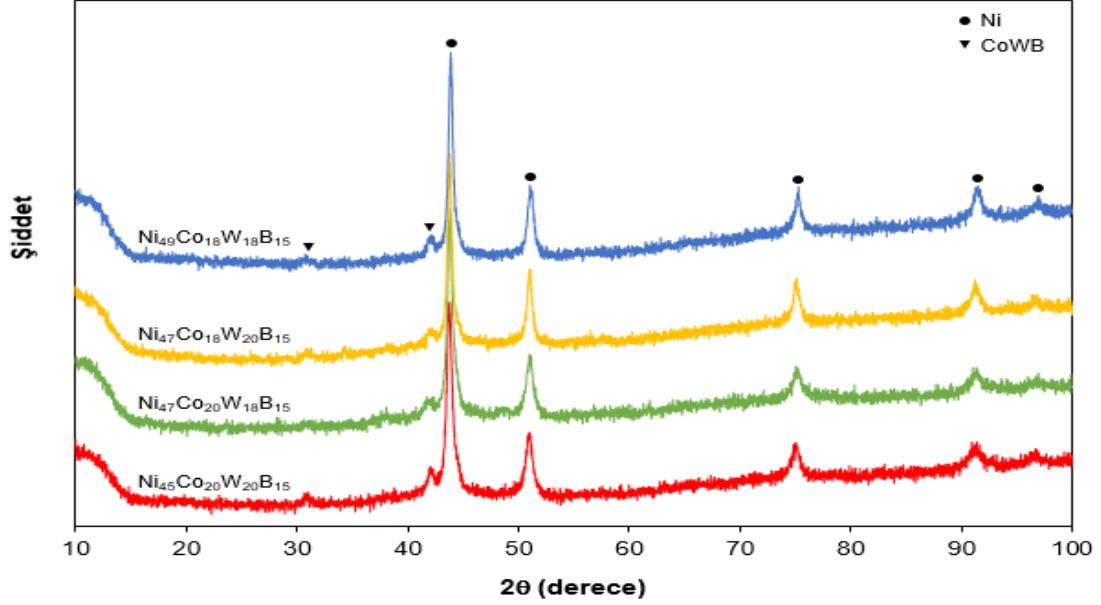
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

%15 B içeren alaşımların 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerin XRD desenleri alaşımlarının tamamının amorf yapıda elde edildiğini göstermektedir (Şekil 6).



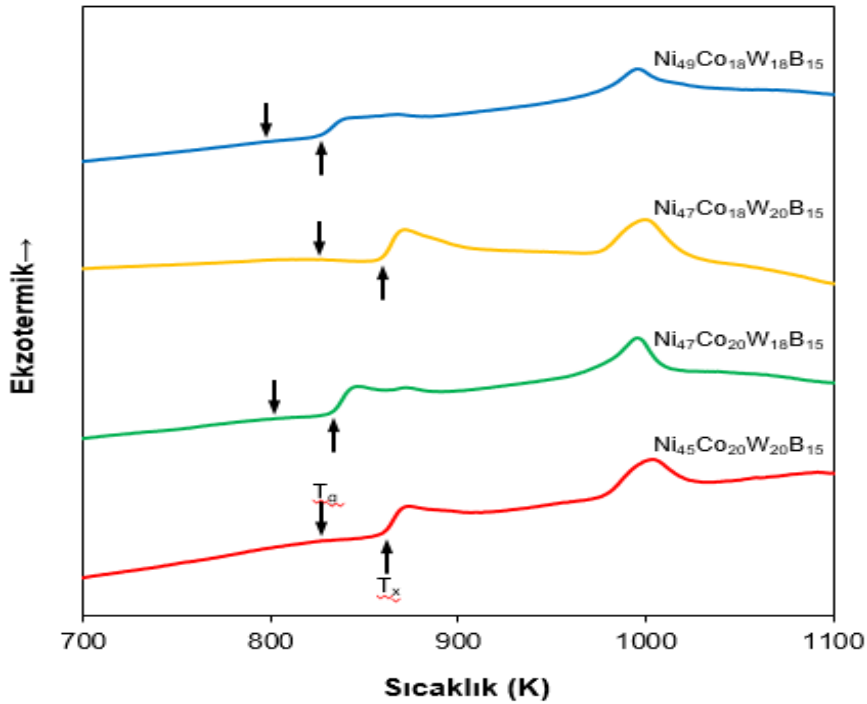
Şekil 6. %15 B içeren alaşımların 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri

Ancak aynı alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numuneleri çok yüksek oranda Ni-katı çözeltisi çok az miktarda da CoWB fazı içermektedir (Şekil 7). Bu sonuçlar %15 bor içeren alaşımların kritik döküm kalınlıklarının 0.3 mm olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. %15 B içeren alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri

%15 B içeren alaşımların DSC analizleri yapılmış, T_g ve T_x sıcaklıkları belirlenmiş (Şekil 8) ve Çizelge 4’te verilmiştir. Sonuçlar %20 W içeriğine sahip alaşımların T_g ve T_x değerlerinin, %18 W içeriğine sahip alaşımların T_g ve T_x değerlerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu da W içeriğinin termal kararlılığını etkileyen ana faktör olduğunu göstermektedir.

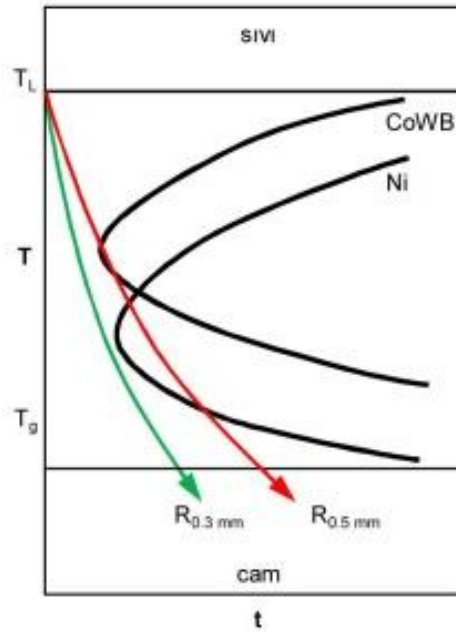


Şekil 8. %15 B içeren alaşımların DSC analizi sonuçları

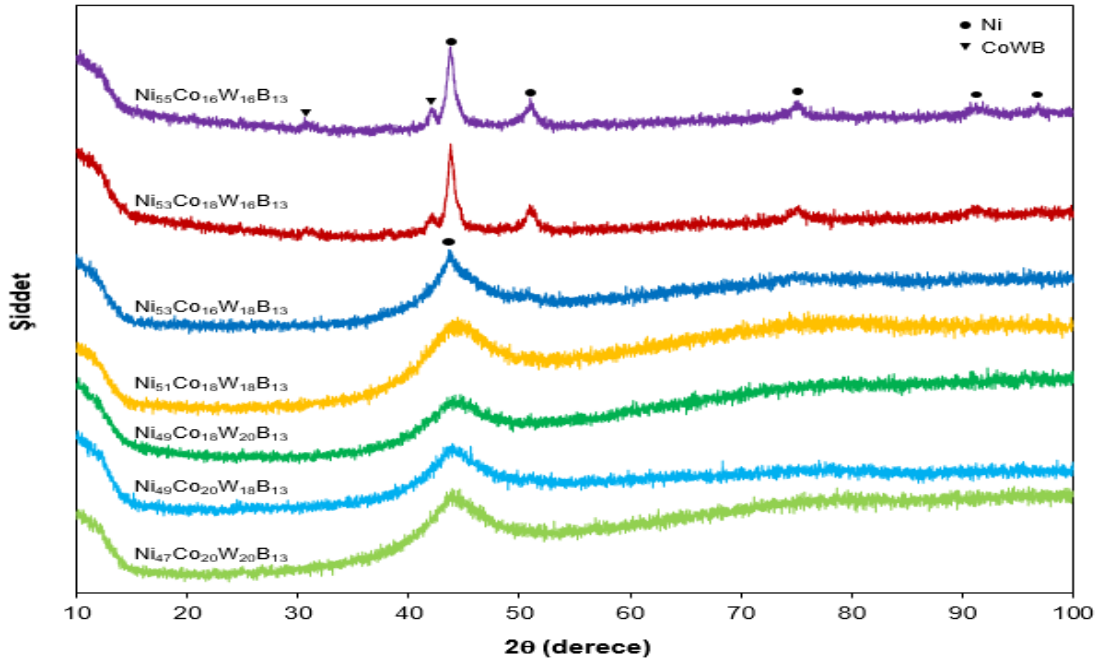
Çizelge 4. %15 B içeren alaşımların termal özellikleri

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

%15 B içeren alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığında yapılan dökümleri sırasında CoWB fazının oluşması alaşımın düşük Co, W ve B içeriğinden dolayı zordur. Bu yüzden de 0.5 mm kesit kalınlığındaki numunelerin CoWB içeriği oldukça düşüktür. Ancak alaşım çok yüksek oranda Ni içerdiği için Ni-katı çözeltisinin oluşabilmesi gerekli minimum çekirdeklenme zamanı daha düşük olmakta ve bunun sonucunda da çok yüksek oranda Ni-katı çözeltisi çökelmektedir (Şekil 9).

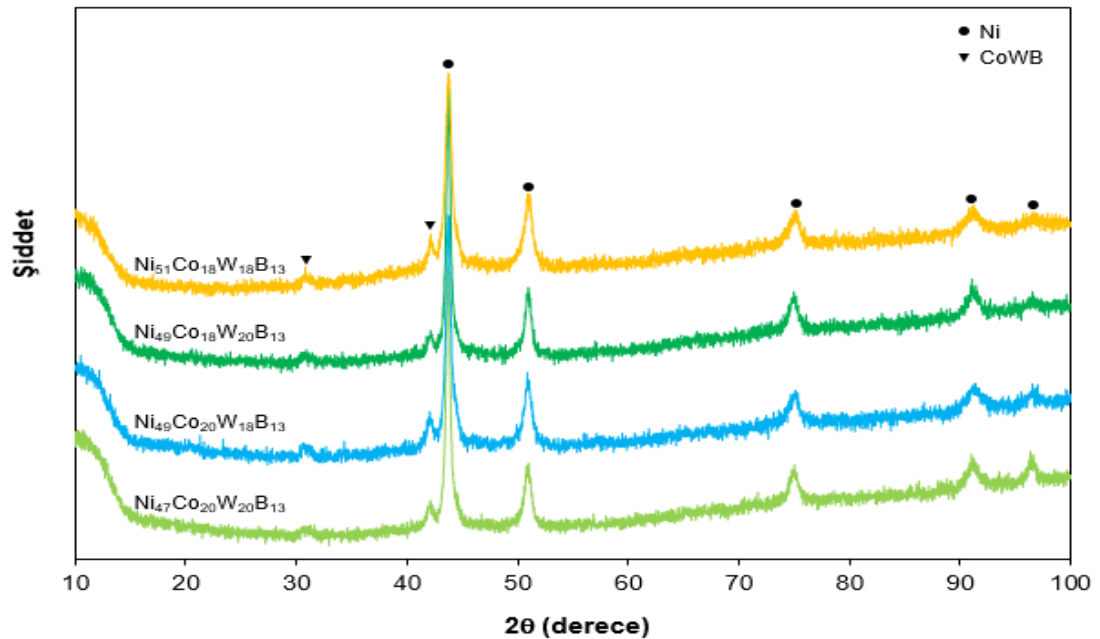
**Şekil 9.** %15 B içeren alaşımların şematik TTT diyagramı

%13 B içeren alaşımların 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri Ni₄₇Co₂₀W₂₀B₁₃, Ni₄₉Co₂₀W₁₈B₁₃, Ni₄₉Co₁₈W₂₀B₁₃ ve Ni₅₁Co₁₈W₁₈B₁₃ alaşımlarının tamamen amorf yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil 10). Ni₅₃Co₁₆W₁₈B₁₃ alaşımını yüksek oranda amorf faz içermesine rağmen bir miktar da Ni-katı çözeltisi içermektedir. Ni₅₃Co₁₈W₁₆B₁₃ ve Ni₅₅Co₁₆W₁₆B₁₃ alaşımları yüksek oranda Ni-katı çözeltisi ve bir miktar da CoWB fazı içermektedir.

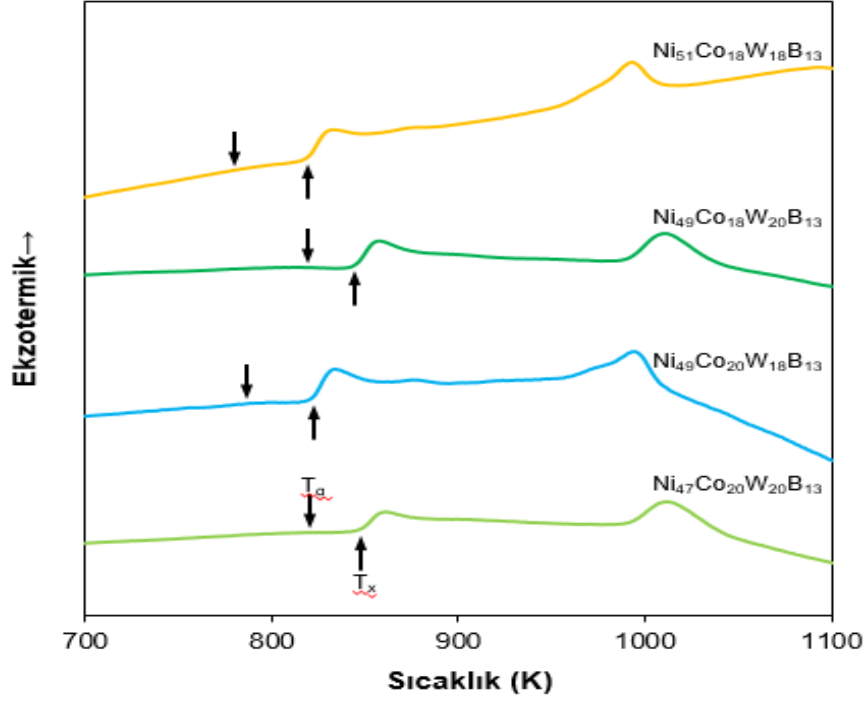


Şekil 10. %13 B içeren alaşımların 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri

0.3 mm kesit kalınlığında tamamen amorf yapıda elde edilen alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numuneleri yüksek oranda Ni-katı çözültisi ve bir miktar da CoWB fazı içermektedir (Şekil 11). Bu sonuçlar $\text{Ni}_{47}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{13}$, $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{20}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$, $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{18}\text{W}_{20}\text{B}_{13}$ ve $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{W}_{18}\text{B}_{13}$ alaşımlarının kritik döküm kalınlıklarının 0.3 mm olduğunu ve diğer %13 B içeren alaşımların kritik döküm kalınlıklarının 0.3 mm'den küçük olduğunu göstermektedir. Ayrıca %13 B içeren alaşımların DSC analizleri yapılarak T_g ve T_x sıcaklıkları belirlenmiş (Şekil 12) ve Çizelge 5'te verilmiştir. %15 B katkılı alaşımlarda olduğu gibi %20 W içeriğine sahip alaşımların T_g ve T_x değerlerinin, %18 W içeriğine sahip alaşımların T_g ve T_x değerlerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu da W içeriğinin termal kararlılığını etkileyen ana faktör olduğunu göstermektedir.



Şekil 11. %13 B içeren alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinin XRD desenleri



Şekil 12. %13 B içeren alaşımların DSC analizi sonuçları

Çizelge 5. %13 B içeren alaşımların termal özellikleri

Alaşım	T _g (K)	T _x (K)
Ni ₄₇ Co ₂₀ W ₂₀ B ₁₃	820	848
Ni ₄₉ Co ₂₀ W ₁₈ B ₁₃	786	822
Ni ₄₉ Co ₁₈ W ₂₀ B ₁₃	819	845
Ni ₅₁ Co ₁₈ W ₁₈ B ₁₅	780	819

%13 B içeren alaşımlarında Ni içeriğinin %53'e çıkarılması sonucu Ni₅₃Co₁₆W₁₈B₁₃ alaşımının 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numune tamamen amorf yapı elde edilememiş, yapıda bir miktar Ni-katı çözültisi çökelmiştir. Yine %53 Ni içeriğine sahip olan Ni₅₃Co₁₈W₁₆B₁₃ alaşımında ise yapıda çökelen Ni-katı çözültisinin miktarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi Ni₅₃Co₁₆W₁₈B₁₃ alaşımının Ni₅₃Co₁₈W₁₆B₁₃ göre daha düşük W içeriğine sahip olmasından dolayı T_g sıcaklığının daha düşük olmasıdır. Daha düşük T_g sıcaklığından dolayı T₁-T_g farkı arttığı için aynı kesit kalınlığında elde edilebilecek soğuma hızı düşmektedir. Soğuma hızının düşmesinden dolayı da Ni-katı çözültisinin çekirdeklenmesi söz konusu olmaktadır. % 55 Ni içeren Ni₅₅Co₁₆W₁₆B₁₃ alaşımı da hem daha yüksek Ni içeriğine sahip olduğu için hem de T_g sıcaklığı düşük olduğu için, 0.3 mm kesit kalınlığına sahip numunesinin yapısında yüksek oranda Ni-katı çözültisi oluşumu meydana gelmiştir. 0.3 mm kesit kalınlığında amorf yapıda elde edilen %13 B içeren alaşımların 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numuneleri aynı %15 B içeren alaşımlarının 0.5 mm kesit kalınlığına sahip numunelerinde olduğu gibi yüksek oranda Ni-katı çözültisi içermektedir. Bunun sebebi %15 B içeren alaşımlarda olduğu gibi yüksek Ni içeriğinden dolayı Ni-katı çözültisinin oluşumu için gerekli minimum çekirdeklenme zamanının oldukça düşük olmasıdır (Şekil 9).

%15 B içeren alaşımların tamamı 0.3 mm kesit kalınlığında amorf yapıda elde edilmiştir. Bu alaşımların tamamı da Ni-CoWB kompozitlerinin üretiminde öncül olarak kullanılabilir. Ancak bu alaşımlardan diğerlerine göre en düşük Co ve W içeriğine sahip olan Ni₄₉Co₁₈W₁₈B₁₅ alaşımı öncül olarak seçilmesi durumunda, alaşım diğerlerine göre en yüksek Ni içeriğine ve en düşük Co ve W

içeriğine sahip olduğu için hem ısıtma işlemi sırasında çökecek Ni-katı çözeltisinin hacim oranı yüksek olacaktır hem de Ni-katı çözeltisinin Co ve W içeriği diğerlerine göre düşük olacaktır. Böylece elde edilecek Ni-CoWB kompoziti hem yüksek kırılma tokluğuna hem de yüksek korozyon direncine sahip olacaktır.

%13 B içeren alaşımlardan sadece $Ni_{47}Co_{20}W_{18}B_{13}$, $Ni_{49}Co_{20}W_{18}B_{13}$, $Ni_{49}Co_{18}W_{20}B_{13}$ ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ alaşımı 0.3 mm kesit kalınlığında tamamen amorf yapıda elde edilmiştir. Bu alaşımların tamamı da Ni-CoWB kompozitlerinin üretiminde öncül olarak kullanılabilir. Ancak bu alaşımlardan en yüksek Ni içeriğine ve en düşük Co ve W içeriğine sahip olan $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ alaşımı öncül olarak seçilmesi durumunda, %15 B içeren alaşımlarda olduğu gibi elde edilecek kompozitin yapısında bulunan Ni-katı çözeltisinin miktarı diğerlerinden daha yüksek olacaktır. Ayrıca bu Ni-katı çözeltisi diğerlerinden daha düşük oranda Co ve W içerecektir. Böylece elde edilecek kompozitin kırılma tokluğu ve korozyon direncinin diğerlerinden daha yüksek olacaktır.

4. SONUÇ

Düşük bor içeriğine sahip alaşımlardan %15 B içeren alaşımların tamamı 0.3 mm kesit kalınlığında amorf yapıda elde edilmiştir. Bu alaşımların tamamı da Ni-CoWB kompozitlerinin üretiminde öncül olarak kullanılabilir. Ancak bu alaşımlardan diğerlerine göre en düşük Co ve W içeriğine sahip olan $Ni_{49}Co_{18}W_{18}B_{15}$ alaşımı öncül olarak kullanılması en uygun yaklaşım olacaktır. Bunun sebebi; söz konusu alaşım diğerlerine göre en yüksek Ni içeriğine ve en düşük Co ve W içeriğine sahip olduğu için hem ısıtma işlemi sırasında çökecek Ni-katı çözeltisinin hacim oranı yüksek olacaktır hem de Ni-katı çözeltisinin Co ve W içeriği diğerlerine göre düşük olacaktır. Böylece elde edilecek Ni-CoWB kompoziti hem yüksek kırılma tokluğuna hem de yüksek korozyon direncine sahip olması beklenmektedir. Düşük bor içeriğine sahip alaşımlardan %13 B içeren alaşımlardan sadece $Ni_{47}Co_{20}W_{20}B_{13}$, $Ni_{49}Co_{20}W_{18}B_{13}$, $Ni_{49}Co_{18}W_{20}B_{13}$ ve $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ alaşımı 0.3 mm kesit kalınlığında tamamen amorf yapıda elde edilmiştir. Bu alaşımların tamamı da Ni-CoWB kompozitlerinin üretiminde öncül olarak kullanılabilir. Ancak bu alaşımlardan en yüksek Ni içeriğine ve en düşük Co ve W içeriğine sahip olan $Ni_{51}Co_{18}W_{18}B_{13}$ alaşımı öncül olarak seçilmesi en uygun yaklaşım olacaktır. Bunun sebebi; %15 B içeren alaşımlarda olduğu gibi elde edilecek kompozitin yapısında bulunan Ni-katı çözeltisinin miktarı diğerlerinden daha yüksek olacaktır. Ayrıca bu Ni-katı çözeltisi diğerlerinden daha düşük oranda Co ve W içerecektir. Böylece elde edilecek kompozitin kırılma tokluğu ve korozyon direncinin diğerlerinden daha yüksek olması beklenmektedir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma 122M548 No'lu TÜBİTAK projesi kapsamında desteklenmiştir.

6. ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

7. YAZAR KATKISI

Cumali DİNÇER çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin yönetimi, veri toplama, veri analizi ve yorumlama, makale taslağının oluşturulması, son onay ve tam sorumluluk kısımlarında

katkıda bulunmuştur. Aytekin HİTİT çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin belirlenmesi, çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin yönetimi, veri analizi ve yorumlama, fikirsel içeriğin eleştirel incelemesi, son onay ve tam sorumluluk kısımlarında katkıda bulunmuştur. Selinnur AKSU çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin yönetimi, veri toplama, veri analizi ve yorumlama, fikirsel içeriğin eleştirel incelemesi, makale taslağının oluşturulması, son onay ve tam sorumluluk kısımlarında katkıda bulunmuştur.

8. KAYNAKLAR

- Almound E. A., Roebuck B.W., Identification of optimum binder phase compositions for improved WC hard metals. *Materials Science and Engineering* 105, 237-248, 1998.
- Borrel A., Salvador M. D., Rocha V. G., Fernandez A., Aviles A. M., Gotor J., Bulk $TiC_xNi_{1-x} - 15\%Co$ cermets obtained by direct spark plasma sintering of Mechanochemical synthesized powders. *Materials Research Bulletin* 47, 4487-4490, 2012.
- Chang S. H., Chen S. L., Characterization and properties of sintered Wc-Co and WC-Ni-Fe hard metal alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 585, 407-413, 2014.
- Han J. J., Wang C. P., Kou S. Z., Liu X. J., Thermal stability, crystallization behavior, Vickers hardness and magnetic properties of Fe-Co-Ni-Cr-Mo-C-B-Y bulk metallic glasses. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(1), 148-155, 2013.
- Hitit A., Yazıcı Z. O., Öztürk P., Şahin H., Aşgın A. M., Hitit B., A Ni-CoWB composite developed by devitrification of Ni-Co-W-B bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering A*, 803, 140479, 2021.
- Iqbal M., Akhter J. I., Zhang, H. F., Hu Z. Q., Synthesis and characterization of Bulk amorphous steels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 3284-3290, 2008.
- Kim H. V., Son I. J., Yoon J. K., Doh J. M., Munir Z. A., Rapid sintering of ultrafine WC-Ni cermets. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24, 427-431, 2006.
- Liu K., Wang Z., Yin Z., Gao L., Yuan J., Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultra fine grained WC-Co cemented carbide sintered by Spark plasma sintering. *Ceramics International* 44, 18711-18718, 2018.
- Marques B. J., Fernandes C. M., Senos A. M. R., Sintering, microstructure and properties of WC-AISI304 powder composites. *Journal of Alloys and Compounds* 562, 164-170, 2013.
- Su W., Wen Y., Zhang O., Effects of Ni and Cu additions on microstructures, Mechanical properties and wear resistances of ultra-coarse grained WC-6Co Cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 70, 176-183, 2018.
- Venkateswaran T., Basu B., Raju G. B., Kim D. Y., Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2431-2440, 2006.
- Yu H., Liu W., Zheng Y., Microstructure and mechanical properties of liquid phase Sintered Mo_2FeB_2 based cermets. *Materials and Design* 32(6), 3521-3525, 2011.
- Zakhariev Z., Zlateva R., Petrov K., Microhardness and High-Temperature Oxidation Stability of CoWB. *Journal of the Less-Common Metals* 117, 129-133, 1986.
- Zhang G., Xiong W., Yang O., Yao Z., Chen S., Chen X., Effect of Mo addition on Microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets. *Int. Journal of refractory Metals and Hard Materials* 43, 77-82, 2014.

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, 2019.