

**NİKEL ESASLI METALİK CAMLARIN
KRİSTALİZASYONU İLE KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMED EMİR KARA

Danışman

Doç. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Ağustos 2021

Bu tez çalışması 117M116 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİKEL ESASLI METALİK CAMLARIN KRİSTALİZASYONU İLE
KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ

Muhammed Emir KARA

Danışman

Doç. Dr. Aytekin HİTİT

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ağustos 2021

TEZ ONAY SAYFASI

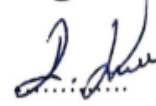
Muhammed Emir KARA tarafından hazırlanan “Nikel Esaslı Metalik Camların Kristalizasyonu ile Kompozit Malzeme Üretimi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 13 / 08 / 2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Aytekin HİTİT

Başkan : Doç. Dr. Ziya Özgür YAZICI
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rıza KARA
Uşak Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO

Üye : Doç. Dr. Aytekin HİTİT
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
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.

13 / 08 / 2021


Muhammed Emir KARA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİKEL ESASLI METALİK CAMLARIN KRİSTALİZASYONU İLE KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ

Muhammed Emir KARA

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aytekin HİTİT

Bu araştırmada, Ni-CoWB alaşım sistemi içerisinde bulunan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ metalik cam alaşımı izotermal sıcaklıkta, farklı sürelerde kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş ve kristalizasyonun metalik cam alaşımı üzerindeki, mekanik, mikroyapısal özellikleri ve korozyon davranışı araştırılmıştır. Metalik cam alaşımının mikrosertliği 1200 Hv olarak ölçülmüş, elde edilen kompozit numunelerde ise 1445 Hv sertliğe ulaşılmıştır. Camı alaşımın kristalizasyon işlemi sonucunda sertliğinin artmasının sebebi, sertliği 4500- 5000 Hv olan CoWB fazının yapıda çökelmiş olmasıdır. En yüksek sertliğe sahip kompozitin kırılma tokluğu $3,50-11,63 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir. En yüksek sertliğe ulaşmış olan kompozit numunenin %3,5 NaCl ve 1 M HCl çözeltileri içerisindeki korozyon dayanımları ortaya koyulmuştur. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde kompozit numunenin korozyon dayanım değeri (I_{kor}) $20,58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ve 1 M HCl içerisindeki korozyon dayanımı (I_{kor}) $0,385 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür.

2021, xii + 93 sayfa

Anahtar Kelimeler: CoWB, Metalik camlar, nanokompozitler, yaşlandırma, borürler, mikrosertlik, kırılma tokluğu.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS BY CRYSTALLIZATION OF NICKEL BASED METALLIC GLASSES

Muhammed Emir KARA

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Material Science Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Aytekin HİTİT

In this research, the $Ni_{42,6}Co_{20}W_{20}B_{17,4}$ metallic glass alloy in the Ni-CoWB alloy system was subjected to crystallization different times at isothermal temperature and the mechanical, microstructural properties and corrosion behavior of crystallization on the metallic glass alloy were investigated. The microhardness of the metallic glass alloy was measured as 1135 Hv, and the hardness of 1445 Hv was reached in the composite samples obtained. The reason for the increase in the hardness of the glassy alloy as a result of the crystallization process is that the CoWB phase with a hardness of 4500-5000 Hv precipitated in the structure. The fracture toughness of the composite with the highest hardness was found to be in the range of 3,50-11,63 $Mpa\sqrt{m}$. The corrosion resistance of the composite sample, which has reached the highest hardness, in 3,5% NaCl and 1 M HCl solutions has been revealed. The corrosion resistance value (I_{kor}) of the composite sample in 3,5% NaCl solution was measured as 20,58 $\mu A/cm^2$ and the corrosion resistance (I_{kor}) in 1 M HCl was measured as 0,385 $\mu A/cm^2$.

2021, xii + 93 pages

Keywords: CoWB, Metallic glass, nanocomposites, aging, borides, microhardness, fracture toughness.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, sonuların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Aytekin HİTİT'e, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ziya zgr YAZICI'ya, araştırma ve değerlendirme aşamasındaki yardımlarından dolayı Sayın Uzm. Hakan ŞAHİN'e her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm, Emre AKDAĒ, Lokman ERDOĒAN, Yaşar Samet AZIN ve Burcu HİTİT başta olmak üzere hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tezi 117M116 no'lu proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim

Her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Muhammed Emir KARA

Afyonkarahisar 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 İri Hacimli Metalik Camlar (İHMC).....	3
2.2 Metalik Camların Tarihsel Gelişimi	4
2.3 Metalik Cam Kompozitleri	6
2.4 İri Hacim Metalik Cam (İHMC) Kompozitlerinin Elde Edilme Yöntemleri	7
2.4.1 Yerinde Kompozit Eldesi	8
2.4.2 Dışarıdan Etki ile Kompozit Eldesi.....	9
2.4.3 Metalik Camların Kristalizasyonu İle Elde Edilen Kompozitler	10
2.5 Metalik Camların Özellikleri	13
2.5.1 İHMC ve İHMC Kompozitlerinin Kırılma Toklukları	15
2.5.2 Camlaşma Kabiliyeti	18
2.5.2.1 Düşük Cam Geçiş Sıcaklığı.....	20
2.5.2.2 ϕ Parametresi	21
2.5.2.3 Aşırı Soğutulmuş Bölge	21
2.5.2.4 γ Parametresi.....	22
2.5.3 Korozyon Direnci	23
2.5.3.1 Minor İlavelerin Korozyon Davranışına Etkisi	26
2.5.4 Sertlik	26
2.5.5 Aşınma Direnci	28
2.5.6 İHMC'lerin Elektriksel Özellikleri	28
2.6 Metalik Camların Üretim Yöntemleri.....	29

2.6.1 Eğme (Tilt) Döküm Tekniği.....	30
2.6.2 Emme Döküm Yöntemi	30
2.6.3 Eriyik Eğirme Tekniği.....	31
2.7 Metalik Cam ve Kompozitlerinin İkincil İşlemler ile Elde Edilme Yöntemleri...	32
2.7.1 Atomizasyon Tekniği ile Tozun Elde Edilmesi	33
2.7.2 Spark Plazma Sinterleme (SPS) Tekniği.....	34
2.7.3 Yarı Katı ile Üretilen Camsı Alaşım Kompozitler (Aşamalı Katılaşma SPSS)	35
2.7.4 Metalik Camların Kaplama Uygulamaları	36
2.8 Metalik Camların Kullanım Alanları	37
2.8.1 Mikromotorlar	38
2.8.2 İnce Film Metalik Camların Hidrojen Sensörü Olarak Kullanılması	39
2.8.3 Ni Bazlı İHMC'lerin Yakıt Hücre Sistemlerinde Kullanılması	39
2.8.4 Akım Sensörleri.....	41
2.9 Seramik Metal (Sermet) Kompozitler.....	41
3. MATERYAL ve METOD	47
3.1 Alaşım Kompozisyonunun Belirlenmesi	47
3.2 Kullanılan Hammaddeler ve Materyaller	48
3.3 Alaşımın Hazırlanması ve Ergitme İşlemi.....	49
3.4 Döküm İşlemleri	51
3.5 Isıl İşlem	52
3.6 Karakterizasyon İşlemleri.....	52
3.6.1 Numune Yüzeyinin Hazırlanması	53
3.6.2 Numunelerin Polarize Optik Mikroskop ile İncelenmesi.....	54
3.6.3 XRD Analizi.....	55
3.6.4 DSC Analizi	56
3.6.5 Mikrosertlik Ölçümleri.....	57
3.6.6 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	58
3.6.6.1 Fazların Metalografik İncelemesi	59
3.6.7 Korozyon Testi.....	61
3.7 Kırılma Tokluğu Belirlenmesi	61
4.BULGULAR	63

4.1 Termal Davranış	63
4.2 XRD Analizi	63
4.3 Rietveld Analizi	65
4.4 SEM Analizi	66
4.5 Mikrosertlik	68
4.6 Korozyon Testi	69
4.7 Elastik Modül.....	70
4.8 Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi	71
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	74
6. KAYNAKÇA	82
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Au	Altın
Si	Silisyum
Ni	Nikel
°C	Santigrat derece
Co	Kobalt
W	Tungsten
B	Bor
Mg	Magnezyum
Cu	Bakır
Mpa	Mega Paskal
Fe	Demir
Cr	Krom
P	Fosfor
Ta	Tantal
La	Lantan
Al	Alüminyum
Zr	Zirkonyum
Ti	Titanyum
Be	Berilyum
Pd	Paladyum
K	Kelvin
K/s	Kelvin/sn
ΔT_x	T_g ile T_x 'in arasındaki fark
T_g	Cam Geçiş Sıcaklığı
T_l	Liküdü Sıcaklığı
T_m	Ergime Sıcaklığı
T_{X1}	1. Kristallenme Noktası
T_{X2}	2. Kristallenme Noktası
GPa	Giga Paskal
Gr	Gram
Sn	Saniye
Mm	Milimetre
cm ²	Santimetre kare
μ	Mikron
Mbar	Milibar
Ti	Titanyum
Atm	Atmosfer
WC	Tungsten Karbür
Nb	Niobyum
Mo	Molibden
SiC	Silisyum Karbür
R_c	Soğutma Hızı
D_{max}	Kritik Kalınlık

Simgeler (Devam)

N ₂	Azot Gazı
Nm	Nanometre
%	Yüzde
L	Litre
TiC	Titanyum Karbür
WC	Tunsten Karbür

Kısaltmalar

APS	Atmosferik Plazma Sprey
CGS	Soğuk Gaz Yöntemleri
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
HVOF	Hava Yakıt
İHMC	İri Hacimli Metalik Cam
LPSS	Düşük Basıncılı Plazma
VPS	Vakumlu Plazma Sprey
XRD	X-Işınları Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Malzemelerde Yapılar.....	2
Şekil 2.1 Metalik camların tarihsel gelişimi.....	5
Şekil 2.2 Yerinde İHMC kompozitlerde faz oluşumu (Eckert vd. 2007).....	9
Şekil 2.3 Metalik camların mekanik özelliklerinin diğer malzemeler ile karşılaştırılması (Başer 2013).....	14
Şekil 2.4 Metalik bir cam için elde edilmiş geleneksel DSC eğrisi (Aybar 2007).....	18
Şekil 2.5 Yapısal gevşeme veya kristalizasyon mekanizmaları nedeniyle atomik kompaktlığın gelişimi (Lyon vd. 2018).	19
Şekil 2.6 Metalik camlar için $T_{rg}=T_g/T_1$ olarak a) Kritik soğutma hızı, b) Kritik kesit kalınlığı.	21
Şekil 2.7 parametresi ile a) Kritik soğutma oranı R_c ve b) Temsili metalik camlar için kritik döküm kalınlığı D_{max} arası ilişki.	23
Şekil 2.8 Pasif oksit film tabakası oluşumu (Sharma ve Inoue 2010).....	24
Şekil 2.9 Kristalin Fe-Cr alaşımını için Cr oranına bağlı korozyon oranları (Inoue vd. 2005).	25
Şekil 2.10 Eğme döküm tekniğinin prensibi (Lyon vd. 2018).	30
Şekil 2.11 Emme döküm yöntemi (Qiao vd. 2016).....	31
Şekil 2.12 Eriyik eğirme tekniği (İnt. Kyn. 1).	32
Şekil 2.13 Atomizasyon tekniği çalışma prensibi (Alshatatif vd. 2019).....	33
Şekil 2.14 SPS tekniği şematik gösterimi (Alshatatif vd. 2019).....	35
Şekil 2.15 a) Ti esaslı İHMC'den yapılmış civatalar, b) Ti esaslı İHMC kompozitinden elde edilmiş besleme stoğu (Qiao vd. 2016), c)Metalik cam saat iskeleti, d) Parfüm şişesi (Schroers vd. 2011), e) f) g) Zr bazlı İHMC tıraş bıçağı (Huang vd. 2009).	38
Şekil 2.16 Ni bazlı camsı alaşımdan elde edilmiş mikromotor parçası (Ishida vd. 2004), Zr bazlı kompleks mikro dişli.	39
Şekil 2.17 a) Ni bazlı dökme metalik cam levha ve b) Deforme olmuş modelin kesitsel morfolojisi kullanılarak yapılan prototip yakıt hücresi ayırıcısı (Inoue ve Nishiyama 2007).....	41
Şekil 2.18 Piyasadaki bazı sermetlerin mikrosertlik-kütle artışı grafiği	45
Şekil 2.19 Bazı sermetlerin mikrosertlik- kütle artış grafiği (yakınlaştırılmış gösterim) (Zhai vd. 2018), (Wu vd. 2019), (Karimi vd. 2018).....	46
Şekil 3.1 a)Taramalı elektron mikroskopu şematik gösterimi (İnt. Kyn. 5), b) Elektron demetinin numune etkileşimi sonucu ortaya çıkan yansımalar (İnt. Kyn. 6).	59
Şekil 3.2 Kırılma tokluğunun belirlenmesi için yapılan ölçümler.	62
Şekil 4.1 $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımının DSC eğrisi. a) Düşük sıcaklık, b) Yüksek sıcaklık.....	63
Şekil 4.2 900 K' de ısıtılma tabii tutulmuş numunelerin XRD analizleri.	64
Şekil 4.3 927 K' de ısıtılma tabii tutulmuş numunelerin XRD analizleri.	65

Şekil 4.4 900 K'de 150 dk. ısıl işleme tabi tutulmuş kompozit numunenin deneysel veri hesaplanmış XRD deseni. Deneysel veri (mavi), hesaplanmış veri (kırmızı) ve aradaki fark (siyah).	66
Şekil 4.5 Kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin mikrosertlik değerleri. ...	69
Şekil 4.6 $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompozitinin 1M HCl ve %3,5 NaCl çözeltilerine karşı $E_{kor}(V)/I_{kor}(nA)$ grafiği.	70
Şekil 4.7 900 K'de numunelere uygulanan yükler sonucu SEM' de tespit edilen girinti izleri a)100 dk. 8Yük 19,69 N) b)150 dk. (Yük 49,3 N) ve c) 200 dk. (Yük 49,3 N).	71
Şekil 4.8 900 K'de 100, 150, ve 200 dk. ısıl işlem sonucu elde edilen kompozit numunelerin kırılma tokluğu değerleri.	73
Şekil 5.1 Nikel-Tungsten faz diyagramı (İnt. Kyn. 8).....	77
Şekil 5.2 Kobalt-Nikel faz diyagramı (İnt. Kyn. 9).	77
Şekil 5.3 2,94 N yük altında ölçülmüş olan borür ve karbürlerin mikrosertlik değerleri. AlMgB14'ün mikrosertliği 9,8 N'luk bir yük altında ölçülmüştür (Chang vd. 2007, Nino vd. 2010).	80
Şekil 5.4 Piyasada bulunan bazı sermetlerin 1M HCl'de korozyon grafiği.	81
Şekil 5.5 Piyasada bulunan bazı sermetlerin %3,5 NaCl' de korozyon grafiği (Akkaş vd. 2019), (Zhang vd. 2013), (Katiyar vd. 2019), (Su vd. 2015), (Mohammed vd. 2018).	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Farklı metalik camlar için çekme testi sonucuc kırılma açısının karşılaştırılması (Zhang vd. 2004).....	15
Çizelge 2.2 Bazı sermetlerin mekanik özellikleri.	43
Çizelge 2.3 Bazı takviye fazlarının 1273 K sıcaklığında hava ortamındaki kütle kazanım değerleri (Zackariev vd. 1986).....	45
Çizelge 3.1 Alaşım sisteminde kullanılan hammaddelerin özellikleri.	49
Çizelge 4.1 50, 75 ve 100 dk. ısıtılma tabi tutulan kompozitlerin tane boyutları.	68
Çizelge 4.2 $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımının 900 K'de 100 dk. süre ile ısıtılma tabi tutulması sonucu elde edilen kompozitnin 1 M HCl ve %3,5 NaCl'de korozyon testleri.	69
Çizelge 4.3 Kırılma tokluğu denklemleri.	72

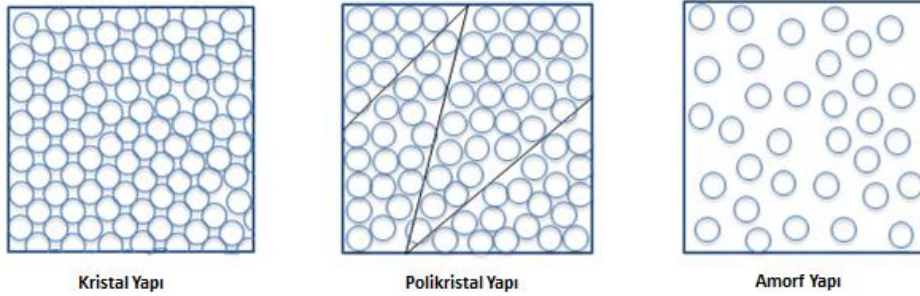
RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Alaşımların tablet haline getirilmesi.....	49
Resim 3.2 Vakum ark ocağı.....	50
Resim 3.3 a) Ergitme öncesi, b) Ergitme sonrası.....	51
Resim 3.4 a) Bakır kalıbın vakum ark ergitme ve döküm fırınına yerleştirilmesi, b) Döküm işlemine tabi tutulan kalıbın çıkarılması, c) 0,3 mm kalınlığında dökülen metalik cam alaşımı.....	52
Resim 3.5 Reçineleme işlemi a) Öncesi, b)sonrası.....	53
Resim 3.6 Metkon Gıpho 1V zımparalama ve parlatma cihazı. a) Zımparalama b) Parlatma.....	54
Resim 3.7 Olympus BX15M marka polarize optik mikroskop.....	55
Resim 3.8 Bruker Advance D8 XRD analiz cihazı.....	56
Resim 3.9 Netzsch STA449 Jupiter DSC analiz cihazı.....	57
Resim 3.10 Kırılma tokluğunun belirlenmesi için yapılan ölçümler.....	60
Resim 4.1 900 K sıcaklığında ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin SEM görüntüleri. a) 50 dk., b)75 dk. , c) 100 dk. , d) 150 dk. , e) 200dk.....	67

1. GİRİŞ

Geleneksel metal malzemeler ve alaşımlarında atomlar düzgün üç boyutlu kafeslere kristalleşmektedir (Sharma ve Inoue 2010). Sıvı eriyik halde belirli bir kristal yapıya sahip değilken, katılaştığında dengeye ulaşmakta ve kristal kafes en düşük enerjili yapıya dönüşmektedir (Telford 2004). Çoğu geleneksel metal mükemmel bir tek kristal oluşturmak yerine, değişik şekillerde tane boyutları ile polikristal oluşturmaktadır (Şekil 1.1). Tane sınırları malzemelerin zayıf noktalarını temsil etmektedir. Yeterli ısı ve kuvvet altında malzemenin kristal yapısında dislokasyon hareketi meydana gelmekte, bu sebeple malzeme kalıcı (plastik) deformasyona uğramaktadır. Metal malzemelere kıyasla, cam malzemeler ise yüksek sıcaklıkta eriyik hâlden hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan ve bu esnada kristalleşme göstermeyen yarı düzenli yapıda olan (amorfl) dayanıklılığı yüksek bir malzemedir (Telford, 2004). Bu iki malzeme gurubunun dezavantajlarını tek bir malzemede avantaja dönüştürmek üzere; California Teknoloji Enstitü'sünde 1960 yılında $Au_{75}Si_{25}$ alaşımını tasarlanmıştır. Duwez ve arkadaşları (Klement vd. 1960) ikili metal alaşımını yeterince hızlı soğutma şartlarında (örn. 1×10^6 °C s⁻¹ 'de) heterojen atomların yeniden düzenlenmesi için gerekli olan zaman ve düzenlenme enerjilerini kısıtlamışlardır. Bu sayede malzeme bilimine metal ve cam malzeme guruplarından daha üstün mekanik özelliklere sahip yeni bir malzeme olan metalik camları kazandırdılar. Malzeme bilimine sunulan bu yeni malzeme; cam geçiş sıcaklığına (T_g) ulaşır ve metal bir cam olarak katılaştır. Fakat metalik camlar oksit bir camdan daha dayanıklıdır ve bir metal gibi görünmektedir (opak, gri, parlak ve pürüzsüz) (Telford 2004). Geleneksel oksit camlara kıyasen metalik camlar ve amorf yapıdaki alaşımlar; kovalent bağlar yerine atomlar arasında metalik bağlara sahiptir ve bu sayede opaklık ve tokluk gibi metal malzemeler ile ilgili özellikler korunmaktadır (Yu vd. 2012). Elde edilen bu üstün özellikli malzemenin, daha da üstün özelliklere sahip olmasını sağlamak ve istenmeyen mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, son 20 yıldır; Metalik Cam kompozitleri çalışılan konular arasında olmaktadır. Metalik cam malzemelerin kristalizasyonu sonucu takviye edilen fazların yüksek çekirdeklenme hızına sahip olmaları, matris içerisinde çökeltilmiş ultra ince taneli ultra sert nanokompozitlerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bunun 2 sonucunda metalik

camlar; kompozit malzemeler elde etmek amacıyla öncül olarak tercih sebebi olmaktadır (Igbal vd. 2008, Hitit vd. 2015). Literatürde yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde; karbon veya bor içeriği yüksek metalik camların, kristalizasyon sonucu elde edilebilirliği ortaya konulmaktadır. Bunun yanısıra; yapı içerisinde bulunan borürlerin veya karbürlerin yanında sünek fazların sisteme dahil edilmesi ile tok bir malzeme eldesi için Ni veya Cu esaslı metalik camların kullanımı sağlanmalıdır. Fakat literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, yüksek bor veya karbon oranına sahip Cu esaslı metalik camlara ait yapılan bir çalışma bulunmamaktadır (Hitit vd. 2019). Bu sebeple hem korozyon dayanımının iyi olması hemde sünek bir yapı oluşturabilmesi nedeniyle Ni esaslı metalik cam sistemleri tercih edilmektedir (Hitit vd. 2020). Literatüre bakıldığında yakın zamanda Ni esaslı yüksek bor içeriğine sahip metalik camların oluşumunu ortaya konulmaktadır (Hitit vd. 2019). Bu bilgilerden yola çıkılarak tez çalışması kapsamında; yüksek oranda bor içeren Ni esaslı Ni-Co-W-B alaşım sistemi içerisinde bulunan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımı üzerin de kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiş, kristalizasyon sıcaklığının ve süresinin mikroyapı üzerinde etkileri incelenerek, kompozit malzemenin mekanik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 1.1 Malzemelerde Yapılar.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 İri Hacimli Metalik Camlar (İHMC)

İri hacim metalik camların (İHMC) araştırma ve geliştirme sonuçları geleneksel kristalin malzemeler ile kıyaslandığında; İHMC'lerin birçok önemli avantajı vardır (Yu vd. 2012). Bazı ana başlıklar aşağıdaki gibidir;

- İHMC'ler yüksek akma mukavemeti, yüksek elastik gerilme limiti, yüksek yorulma ve aşınma direnci, akma öncesi iyi derecede elastiklik ve akma sonrası göstermiş olduğu mükemmel plastisite gibi daha iyi mekanik özellikler sergilemektedir. Ayrıca İHMC'lerin değişik kompozisyonlar ile sentezlenmesi sonucu özellikleri arttırılmaktadır (Yu vd. 2012).

Literatür incelendiğinde; Mg esaslı İHMC'lerin dayanımı yapılan çalışmalar sonucunda 600 MPa'dan 800 MPa'a kadar arttırılmıştır (Akihisa Inoue vd. 2002). Cu esaslı İHMC'lerin dayanımı 2000 MPa'ın üzerinde olmakla birlikte, Co-Fe-Ta-B alaşımına bakıldığında 5000 MPa ile çok yüksek bir dayanım sergilemektedir (Yu vd. 2012).

- İHMC'ler birçok ortama karşı yüksek derecede korozyon direnci sergilemektedir. Literatüre bakıldığında; Fe-Cr-Mo-B-P alaşım sisteminin korozyon direnci paslanmaz çelikler ile kıyaslandığında; İHMC'lerin korozyon direncinin paslanmaz çeliklerden 10.000 kat daha yüksek olduğu ortaya koyulmaktadır (Schroeder vd. 1998).
- İHMC'ler iyi derecede fiziksel özellikler ve hard ve soft manyetizma özelliği göstermektedir. Bazı İHMC alaşımlarında nanokristalin fazlar oluşturulduğunda daha soft ve hard manyetizma elde edilebilmekte ve bu alaşımlar geleneksel

malzemeler için mükemmel bir alternatif olarak kabul edilmektedir (Yu vd. 2012).

İHMC'ler iyi derecede işlenebilirlik sergilerler. İHMC'ler değişken uygulamalara göre süper plastisite göstermekte bu nedenle İHMC'ler işleme deformasyonu ile mikro ve nano düzeyde üretilmektedir (Yu vd. 2012).

2.2 Metalik Camların Tarihsel Gelişimi

Metalik sıvıları çok yüksek oranlarda soğutabilmek adına hızlı katılaşma tekniklerini geliştirmenin bir sonucu olarak; 1960 yılında Caltecht Ensititü'sünde Pol Duwez ve arkadaşları tarafından ergimiş halden cam geçiş sıcaklığına kadar soğutulmuş elde edilen ilk metalik sıvı alaşımı Au-Si alaşımıydı (Klemen vd. 1960).

1970' lerin başında çoğunlukla manyetik olan metalik camlar yüksek soğutma hızlarına çıkılamaması nedeniyle sadece şeritler, teller ve filmler halinde üretilebilmektedir (Qiao vd. 2016).

1976 yılında Liberman ve Graham (H. H. Liebermann ve C. D. Graham, 1976) tarafından nikel, fosfor ve bor alaşımları kullanılarak aşırı soğutulmuş ve hızlı dönen bir disk üzerinde amorf metallerin ince şeritlerini elde edebilmek adına yeni bir yöntem geliştirmişlerdir (H. H. Liebermann ve C. D. Graham, 1976).

1980 yılında birçok önemli çalışma gerçekleştirilmiştir. Metglass olarak bilinen alaşım, ticarileştirilmiş ve düşük kayıplı güç transformatörlerinde kullanılmıştır. Isıtma soğutma çevrimlerini kullanarak $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ esaslı külçe üretilmiştir. Inoue ve Wiilliam Johnson yaptıkları çalışma da; yüksek cam oluşturma kabiliyetine ve düşük soğutma hızlarına sahip La-, Mg-, Zr-, Pd-, Fe-, Cu- ve Ti çoklu bileşen alaşımlarını keşfetmişlerdir(Telford 2004).

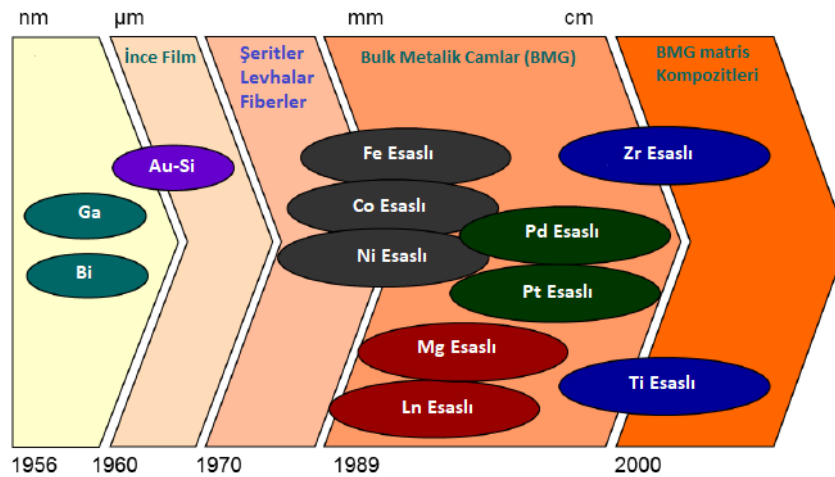
1988 yılında Inoue lantan, alüminyum alaşımlarının bakır katkısıyla camlaşma kabiliyetinin arttığını yaptığı çalışmalar sonucunda saptamaktadır (Axinte 2012).

1990 yılında $1 \text{ K} / \text{s}^{-1}$ kadar düşük soğutma hızlarında yeni alaşımlar keşfedilmiştir. Bu soğutma hızları ile bakır kalıplara dökülerek kolayca elde edilebilmektedir. En iyi cam yapı oluşturan alaşımlar zirkonyum ve paladyum alaşımlarının olduğu bilinmektedir. Bu alaşımların yanı sıra demir, titanyum, bakır ve magnezyum alaşımlarında kullanılmaktadır (Axinte 2012).

1992 yılında ilk ticari alaşım Vitreloy (% 4,2 Zr, % 13,8 Ti, % 12,5 Cu, % 10 Ni ve % 22,5 Be) geliştirilmiştir (Telford 2004).

2000' li yılların başından itibaren İHMC kompozitleri, İHMC malzemelerinin kimyasal ve mekanik özelliklerini daha da arttırabilmek amacıyla çalışılmaya başlanan konular arasında yaygınca çalışılmaya başlanmıştır (Telford 2004).

2004 yılında iki farklı grup geleneksel çeliklerden daha güçlü olan camsı çeliği üretmeyi başarmışlardır. Elde edilen bu camsı çelik manyetik özellik göstermemektedir (Telford 2004).



Şekil 2.1 Metalik camların tarihsel gelişimi.

2.3 Metalik Cam Kompozitleri

Son yıllarda malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek adına diğer malzeme guruplarına kıyasla metal matrisli kompozit malzemelere ilgi, bilimsel ve endüstriyel ölçekte gittikçe artmaktadır (Ibrahim vd. 1991).

Günümüzde yüksek performanslı kullanılabilir malzemelerin seçimi ve tasarımı; mukavemet, süneklik, tokluk ve korozyon direnci gibi özellikleri arttırmaya yönelik şekilde optimize edilmektedir (Hofmann vd. 2008).

İHMC'lerin avantajlarının yanında en büyük dezavantajı, tokluklarının düşük olmasıdır. Uygulanan yükleme sonucunda İHMC'lerin tokluklarının düşük olması sebebiyle kırılma göstermeleri potansiyel uygulamalarda kullanılmalarında bir sınır ortaya çıkarmaktadır (Lee vd. 2004).

Bu gelişmiş malzemelerin uygulama potansiyellerini daha da genişletmek adına son zamanlarda İHMC alaşımlarının kırılma mukavemetini ve süneklik özelliğini daha da iyileştirmek, var olan özellikleri daha da arttırabilmek adına İHMC kompozitlerini oluşturmak için büyük özen gösterilmektedir (Bian 2004).

İHMC'lerin kırılma tokluklarını iyileştirmek sebebiyle yeni kompozit sistemler üzerinde durulmaya başlanmış, kompozit sistemler formüle edilerek, gelişmiş süneklik gösteren takviye elamanları ile tokluk özellikleri arttırılmaya çalışılmıştır (Lee vd. 2004).

Literatüre bakıldığında birçok ; İHMC eğme veya basma testine tabi tutulduğunda plastik deformasyon göstermekte ve tek eksenli yük uygulamasında ihmal edilebilir bir plastisite sergilemektedir. Plastiteyi arttırmak ve malzemenin deformasyonunun elastik deformasyona uğrayacak şekilde tokluğu arttırmak için İHMC kompozitler tasarlanmıştır (Hofmann vd. 2008).

İHMC kompozit malzemelerde yapılan çalışmalar incelendiğinde; çok bileşenli alaşımların kullanılmasıyla son derece yüksek cam şekillendirme yeteneği sergileyen La–Al–Ni, Zr–Al–Cu–Ni, Zr–Ti–Cu–Ni–Be gibi elementler kullanılmıştır. Bu alaşımlar ile yapılan çalışmalara göz önüne alındığında; yüksek akma dayanımı, yüksek elastik sınırı, nispeten yüksek kırılma tokluğu ve korozyon direnci gibi önemli mekanik özellikler gözlenmiştir. Ancak bu olağanüstü mekanik özelliklerin yanı sıra malzemelerin gevrek olması uygulama bağlamında önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır (Choi-Yim ve Johnson 1997).

İHMC kompozitlerinin gevreklik sorununu çözmek adına Choi-Yim ve W. L. Johnson (1997) yaptıkları bir çalışmada İHMC kompozitlerinde cam matrise ikincil faz parçacıkları (WC, SiC, TiC, W ve Ta takviyesi) ekleyerek kayma bantlarının yayılmasını engellemek ve kesme bantlarını arttırarak malzemenin süneklik davranışını arttırmak adına bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmaya göre ikinci faz kristalin malzemelerinin dökme metalik camlara eklenmesi ile camı oluşturan eriyik kütle ve matris alaşımının cam oluşturma kabiliyetini bozmadığı kanıtlanmıştır (Choi-Yim ve Johnson 1997).

2000'li yılların başından itibaren İHMC kompozitleri, İHMC malzemelerinin kimyasal ve mekanik özelliklerini daha da arttırabilmek amacıyla çalışılmaya başlanan konular arasında yaygınca çalışılmaktadır. İHMC kompozitleri üstün mekanik özellikleri (yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı mükemmel dayanıklılık v.b) sebebiyle yeni bir çalışma alanı oluşturmuştur. Bu üstün özellikleri neticesinde modern endüstride hızlı gelişen ve gelecek vaat eden malzemeler arasında yer almaktadır (S. Lu 1972).

2.4 İri Hacim Metalik Cam (İHMC) Kompozitlerinin Elde Edilme Yöntemleri

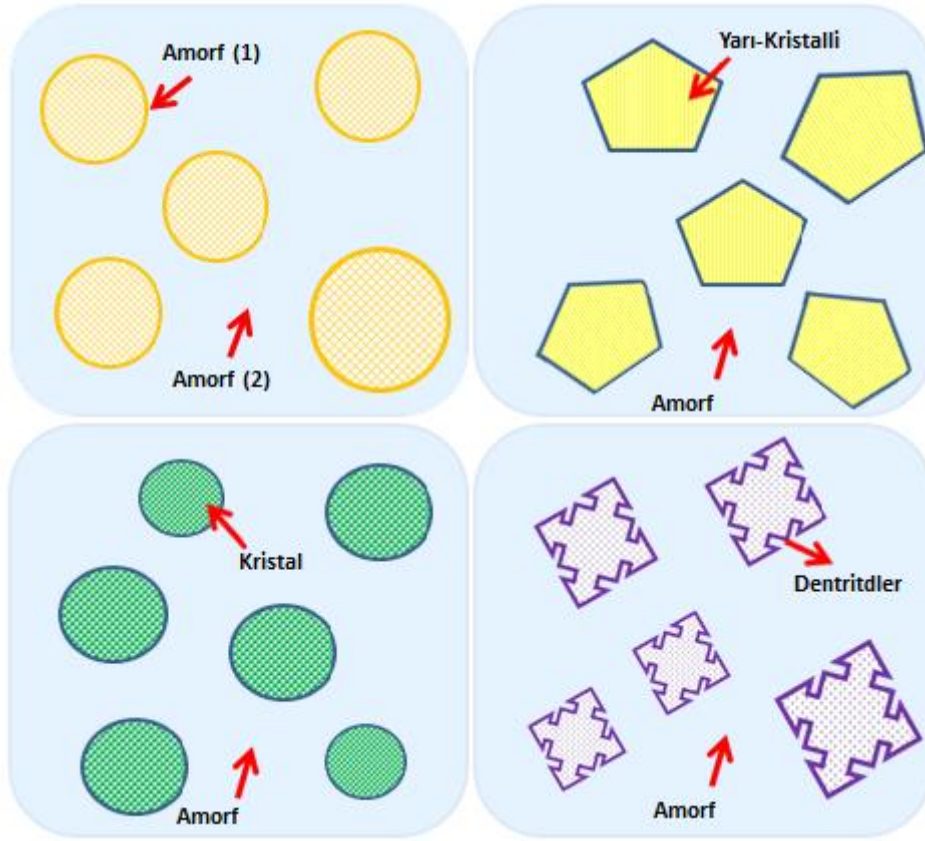
İHMC kompozitlerinin tasarlanmasındaki ana tema; metalik camların doğal süneklik sınırlamalarını daha yüksek seviyelere çekebilmek ve aynı zamanda üstün mekanik özelliklerini koruyarak daha üstün özellikli malzemeler ortaya çıkartmaktır (Ferry vd. 2013). Genel olarak metalik cam kompozitlerinin üstün özelliklere ulaşması; matris ve takviye fazlarının bir arada gösterdikleri uyuma ve elde edilen fazların entegre

özelliklerine dayanılarak geliştirilmiş mekanik özellikler elde edilmesi sonucu ortaya kullanılabilir bir ürün çıkarılmasıyla amacına ulaşmaktadır (Ferry vd. 2013).

İHMC'lerin özelliklerini daha yukarı taşıyabilmek için; elde edilen İHMC kompozit malzemeler yaygın olarak in-situ, ex-situ ve kristalizasyon yöntemleri kullanılarak üç farklı yöntemle elde edilmektedir (Ferry vd. 2013).

2.4.1 Yerinde Kompozit Eldesi

Katılma esnasında camsı yapıdaki bir matrise ikinci bir faz veya fazların oluşumunu sağlamak amacıyla yerinde İHMC'ler; çökeltme veya kimyasal ayırma yöntemi kullanılarak elde edilmektedir. Elde edilmek istenilen bu fazlar genel itibarıyla cam matris boyunca dağılmış olan nano ya da mikro ölçekli küresel veya dentrit yapıdaki kristal parçacıklar olmaktadır. Cam matris içerisine yerleştirilen ikincil fazın sistemin içerisine entegrasyonu eriyiğin kimyası veya katılma sistemi içerisindeki değişiklikler yapılarak elde edilmektedir. Yerinde kompozitlerinin en büyük avantajı; matris ve takviye partiküllerinin iyi derecede arayüzey bağlanmasını sağlayarak üstün mekanik özelliklere ulaşmasını sağlamasıdır (Ferry vd. 2013). İHMC'lerin yerinde metalik cam kompozit olarak eldesinin en bilindik yolu, ekonomikliği ve işlemin basitliği sebebiyle doğrudan döküm yöntemidir. Elde edilen kompozit malzeme takviye fazının çekirdeklendirilmesi veya İHMC matrisinin kısmi kristalizasyonu ile özellikleri arttırmak için ikincil işlemler uygulanabilmektedir. Alaşımın bileşimi ve soğutma hızı elde edilecek çökeltinin morfolojisini ve şeklini direkt olarak etkilemektedir. Yerinde kompozitlerin eldesi sonucu takviye fazının yapısı elde yöntemine göre; amorf camsı faz matriste küresel yapıda kristal parçacıklar, yarı kristal yapıdaki fazlar, amorf faz içerisinde ikinci bir amorf faz oluşumu ve dentrit yapı oluşumu olarak oluşmaktadır (Şekil 2.2) (Eckert vd. 2007).



Şekil 2.2 Yerinde İHMC kompozitlerde faz oluşumu (Eckert vd. 2007).

2.4.2 Dışarıdan Etki ile Kompozit Eldesi

Dışarıdan etki ile elde edilen İHMC kompozitlerini elde etmek adına en yaygın kullanılan yöntem; ilk olarak döküm ile elde edilen İHMC'lerin kullanılmasıdır. Elde edilmiş olan İHMC'lere ikinci bir işlem olarak ısıl işlem uygulanması (Xing vd. 1999) veya plastik deformasyon/ yüksek basınç altında burulma işlemlerinin uygulanması yapı içerisindeki amorf camsı fazın kısmi kristalizasyona uğraması sonucunda heterojen bir mikro yapı oluşmaktadır. İkinci fazın yapısını, hacim oranını, boyut ve şeklini genel itibariyle ikincil işleme tabi tutulacak İHMC'nin bileşimi ve ikincil işlem belirlemektedir (Eckert 2007).

Literatür çalışmaları incelendiğinde; Scudino vd. (2004) yapmış oldukları çalışmada $Zr_{57}Al_{10}Cu_{20}Ni_8Ti_5$, alaşımını kontrollü bir şekilde ısıl işleme tabi tutulması sonucu

dışardan etki ile bir kompozit malzeme elde edilmiştir. Yapı içerisinde oluşması istenilen kristal fazın hacmi %40, 45 ve % 68 olarak ayarlanmış, %40 hacim oranına sahip olarak elde edilen sistemin mekanik özelliklerinin önemli derecede arttığı gözlenmiştir (Scudino vd. 2004). Eckert (2002) yapmış olduğu çalışma sonucunda alaşım bileşiminin ikinci işlem sonucu oluşmakta olan nanokristallerin boyutunu $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ alaşımı üzerinde yapmış olduğu çalışma da ortaya koymuştur. Yapmış olduğu kontrollü kristalizasyon işlemi sonrasında kristal fazların 50-100 nm kadar büyüdüğünü ortaya koymuştur. Çalışmanın devamında; $Zr_{57}Al_{10}Cu_{20}Ni_8-Ti_5$ alaşımı tasarlanmış ve $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ alaşımı ile aynı şartlarda kontrollü kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş, bunun sonucunda tane boyutunun 5-10 nm boyutların da olduğu gözlenmiştir. Alaşıma katılmış olan Ti'nin sistem içerisindeki çekirdeklenmeyi arttırdığı, difüzyonu azaltarak daha küçük boyutta çökelti oluşması ile daha küçük boyutta tane büyümesinin meydana geldiğini ortaya koymuştur. Dışardan etki ile elde edilen kompozitleri elde edebilmek adına kullanılan yöntemlerden biriside; cam oluşturuca eriyik içerisinde katılma gerçekleşmeden hemen önce alaşım içerisinde çözünmeyen ikincil faz parçacıklarının sisteme dahil edilmesidir. Literatür incelendiğinde metalik camlara sürekli/sürekli lifler, partiküller ve teller eklenmesi ile ex-situ kompozitler başarıyla elde edilmiştir (Eckert 2002). Ticari bir alaşım olan Vitreloy 106 ($Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$) alaşımına eriyik halde eklenmiş olan karbon fiberlerin yanı sıra; Ni, W, WC, Ta, Nb, Mo ve SiC partikülleri de eklenmiş ve ortaya çıkmış olan yeni ürünün Vitreloy 106 metalik camına göre daha üstün özellikler sergilediği ortaya koyulmuştur (Choi-Yim ve Johnson 2002).

2.4.3 Metalik Camların Kristalizasyonu İle Elde Edilen Kompozitler

Kristalizasyon; sıcaklık ve zaman fonksiyonları kontrol altında tutularak sürekli ısıtma altında camsı yapının mütakip kristalleşme durumlarına kontrollü devitrifikasyonu olarak tanımlanmaktadır (Kalay ve Napolitano 2010). Metalik camlar geleneksel katılma şeklinde veya göreceli katılma yöntemleri kullanılarak değişik formlarda üretilseler bile yüksek enerjili durumlarını korumaktadırlar. Bu nedenle kristalizasyon olarak isimlendirilen bu süreçte kristal hale dönüşerek yüksek enerjili durumdan daha düşük enerjili bir duruma enerjilerini düşürmektedirler (Inoue vd. 2012).

Literatüre bakıldığında yapılan çalışmalar sonucunda metalik camların fiziksel ve mekanik özelliklerini arttırmak adına kristalizasyonun önemi ortaya koyulmaktadır. Hızlı katılaşma sergilemekte olan sistemler de kristalizasyon, termal olarak aktive edilmekte ve yapıdaki kristal parçacıkların çekirdeklenerek büyümesi sonucu kademeli olarak meydana gelmektedir. Metastabil ve kararlı durumlar arasında meydana gelen serbest enerji farkı; çekirdeklenme adına itici bir güç teşkil etmekte, yapıda kristalizasyon mekanizması gerçekleşmeden önce yoğunluk ve viskozitedeki değişiklikler nedeniyle amorf fazda yapısal değişiklik olarak tanımlanmakta olan, yapısal gevşeme meydana gelmektedir (Kalay ve Napolitano 2010).

Metalik camlar yapıları gereği tam kararlı durumda olmamaları sebebiyle daha kararlı bir yapıya dönüşebilme potansiyeline sahiptir. Bu potansiyel neticesinde de metalik camların üstün özelliklerinin kristalizasyon sonucunda bozulabildiği yapılan çalışmalar sonucu literatürde mevcuttur. Kristalizasyon sonucu ortaya çıkan bu bozunumları engellemek için kristalizasyon sisteminin mikro mekanizmalarını anlama ve kristalizasyon işlemini kontrollü bir şekilde gerçekleştirebilme önem arz etmektedir. Bununla birlikte amorf veya kristal halleri ile ele edilemeyen özelliklerin eldesi; kontrollü kristalizasyon ile mümkün kılınmaktadır (Köster ve Herold 1981).

1969 yılında da Pd-Cu-Si sistemi ile 0,5 mm çapında, 100 K/s^{-1} ve 1000 K/s^{-1} kritik soğutma hızlarının da oluşturulan üçlü sistemde T_x ve T_g arasında ki aşırı soğutulmuş bölge aralığı 40 K 'e kadar arttırılarak metalik camların ilk kapsamlı kristalizasyon çalışması yapılmıştır (Sharma ve Inoue 2010). Metalik camların kullanımlarını sınırlandıran önemli faktörlerden biride kristalizasyon sıcaklıkları olmaktadır. Metalik camlar kristalizasyon sıcaklıklarının üzerinde kristallenmekte ve üstün özelliklerini kaybetmektedirler (Hitit vd. 2015). Devamlı bir ısıtma altında da camsı alaşımdaki dönüşümler DSC (diferansiyel tarama kalorimetre) ve DTA analiz yöntemleri ile tespit edilmektedir. Isıtma altında camsı alaşım T_g , bir veya birden fazla T_x (ekzotermik olarak) ve camsı alaşımın ergimesine yakın bir T_1 (endotermik bir tepe) göstermektedir.

Metalik camlarda kristalleşme hareketinin T_x 'in üzerinde gerçekleşmesi beklenmekte; ısıtma hızı ne kadar yüksek olursa T_x 'in de o kadar yüksek olacağı yapılan çalışmalar ile

ortaya koyulmaktadır. Bu nedenle yeterli zaman ayarlanabildiğinde metalik camların kristalizasyonu T_x 'in altına çekilebilmektedir. Metalik camlarda kristalizasyon sıcaklığı $0.4-0.7 T_m$ arasında değişim göstermektedir (Inoue 2012). Metalik camların ısıtılma işlemine tabi tutulması; çeşitli derecelerde kristalizasyona neden olabilmektedir. Mühendislik uygulamaları kapsamında düşünülecek olursa, metalik camlardan tamamen amorf veyahut kısmen amorf şekilde yararlanılmaktadır. Bazı uygulamalar için değerlendirildiğinde çözünen maddede içermeyen bir nano yapı veya çözününce zengin ikincil fazlar (borürler, karbürler, metalik kristalitler v.b.) oluşturabilmektedir (Scully vd. 2007). Genellikle metalik cam alaşımları; alaşımın bünyesinde bulunan elementler yüksek ergime noktasına sahip ise; yüksek kristallenme sıcaklığı göstermesi beklenmektedir (Hitit vd. 2015). Bu sebeple birçok metalik cam alaşımı ergime sıcaklıkları yüksek olan (Tungsten, rutenyum, renyum, iridyum, tantalyum v.b. gibi) refrakter metalleri içermektedirler (Suo vd. 2011).

Metalik camların döküm yolu veya farklı yollarla elde edilmesi sonrasında kristallenme sıcaklıklarının üzerinde tavlanmaları ile kristalizasyona uğraması sonucu üstün mekanik özelliklere sahip metalik cam kompozitlerinin eldesi mümkün olmaktadır. Literatür incelendiğinde; yüksek oranda B veya C elementi içeren alaşım sistemlerinde ki metalik camların kristalizasyonla sertliği yüksek fazların kristallenmesi ile yüksek sertliğe sahip kompozitler sentezlenmiştir (Igbal vd. 2008). Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile üretilen kompozitlerin, genel itibari ile yaygınca kullanılan sinterleme yöntemlerine kıyasla birçok avantajı bulunmaktadır.

- Metalik cam alaşımlarının kristalizasyonu ile alaşım bünyesinde bulunan fazların ısıtılma süresi ve sıcaklığına bağlı olarak tane boyutları ve hacim fraksiyonlarının kontrol edilebilir olması ve tanelerin nano boyutta çökeltmek için gerekli ısıtılma rejimlerinin bulunması ile ultra sert ve tokluğu yüksek kompozitlerin eldesi mümkün kılınmaktadır.
- Metalik cam alaşımlarında alaşım bünyesinde bulunan elementlerin yapı içerisinde homojen dağılması sebebiyle kristalizasyon sonrasında da yapıda çökelen fazların dağılımı homojen olmaktadır. Sinterleme işlemlerinde

homojenizasyonun iyi derecede sağlanması için sinterleme işlemi öncesinde alaşımların uzun süreler öğütme işleminde tabii tutulması gerekmektedir. Bu yöntem hem zaman hem de mali kayba yol açmaktadır.

- Metalik Camların kristalizasyonu sonucu yapı içerisinde gözenek oluşumu söz konusu olmazken, sinterleme yöntemlerinde en önemli sorunlardan biri gözenek oluşumudur. Bünye içerisinde ki gözenek miktarı ne kadar artarsa malzemenin tokluğu o kadar çok olumsuz etkilenmektedir.
- Metalik camların kristalizasyonu ile elde edilme yöntemi göz öüne alındığında sinterleme yöntemleri ile üretim aşamasında sorun teşkil etmekte olan takviye fazı ile matris fazı arasınada gerçekleşen arayüzey ıslatma problemleri söz konusu olmamaktadır.
- Metalik camlardan kompozit malzeme eldesi sonucu meydana gelebilecek geometrik değişimler, sinterleme yöntemi ile meydana gelebilecek geometrik değişimlere göre daha az değişim göstermektedir. Bu da boyut toleransının ayarlanması açısından kristalizasyonu daha cazip kılmaktadır.

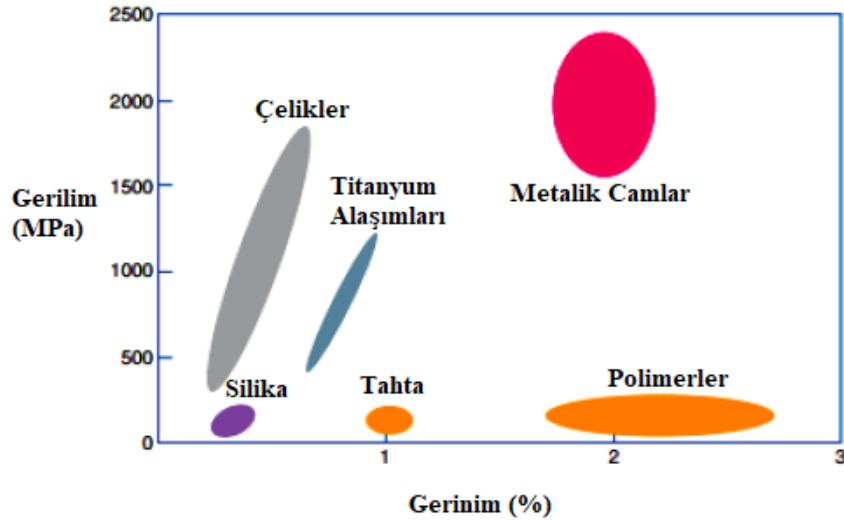
2.5 Metalik Camların Özellikleri

Malzemelerin tasarlanmasında en önemli parametre malzemenin mikro ölçekte ki yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkidir. Malzeme yapısı; malzemenin özelliklerini doğrudan etkilemektedir. İlk yıllarda; amorf malzemeler de; özellikle de İHMC'ler de; yapı-özellik ilişkisinin incelenmesi ve İHMC'lerin yapılarının bütünüyle anlaşılması ve tanımlanması çok zor olmaktadır (Axinte 2012). Yapılan çalışmalar sonucunda İHMC'lerin çoğu özelliklerinin diğer malzeme gruplarına göre üstünlük gösterdiği kanıtlanmıştır.

1970 ve 1980'li yıllarda yapılan çalışmalar (Donovan 1989) neticesinde metalik camların mukavemetlerinin mikrokristalin malzemelerden daha yüksek olduğu

saptanmasına rağmen, numune boyutlarının küçük olması mekanik karakterizasyonu kısıtlamaktadır (Donovan 1989). Mekanik karakterizasyon Zr bazlı İHMC'lerin elde edilmesinden sonra daha açıklanabilir hale gelmiştir (Donovan 1989).

Metalik camlar; kendilerine özgü amorf yapıları sayesinde kristal yapılu malzemelerde mekanik davranışları direkt etkileyen hataların olmaması nedeniyle olağandışı bir deformasyon davranışı göstermekte ve yüksek mukavemette elastik deformasyon sergilemektedir (Concustell vd. 2007). Yapılan çalışmalarda yaygın kristalin metal alaşımlarının elastik sınırı %1 iken, metalik camların elastik sınırlarının %2 olduğunu ortaya koymaktadır (Şeki 2.3). Polimer esaslı malzemelerde metalik camlarla aynı elastik sınırları sergilemelerine rağmen; metalik camlar; bir metal ile aynı davranışı gösterirler ve polimer malzemelere ek olarak iletken özellik göstermektedir (Başer 2013).



Şekil 2.3 Metalik camların mekanik özelliklerinin diğer malzemeler ile karşılaştırılması (Başer 2013).

2.5.1 İHMC ve İHMC Kompozitlerinin Kırılma Toklukları

Yapısal uygulamalar için vazgeçilmez bir parametre olan kırılma tokluğu malzemenin direncini temsil etmektedir. Yüksek kırılma tokluğu; kırılma öncesi malzemenin yüksek enerji absorpsiyonunu ve daha yüksek hasar toleransının olduğunu göstermektedir (Ketkaew vd. 2018).

Gelecek vaateden mühendislik malzemeleri üzerine metalik malzemelerin kırılma toklukları özellikle İHMC'ler ve İHMC kompozitleri son yıllarda genel olarak incelenmiştir. İHMC'ler de kırılma maximum kesme gerilmesi düzleminde gerçekleşmekte olup, tresca akma kriterine göre (Dieter vd. 2001) maximum kayma gerilmesi düzlemi boyunca 45° derecelik bir açıyla kırılmaya uğramaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde (Z. F. Zhang, Eckert vd. 2003, Z. F. Zhang, He vd. 2003) ise İHMC'lar bu kriterin dışında davranış göstermektedir. Basma gerilmesi uygulandığı anda ölçülen açı genellikle 50° - 60° aralığında değişmektedir. İHMC kompozitlerine bakıldığında kırılma açısı; çoğu durumda kırılma tek bir kesme gerilmesinde meydana gelmektedir (Ketkaew vd. 2018). Literatür taraması gerçekleştirildiğinde yapılan çalışmalar sonucunda değişik kompozisyonlara karşılık gelen kırılma açıları Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Farklı metalik camlar için çekme testi sonucuc kırılma açısının karşılaştırılması (Zhang vd. 2004).

Kompozisyon	Kırılma Açısı (θ_f)
$Ni_{78}Si_{10}B_{12}$	55°
$Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$	60°
$Ni_{49}Fe_{29}P_{14}B_6Si_2$	53°
$Zr_{52,5}Ni_{14,6}Al_{10}Cu_{17,9}Ti_5$	$55-65^\circ$
$Zr_{65}Ni_{10}Al_{7,5}Cu_{7,5}Pd_{10}$	50°
$Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$	54°
$Zr_{52,5}Ni_{14,6}Al_{10}Cu_{17,9}Ti_5$	$53-60^\circ$
$Zr_{40}Ti_{12}Ni_{9,4}Cu_{12,2}Be_{26,4}$	$55\pm 3,3^\circ$
$Zr_{62}Ti_{10}Ni_{10}Cu_{14,5}Be_{3,5}$	$57\pm 3,7^\circ$
$Pd_{80}Si_{20}$	50°

İHMC'ler de kırılma davranışı; birçok dışsal faktöre ve metalik camların kendine özgü özelliklerine bağlanmaktadır (Qiao vd. 2016).

İHMC'ler de kırılma tokluğu için yapılan incelemeler camlaşma kabiliyetinden dolayı homojen şekilde olmamaktadır. Standart ve dolaylı olmayan yöntemler metalik cam şeritlerin kırılma tokluğunu ölçmek adına uygulanmaktadır (Ocelik vd. 1987, Qiao vd. 2016).

1990 yılından sonar İHMC'lerin gelişimi metalik camların yapısal uygulamalarda kullanımları adına dev bir sıçrama yaparken, kırılma mekanizmalarını anlamak içinde önemli gelişmeler ortaya çıkarmıştır. Buna rağmen metalik camların kırılma tokluklarının incelenmesi hala zorluk teşkil etmektedir (Qiao vd. 2016). Metalik camların kırılma tokluklarının incelenmesinde ki birincil sorun; tokluk testleri için gerekli numune boyutlarının camlaşma kabiliyetini incelemek adına yeterli düzeyde cam elde edebilme zorluğudur (Demetriou vd. 2011). Genel olarak kırılma tokluğu cam oluşturma kabiliyeti yüksek olan Pd-Cu-Zr bazlı metalik camların kırılma tokluğu geleneksel yöntemlerle saptanmaktadır (Qiao vd. 2016).

İHMC'ler de düzenli bir mikro yapı olmadığı için plastik deformasyona uğramakta, bu sebeple genel çalışmalarda da rapor edildiği gibi genel itibariyle gevreklik sergilemekte ve kırılma toklukları kristal yapı malzemelere göre daha düşük olmaktadır (Qiao vd. 2016). Ayrıca dökme metalik camların makroskobik ölçekte plastik deformasyona uğramaları düşüktür ve İHMC'ler de kırılmadan önce yüksek bir teorik dayanım sergilemektedir.

Sıkıca paketlenmiş camsı yapıda İHMC malzemenin atomlarının kristalize olması engellenir. Bu nedenle ve İHMC'ler; bir gerinime maruz kaldığında daha az enerji emer ve sönümlenme yoluyla elastik deformasyona (ilk şekline geri dönen) maruz kalırlar (Telford 2004). İHMC'lerin sınırlı plastik deformasyon göstermelerinin birincil sebebi; gerilim sertleşmesi sergileyen çok dar bir bölgede yüksek miktarda plastik deformasyon mekanizmasının kesme bantlarında oluşturduğu lokalize deformasyon süreçlerinden kaynaklanmaktadır. Bir kesme bandında oluşabilecek plastik gerilme yüksek olmasına rağmen oda sıcaklığında plastik deformasyona uğrama potansiyeli düşüktür

(Lewandowski ve Greer 2006). Plastik deformasyon mekanizmasını engellemek için kayma bantlarının engellenmesi amorf metalik camlarda deformasyonu engellemektedir (Eckert vd. 2007).

İHMC'lerin kırılma tokluğunun düşük olması sebebiyle; kırılma tokluğunu arttırmak adına dışardan etki ile, yerinde ve kristalizasyon yöntemleri kullanılarak İHMC kompozitleri birçok çalışmada geliştirilmiştir. İHMC kompozitlerinde ikincil fazların varlığı kayma bantlarının oluşup çatlamadan önce daha fazla kayma bandı oluşumuna teşvik ederek; kompozit malzeme de tokluğu önemli derecede arttırmaktadır. İHMC kompozitlerin kırılma tokluğu takviye elemanının; boyutu, hacim oranı ve yükleme koşuluna göre değişkenlik göstermektedir (Qiao vd. 2016).

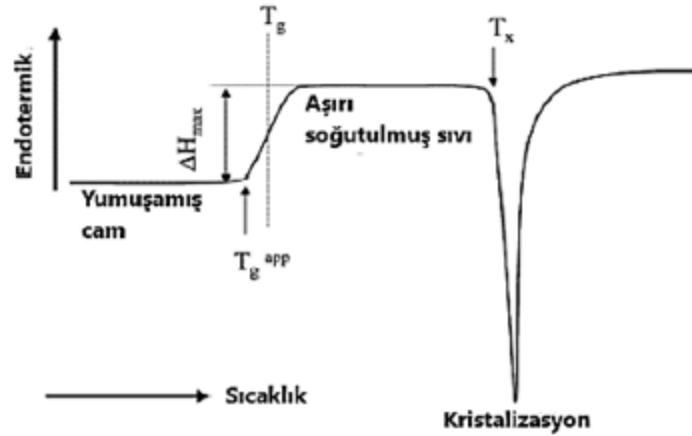
Son zamanlarda metalik alaşımların gevreklik davranışlarını kısıtlamak adına camsı matrisi değişken uzunluk ölçeğine sahip ikincil bir faz ile takviye ederek heterojen bir mikroyapı elde etme kavramı yaygınca çalışılmaktadır (Eckert vd. 2007). Literatüre bakıldığında; 2000 yılında Inoue camsı öncül alaşımların tavlanmasıyla % 2.5'e varan gelişmiş plastikiğe sahip nanokompozitler üretmiş olup, buna karşılık Johnson, in-situ sünek fazlı dendrit dispersiyonları dahil ederek ilave ısıl işlem adımları olmadan İHMC'lerin plastikliğini arttırmaktadır (Hays vd. 2000).

İki fazlı mikroyapıya sahip bir kompozit malzeme oluşturmak suretiyle kırılma tokluğunun artırılması sağlanabilmektedir. Amorf tek fazlı bir İHMC sfero kristal fazlı bir takviye malzemesi için bir matris görevi görebilmektedir. Takviye birincil (örneğin; metal veya seramik elyaf ya da parçacıklar) ya da ikincil (Örneğin; soğutma sırasında kısmi kristallilik veren erimedenden β -faz Ti dendritlerin yerinde çökmesi) şeklinde olabilmektedir. İkincil faz kayma bantlarının ilerlemesini engelleyerek bir çatlak durdurucu görevi görmektedir. İki fazlı bir kompozit; takviyesiz tek fazlı İHMC'nin yüksek mukavemetini kristallik avantajları ile birleştirip; sünekliği ve kırılma tokluğunu arttırarak plastik gerilmeyi engeller (Telford, 2004). İkincil fazlar ile takviye edilen İHMC kompozitlerin tek fazlı metalik camlara göre gerinim altında daha iyi performans sergiledikleri çalışmalar sonucunda ortaya koyulmuştur (Eckert vd. 2007). Yapılan tez çalışması kapsamında, Ni-CoWB alaşım sistemi içerisinde yer alan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$

alaşımı çalışılmış olup; sünek bir matris olan Ni matris tercih edilmiş, matris içerisinde kristalizasyon yöntemi ile sert borür faz (CoWB) çökeltilmiş, bunun sonucunda hem tok hem sert bir metalik cam kompozit malzeme eldesi hedeflenmiştir.

2.5.2 Camlaşma Kabiliyeti

Diğer amorf malzemelerde (cam v.b. gibi) ve de metalik camlarda amorf yapı gözlenmektedir. Bu malzemeler kristallenme sıcaklığı (T_x), cam geçiş sıcaklığı (T_g), ergime sıcaklığı (T_m) ve liküdü sıcaklığı (T_l) sergilemektedirler. Bu sıcaklıklar malzemenin temel özelliklerini doğrudan göstermekte olup DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ile tespit edilmektedir (Lyon vd. 2018).



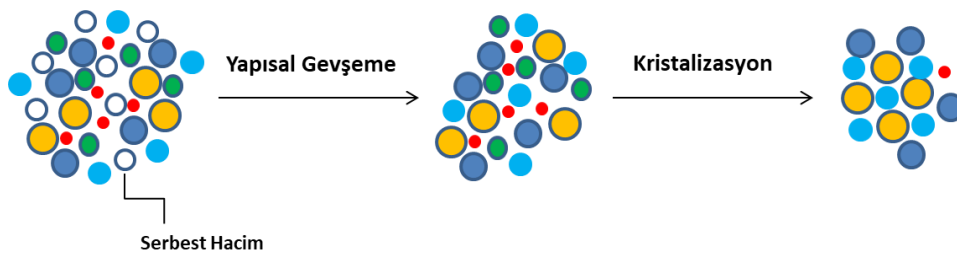
Şekil 2.4 Metalik bir cam için elde edilmiş geleneksel DSC eğrisi (Aybar 2007).

Bir malzemenin camlaşma kabiliyeti alaşımın eriyiğinin katılaşma işlemi esnasında kristal fazları bastırarak camsı amorf fazı oluşturma potansiyelidir. Metalik camların oluşumu hakkında iki olası durum gerçekleşmektedir (Lyon vd. 2018).

- Sistem amorf kalır, fakat daha düşük bir enerji durumuna ulaşır ve serbest hacim azalmaktadır. Gerçekleşmekte olan bu olay yapısal gevşeme olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.5). Bu durum sıvı durum bozukluğu oluşturmakta ve atomların

arasındaki boşlukların ortadan kaldırılmasına katkıda bulunmaktadır. Serbest hacim olarak tanımlanan bu boşluklar yapıda kusurlar gibi davranarak metalik camların yapısını tamamlamaktadır (Lyon vd. 2018).

- Malzeme çok uzun bir süre çok yüksek sıcaklığa maruz kalırsa yapısal olarak atomlar yeniden düzenlenmek amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmek için yeterli zaman ve enerjiye sahiptir (Lyon vd. 2018).



Şekil 2.5 Yapısal gevşeme veya kristalizasyon mekanizmaları nedeniyle atomik kompaktlığın gelişimi (Lyon vd. 2018).

Camlaşma kabiliyeti sıvı faz ile kristalin fazların rekabeti ile devam eden bir süreçtir. Camsı metallerde en büyük temel sorun ise camlaşma kabiliyetlerinin düşük olmasıdır (Z. P. Lu ve Liu, 2002, Z. P. Lu ve Liu, 2004). Camlaşma kabiliyetinin anlaşılması ile üstün özelliklere sahip İHMC'lerin oluşturulması adına önemli bir ilişki vardır (Lyon vd. 2018).

Cam oluşturma kabiliyeti ile elde edilmek istenen metalik cam yapının kritik kalınlığı (D_{max}) incelenerek veya dökme formunda üretmek amacıyla gerekli soğutma hızları (R_c) ölçülerek tespit edilebilmektedir. Katılaşma esnasında çalışılan alaşım veya alaşımların soğutma oranlarının ölçülmesi hayli zordur. Bu sebeple İHMC'lerin kritik kalınlığı üretim yöntemine göre değişmektedir.

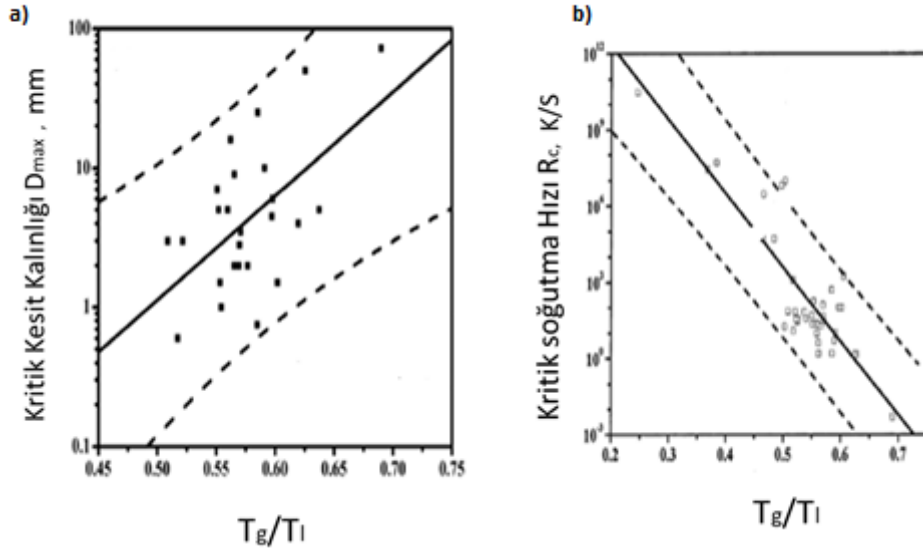
Alaşımların camlaşma kabiliyetlerini hesaplayabilmek adına farklı parametreler çalışılmaktadır (Lyon vd. 2018).

Çalışılan bazı kompozisyonların tamamen camsı yapı oluşturduğu ve bazı alaşımların da camsı yapı oluşturmayıp kristalize olduğunu anlamak amacıyla, camlaşma kabiliyetini belirlemek adına birçok kriter hesaplanmıştır. Ancak bu kriterler hesaplanırken cam oluşturma kinetikleri hesaba katılmamıştır. Bununla birlikte son yıllarda kristal büyüme oranı, çekirdeklenme oranı veya dönüşüm kinetiği incelenerek önemli ölçüde cam oluşturma kabiliyetini açıklayan cam oluşturma kriterleri türetilmektedir (Masood 2012).

2.5.2.1 Düşük Cam Geçiş Sıcaklığı

Turnbull tarafından alaşımların camlaşma kabiliyetlerini anlamak adına en önemli parametre; cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve liküüs sıcaklığı (T_l) birbirine oranlanarak (T_g/T_l) bulunan düşük cam geçiş sıcaklığıdır (T_{rg}). Sıvı haldeki alaşım eriyik halden cam geçiş sıcaklığına (T_g) soğutulduğunda eriyiğin vizkotesi yükselerek camsı yapıyı oluşturmaktadır (Lyon vd. 2018). Bu nedenle alaşımın kompozisyonu için daha yüksek cam geçiş sıcaklığı ve daha düşük liküüs sıcaklığı camsı fazın oluşumu için elverişli olmaktadır. Turnbull; T_{rg} değeri $\geq 2/3$ ise kristal çekirdeklenmenin tamamen bastırılacağı ve kristal faz oluşumunun tamamen engelleneceği belirtmektedir (Masood 2012).

Tipik olarak, bilinen metalik camların T_{rg} değeri 0,4-0,7 arasında değişmekte ve bu kriterler sadece İHMC'lerin termal kararlılığını hesaba katmadan camın oluştuğu durumu dikkate almaktadır (Masood 2012).



Şekil 2.6 Metalik camlar için $T_{rg}=T_g/T_l$ olarak a) Kritik soğutma hızı, b) Kritik kesit kalınlığı.

2.5.2.2 ϕ Parametresi

Fan vd. (2007) çekirdeklenme teorisini ve gevreklik nosyonunu kullanarak yeni bir cam oluşturma kabiliyeti kriteri ortaya çıkarmışlardır. Belirtmiş olunan çekirdeklenme ve gevreklik nosyonu ile ΔT_x parametresi kullanılarak yeni boyutsuz bir cam oluşturma kabiliyeti kriteri olan ϕ Parametresi ortaya konulmaktadır. Fan vd. (2007) ortaya koymuş oldukları yeni kriteri; oksit, metalik, florür ve moleküler camlarda dahil olmak üzere birçok camda, R_c ve ϕ parametresini her cam türü için ayrı ayrı çizerek gerçek cam şekillendirmesistemlerinde değerlendirmişler ve ϕ parameteresinin validasyonunu ortaya koymuşlardır (Aybar 2007).

2.5.2.3 Aşırı Soğutulmuş Bölge

Aşırı soğutulmuş bölge kristallenme sıcaklığı (T_x) ile cam geçiş sıcaklığının (T_g) farkıyla hesaplanmaktadır. Aşırı soğutulmuş bölgesi geniş olan İHMC'lerin kristallenmeye daha dirençli oldukları saptanmaktadır. Literatürde yapılan bazı çalışmalar dikkate alındığında da T_g ve T_l 'nin cam oluşumu dikkate alınmadan termal

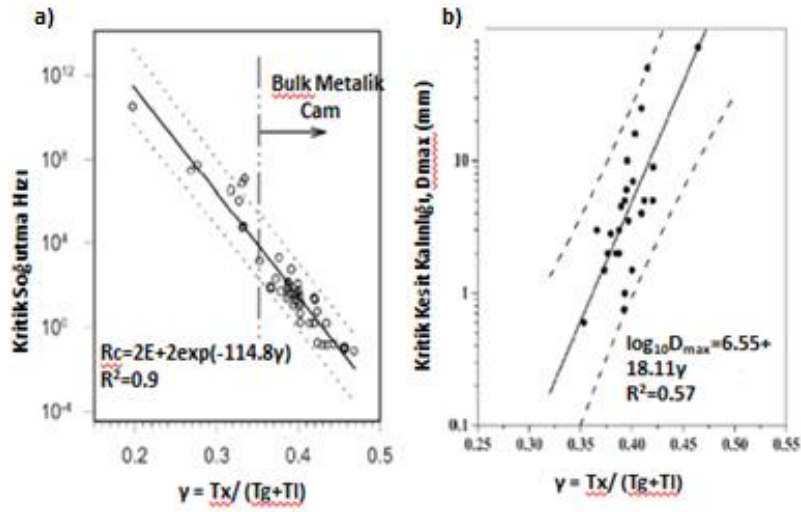
kararlılık dikkate alınarak camsı metallerin camlaşma kabiliyetlerinin üretim yöntemlerinden bağımsız oldukları belirtilmektedir (Masood, 2012). Inoue; termodinamik, kinetik ve topolojik yönleri dikkate alarak metalik camların yüksek camlaşma kabiliyetlerini tahmin etmek üzere üç ampirik kural ortaya koymaktadır. Bu kurallar aşağıda verilmektedir (Masood 2012).

- Alaşımların bileşimi en az üç bileşen içermelidir,
- Ana bileşen elementler için atom büyüklüğü farkı en az % 12 olmalıdır,
- Elemanlar büyük negatif karıştırma ısısına sahip olmalıdır.

2.5.2.4 γ Parametresi

γ parametresine göre ΔT_x kompozisyonun termal kararlılığı hakkında bilgi vermektedir. Düşük cam geçiş sıcaklığı (T_{rg}) ise camsı fazın oluşum kolaylığıyla ilgilenmektedir. Cam oluşturma kabiliyeti kristal fazlar oluşmadan hemen önce cam oluşturuvcu sıvı eriyiğın soğutulma kolaylığı olarak adlandırılmaktadır (Masood 2012).

Literatür incelendiğinde Lu vd. (2004) sıvı faz ve kristallenmeye olan direnç arasında bir ilişki oluşturarak γ parametresini ortaya çıkarmışlardır. Ortaya çıkarılan bu parametre cam oluşturma kabiliyetini tahmin etmek üzere yaygınca kullanılmaktadır. Ayrıntılı türetilmeler literatürde mevcuttur (Masood 2012).

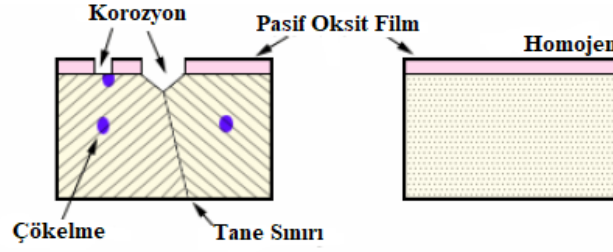


Şekil 2.7 parametresi ile a) Kritik soğutma oranı R_c ve b) Temsili metalik camlar için kritik döküm kalınlığı D_{max} arası ilişki.

2.5.3 Korozyon Direnci

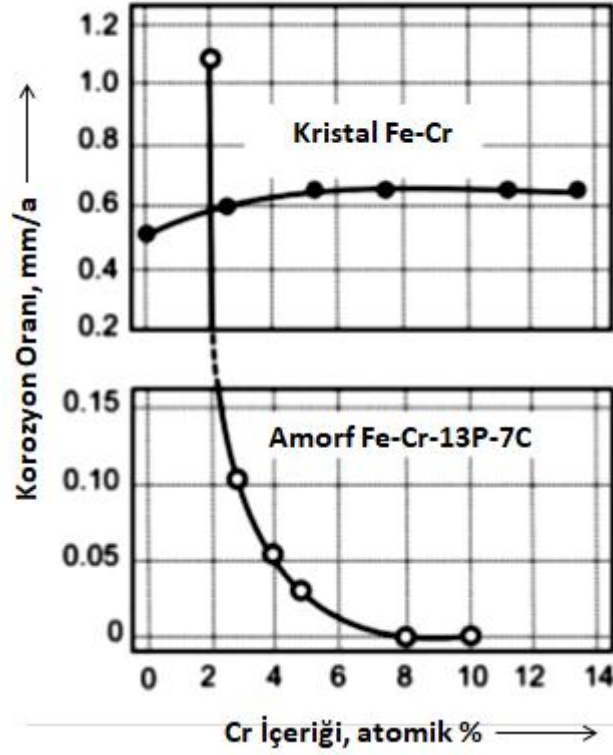
İHMC'lerin yapısal ve de kimyasal homojenlikleri sebebiyle yüksek korozyon direnci sergilemeleri öngörülmektedir. İHMC'ler homojen mikro yapısı ve tane sınırlarının yokluğu nedeniyle yüksek korozyon direncine sahiptir. Tane sınırlarının olmaması malzemenin aşınma ve korozyon direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Sharma ve Inoue 2010).

Ayrıca aşırı hızlı soğutulması sebebiyle yapısında oluşmakta olan aşırı doymuş çözeltilerin etkisi de İHMC'lerin korozyon davranışlarını arttırmaktadır (Scully vd. 2007). Cam yapı sayesinde korozyona karşı zayıf noktaları olmayan pasif bir film oluşturarak yüksek korozyon direnci sergilerler. Bu nedenle İHMC'lerin korozyon direnci oksidasyon işleminde sert bir oksit yüzey olması nedeniyle yüksektir (Sharma ve Inoue 2010).



Şekil 2.8 Pasif oksit film tabakası oluşumu (Sharma ve Inoue 2010).

Kimyasal bileşim korozyon davranışını önemli derecede belirlemektedir (An vd. 2011). Kristal alaşımlara kıyasla ve İHMC'lerin eşsiz yapısı sebebiyle üstün özellikler sergiledikleri ortaya koyulmaktadır (D. P. Wang vd. 2012). Atomik seviyede ki bu farklılık teorik olarak elektrokimyasal özelliklerde değişikliklere sebebiyet vermektedir (Scully vd. 2007). 1974 yılından itibaren eriyik eğirme yöntemi ile elde edilmiş olan şeritlerin (20-50 μm kalınlık) korozyon dirençleri ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Suryanarayana ve Inoue 2013). Literatür incelendiğinde rapor edilmiş olan bir çalışma da; bir miktar Cr içermekte olan Fe bazlı $\text{Fe}_{80x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ alaşımına ait camsı şeritlerin, Kristal Fe-Cr alaşımlarından çok daha yüksek bir korozyon davranışı sergiledikleri ortaya konulmaktadır. Kristal Fe-Cr alaşımları 330 K'de 1M NaCl çözeltisine maruz bırakıldıklarında 0,5-1 mm/a oranında aşınma sergilemelerine rağmen, aynı şartlara tabi tutulmuş olan Fe bazlı $\text{Fe}_{80x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ alaşımında ölçülebilir bir korozif hareket sergilemediği görülmüştür. Çalışmalar sonucu yapılan bir başka gözlem sonucunda ise korozyon direncini elde etmek için gereken minimum Cr miktarı (Şekil 2.9) kristal Fe-Cr alaşımında $> \%12$ iken, camsı alaşımda bu miktar $\% 8$ dir. Yani Fe esaslı alaşım daha az Cr içeriğine rağmen kristal muadilinden daha yüksek bir korozif davranış sergilemektedir (Inoue vd. 2005).



Şekil 2.9 Kristalin Fe-Cr alaşımı için Cr oranına bağlı korozyon oranları (Inoue vd. 2005).

Literatür taraması yapıldığında; İHMC'lerin korozyon davranışlarını ortaya koyabilmek adına amorf alaşımlar ile bu alaşımların ısı işlem sonrasında ki kristalize muadillerini karşılaştırma yapmak suretiyle birçok çalışma yapılmıştır (D. P. Wang vd. 2012). Amorf numuneler ve kristalize edilmiş muadilleri karşılaştırıldığında; ZrCuNiTiAl (Morrison vd. 2005), AlFeGd ve AlNiY'de (Morrison vd. 2005) kristalizasyon sonrası korozyon direncinde azalma gözlenmiş, FeSiB (Cremaschi vd. 2002) ve ZrTiCuNiBe (Wiest vd. 2010) alaşımların da bir değişim gözlenmezken; ZrCr (Mehmood vd. 2003) ve FeCuNbSiB (Sousa ve Kiminami 1997) alaşımlarında kristalize edilmiş numunelerde nano ölçekli fazların çökmesi, çökelen fazların korozif özellik göstermesi sebebiyle korozyon davranışların da artış görülmüştür (D. P. Wang vd. 2012). Çalışmalara bakıldığında amorf yapıyla alaşımların her zaman kristal yapıyla alaşımlara göre daha yüksek korozyon direnci sergilemedikleri ortaya konulmuştur (D. P. Wang vd. 2012).

Çok bileşenli İHMC'lerin korozyon dayanımının değiştiği sonucu çıkarılabilmektedir (D. P. Wang vd. 2012).

Wang vd. (2010) yaptığı $Ni_{50}Nb_{50}$ metalik camının polikristalizasyon yöntemi ile kristallendirilmesi sonucu korozyon özellikleri çalışılmıştır. Çalışma sonucunda amorf yapı da korozyon sırasında oluşan çukurların başlaması ve büyümesi üzerinde ki etkisi amorf ve nanokristalin numuneler arasındaki polarizasyon eğrilerinden saptanan pasif bölgelerde hiçbir farkın görülmediği ortaya koyulmaktadır (Z. M. Wang vd. 2010). Korozyon direnci genellikle kütle kaybı ölçümü, elektrokimyasal polarizasyon ve XPS yöntemi kullanılarak saptanmaktadır(Lyon vd. 2018).Yapılan çalışmalar sonucunda Zr, Ni, Ti ve Fe esaslı İHMC alaşımlarının yüksek korozif özellik sergilediği ortaya koyulmuştur (D P Wang vd. 2012).

2.5.3.1 Minor İlavelerin Korozyon Davranışına Etkisi

Literatüre bakıldığında yapılan çalışmalar sonucunda Cr, Mo, Nb, W, Hf gibi elementlerin alaşım sistemlerine ilaveleri ile korozyon direncini arttırdıkları gözlenmiştir. Mo, Cr ve W elementleri arasında Mo ilavesi dış orbital elektronlarının iyonize enerjisi arasındaki fark dolayısıyla en önemlisidir. Bununla birlikte Cr,Mo,Nb,W ve Hf elementleri kristallenme ve cam geçiş sıcaklıklarını düşürmektedir. Korozyon direnci ve alaşım sistemine eklenen ilave elementlerin etkisi çalışılan alaşım sistemi ile doğrudan etkili olmaktadır. Bakır esaslı İHMC'ler incelendiğinde korozyon dirençlerinin düşük olduğu görülmektedir, fakat Mo ve Cr ilaveleri ile paslanmaz çeliklerden bile daha yüksek korozif direnç sergiledikleri ortaya koyulmaktadır (Lyon vd. 2018).

Zr esaslı İHMC sistemleri incelendiğinde, Nb ve Hf elementlerinin eklenmesi ile korozyon potansiyelinin arttığı ortaya koyulmuştur. Nb atomları Zr atomları yerine geçerek alaşımın direncini arttırmaktadır (Lyon vd. 2018)

2.5.4 Sertlik

Tüm uğraşlara ve çalışmalara rağmen sertlik teorisini tam anlamıyla anlamak ve ultra sert malzemeleri tasarlamak malzeme bilimi adına hala zor olan konular arasında yer almaktadır. Yapılan birçok çalışma ile malzemelerin sertliğini ortaya koyabilmek adına

birçok model ortaya konulmuştur. Deneysel olarak sertlik kavramı oldukça komplike bir özelliktir. Çünkü sertlik; malzemeye uygulanan gerilmeye, kristal üzerinde anizotropik yönelmelere, malzemeye uygulanan yük kuvvetlerine ve malzeme bünyesinde bulunan girinti ve çıkıntıların boyutlarına bağlı olarak değişkenlik sergilemektedir. Ayrıca sertlik; plastik ve elastik deformasyonlara direnç kabiliyeti ile karakterize edilmekte ve malzemedeki kristal kusurlardan (dislokasyonlar) ve tane boyutundan fazlasıyla etkilenmektedir. Malzemelerde ki bu değişkenliklerden dolayı sertlik kolayca tespit edilen bir özellik değildir. Sertliğin aksine elastik özelliklerin tespiti hassas bir şekilde elde edilebilmektedir. Bu sebeple sertlik ve elastik özellikler arasında bir ilişki kurulmaktadır (Chen vd. 2011). Literatür incelendiğinde metalik camların kristalizasyonu ile elde edilmiş yüksek sertlik değerleri sergileyen İHMC kompozitleri hakkında çalışmalar kısıtlıdır. Yapılan çalışmalar tartışılacak olursa; Fe esaslı metalik cam alaşımları; $Fe_{50}Cr_{14}Mo_{14}C_{14}B_6Y_2$ ve $Fe_{50}Cr_{14}Mo_{14}C_{14}B_6Dy_2$ kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş ve mikrosertlik değerleri 1515 Hv ve 1548 Hv olarak tespit edilmiştir. Fe esaslı bu sistemin yüksek sertlik sergilemesinin nedeni kristalizasyon işlemi sonrası sert bir faz olan karbür esaslı $Cr_{23}C_6$ fazının çökelmiş olmasıdır (Igbal vd., 2008, Hitit vd., 2020). Başka bir çalışma değerlendirilecek olursa, Co esaslı $Co_{41}Ni_2Fe_{20}Ta_{5.5}B_{26.5}Si_5$ alaşımı kristalize edilmiş olup bu işlem sonucunda 1800 Hv gibi yüksek bir sertlik değerine ulaşılmıştır. Alaşımın bu yüksek sertlik değerine ulaşmasının nedeni; yapı içerisinde $(Co, Fe)_2B$ ve $(Co,Fe)_{21}Ta_2B_6$ fazlarının çökelmiş olmasıdır (Hitit(a) vd., 2015). Rapor edilen başka bir çalışma incelendiğinde; $Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ kompoziti sentezlenmiş bu sistem içerisinde CoWB fazı çökeltiyerek 1437 Hv sertlik ve 3,55-6,45 MPa√m tokluk değeri ölçülmüştür. Bu çalışmalar ve kristalizasyon sonucu yüksek sertlik elde edilmiş literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde; çalışılan alaşımları bünyesinde sünek bir fazın çökmesi rapor edilmiş olan tek çalışmadır. Diğer çalışmalar düşünüldüğünde yüksek sertlik gösteren bu çalışmaların düşük bir kırılma tokluğu sergilemesi öngörülmektedir (Hitit vd. 2020).

2.5.5 Aşınma Direnci

Metalik camlar yüksek sertlik ve düşük modül göstermesinin yanı sıra bazı bileşimler iyi derece de aşınma direnci göstererek sert kaplama uygulamalarında metalik camların aday olmalarını sağlamaktadır (Greer vd. 2002).

Metaller üzerindeki sürtünme kuvvetleri, kayma esnasında deformasyona karşı dirençlerinden ve malzemenin sertliği ile doğrudan ilgilidir. Metalik camların aşınma dirençleri sertlikle alakalı iken; malzemenin ilk gevşeme durumuna (Korshunov vd. 2010) ve malzeme transferine de bağlı olmaktadır (J. G. Wang vd. 2000). Örnek verilecek olursa temas sırasında ki dinamik gevşeme metalik camlarda sürtünmenin hız bağımlılığını açıklamakta ve bazı metalik camların düşük aşınması kristallenme sonucu ortaya çıkmaktadır. Yüksek yüzey oksidasyonuna maruz kalan Zr ve Ni esaslı metalik camların aşınma dirençleri de artırılabilir (Wu vd. 2016). Metalik camlarda aşınma direncini artırmanın en etkili yolu alaşımlarının sertliklerini ve termal kararlılıklarını yani bir başka deyişle cam geçiş sıcaklığını (T_g) arttırmaktır (Madge vd. 2014).

Metalik camların sertlik davranışı doğrudan T_g ile ölçeklenmesi nedeniyle refrakter metal oranı yüksek bileşimli metalik camlarda yüksek aşınma direnci beklenmektedir. Bazı alaşımlar da yüksek metaloit içeriği sertlik ve tokluk değerlerini etkilemesi sebebiyle aşınma direncini azaltabilmektedir (Madge vd. 2014).

Yapılan tez çalışması kapsamında çalışılan alaşımın aşınma direncinin yüksek sertlik hedeflenmesi ve yapı içerisinde yüksek oranda refrakter metal içermesi sebebiyle aşınma direncinin yüksek olması öngörülmektedir.

2.5.6 İHMC'lerin Elektriksel Özellikleri

Metalik camların uzun mesafede düzensiz yapıları nedeniyle; elektriksel iletkenlikleri kristalin malzemelere göre iki kat daha düşük olmaktadır. İHMC'lerin elektrik iletkenliği kompozit malzeme yapılarak artırılabilir. Literatür incelendiğinde;

Wang ve arkadaşları (K. Wang vd. 2007) $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ İHMC kompozitinin yapılan çalışmalar sonucunda tek fazlı İHMC'lerden daha yüksek elektrik iletkenliği olduğunu ortaya koymuşlardır. İHMC kompozitleri incelendiğinde direncin boyuna doğru boyunca enine doğruya göre üç kat daha küçük olduğu ortaya konulmakta ve kompozit malzemenin iletkenlik özelliğinin anizotropik olduğunu, yüksek iletken fazın morfolojisine duyarlı olduğunu göstermektedir (K. Wang vd. 2007, Nair ve Priyadarshini 2016).

2.6 Metalik Camların Üretim Yöntemleri

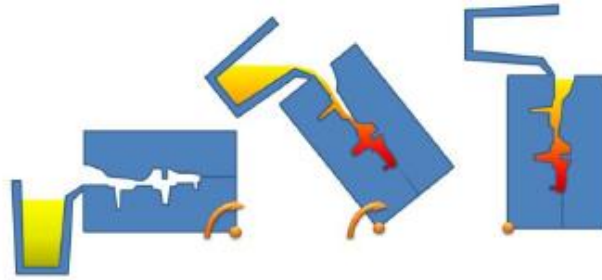
Au-Si sisteminde amorf alaşımların ilk sentezinden bu yana birçok amorf alaşım çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak geliştirilmiştir (Klement 1960). Metalik camlar mekanik alaşımlama / toz metalurjisi yolu ile "katı hal amorfizasyonu" ve metal kalıp dökümü, eriyik eğirme veya atomizasyon yoluyla sıvı durumdan "hızlı soğutma" ile hazırlanabilir (A Inoue vd. 1993). Mekanik alaşımlandırma veya atomizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen tozlar, sıcak presleme, sinterleme ve ekstrüzyon şekillendirilme yöntemleri kullanılarak birleştirilmektedir. Bununla birlikte hızlı katılaşma yöntemleri de kullanarak numuneler yığın halde de elde edilebilmektedir.

Örneğin, amorf alaşımlar şerit, tel ve toz formunda üretilmiş ve ticari malzeme olarak kullanılmıştır. Bu amorf alaşımların normal kritik boyutları, şerit formundaki malzemeler için 20-30 mikron (kalınlık), tel formundaki malzemeler için 100-200 mikron (kalınlık) ve toz formundaki amorf alaşımlar için ise; 25 mikrondan daha az boyutlarda olduğu rapor edilmiştir (Inoue, Kong, Zhu, Shalaan, ve Al-marzouki 2015).

İHMC kompozitleri ise mekanik alaşımlama ve konsolidasyon, hızlı katılaşma veya amorf öncüllerin ısı işleme veya yüksek plastik deformasyon/yüksek basınç koşullarında kısmi kristalizasyon yollarıyla da üretilmektedir (Eckert vd 2007).

2.6.1 Eğme (Tilt) Döküm Tekniği

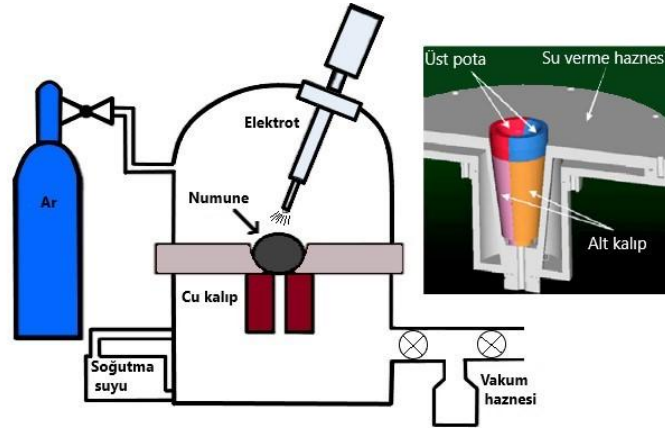
Eğme (Tilt) döküm tekniğinde çalışılan alaşım tamamen sıvı hale gelmesi için ertitilerek; soğuk bakır bir potaya dökülmektedir. Eğme (Tilt) döküm tekniği çapı en az 3-4 mm olan numuneler için kullanımı kolaydır. Daha küçük çaplar da sıvı sadece yer çekiminin etkisiyle pota ucuna ulaşmamaktadır. Alaşımın bir kısmı kalıpta katılaşmaya başladığı için alaşım kalıbın tam hacmini doldurmamaktadır. Bu durumda numune silindirik bir şekil göstermemekte ve soğutma homojen olmamaktadır. İyi yüzey kalitesine sahip numuneler elde etmek için sıvı alaşımın iyi bir viskozite göstermesi gerekmektedir (Lyon vd. 2018).



Şekil 2.10 Eğme döküm tekniğinin prensibi (Lyon vd. 2018).

2.6.2 Emme Döküm Yöntemi

Emme döküm yönteminde prensip; bakır plakanın altına bir bakır kalıp ve kalıbın altına da daha düşük bir basınca sahip bir tank yerleştirilmektedir. Alaşım ertitildiğinde ertitme muhafazası ile tank arasındaki valf açılarak alaşım bakır kalıba basınç farkından yararlanılarak emdirilir ve anında soğutulur. Tank ve muhafaza arasındaki basınç farkı ile küçük çapta numuneler elde edilebilmektedir. Bununla birlikte basınç farkı numunenin son durumun da önemli bir rol oynamaktadır (Lyon vd. 2018).

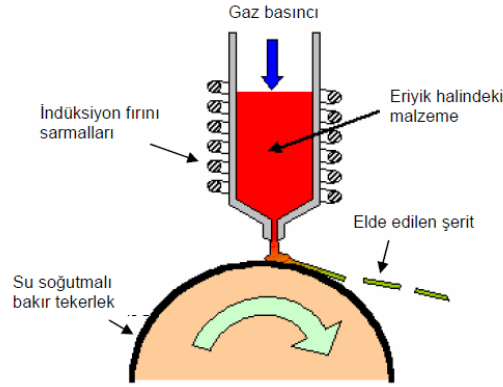


Şekil 2.11 Emme döküm yöntemi (Qiao vd. 2016).

2.6.3 Eriyik Eğirme Tekniği

Dökme numunelerin aksine eriyik eğirme olarak adlandırılan şerit formundaki numuneleri hazırlamak için sadece bir yöntem mevcuttur. Bu yöntem yüksek soğuma hızlarına çıkabilmenin yanı sıra aynı zamanda çok ince numuneler elde edilmesini sağlamaktadır (Lyon vd. 2018). Ana alaşım 0,5 mm'lik çapa sahip bir kuvars pota üzerinde indüksiyon yardımıyla ısıtılmaktadır. Yüksek devirle dönen soğuk bir bakır diskin üzerine düşürülmesi suretiyle diskin dönüş hızı ayarlanarak istenilen kalınlıklar da şerit formunda numuneler elde edilmektedir (Lyon vd. 2018). İşlem sırasında argon gazı atmosferi temizlemek için kullanılmaktadır. Alaşım tamamen ergidiğinde ve homojen bir özellik sergilediğinde kuvars kalıp diske yeterince yaklaştırılır ve basınç yardımıyla dönen diskin üzerine itilmektedir. Kuvars potanın ayarlanan çapına göre mikron kalınlığın da şeritler elde edilmektedir (Lyon vd. 2018).

Şeritler cam oluşturma kabiliyeti düşük alaşımları karakterize etmek için iyi bir araçtır. Cam oluşturma kabiliyetini değerlendirmek için yeni bileşimleri işlemenin ve dökme numuneler için olası kritik çapı tayin etmenin ilk adımı olmaktadır. Şeritler cam geçiş sıcaklığını (T_g) ve kristalleşme sıcaklığını (T_x) analiz etmek için kullanışlı olmaktadır (Lyon vd. 2018).



Şekil 2.12 Eriyik eğirme tekniği (İnt. Kyn. 1).

2.7 Metalik Cam ve Kompozitlerinin İkincil İşlemler ile Elde Edilme Yöntemleri

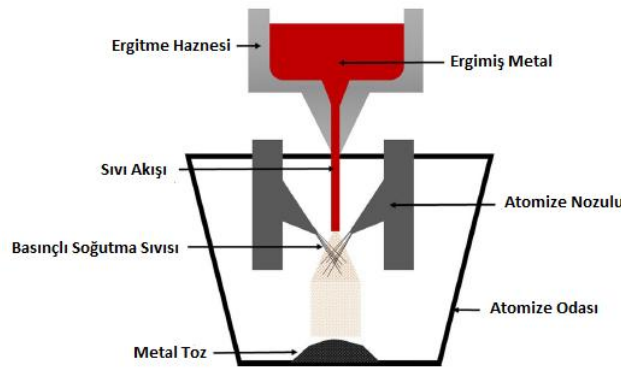
Metalik cam ve kompozitleri üzerine çalışmalar; endüstriyel üretimi kısıtlayan kritik boyutlarından bağımsız bir üretim elde etme amacıyla son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Literatür incelendiğinde ve endüstriyel olarak bakıldığında; rapor edilmiş olan metalik camların kritik boyutları 90 mm'den küçüktür (Ning Li vd. 2018). Değişik boyutlarda endüstriyel spesifik parçalar üretmek adına 10 nm'den 1 cm'ye kadar ürün elde etmek için doğrudan döküm ve termoplastik şekillendirme yöntemleri yaygınca kullanılmaktadır (Schorers 2006, 2010). Fakat bu yöntemlerden doğrudan döküm yönteminde cam yapının oluşumu nedeniyle yüksek bir soğutma hızı gerekliliği ve numune boyutu arttıkça yüksek soğutma hızlarına çıkılamaması nedeniyle numune boyutları belli bir sınırdadır. Termoplastik şekillendirme de ise yüksek viskozite ve termodinamik etkilerden dolayı iri hacimde numune eldesi mümkün olmamaktadır. Bu bölümde metalik cam üretim yöntemleri dışında iri hacimde ürün eldesini sağlamak amacıyla ikincil üretim yöntemleri tartışılmıştır. Tartışılan elde yöntemlerinin çoğu metalik camların toz haline getirilmesi ile mevcut kılınmaktadır (Ning Li vd. 2018).

2.7.1 Atomizasyon Tekniği ile Tozun Elde Edilmesi

Toz metalurjisi kullanılarak çok yüksek soğutma oranları sayesinde düşük cam oluşturma kabiliyetinde bile numunelerin amorf eldesi mümkün olmaktadır (Xie vd. 2007). Bu sayede küçük amorf tozlar sayesinde karmaşık şekilli ürün eldesi mevcut kılınmaktadır (Xie 2013). Mikroyapı her bir toz partikülü için hacim fraksiyonu veya parçacık boyutları ayarlanarak istenilen homojenizasyon da toz elde edilebilmektedir. Ayrıca sıcaklık kristalizasyonu engellemek adına kontrol edilebilmektedir (Lyon vd. 2018).

Atomizasyon; metalik tozları işlemek adına en kullanışlı yöntemlerden birisidir (Lyon vd. 2018, Alshataif vd. 2019). Atomizasyon sonucu elde edilen tozların boyutlarından dolayı tamamen amorf yapıda toz elde etmek kolaydır. Ayrıca kompozit numuneler malzemenin sünekliliğini arttırmak adına amorf ve kristal tozların bir karışımı olarak retilenilmektedir (Lyon vd. 2018).

Ergimiş olan alaşıma yüksek basınçta inert gaz jetleri (helyum veya argon gazı) uygulanmaktadır. İnce damlacıklar bir nozuldaki akıtılarak serbest düşmeye bırakılması sonucu hızlı soğumaya maruz kalmaktadır. Elde edilen parçacıklar geometri ve bileşim açısından iyi bir homojenlik sergilemektedir (Lyon vd. 2018).



şekil 2.13 Atomizasyon tekniği çalışma prensibi (Alshataif vd. 2019).

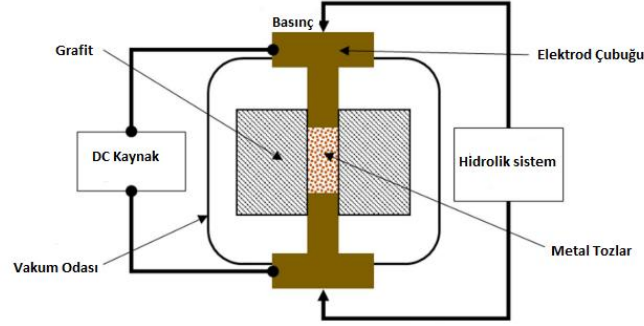
2.7.2 Spark Plazma Sinterleme (SPS) Tekniği

İHMC'ler de karşılaşılan en büyük sorunlardan biri yeterince büyük çaplarda camsı numune eldesinin zor olmasıdır. Bu sebeple aynı sistemde daha büyük boyutlarda numune elde edebilmek adına çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan birisi de toz metalurjisi ile elde edilen tozların SPS kullanılarak yekpare bir ürün elde edilmesidir (Lyon vd. 2018).

SPS işlemi metal, seramik ve kompozit esaslı malzemelerin hızlı şekilde sinterleme işlemine tabi tutulması için geliştirilmiş bir teknik olarak; amorf yapıdaki malzemeler içinde gelişmiş bir potansiyele sahip olmaktadır. Ayrıca kısa zamanlı sinterleme tekniği olması nedeniyle kristal yapılu malzemelerde minimum tane büyümesine neden olmaktadır (Inoue 2000). Doğrudan grafitten geçen ve daha sonra toz halinde ki alaşıma elektrik akımının palslarla verilmesi ve toza uygulanan yüksek basınç ile birlikte sıkı paketlenmiş şekilde yekpare bir sinterlenmiş ürün eldesi mümkün olmaktadır (Lyon vd. 2018).

Sinterleme prosesinin kalitesi zaman, ısıtma hızı veya soğutma hızı gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Parametreler çalışılan alaşıma göre optimal koşulları bulmak için test edildikten sonra, kristallenmeyi önlemek ve iyi bir yoğunluk elde etmek adına optimize edilmektedir (Lyon vd. 2018).

SPS'nin ana dezavantajı, cihazın karmaşıklığıdır; işletme maliyetleri diğer tekniklerden daha yüksektir (Lyon vd. 2018).



Şekil 2.14 SPS tekniği şematik gösterimi (Alshatif vd. 2019).

2.7.3 Yarı Katı ile Üretilen Camı Alaşım Kompozitler (Aşamalı Katılaşma SPSS)

2000 yılından itibaren in-situ yöntemi ile İHMC kompozitleri geliştirilmektedir (Hays vd. 2000). Geliştirilen bu kompozit malzemelerin çoğunluğu bakır kalıba dökme yöntemi veya hızlı soğutma teknikleri kullanılarak hazırlanmaktadır. Fakat bu yöntemle hazırlanan kompozitlerin mikroyapılarını kontrol etmek zordur. 2006 yılında yenilikçi bir yöntem ortaya koyularak kontrollü katılaşmaya dayalı bir yöntem geliştirilmiştir. Kontrollü katılaşmayı sağlamak amacıyla sıvı-katı (iki fazlı) bölge (yarı katı işleme) sağlanarak amorf matris içerisine küresel kristalin fazlar çöktürülerek elde edilmektedir (Inoue vd. 2015).

Literatürde yapılan çalışmalar da çökelen kristalin boyutunun ve morfolojisinin mekanik özelliklere etkisi incelenmiş olup, sonuç olarak kaba ve küresel parçacıkların cam matris içerisine çöktüğü gözlenmiştir (Tsai vd. 2019).

İri hacimde elde edilen İHMC kompozitlerinde yüksek gerilme şartlarında; mikroyapısal homojen olmama ve döküm kusurları nedeniyle iyi bir süneklik elde etmek zordur. Bu kusurları minimuma indirebilmek amacıyla çekme testleri için küçük numuneler kullanılmalıdır (Hofmann vd. 2008). 2012 yılında mikroyapısal homojen olmama ve döküm kusurlarını minimuma indirmek amacıyla hem yarı katı olarak

işlemeli hemde aşamalı katılaşıma sağlayan SPSS yöntemi geliştirilmiştir (Inoue vd. 2015).

İlk olarak, morfolojiyi uyarlamak adına; sıvı / katı (iki fazlı alan) içindeki çöktürülmüş kristalli parçacıkların boyutu ayarlanarak yarı katı işlem kullanılmıştır. Numune katılaşıma kusurları minimuma indirilerek külçe formunda üretilmiştir. Bu nedenle, SSPS mikroyapıyı homojen olarak kusursuz bir şekilde elde etmek için ve İHMC kompozitlerinde gerilme esnekliğini sağlamak adına etkili bir yöntemdir(Inoue vd. 2015). SSPS yöntemi mühendislik uygulamaları için önemli bir buluş özelliği taşımaktadır. Literatürde SPSS yöntemi ile Mg bazlı İHMC kompozitleri homojen olarak hazırlanmıştır (Inoue vd. 2015).

2.7.4 Metalik Camların Kaplama Uygulamaları

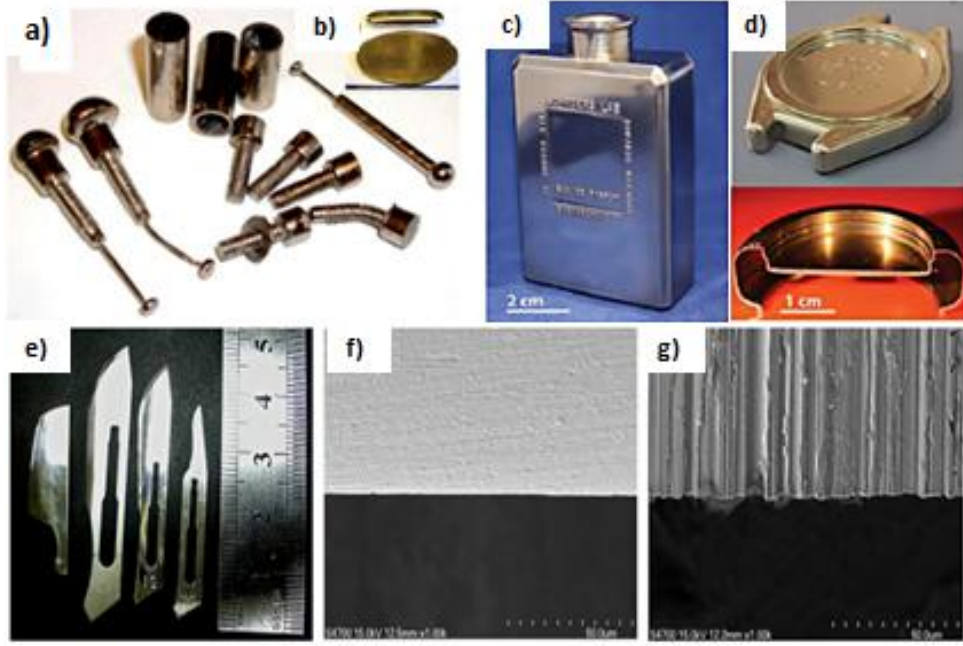
Endüstriyel olarak sermayeleşen metalik cam malzemeler ve kompozitleri incelendiğinde; camlaşma kabiliyetinin getirmiş olduğu boyut kısıtlaması nedeniyle; küçük boyutlu endüstriyel parçaların uygulamalarda işlevsel olarak kullanıldığı ortaya koyulmaktadır. Diğer metalik cam veya metalik cam kompoziti elde etmek için kullanılan geleneksel yöntemlere göre; termal sprey yöntemleri kullanılarak, metalik cam ve kompozitleri daha büyük spesifik parça yüzeylerine kaplanarak boyut sorununu ortadan kalkmaktadır. Bu nedenle uygulama alanlarındaki uygulanabilirliği artmaktadır (Kobayashi vd. 2008). Termal püskürtme işlemi kaplamanın tamamen ya da kısmen ergimiş damlacıklardan oluşturulması mantığına verilen ve içerisinde bir çok yöntem bulunan yöntemlere verilen genel addır. Termal püskürtme yöntemlerinde kullanılan malzeme toz, tel veya çubuk formundadır. Bir püskürtme tabancası sayesinde kullanılan malzeme oluşturulan alev yardımıyla ertitilir ve oluşan damlacıklar kaplanacak altlığa doğru hızlandırılarak kaplama elde edilmiş olur. Ergitme esnasında elde edilen alev ; elektrik güç kaynağı, yanan yakıt gazı veya oksijen karışımları ile elde edilmektedir. Enerji kaynaklarına göre, plazma püskürtme yöntemleri; Atmosferik plazma (APS), vakumlu plazma (VPS), düşük basınçlı plazma (LPSS)), yüksek hızlı oksî-hava yakıt yöntemleri (HVOF-HVAF), elektrik ark yöntemleri, yanmalı alev püskürtme yöntemleri ve soğuk gaz yöntemleri (CGS) olmak üzere, birkaç ana başlıkta

değerlendirilmektedir (Oksa vd. 2011). Uygulama alanlarını genişletmek ve maliyeti düşürebilmek adına son yıllarda kaplama yöntemleri tercih edilmektedir (Kobayashi vd. 2008).

2.8 Metalik Camların Kullanım Alanları

İHMC'lerin diğer malzeme guruplarından daha üstün özellikler sergilemesi, çeşitli metalik cam malzemelerinin uygulama alanlarında kullanılmasını da olası kılmaktadır (Khan vd. 2018). Bu üstün özellikler kapsamında metalik camların yüksek akma dayanımı göstermesi, tenis raketlerinde ve golf sopalarında kuullanımlarının yolunu açmaktadır (Nowosielski ve Cesarz-Andraczke 2018). Yeni tip biyotıp malzemelerin gelişmesi sonucu İHMC'lere olan ilgi artmakta (Rajendran 2016), biyomedikal implant olarak kullanılan 316L Paslanmaz çelik (316LSS) ve Ti_6Al_4V alaşımı (TC4) ile biyomedikal alanında kabul görmüş olan Ti, Fe ve Zr esaslı İHMC'lar biyomedikal sektörü için yüksek korozyon direnci, mükemmel biyoyoumluluk, aşınma direnci ve yüksek mukavemet başta olmak üzere birçok üstün özellikler sergilemektedir (Li vd. 2015). Ayrıca bileşime ve yüzey topolojisine bağlı olarak İHMC'lerin biyoyoumluluklarını da kontrol etmek mümkün kılınmakta, örnek verilecek olursa; Nikel içermeyen Zirkonyum tabanlı sistemlerin yapılan çalışmalar sonucunda potansiyel uygulamalarda kullanılmakta olan gerçek stentlerin yerini alacağı ortaya koyulmaktadır (Lyon vd. 2018). Bunun yanında Mg-Ca ve Zn İHMC sistemleri iskelet implantları için umut vadetmektedir (Nowosielski ve Cesarz-Andraczke 2018).

İHMC'lerin cam geçiş sıcaklığının üstünde belirlenen bir sıcaklık aralığında göstermiş oldukları termoplastik şekillendirebilirlik MEMS VE NEMS uygulamaları için yüksek hassasiyetli mikro kalıplarda kullanımını kolaylaştırmaktadır (Ashby ve Greer 2006). Ayrıca İHMC'lerin pürüzsüz yüzeyleri ve yüksek aşınma dirençleri sayesinde saatçilik ve mücevher sektöründe de kullanılabilir (Lyon vd. 2018). Bu uygulama alanları dışında spesifik uygulama alanları da mevcut olup bazı örnek uygulamalar da verilmiştir.

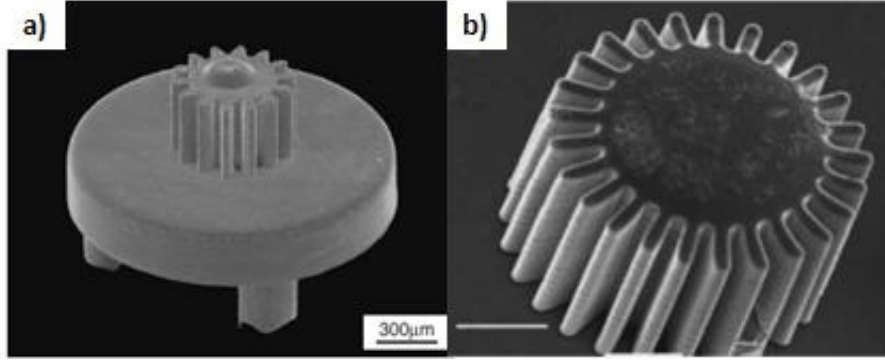


Şekil 2.15 a) Ti esaslı İHMC'den yapılmış civatalar, b) Ti esaslı İHMC kompozitinden elde edilmiş besleme stoğu (Qiao vd. 2016), c)Metalik cam saat iskeleti, d) Parfüm şişesi (Schroers vd. 2011), e) f) g) Zr bazlı İHMC tıraş bıçağı (Huang vd. 2009).

2.8.1 Mikromotorlar

Dişli eksenli Zr, Ni, Cu ve Fe esaslı olan camsı alaşımlar kullanılarak 1,5 ve 2,4 çaplarında yüksek torklu dişli mikromotorlar makina parçası olarak üretilmiştir (Ishida vd. 2004). Dayanıklılık süresi karşılaştırıldığında; Zr esaslı camsı alaşımların dayanım sürelerinin geleneksel takım çeliklerinden (SK4) 32 kat fazla olduğu saptanmaktadır. Yüksek torklu dişli mikromotorlar da SK4 dişlisi kullanıldığında motor aşınma sonucu 8 saat sonunda dururken, Ni esaslı camsı alaşım kullanılarak elde edilen dişli motorlar ile 2500 saat sonunda motor dişlilerinin orjinal şeklinin bozulmadığı görülmektedir. Aşınma dirençleri karşılaştırıldığında, sırasıyla Fe bazlı camsı alaşım, Ni bazlı camsı alaşım, Cu bazlı camsı alaşım ve Zr bazlı camsı alaşımların SK4 çeliklerinden daha yüksek olduğu yapılan çalışmalar sonucu ortaya koyulmaktadır. Alaşımların aşınma kayıplarına bakıldığında; camsı alaşımların aşınma dirençlerinin SK4 çeliklerinden daha iyi olduğunu göstermekte olan Ni bazlı camsı alaşımların aşınma kayıplarının Fe bazlı camsı alaşımların aşınma kayıplarının üçte birim kadar olduğu saptanmaktadır. Yüksek aşınma direncinin temel nedeni; tane sınırlarının olmaması nedeniyle pürüzsüz

dış yüzeyin etkisi, yüksek korozyon direnci ve yorulma dayanımı, düşük young elastite modülü olarak açıklanmaktadır (Nair ve Priyadarshini 2016).



Şekil 2.16 Ni bazlı camsı alaşımdan elde edilmiş mikromotor parçası (Ishida vd. 2004), Zr bazlı kompleks mikro dişli.

2.8.2 İnce Film Metalik Camların Hidrojen Sensörü Olarak Kullanılması

Yakıt pillerinde ve diğer çevresel izleme araçlarında hidrojen sensörleri kullanılmaktadır (Nair ve Priyadarshini 2016). Yapılan çalışmalar sonucunda Pd-Cu-Si metalik camlarının yüksek korozyon dirençleri nedeniyle hidrojen algılama uygulamaları için umut vaat ettiği ortaya koyulmaktadır (Kajita vd. 2010). Yapılan metalik cam ince filmleri H₂ tepkisine bakılmak üzere; H₂ ve N₂' ye maruz bırakılmış ve elektrik dirençlerinde ki değişimler kaydedilmiştir. Pd-Si-Cu alaşımın da Pd hidrojen emilimi için sorumlu element olmaktadır. H₂ ile gerçekleşen tepkime Pd içeriğine bağlı olarak artmaktadır. Metalik cam ince film ile yapılan hidrojen sensörlerinin tepki süresinin oldukça hızlı olduğu saptanmaktadır (Nair ve Priyadarshini 2016).

2.8.3 Ni Bazlı İHMC'lerin Yakıt Hücre Sistemlerinde Kullanılması

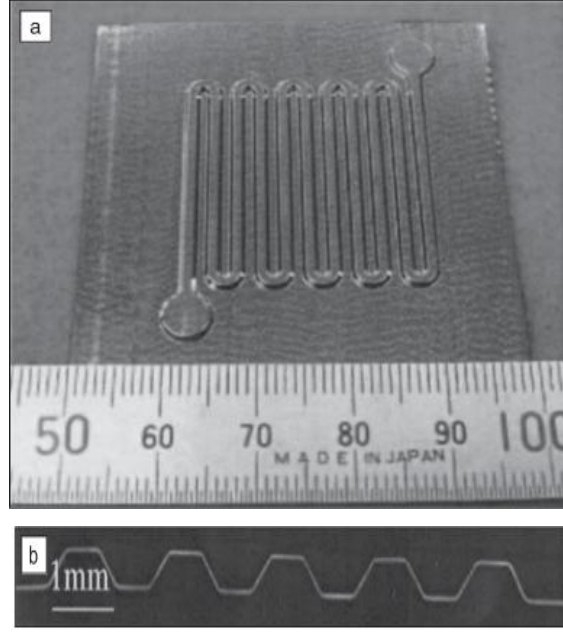
Yakıt hücresi sistemlerinin kimyasal olarak; elektrik enerjisine pistonlu motorlara göre doğrudan dönüşme nedeniyle daha yüksek verime sahip olduğu bilinmektedir. Yakıt hücrelerinin fosil yakıt tüketimini azaltması hedeflenmektedir (Inoue ve Nishiyama). ve

İHMC'lerin üstün korozyon direnci ve viskoz deforme olabilirliği sebebiyle proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin (PEMFC'ler) geliştirilmesinde çalışmalar yapılmaktadır (Akihisa Inoue ve Nishiyama 2007).

PEMFC'lerin yüksek çıkış akım yoğunluğu ve düşük sıcaklıkta çalışması nedeniyle, evlerde ve otomobil uygulamalarında kullanımı arzu edilmektedir. Bununla birlikte, membran, katalizör ve ayırıcı gibi ana kurucu kısımlar hala çözülmesi gereken problemler sunmaktadır. Özel olarak, ayırıcı, tepkime ürünleri dahil olmak üzere tepkime bölgesine yakıt ve oksitleyici madde verilmesi, tepkime ürünleri de dahil olmak üzere, elektrik enerjisinin depolanması ve hücrenin mekanik takviyesi gibi çok işlevli gereklilikler nedeniyle, ağırlığın % 60'ını ve ürün maliyetinin% 30'unu oluşturmaktadır (Inoue ve Nishiyama 2007).

Bu alanda, malzeme tasarımı ve şekillendirme teknolojisi için büyük çaba harcanmaktadır. Elektrolit desteklerinin grafit ince toz ile değiştirilmesi grafit ince tozun sistemi daha küçük, daha hafif ve daha düşük ürün maliyetli yapması planlanmaktadır. Bu nedenle İHMC'ler bu sistemde kullanılacak alternatif bir malzeme özelliği taşımaktadır. Yakıt hücrelerinin ayırıcılarında yüksek mukavemetleri, üstün korozyon dirençleri ve viskoz deforme olmaları nedeniyle, Ni bazlı İHMC'ler kullanılmaktadır.

Seyreltilmiş sülfürik asit çözeltisinde ki tipik Ni-bazlı İHMC'lerin (368 K civarında gerçek PEMFC koşullarını simüle eden) korozyon oranları, paslanmaz çelikten (SUS316L) düşük bir sıradır. $Ni_{60}Nb_{15}Ti_{15}Zr_{10}$ alaşımı, camlaşma kabiliyetinin aşırı soğutulmuş sıvı bölgesinde (ΔT_x) işlenebilirliği, iyi dengelenmiş özellikleri, korozyon direnci ve üstün deformasyon özelliği nedeniyle seçilmektedir. X ışınımı kırınımına göre yakıt hücrelerinde ki mevcut ayırıcının viskoz akış oluşturduktan sonra camsı yapıda kaldığını ortaya koymaktadır. Prototip kullanılarak yapılan testlerde (Şekil 2.17) Ni bazlı İHMC yakıt hücresi ayırıcısının, mevcut kullanılan ayırıcılara göre gerçek çalışma akımında daha yüksek voltaj ürettiğini göstermektedir (Akihisa Inoue ve Nishiyama 2007).



Şekil 2.17 a) Ni bazlı dökme metalik cam levha ve b) Deforme olmuş modelin kesitsel morfolojisi kullanılarak yapılan prototip yakıt hücresi ayırıcısı (Inoue ve Nishiyama 2007).

2.8.4 Akım Sensörleri

İHMC'lerin manyetik özellikleri kullanılarak; yüksek verimli mikro işleme yöntemleri esas alınarak akım sensörleri üretilmektedir. Akım sensörlerinin üretimleri adına kırılma tokluğu yüksek, geniş süper soğutulmuş sıvı bölgesine sahip ve yüksek manyetik özellik sergileyen sistemler üzerinde çalışılmaktadır (Örneğin; Fe-B-Nb-Nd sistemi gibi). Yüksek verimli mikro işleme yöntemi kullanılarak üretilmiş olan akım sensörleri; temassız akım sensörleri için uygulanabilir ve iyi derece de manyetik algılama özelliğine sahip olmaktadır (Phan vd. 2015).

2.9 Seramik Metal (Sermet) Kompozitler

Literatür araştırmasında da belirtildiği üzere; metalik camların kullanım alanlarını kısıtlayan en büyük faktör kritik döküm kalınlıklarının düşük olmasıdır. Fakat tez çalışması kapsamında analtılmaya çalışıldığı üzere; metalik camların sinterlenmesi, termal sprey kaplama işlemlerine tabi tutulması gibi işlemlerle piyasa da özellik-

performans açısından rakabet edeceği ürün yelpazesi genişlemektedir. Endüstriyel uygulamalarda artan kullanılabilir malzeme arayışı, özelliklerine güvenilen malzemeleri çeşitli yöntemler ile piyasaya kazandırma gereksinimi doğurmaktadır. Tez çalışması kapsamında da elde edilen mekanik özellikler tartışıldığında; küresel piyasa değeri 2008 yılında yaklaşık 10 milyar avro olan sermet sistemlerine ar-ge çalışmaları sonucunda yapılmış olan tez çalışmasının alternatif bir ürün olabileceği ön görülmektedir.

Piyasa kapsamında sermetler; genel itibari ile bünyesinde bulunan seramik malzemenin yüksek sıcaklıklarda ki direncini ve sertliğini kullanarak optimal bir metal malzemenin özelliklerine sahip olacak şekilde tasarlanan ve endüstride yaygın olarak kendilerine kullanım alanı bulan malzemelerdir. Sermet yapının içerisinde borür, karbür ya da oksit bir bağlayıcı metalin yapıya katılması ile elde edilmektedir. Genel itibariyle yapı içerisinde bağlayıcı metal olarak nikel, molibden ve kobalt metalik elementleri kullanılmaktadır (Zhang 1993). Endüstriyel uygulamalar ve kullanım göz önüne alındığında sermet piyasasında en çok kullanılan grup WC sermetlerinde içerisinde bulunduğu karbür esaslı sermetlerdir. İstenilen performans-özellik (aşınma direnci, korozyon direnci ve sertlik vb.) talebine göre birçok çeşidi piyasa da mevcuttur. Çok yüksek sertlik değerlerinin istenildiği durumlar da genel itibari ile Co-WC'ler tercih edilirken, kırılma tokluğu veya korozyon direncinin yüksek olduğu uygulamalar da talep ediliyorsa Ni-WC' ler tercih sebebi olmaktadır. Tez çalışmasında çalışılmış olan borür esaslı alaşım ile piyasada yaygın olarak kullanılan karbür ve borür esaslı sermetlerin mekanik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bazı sermetlerin mekanik özellikleri.

Malzeme	Mikrosertlik (Hv)	Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})	Referans
WC-% 10 Co	1333-2356	10,6-14,5	Alamound vd 1988, Peng vd 2020
WC-% 10 Ni	1180-1850	1,11-13	Alamound vd 1988, Shon vd 2009
WC-% 10 Fe	1814	10,4	Shon vd 2009
WC-% 15 Co	1417	10,2	Chang vd 2014
WC-% 15(Ni-Fe)	1488	15,1	Chang vd 2014
WC-%4-14 Co	1774-2366	10,5-15,5	Liui vd, 2018
WC-%8-12 Ni	1690-1950	13-14.4	Kim vd 2006
WC-%6-15 AISI304	1252-1596	9,5-13,7	Marques vd 2013
TiCN-% 15 Co	1744	5,5	Borrel vd 2012
(Ti, W)C-% 30 Ni	850	18	Zhang vd 2014
TiB ₂ -%6 Cu	1703	10,9	Venkateswaran vd 2006
ZrB ₂ -%6 Cu	1948	7,4	Venkateswaran vd 2006
Mo ₂ FeB ₂ -%24 Fe	1400-1480	10,9-14,2	Yu vd 2011
CoWB-Co	1262	17,1	Zhang vd 2014

Bu doğrultuda incelendiğinde; karbür esaslı sermetlerin mekanik özelliklerinin tez çalışmasına konu olan borür esaslı alaşımın mekanik özelliklerinden şu an için daha iyi olduğu görülmektedir. Fakat yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalarda (Örneğin; rezistörlerin, kapasitörlerin ve elektronik bileşenlerin üretiminde) karbür esaslı sermetlerin kullanımı yapılarında bulunan karbon miktarı sebebi ile kısıtlanmaktadır. Karbonun oksitlenme eğiliminin yüksek olması, oksidasyona uğrama eğilimini arttırmaktadır.

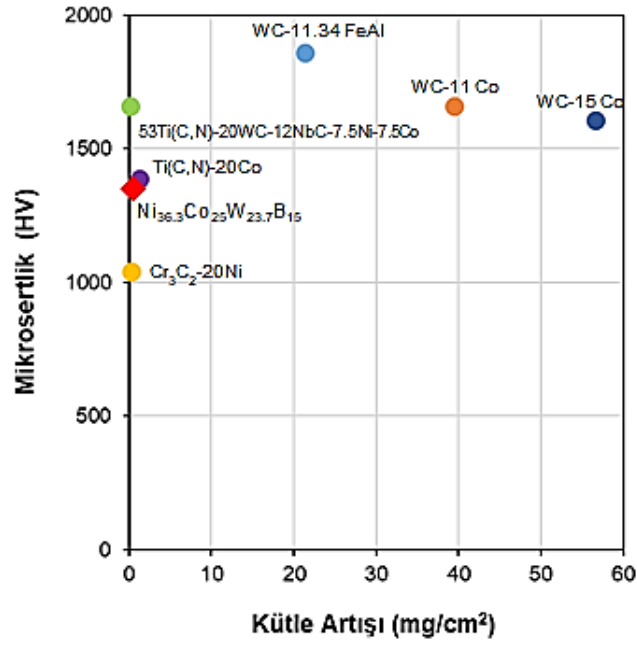
Literatür incelendiğinde; karbür esaslı sermetlerden en yaygın olarak kullanılan sermetin WC-Co sermetler olduğu görülmektedir. Endüstriyel uygulamalar da WC-Co sermetler kesici uç olarak yaygınca kullanılmaktadır. Fakat anlatıldığı üzere WC-Co sermetlerin en büyük dezavantajı kullanım esnasında yüksek kesme hızları sonucu oluşan yüksek sıcaklıklarda bünyede bulunan Co'nun oksitlenmesi ve WC'ün bozunması sonucu WC-Co yapının tamamen bozulması ile ani kırılma meydana gelerek aşındırıcı ucun işlevini kaybetmesidir. Bu doğrultuda WC-Ni sermetler hem korozif özelliği hem de WC-Co sermetlerin bu konuda alternatifini olarak düşünülebilir, fakat

WC ile Ni veya Ni alaşımlarının kullanımı WC ile Ni arasında ıslatma problemleri teşkil etmektedir (Tracey 1992).

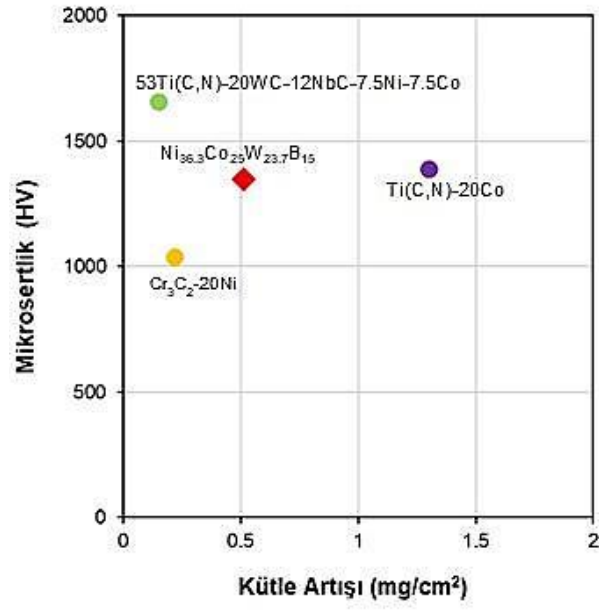
Bu alanda borür esaslı sermetlerin önemi ortaya çıkmaktadır (Zackariiev vd. 1986). Borür esaslı sermetler ara bileşiklerdir. Bor ve atomları kendi aralarında kovalent bağ yaparken, sermet yapının içerisinde bulunan diğer metaller ile iyonik bağ yapmaktadır. Oluşturmuş oldukları bu güçlü bağlar sayesinde borür esaslı sermetler yüksek sertliğe, yüksek korozyon direncine ve yüksek ergime sıcaklığına sahipken bu özelliklerin yanısıra, yüksek sıcaklık ve yüksek sıcaklık aşınma direncine sahiptirler. Bu üstün özellikleri sebebiyle zorlu şartlarda makina ekipman parçası olarak kullanılmaktadır (Ren vd. 2016). Literatür incelendiğinde; sermetlerin üretiminde takviye fazı olarak kullanılan WC, CoWB, TiB₂ ve TiC fazlarının oksidasyon testleri 1273 K sıcaklıkta hava ortamında 4 saat boyunca yapılmış ve elde edilen kütle kazanımları Çizelge 2.3’de verilmiştir. Çizelge 2.3’de verilmiş olan değerler incelendiğinde borür esaslı fazların oksidasyon dirençlerinin karbür esaslı fazlara göre daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca karbür esaslı sermetlerin 873 K sıcaklığın üstünde oksitlenmesinden dolayı aşınma dayanımları düşmektedir. Bu yüzden karbür esaslı sermetlerin yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar da (örn. kesici takım olarak) kullanımı uygun değildir (Zackariiev vd. 1986). Ayrıca literatür de mevcut olan ve piyasa da kullanım yeri bulan bazı sermetler ile Ni-CoWB alaşım sistemine ait Ni_{136.3}Co₂₅W_{23.7}B₁₅ kompozitinin 1073 K’de yapılmış olan oksidasyon testlerinin mikrosertlik-kütle artışı grafiği Şekil 2.18’ de verilmektedir.

Çizelge 2.3 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



Şekil 2.18 Piyasadaki bazı sermetlerin mikrosertlik-kütle artışı grafiği



Şekil 2.19 Bazı sermetlerin mikrosertlik- kütle artış grafiği (yakınlaştırılmış gösterim) (Zhai vd. 2018), (Wu vd. 2019), (Karimi vd. 2018)

3. MATERYAL ve METOD

Tez çalışması kapsamında elde edilmiş olan kompozit numuneler TÜBİTAK 117M116 no'lu proje kapsamında geliştirilmiştir. Bu bölümde, tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların ve bu deneysel çalışmalar esnasında kullanılan materyaller hakkında bilgi verilmiştir.

3.1 Alaşım Kompozisyonunun Belirlenmesi

Metalik camların kullanımlarını kısıtlamakta olan en önemli sorunlardan birisi kristalleşme sıcaklıklarıdır. Hazırlanmış olan metalik cam alaşım kompozisyonu yüksek ergime sıcaklığına sahip elementler içermekte ise, alaşımında ergime sıcaklığının yüksek olduğu genel itibariyle ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple yüksek refrakter metal içeren ve yüksek kristalleşme sıcaklıklarına sahip metalik camlar, çalışılan konular arasında yer almaktadır (Hitit vd. 2015). Ayrıca literatür incelendiğinde, refrakter içeren alaşımların bileşimleri ve bu alaşımların bir çoğunun yüksek oranda bor içerdiği gözlenmektedir. Çalışılan alaşımların üstün derece mekanik ve termal özelliklerinin, refrakter metaller ile bor arasında oluşmakta olan güçlü bağların sayesinde olabildiği öngörülmektedir. Fakat diğer metalik camlara göre yüksek özelliklere sahip olan refrakter içeren metalik camların kritik döküm kalınlıklarının düşük olması sorun teşkil etmektedir. Bu sorunun genel sebebi, alaşım içerisindeki refrakter metallerin sıvı hale geçme sıcaklığını yükseltmesidir. Bu sebeple refrakter metal içeren fakat sıvı hale gelme sıcaklıkları düşük alaşım kompozisyonların tespiti önem kazanmaktadır. Literatür incelendiğinde; RM-B-X bileşim sistemleri çalışılan konular arasında yer almaktadır (Yoshitake vd. 1988). Sistem içerisinde yer almakta olan Ni-W-B sistemi içerisinde $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımı çalışılmış olup; alaşımın ötektik sıcaklığı 1622 K olarak tespit edilmiştir (Morishita 1999). Yapılmış olan tez çalışması kapsamında; literatürde ki çalışmalar da dikkate alınarak $Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$ alaşımı modifiye edilmiş; alaşım içerisine Ni ve W miktarı azaltılarak Co alaşımı; (Hitit vd. (019) ($Ni_{51}W_{31.6}B_{17.4}$) $_{100-x}Co_x$ alaşımı üzerinde yapılan çalışmalarda göz önünde bulundurularak ilave edilmiş ve alaşımın hazırlanmasında literatürde mevcut olan ve mekanik özellikleri ortaya koyulmuş,

$Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ kompoziti baz alınarak mekanik özelliklerinin artırılması hedeflenmiştir (Hitit 2020). Belirtilen bu çalışmada da bildirildiği üzere, yapı bünyesinde bulunan bor miktarının artırılması ile kristalizasyon işlemi sonucu elde edilen kompozitin hem sertliğinin hem de tokluğunun artırılmasından, mekanik özelliklerin artacağı için $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımı tasarlanmıştır. Tez çalışması kapsamında tasarlanmış olan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımı yukarıda ki bilgilerden yola çıkılarak elde edilmiş olup elde edilen alaşım kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kristalizasyon işlemi sonrasında yapı içerisinde Ni ve CoWB fazlarının çökmesi beklenmektedir. Literatür incelendiğinde CoWB fazının 4300 Hv sertliğe sahiptir (Zakhariev 1986). Belirlenmiş olan alaşım bünyesinde bulunan; Ni fazının yüksek derecede tokluğa ve korozyon direncine sahip olması ve kristalizasyon işlemi sonucunda yüksek sertlik gösteren CoWB fazının çökmesi ile yüksek sertlik ve tokluğa ve iyi derece de korozyon direncine sahip kompozitlerin üretilebileceği ortaya koyulmaktadır.

3.2 Kullanılan Hammaddeler ve Materyaller

Alaşım sisteminin hazırlanmasında kullanılmış olan hammaddeler, oluşturulan kompozisyon içerisinde ortaya çıkabilecek safsızlıkları engellemek, homojen bir yapı elde edebilmek adına mikron seviyesinde tane boyutuna ve yüksek saflığa sahip metal tozları kullanılarak hazırlanmıştır. Alaşım sisteminde kullanılmış olan hammaddelerin saflık dereceleri (% ağı.), atomik yarıçapları (nm) ve tane boyutları (μm) Çizelge 3.1' de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Alaşım sisteminde kullanılan hammaddelerin özellikleri.

Alaşım Elementleri	Safılığı (% ağı.)	Tane Boyutu (μm)	Atomik Yarıçap (nm)
Nikel (Ni)	99.9	3	0,124
Kobalt (Co)	99.8	<2	0,125
Tungsten (W)	99.9	1-5	1,367
Bor (B)	98	<44	0,082

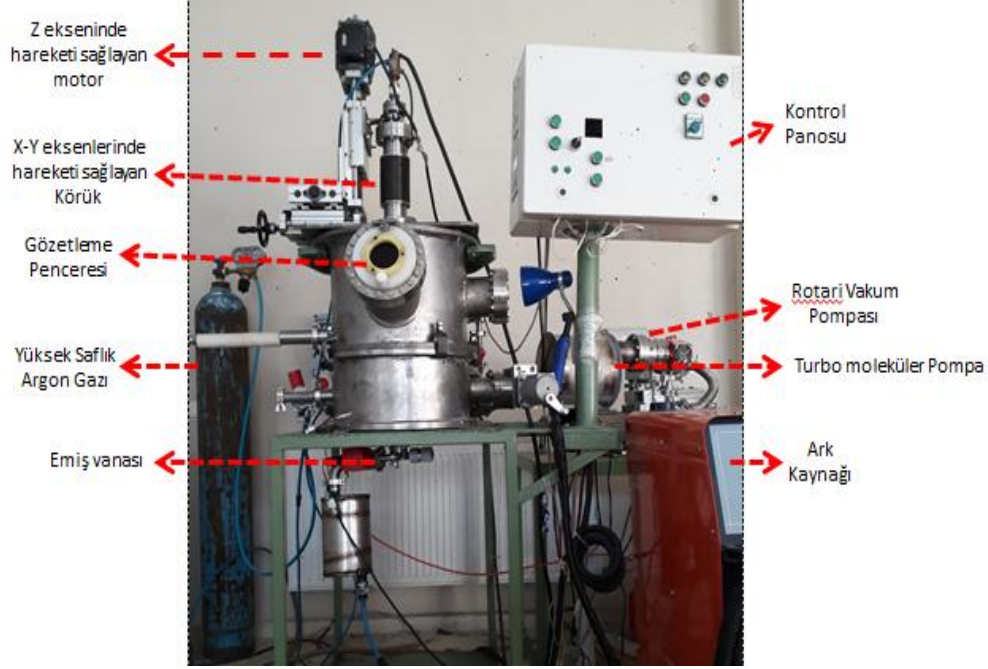
3.3 Alaşımın Hazırlanması ve Ergitme İşlemi

Hesaplamalar sonucu hazırlanmış olan kompozisyonlar, hassas terazi yardımıyla herbiri 0,15 mol olacak şekilde tartılmış ve homojenzasyonu sağlamak amacıyla manuel olarak (el yardımı ile) 20-25 dakika karıştırılmıştır. Karıştırılan ve homojenliğinden emin olunan tozlar, tabletler haline getirilmek için toz basma kalıbının içerisine ‘minimum kayıp’ ilkesi göz önünde bulundurularak konulmuştur. Toz basmak için kullanılan çelik kalıplara konulan tozlar hidrolik pres yardımıyla 80-100 bar basınç uygulanarak 12 mm çapında tabletler haline getirilmiştir (Resim 3.1).



Resim 3.1 Alaşımların tablet haline getirilmesi.

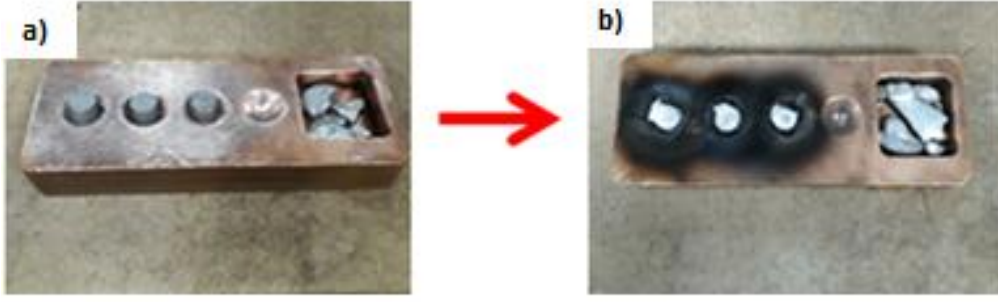
Tablet haline getirilen alaşımlar 214M111 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında imal edilen vakum ark ocağın da ergitme işlemine tabi tutulmuştur (Resim 3.2).



Resim 3.2 Vakum ark ocağı.

Ergitme işlemi esnasında tabletler ilk ergitme işlemi sonrasında ikinci ve üçüncü ergitme işlemi yapmak amacıyla cihaz içerisinde kol yardımıyla ters çevrilerek 3 kez ergitilmiştir (Resim 3.3). Vakum ark ocağı sisteminde hazırlanmış olan alaşımı ergitmenin ana gayesi; döküm için bulk halde master alaşım hazırlamak ve daha homojen bir yapı eldesini sağlamaktır.

Ergitme işlemi esnasında cihaz 5×10^{-5} mbar'ın altında vakuma alınmış olup, akabin de koruyucu bir atmosfer oluşturmak amacıyla ergitme haznesi $\sim 1,4$ atm basınç değerine sahip olacak şekilde yüksek saflıkta argon gazı ile doldurulmuştur. Bu sayede oksitlenme riski minimuma indirilerek güvenli bir ergitme sağlanmaya çalışılmıştır.



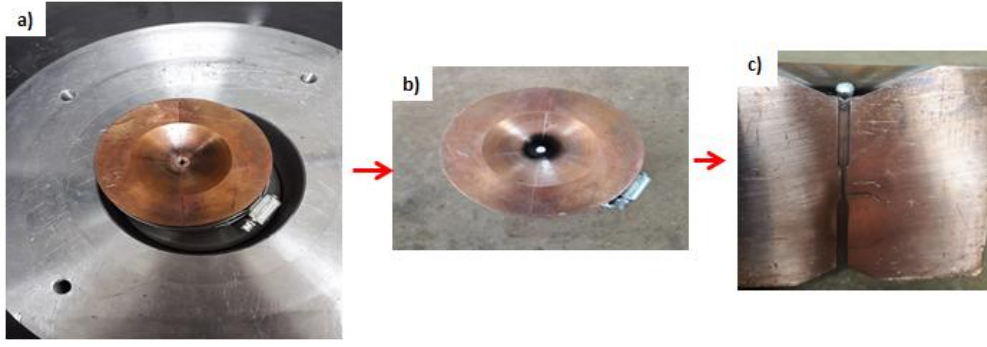
Resim 3.3 a) Ergitme öncesi, b) Ergitme sonrası.

Daha sonra cihazın içerisinde kalmış olan ppm seviyesinde ki oksijen, cihaz vakuma alınmadan ergitme haznesine alaşımlar ile birlikte yerleştirilmiş olan Ti-Zr-Al (fedai) alaşımı ergitilip tespit edilmeye çalışılmıştır. Fedai alaşımında renk değişimi gözlenmediği takdirde; tablet ahlindeki alaşımlar 350 amperde ergitilmiştir. Daha sonra ters çevirilerek değişken akımda 2. ve 3. ergitme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.4 Döküm İşlemleri

Metalik camların üretim teknikleri incelendiğinde; en yaygın çalışılan yöntemlerden biri çalışmalarımız sırasında gerçekleştirilen emme döküm yöntemidir. Döküm işlemi için yüksek saflığa sahip bakır kalıba istenilen çapta numune elde etmek için, deneyimlerden yararlanılarak belirlenen miktarda master alaşım yerleştirilmiştir. Hazırlanan numune kalıp haznesine konulduktan sonra $\sim 2,9 \times 10^{-4}$ mbar'ın altında vakuma alınmış, daha sonra hazne 1,2-1,3 atm argon gazı ile doldurulmuştur.

Vakum ark ocağı döküm işlemine hazır hale gelmesi itibariyle numune 6 mm çapa sahip tungsten elektrod vasıtasıyla 150-160 amper şiddetinde; numune üzerinde plazma oluşturularak ergitilmiştir. Ergitme sonucunda basınç farkı ilkesi kapsamında bakır kalıbın içine oturtulduğu 0,3 mm çapa sahip döküm haznesinin alt tarafında bulunan vananın açılması ile kalıba emdirilmiş, eriyiğin kalıba geçiş sağlaması ile kalıp su ile soğutularak hızlı soğutulmuştur.



Resim 3.4 a) Bakır kalıbın vakum ark ergitme ve döküm fırınına yerleştirilmesi, b) Döküm işlemine tabi tutulan kalıbın çıkarılması, c) 0,3 mm kalınlığında dökülen metalik cam alaşımı.

3.5 Isıl İşlem

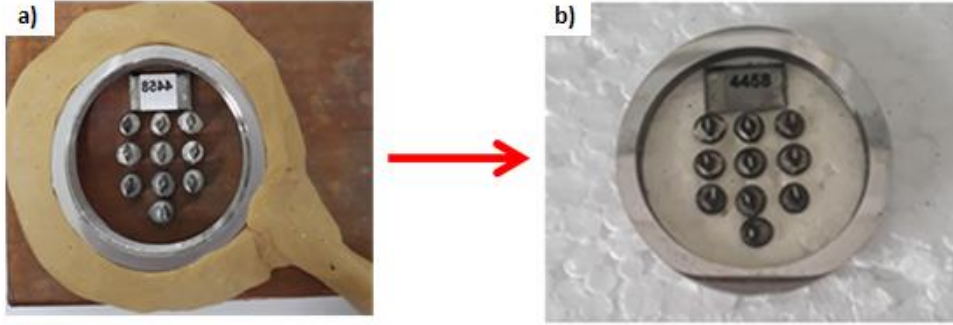
Numunelerin ısıl işlemleri DSC analizi ile belirlenmiş olan 1. Kristallenme sıcaklığının ($T_{x1}=873$ K) hemen üzerinde 900 ve 927 K’ de gerçekleştirilmiştir. Numunelerin ısıl işlemleri esnasında ısıl işlem sıcaklığına 50 K/dk. ısıtma hızı ile çıkmıştır. Amorf yapıya sahip numuneler belirlenen süreler de (10, 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 dk.) izotermal olarak kontrollü kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.6 Karakterizasyon İşlemleri

Kompozisyonları belirlenerek hazırlanmış olan numunelerin; metalografik tayinlerini ve karakterizasyon işlemlerini doğru şekilde gerçekleştirmek amacıyla numune yüzeyinin düzgün şekilde hazırlanması önem arz etmektedir. Numune özelliklerini karakterize etmek amacıyla polarize optik mikroskop, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve X-ışınları Kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

Belirlenen sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin küçük ebatla olması nedeniyle reçineleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Polarize optik mikroskop incelemelerinde numunelerin mikroskop üzerine rahatça konulabilmesi ve metalografik işlemlerin kolay şekilde gerçekleştirilmesi için, ısıl işlem sürelerinin sırası ile dizilerek

paslanmaz çelik bilezik içerisine yerleştirilmiştir. Belirli oranlarda hazırlanmış olan epoksi reçine ile reçineleme işlemine tabi tutulmuştur.



Resim 3.5 Reçineleme işlemi a) Öncesi, b) sonrası

3.6.1 Numune Yüzeyinin Hazırlanması

Polarize optik mikroskopta verimli bir görüntü alabilmek ve numune yüzeyini iyileştirmek için reçineye alınmış numune zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalar üzerindeki brim alana düşen tane miktarı ile adlandırılmaktadır. Her bir zımparalama işlemi bir sonraki zımparalama işleminin izini silebilmek için yapılmaktadır. Zımpara işlemi sırasında zımparalar arası geçişlerde, zımpara yönü 90° olacak şekilde değiştirilmiş, zımparalama işlemi sırasında P60-P1200'lük SiC zımpara kağıtları kullanılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemi METKON GRİPHO 1V zımparalama ve parlatma cihazın da yapılmıştır. Zımparalar arası geçişlerde numune yüzeyine polarize optik mikroskopla bakılmış, zımparalama kalitesi incelenmiştir.

Zımparalama işlemi sonrasında 0,3 µ tane boyutuna sahip alumina ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Parlatma işleminin temel amacı, mümkün olduğunca düzgün, çiziksiz ve ayna görünümünde bir yüzey eldesi sağlayabilmektir.



Resim 3.6 Metkon Gripho 1V zımparalama ve parlatma cihazı. a) Zımparalama b) Parlatma.

3.6.2 Numunelerin Polarize Optik Mikroskop ile İncelenmesi

Zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulan numuneler, makro anlamda ön bilgi edinebilmek amacıyla polarize optik mikroskobu ile incelenmiştir. Polarize optik mikroskop; incelenen numunelerin optik anizotropik özelliklerinden faydalanarak görüntülenmesini sağlamaktadır (Karakoç vd. 2016). Mikroskop sayesinde numunede ki amorf ve kristal miktarını, oluşan fazların büyüklüğünü anlamak ve karakterize etmek mümkün kılınmaktadır. Çalışmamız kapsamında numunelerin makro özelliklerini karakterize etmek amacıyla OLYMPUS BX51M marka polarize optik mikroskop kullanılmıştır.

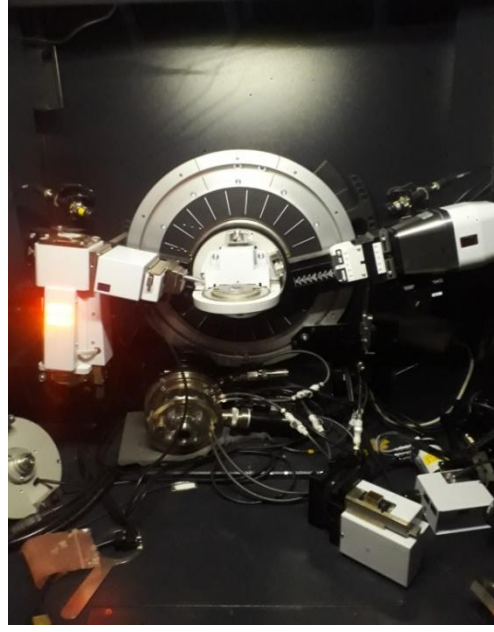


Resim 3.7 Olympus BX15M marka polarize optik mikroskop.

3.6.3 XRD Analizi

X-ışınları difraksiyonel (XRD) analizi ; genel içeriği tespit edilmiş olan numunenin, özyapısal özelliklerinden yola çıkılarak; analizi yapılan numunenin yapısının amorf olup olmadığını veya kırınım modellerinin değerlendirilmesi ile özyapısal Bragg tepelerinden kristal fazları saptamak ve tanımlamak amacıyla uygulanan analiz yöntemidir (Miller ve Liaw 2008).

Çalışmamız kapsamında analizlerimiz, Bruker D8 Advance XRD cihazında Vantec dedektörü ile yapılmış olup, numuneler öğütülerek toz haline getirilmiş, tarama işlemi $2\theta=10^{\circ}$ - 100° arasındaki tarama açılarında, $1^{\circ}/dk.$ tarama hızında ve $Cu-K_{\alpha}$ (1.544 \AA) X-ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha iyi bir analiz sonucu elde edebilmek ve tüm analizlerin aynı standartlarda olmasını sağlayabilmek adına toz haline getirilmiş numuneler eşit miktarda koyulmaya çalışılmıştır. Analiz esnasında X-ışınlarının numuneye paralel ulaşmasını sağlamak amacıyla 2 mm'lik slit ve 2 mm'lik kolimatör kullanılmıştır.



Resim 3.8 Bruker Advance D8 XRD analiz cihazı.

3.6.4 DSC Analizi

Deferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) analizi; karakteristik olarak kristalizasyon işlemi dahil olmak üzere faz değişimlerini termodinamik olarak anlamak ve belirlemek için kullanılan analiz yöntemidir. DSC, bir numune soğutulurken, ısıtılırken veya sabit sıcaklık koşulların da numune tarafından tutulan ya da serbest olarak bırakılan enerji miktarını ölçmektedir (Miller ve Liaw 2008). Emme döküm yöntemi ile elde etmiş olduğumuz numunelerimizin yapısını XRD analizi ile tayin ettikten sonra her bir numunenin cam geçiş (T_g), kristallenme (T_x), ergime (T_m) ve likidus (T_l) sıcaklıkları Netzsch STA 449 Jupiter marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile analiz edilmiştir. Analiz, 20 K/dak hızla oda sıcaklığın da 1840 K'e kadar çıkılarak ve numunelerin oksitlenmemesi için yüksek saflıkta sahip argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.9 Netzsch STA449 Jupiter DSC analiz cihazı.

3.6.5 Mikrosertlik Ölçümleri

Metal esaslı malzemelerin sertliğini karakterize etmek amacıyla ortaya konulmuş olan ilk yöntem; sertliği çelik bilya kullanarak ölçen Brinell sertlik yöntemi olmuştur; bunun akabinde Vickers, Berkovich, Rockwell ve Knoop testleri de dahil olmak üzere birçok sertlik test yöntemi ortaya konulmaktadır (Swadener vd. 2002). Sertlik değeri karakterizasyonu genellikle çentik yükünün ve çentiklerin yüzeyinin veya çentiğin yansıyan alanının oranı olarak tanımlanmaktadır (P. Zhang vd. 2011).

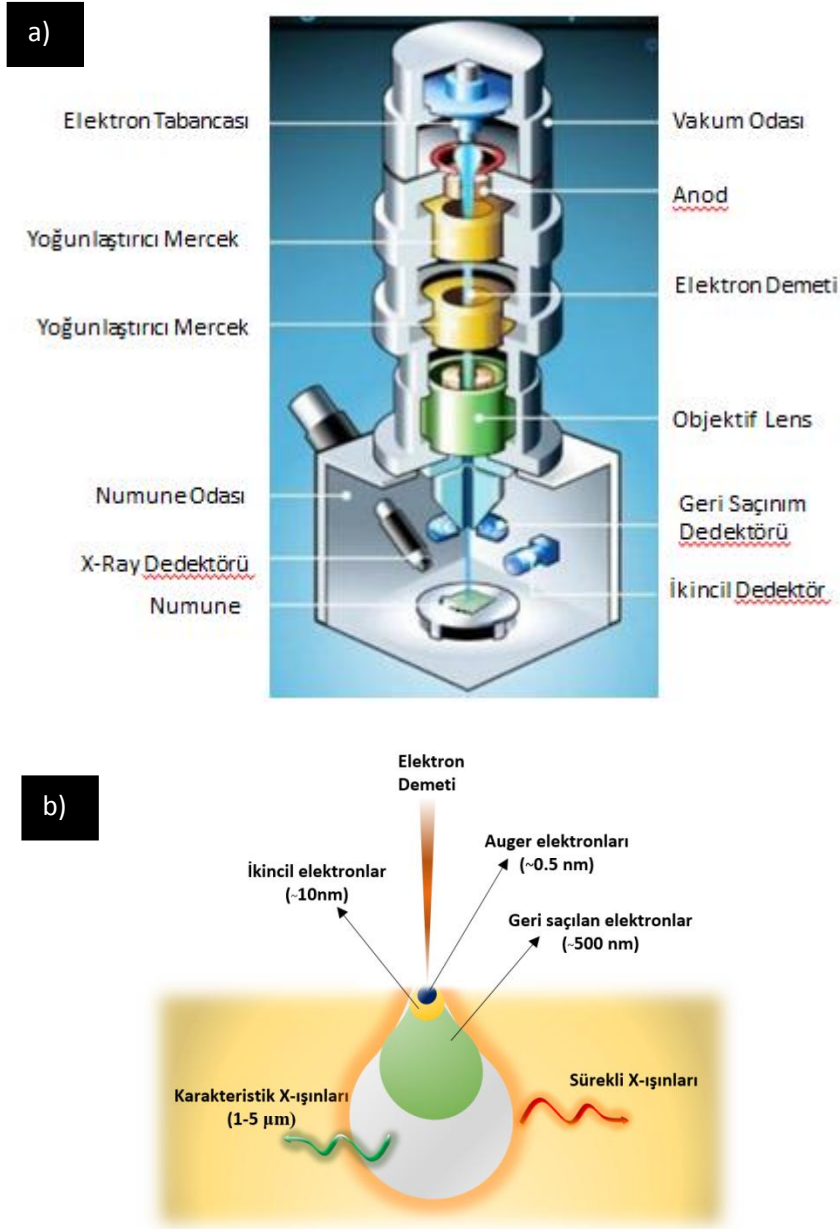
Mikro Vickers sertlik yöntemi kare tabanlı piramid şeklinde ki bir elmas ucun, numune üzerine 136° lik bir açı ile farklı yük skalalarında girinti bırakması ile hesaplanan sertlik ölçümlerinden birisidir. İstenilen yük numune üzerine 10-15 sn uygulanarak, elmas ucun numune üzerinde bir girinti ortaya çıkarması sağlanmaktadır. Numune üzerine uygulanan yükün ardından yükün numune üzerinde bırakmış olduğu girintinin iki köşegeninin arasındaki mesafenin bir mikroskop sayesinde ölçülerek ortalamasının alınması ile hesaplanmaktadır. Vickers sertliği kgf yükünün mm karede bırakmış olduğu izin alanına bölünmesi ile elde edilmektedir. Vickers sertlik ölçümünün en büyük avantajı; tüm metal malzemeler için tek tip girinti oluşturabilmesi ve sertlik değerinin kolay okunmasıdır (İnt. Kyn 2).

Yapmış olduğumuz tez çalışması kapsamında 10-25-50-75-100-150-200-250 dk ve 300 dakika izotermal bir şekilde ısıtılma tabii tutularak reçineye alınmıştır. Daha sonra yüzey işlemleri gerçekleştirilmiş olan numunelerin Vickers sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her bir numune Vickers sertlik skalasına göre 300 gr (2.94 N) yüke 15 sn maruz bırakılmıştır. Herbir numune gelişigüzel noktalardan en az 10 ölçüm alınarak alınan ölçümlerin aritmetik ortalamasının alınmasıyla nihai ölçüm sonucu ortaya koyulmuştur.

3.6.6 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Elektrooptik prensipler kapsamında geliştirilmiş olan SEM, yüksek vakum altında kuru ve ıslak numuneleri incelemek için çok farklı alanlarda araştırma-geliştirme çalışmalarının yürütülmesinde tercih edilmektedir. SEM 'de incelenmek istenen görüntü; yüksek voltaj ile hızlandırılmış olan elektronların numune yüzeyine gönderilerek, numune-elektron etkileşimi sonucu ortaya çıkan etkileşimlerin cihaz bünyesinde bulunan ilgili dedektörlerin devreye girmesi ve geri yansıyan ışınları detekte etmesi sonucu oluşmaktadır. Numune üzerine gönderilen elektron demetlerinin numune ile etkileşimi sonucu Şekil 3.10'da görüldüğü üzere; düşük enerjili Auger elektronları, numunenin topografisini ortaya çıkaran ikincil elektronlar, çoklu faz sistemlerinin analizinde atom numarası farkından yararlanılıp bir kontrast oluşturulması ile geri saçılmış elektronlar ve karakteristik X-ışınları oluşmaktadır (İnt. Kyn. 3). SEM'ler genel itibari ile optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. SEM ile numunenin topoğrafisi, morfolojisi, şekil-boyutu ve bileşim yapısı saptanabilmektedir (İnt Kyn.4).

Hazırlanmış olan kompozit numunelerin mikroyapısal analizleri FEI NOVA NANOSEM 650 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak 50.000, 100.000 ve 150.000 büyütme oranların da yapılmıştır. Kırılma tokluğunun hesaplanması esnasında kullanılmak üzere kompozit numune üzerinde uygulanan yük ile oluşmuş olan mikrosertlik izlerinin ve izlerin köşelerinde oluşan çatlakların boyutlarını belirlemek için LEO 1430 VP model SEM cihazı kullanılmıştır.

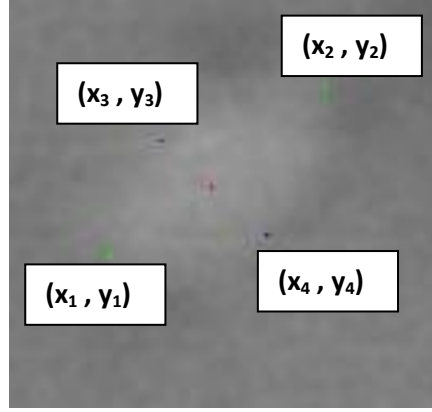


Şekil 3.1 a)Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi (İnt. Kyn. 5), b) Elektron demetinin numune etkileşimi sonucu ortaya çıkan yansımalar (İnt. Kyn. 6).

3.6.6.1 Fazların Metalografik İncelemesi

Tez çalışması kapsamında elde edilmiş olan kompozit numunelerin SEM görüntülerinden yola çıkılarak tane boyut dağılımları, yapıda ki fazların hacim fraksiyonlarıve ortalama tane boyutları belirlenmiştir. SEM görüntülülerinde

görüntülenen tanelerin uzun ve kısa kenarları görüntü işleme programı kullanılarak işaretlenmiştir. Üç farklı renkte işaretlenen tanelerin koordinatları, Mathematica programında dijital hale getirilerek tasarlanmış olan yazılım sayesinde belirlenmiştir.



Resim 3.10 Kırılma tokluğunun belirlenmesi için yapılan ölçümler.

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

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

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

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

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

Ortalama Tane

Boyutu:

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

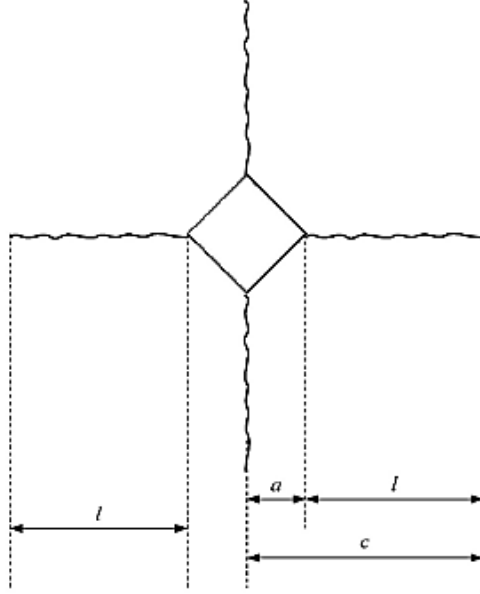
3.6.7 Korozyon Testi

0,3 mm kalınlığında emme döküm yöntemi ile dökülmüş ve tek tek reçineye alınmış ve 100 dakika ısıtılma tabi tutulmuş olan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompoziti 200-400-600-800-1000 ve 1200'lük SiC zımpara kağıtları kullanılarak zımparalandıktan sonra, alumina solüsyon ile parlatılmıştır. Hazır hale gelmiş olan numune, korozyon testine başlamadan önce sırası ile; 15 dakika boyunca 283 K' de aseton, 15 dakika etil alkol ve 15 dakika boyunca da çift distile edilmiş su kullanılarak ultrasonik banyo da temizlenmiştir. Ardından temizlenen numuneler 293 K'ye ayarlanmış olan etüvde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Elektro-kimyasal korozyon deneyi esnasında Gamry Reference 600 potansiyostat / galvanostat/ZRA, Echem Analyst yazılım programı kullanılmıştır. Elektrokimyasal test esnasında üç farklı elektrot kullanılmaktadır. Test sırasında çalışma elektrodu olarak kompozit numuneler, karşıt elektrod olarak platin tel ve karşılaştırma elektrodu olarakta doygun kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden ölçülen tüm potansiyeller doygun kalomel elektroduna karşı ölçülmüş olup elde edilen tüm sonuçlar da bu değere göre sunulmuştur. Elektrot olarak kullanılacak numuneler potasyum manganat ($KMnO_4$) üzerinden ikinci kez distile edilmiş olan su ve proanaliz saflıktaki maddelerden hazırlanmıştır. Numunelerin elektrokimyasal davranışları iki farklı çözelti kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal deney 1 M HCl ve % 3,5 NaCl çözeltilerinde yapılmış olup, sonuçlar anodik-katodik akım potansiyel eğrilerine ve korozyon potansiyeli dolayında ki akım potansiyel eğrisinin değişimi ile saptanacaktır.

3.7 Kırılma Tokluğu Belirlenmesi

Reçinelenmiş ve yüzey işlemleri yapılmış numunenin içerisinde 100, 150 ve 200 dakika süre ile izotermal sıcaklıkta ısıtılma tutulmuş olan numunelere Vickers sertlik cihazında 2 kg (19,6 N) ve 5 kg (49 N) yük uygulanarak numunelerin üzerinde elmas

ucun bırakmış olduğu izin kenarlarında oluşmuş olan çatlaklardan çatlak boyu (I_{ort}) SEM görüntüsünden belirlenerek hesaplanacaktır.



Şekil 3.2 Kırılma tokluğunun belirlenmesi için yapılan ölçümler.

SEM görüntüsünden numune üzerindeki çatlak boyu (I_{ort}) hesaplanacaktır.

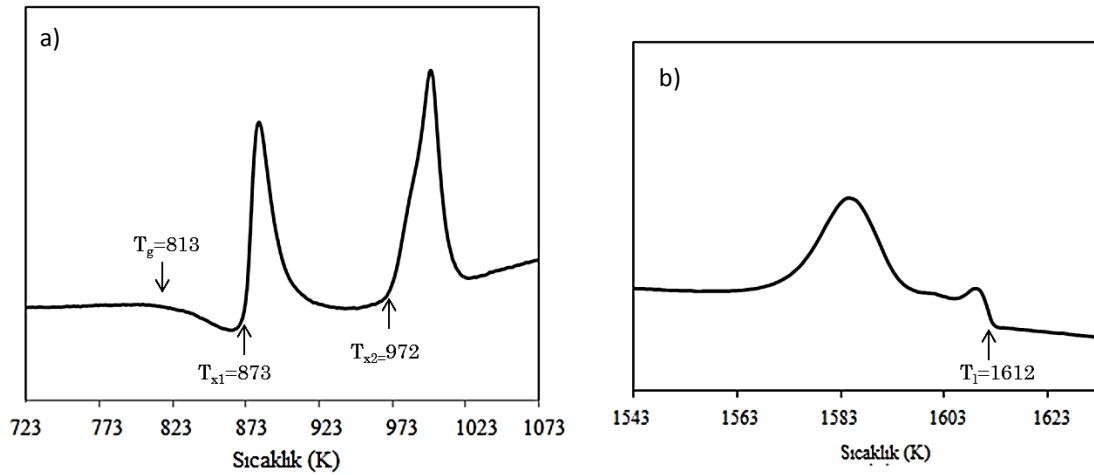
$$l_{ort} = \sum_{i=1}^4 l_i \quad (3.5)$$

Ayrıca a_{ort} ve c_{ort} değerleri de hesaplanarak belirlenmiş olan formüller kullanılarak kırılma tokluğu hesaplanacaktır.

4. BULGULAR

4.1 Termal Davranış

$\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ alaşımının DSC analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilmiş olan incelenmiştir. Alaşımın cam geçiş sıcaklığı (T_g) 813 K olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.1 ,a). DSC taraması sırasında iki farklı kristallenme piki (T_{x1} ve T_{x2}) görülmüştür. Bu kristallenme pikleri amorf fazın kristalizasyonu sonucunda birden fazla kristallenme olayının gerçekleştiğini göstermektedir. İlk kristallenme olayının gerçekleştiği $T_{x1}=873$ K , amorf fazın ilk olarak kristalene başlanmış olduğu noktayı göstermektedir. İkincil kristallenme noktası olan $T_{x2}=972$ K ise ilk kristallenme sıcaklığında kristal hale gelmemiş olan amorf fazın, kristalizasyon işlemi sonrasında da farklı faz veya fazlara dönüştüğünü göstermektedir. Alaşımın liküdü sıcaklığı T_l ise 1612 K olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.1, b).

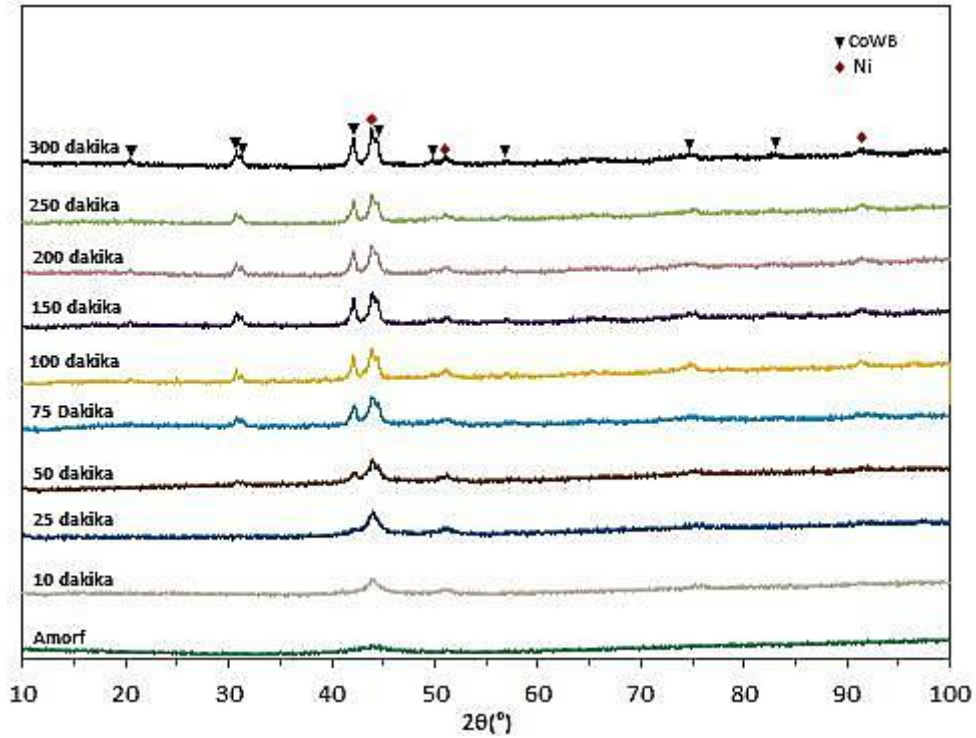


Şekil 4.1 $\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ alaşımının DSC eğrisi. a) Düşük sıcaklık, b) Yüksek sıcaklık.

4.2 XRD Analizi

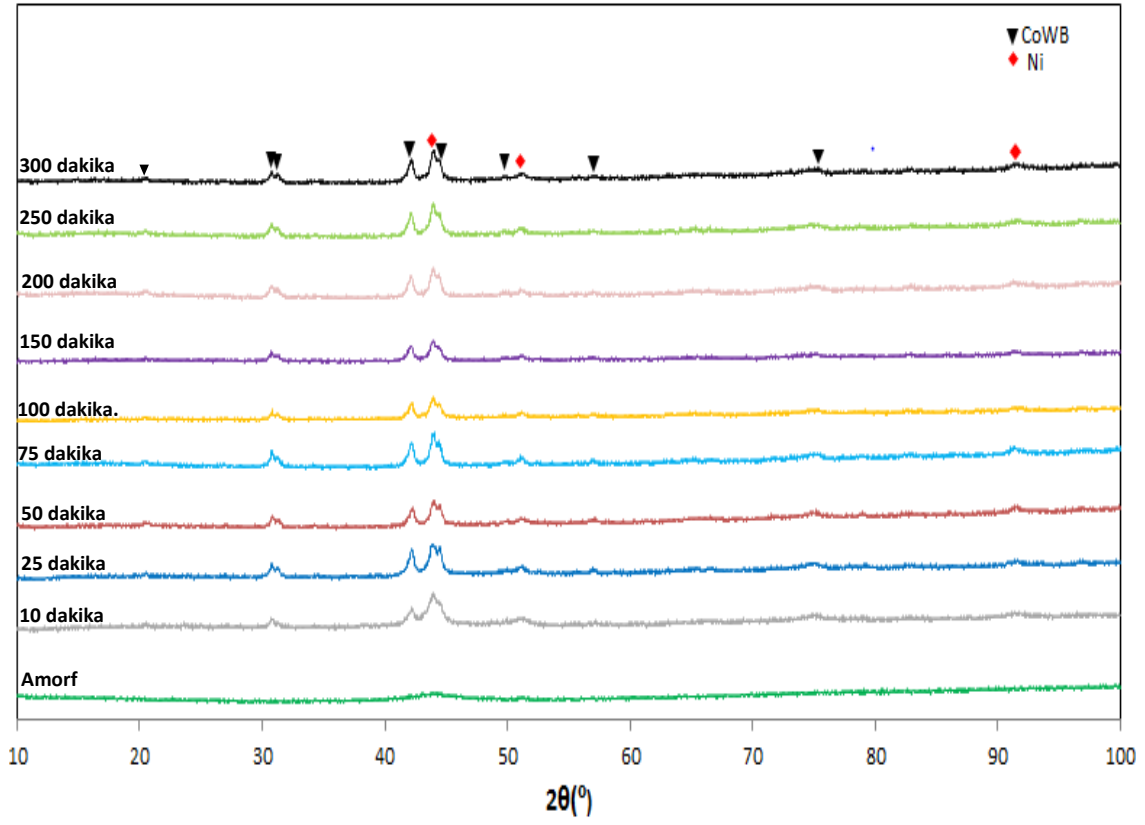
XRD analizi yapılmış olan $\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ alaşımının Şekil 4.2' de verilen XRD verileri incelendiğinde numunenin ısı işleme tabi tutulmadan önce tamamen amorf

yapıda olduğu görülmektedir. 900 K'de 10 dakika boyunca ısıtılmasına tabi tutulmuş olan numunenin XRD verisi incelendiğinde yapıda amorf faz ve Ni-W katı çözeltilisinin bulunduğu görülmektedir. 25 dakika ısıtılma işlemi sonrasında yapıda CoWB fazının oluştuğu görülmektedir. 100 dakika ısıtılma işlemi sonucunda yapı içerisindeki CoWB fazının hacim oranının arttığı görülmektedir. 150 dakika ve üstü ısıtılma süreleri için, yapı içerisindeki fazların hacim oranlarının değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2 900 K'de ısıtılmasına tabi tutulmuş numunelerin XRD analizleri.

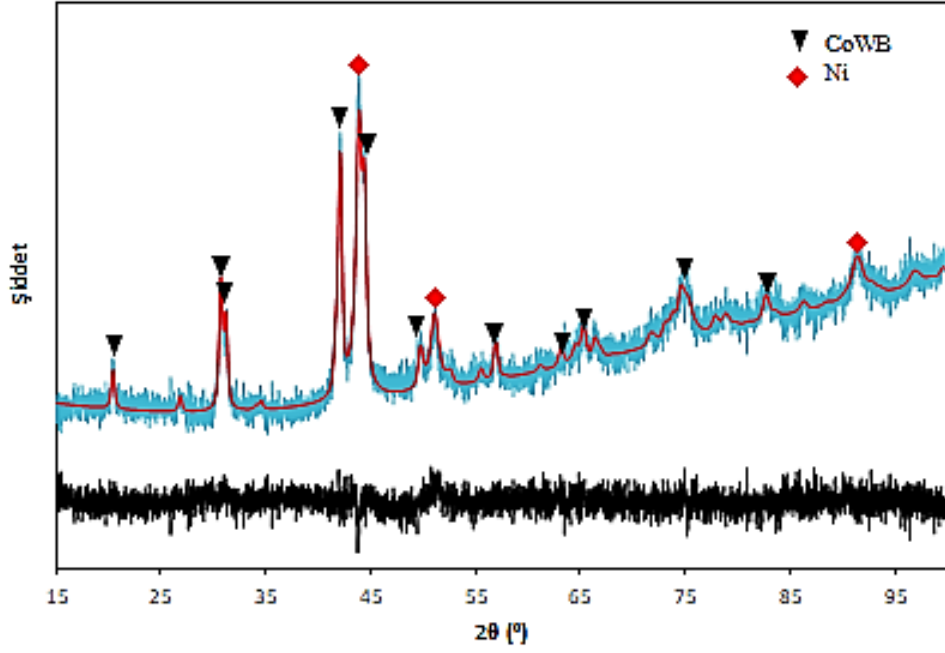
927 K'de ısıtılmasına tabi tutulmuş numunelerin XRD analizleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Numunenin 10 dakika ısıtılmasına tabi tutulması sonucunda yapıda Ni ve CoWB fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Isıtılma süresinin artırılması ile yapıda çökelme fazlarının hacim oranları kayda değer bir şekilde artmıştır. 100 dakika ve üstü ısıtılma süreleri için, yapı içerisindeki fazların hacim oranlarının değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3 927 K' de ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin XRD analizleri.

4.3 Rietveld Analizi

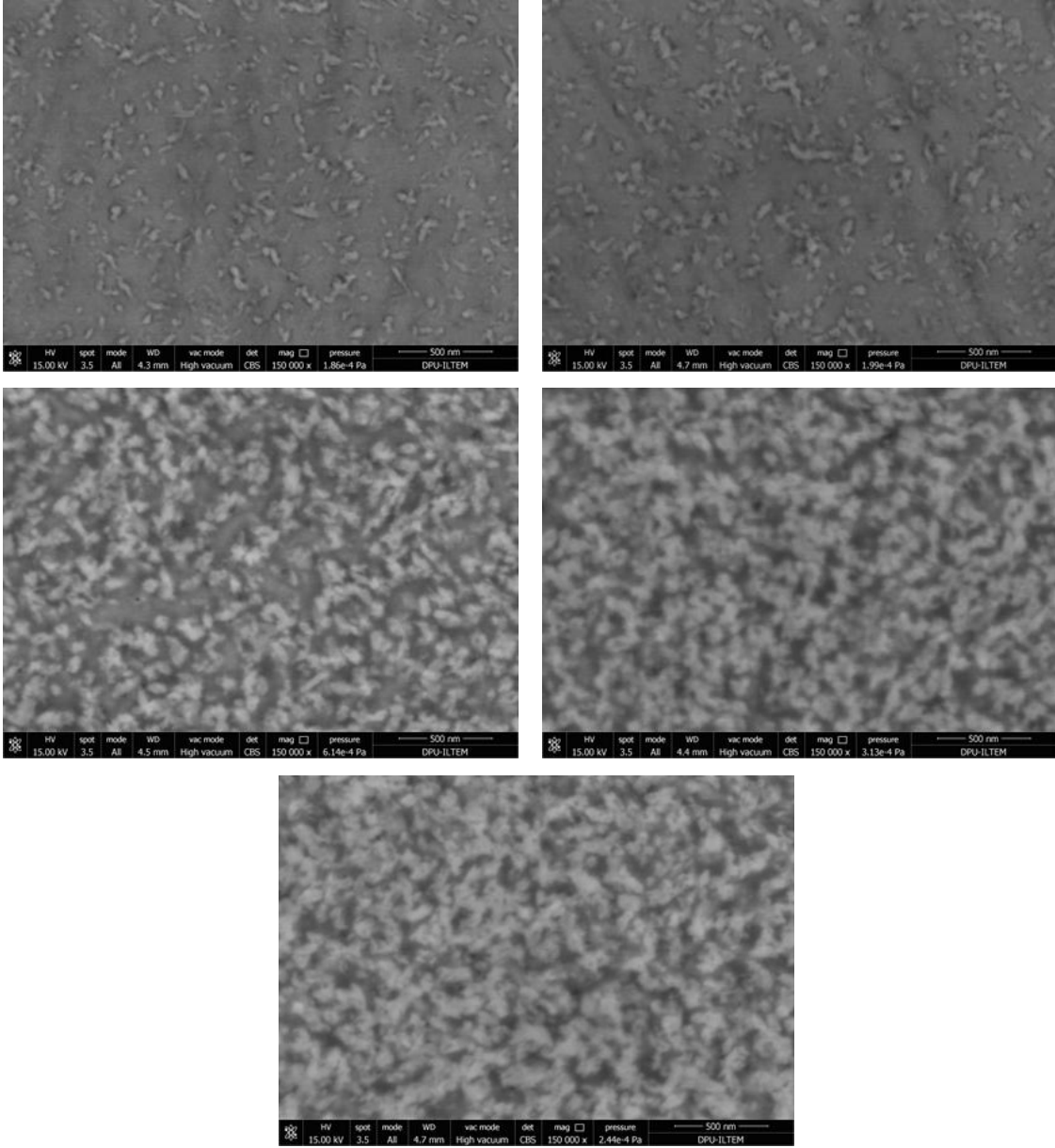
Amorf olarak elde edilmiş olan $\text{Ni}_{42.6}\text{Co}_{20}\text{W}_{20}\text{B}_{17.4}$ alaşımının 900 K'de ısıtılma tabi tutulması sonucu elde edilmiş olan Rietveld analiz sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir. 150 dakikalık ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen kompozit numunenin yaklaşık olarak hacimce % 55 Ni ve %45 CoWB fazı içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.4 900 K'de 150 dk. ısıl işleme tabi tutulmuş kompozit numunenin deneysel veri hesaplanmış XRD deseni. Deneysel veri (mavi), hesaplanmış veri (kırmızı) ve aradaki fark (siyah).

4.4 SEM Analizi

$Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ amorf alaşımının 900 K' de ısıl işleme tabi tutulan kompozit numunelerin mikroyapıları Resim 4.5' de verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde; 50 ve 75 dakika ısıl işleme tabi tutulan kompozitin yapısında camsı faz, Nikel ve CoWB fazlarının mevcut olduğu görülmektedir. 100, 150 ve 200 dakika da camsı faz gözlenmezken, Ni ve CoWB fazı görülmektedir. Fakat SEM görüntülerine bakıldığında sadece CoWB taneleri açıkça görülmektedir. Çizelge 4.1' de farklı sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuş kompozitlerin tane boyutları (nm) verilmiştir.



Resim 4.1 900 K sıcaklığında ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin SEM görüntüleri. a) 50 dk., b)75 dk. , c) 100 dk. , d) 150 dk. , e) 200dk.

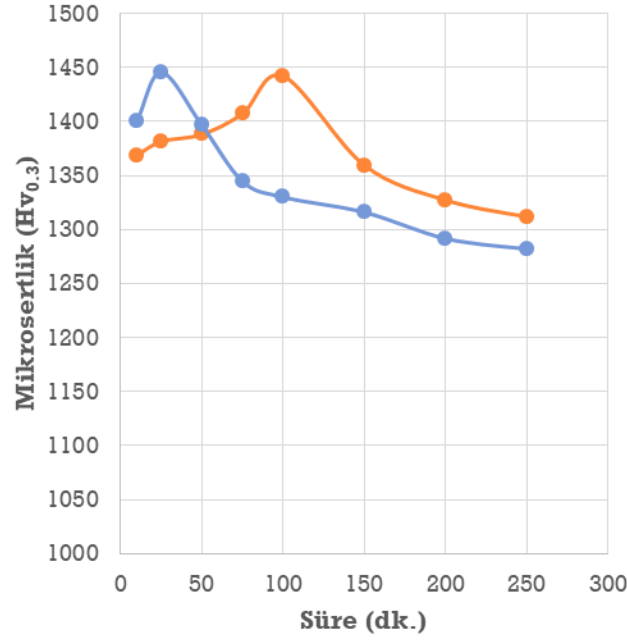
Çizelge 4.1 50, 75 ve 100 dk. ısıtılma tabi tutulan kompozitlerin tane boyutları.

Isıl işlem süresi (dk.)	Ortalama tane boyutu (nm)	Standart sapma (nm)
50	44	9
75	53	12
100	71	14

4.5 Mikrosertlik

İzotermal olarak iki farklı ısıtılma sıcaklığında hazırlanmış olan kompozit malzemelerin mikrosertliği Vickers skalasına göre belirlenmiştir. Amorf yapıdaki numunenin Vickers sertlik skalasına göre 300 gr (2,94 N) yük uygulanması sonucu sertlik değeri 1135 Hv ölçülmüştür. 900 K ve 925 K’de 10 dakika süre ile ısıtılma tabi tutulan numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 1350 ve 1400 Hv’dir. 25, 50 ve 75 dakika süre ile 900 K ve 925 K’ de ısıtılma tabi tutulan numunelerin sertlik değerleri 900 K’ de 1382, 1388, 1408 Hv ve 925 K’ de ise 1445, 1396, 1344 Hv olarak ölçülmüştür. En yüksek sertlik değerleri 900 K’ de 100 dakikada 1442 Hv olarak tespit edilmiş, 925 K ’de ise 25 dakikada ısıtılma sonrası 1445 Hv olarak ölçülmüştür. 900 K’ de 100-150-200-250 dakika ısıtılma süresi sonucunda sırasıyla 1442, 1359, 1327, 1312 Hv değerleri ölçülmüş, 925 K’ de ise bu değerler 1330, 1316, 1291 ve 1282 Hv olarak tespit edilmiştir.

Isıtılma süresinin arttırılması ile sertlik değerlerinin düştüğü ölçümler sonucunda gözlenmektedir. Bunun sebebi ısıtılma süresi arttıkça yapıda çökelen fazların tane boyutlarının artmasıdır.



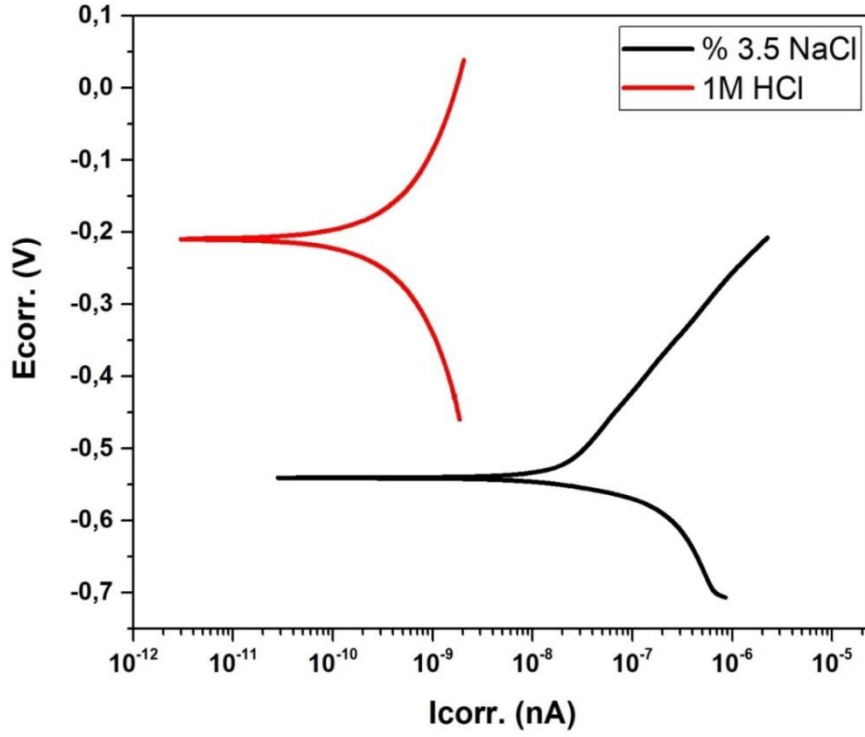
Şekil 4.5 Kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin mikrosertlik değerleri.

4.6 Korozyon Testi

Ni_{42.6}Co₂₀W₂₀B_{17.4} alaşımının 900 K' de 100 dk. süre ile ısıtılmasına tabi tutulması sonucu elde edilen kompozitin elektrokimyasal davranışı iki farklı çözelti kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal deney 1 M HCl ve % 3.5 NaCl çözeltilerinde yapılmış olup, sonuçlar anodik-katodik akım potansiyel eğrilerine ve korozyon potansiyeli dolayında ki akım potansiyel eğrisinin değişimi ile saptanmıştır.

Çizelge 4.2 Ni_{42.6}Co₂₀W₂₀B_{17.4} alaşımının 900 K'de 100 dk. süre ile ısıtılmasına tabi tutulması sonucu elde edilen kompozitin 1 M HCl ve %3,5 NaCl'de korozyon testleri.

	I _{kor} (nA)	E _{kor} (mV)	Korozyon Oranı (mpy)	R _p (kΩ)
1 M HCl	1,360	-209	140,3x10 ⁻³	127100
% 3,5 NaCl	74,30	-539	8,303	406,7

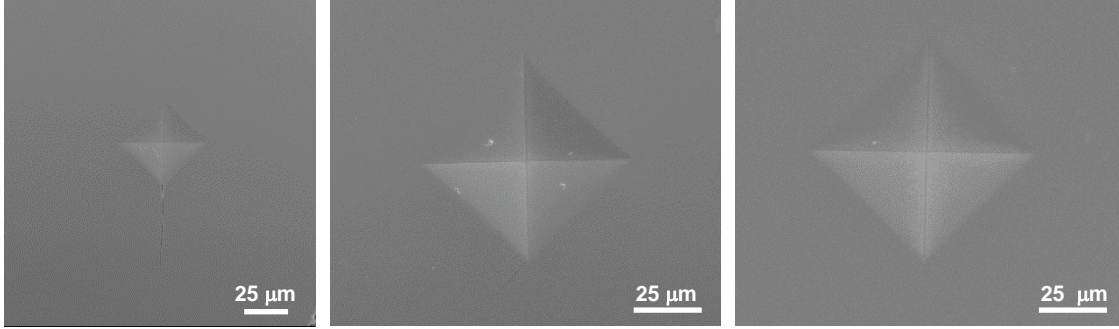


Şekil 4.6 $Ni_{42.6}CO_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompozitinin 1M HCl ve %3,5 NaCl çözeltilerine karşı $E_{kor}(V)/I_{kor}(nA)$ grafiği.

4.7 Elastik Modül

$Ni_{42.6}CO_{20}W_{20}B_{17.4}$ amorf alaşımının elastik modülü nano-mikro kombi test cihazı kullanılarak; 100 mN altında her numunenin 6 farklı yerinden ölçüm alınmış olup bu değerlerin ortalaması o numunenin elastik modülü olarak kabul edilmiştir. $Ni_{42.6}CO_{20}W_{20}B_{17.4}$ amorf alaşımının 216 GPa olarak tespit edilmiştir. Amorf numunenin 900 K' de 100, 150, 200 ve 250 dakikalar da ısıtılma tabi tutulması sonucu üretilen kompozit malzemenin elastik modülleri sırasıyla 238, 245, 260 ve 260 GPa olarak bulunmuştur.

4.8 Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi

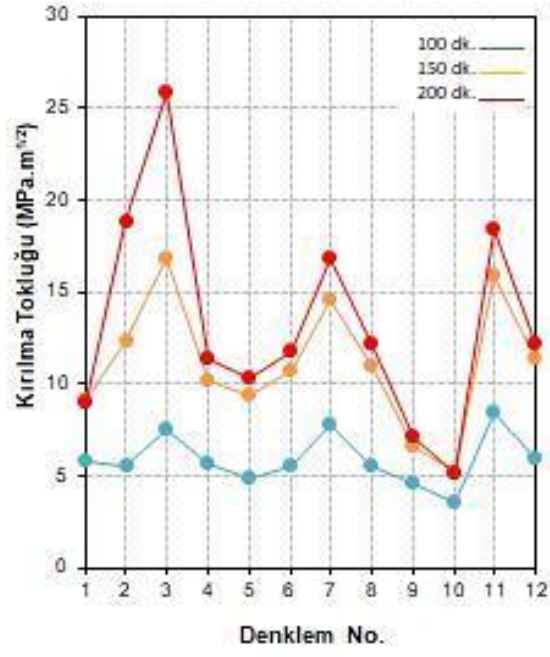


Şekil 4.7 900 K'de numunelere uygulanan yükler sonucu SEM' de tespit edilen girinti izleri a)100 dk. 8Yük 19,69 N) b)150 dk. (Yük 49,3 N) ve c) 200 dk. (Yük 49,3 N).

Elde edilmiş olan amorf alaşımın 900 K 'de 100, 150 ve 200 dakika süre ile ısıtılmasına tabi tutulması sonucunda elde edilmiş olan kompozit malzemelerin; tokluk değerleri aşağıda verilmiş olan Çizelge 4.3'de ki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerden elde edilmiş olan ölçüm izleri Şekil 4.7' de görülmektedir. Çizelge 4.3'de ki denklemler esas alınarak 900 K 'de 100, 150 ve 200 dakika ısıtılmasına maruz bırakılan numunenin belirtilen süreler de kırılma toklukları hesaplanmış ve Şekil 4.7' de sunulmuştur.

Çizelge 4.3 Kırılma tokluğu denklemleri.

Denklem No	Denklem	Referans
1	$K_C = 0.079 \left(\frac{P}{a^{1.5}} \right) \log \left(\frac{4.5a}{c} \right)$	Evans & Wilshaw
2	$K_C = 0.035 \left(\frac{H_v a^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{l}{a} \right)^{-0.5}$	Nihara
3	$K_C = 0.048 \left(\frac{H_v a^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{l}{a} \right)^{-0.5}$	Nihara
4	$K_C = 0.45 \left(\frac{H_v a^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.5}$	Charles & Evans
5	$K_C = 0.014 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right)$	Lawn & Evans
6	$K_C = 0.016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right)$	Anstis
7	$K_C = 0.129 \left(\frac{H_v a^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.5}$	Nihara
8	$K_C = 0.01 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.67} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right)$	Laugier
9	$K_C = 0.055 \log \left(8.4 \frac{a}{c} \right) \left(\frac{H_v}{E\Phi} \right)^{-0.4} \left(\frac{H_v a^{0.5}}{\Phi} \right)$	Blendell
10	$K_C = 0.0089 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{P}{ac^{0.5}} \right)$	Nihara
11	$K_C = 0.142 \left(\frac{H_v a^{0.5}}{\Phi} \right) \left(\frac{E\Phi}{H_v} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.56}$	Lankford
12	$K_C = 0.035 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.25} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right)$	Tanaka



Şekil 4.8 900 K'de 100, 150, ve 200 dk. ısıtım sonucu elde edilen kompozit numunelerin kırılma tokluğu değerleri.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışması kapsamında $Ni_{42,6}Co_{20}W_{20}B_{17,4}$ alaşımı 0,3 mm kesit kalınlığında dökülmüş ve tamamen amorf yapıda elde edilmiştir. Elde edilen alaşım kristallenme sıcaklığının hemen üzerindeki sıcaklıklarda, izotermal bir şekilde, farklı sürelerde kristalize edilmiştir. Kompozit numuneler hazırlanmış ve yapıda oluşan fazlar XRD analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen kompozit malzemenin en yüksek sertliği 1445 Hv ve bu sertlikteki kırılma tokluğu ise $3,50-11,63 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak belirlenmiştir. Fakat alaşımın belirlenmesi esnasında çalışmaları literatürde mevcut olan ve mekanik özelliklerinin bor miktarı artırılarak artırılması hedeflenen $Ni_{36,3}Co_{25}W_{23,7}B_{15}$ (Hitit vd. 2021) alaşımının sertlik ve tokluk değerleri ile tasarlanan $Ni_{42,6}Co_{20}W_{20}B_{17,4}$ alaşımı kıyaslandığında, sertlik değerinin değişmediği ve tokluk değerinin arttığı gözlenmektedir. Yüksek sertlik değerlerine ulaşılamamasının birkaç ana sebebi olduğu düşünülmektedir.

- Alaşım bünyesinde; Ni içerisinde çözünen W ve Co miktarının düşürülememesi sonucu, yapıda sertliği arttırmak için çökeltilen CoWB fazının oluşması için istenen W ve Co miktarları yetersiz kalmaktadır. Fakat Ni içerisindeki W'in çözünürlüğünün kısmende olsa düşürüldüğü SEM görüntülerine bakıldığında, nano boyuttaki CoWB çökeltilerinin miktarında ki artıştan dolayı saptanmıştır. $Ni_{42,6}Co_{20}W_{20}B_{17,4}$ alaşımının 900 K' de ısıtılmasına tabi tutulması sonucu elde edilen kompozitin Rıtveld sonuçları incelendiğinde kompozitin hacim oranı %55 Ni ve %45 CoWB olarak bulunmuştur. Ayrıca B'un Ni içerisinde çözünmediği ve mikroyapıdaki tüm B atomlarının CoWB oluşturmak için kullanıldığı düşünülmektedir. Bir CoWB hücrenin 12 atom içerdiği ve bir Ni hücrenin ise 4 atom içerdiğide bilinmektedir (Hitit vd. 2021). Bu bilgilerden hareketle;

Ni	Co	W	B
42,6	20	20	17,4
42,6	x	x	x
42,6	20-x	20-x	17,4-x

$$V_{CoWB} = \frac{3x}{12} 123\text{\AA}^3 = 30,75x \quad \sim\%45 \quad (5.1)$$

$$V_{Ni} = \frac{100-3x}{4} (3.572)^3 = 1139,3 - 34,179x \quad \sim\%55 \quad (5.2)$$

$$V_{toplam} = V_{Ni} + V_{CoWB} = 1139,3 - 3,429x \quad (5.3)$$

$$f_{CoWB} = \frac{V_{CoWB}}{V_{toplam}} = \frac{30,75x}{1139,3-3,429x} = 0,45 \quad (5.4)$$

Yukarıdaki denklemler de;

V_{CoWB} = CoWB hacim oranı

V_{Ni} = Ni hacim oranı

V_{toplam} = Toplam hacim oranı

f_{CoWB} = CoWB hacim fraksiyonu olarak kullanılmıştır.

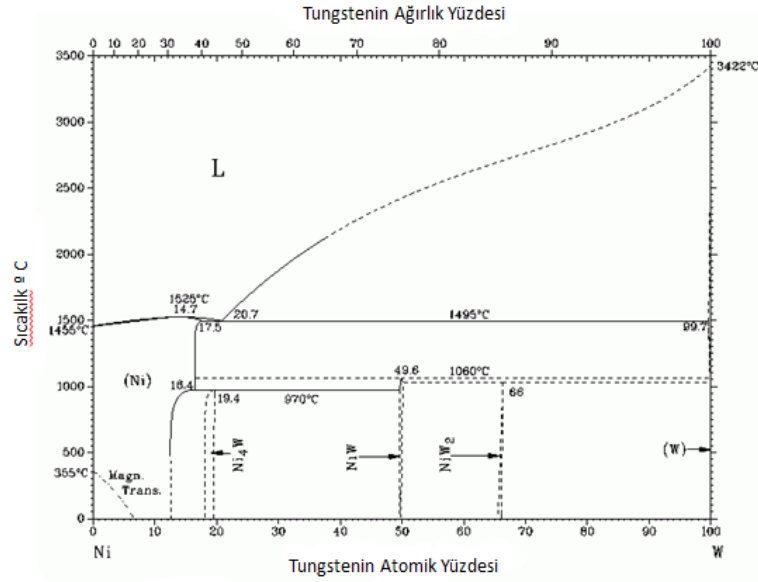
- CoWB'un hacim fraksiyonundan yola çıkılarak yapı içerisinde CoWB oluşturmak için kullanılan B miktarı (x değeri) %16 olarak tespit edilmiştir. Buradan Win Ni içerisindeki çözünürlüğü;

Ni	Co	W	B					
42,6	20	20	17,4					
42,6	16	16	16					
42,6	+	4	+	4	+	1,4	=	52

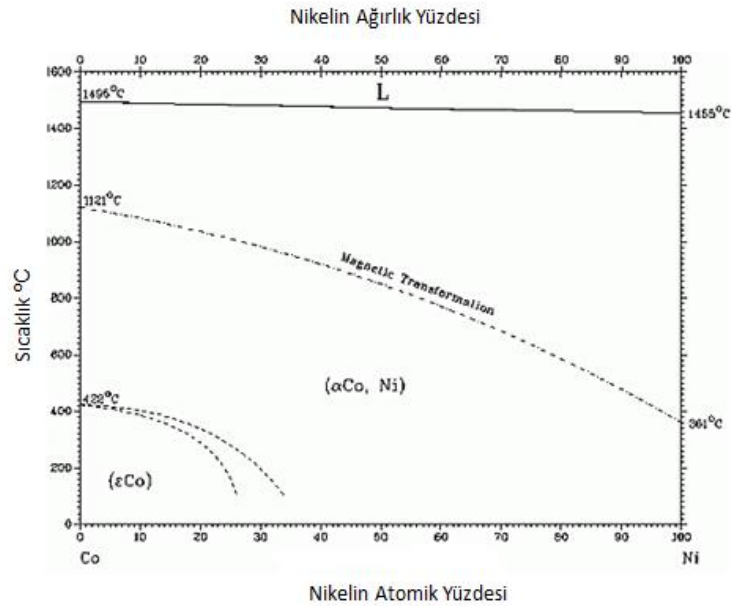
$$\%W = \frac{4}{52} 100 = \%8 \quad (5.5)$$

- Literatürde çalışmaları mevcut olan ve baz alaşım olarak alınan $Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ kompozitinin Ni içerisindeki W çözünürlüğü % 17 olarak bulunmuştur (Hitit vd. 2021). Denklem 5.5 dikkate alındığında, $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompozitinde Ni içerisindeki W çözünürlüğü ise %8 olarak tespit edilmiştir. Bu sebeple $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompozitinde Ni içerisindeki W oranının düşmesi sonucu kırılma tokluğu değeri $Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ (Hitit vd. 2021) kompozitine göre ~3,5 kat artmıştır. Fakat Ni içerisinde W miktarının düşmesi ile matrisin sertlik değeri azalmış, kompozit bünyesinde daha fazla hacim oranında CoWB oluşmasına rağmen, sertlik istenilen değerin altında kalmıştır.
 - Şekil 5.1' de verilen Ni-W faz diyagramı incelendiğinde; metalik cam alaşımlarının kristalize edilmesinden sonra W'in, Ni içerisindeki çözünürlüğü %16-17 atomik olduğu bilinmektedir.
 - Şekil 5.2'de verilmiş olan faz diyagramı incelendiğinde Co'nın Ni içerisinde tamamen çözüldüğü görülmektedir (İnt. Kyn 7). Yapı içerisinde yüksek sertlik sağlaması istenen CoWB fazının oluşumu için; Ni matris içerisinde çözünen W ve Co elementlerinin çözünürlüğünün düşürülmesi sağlanmalıdır. Bu sayede CoWB fazının miktarı artacağı için sertlik değeri de arttırılabilir.
- Baz alaşım olarak kabul edilemiş olan $Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ alaşımının kristalizasyonu ile elde edilen kompozitin en yüksek sertlik değeri 1444 Hv olarak bildirilmiştir (Hitit vd. 2021). Bu sertlik değerinin ölçüldüğü noktadaki SEM analizi incelendiğinde; ortalama tane boyutunun 197 nm olduğu görülmektedir. Tez çalışması kapsamında tasarlanmış olan kompozit numunenin en yüksek sertlik değeri 1445 Hv'dir. Bu sertlik değerinin ölçüldüğü noktada ortalama tane boyutunun 71 nm olduğu hesaplanmıştır. Ortalama tane boyutunun düştüğü açıkça görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde CoWB miktarının arttığının açıkça görülmesine rağmen; sertlik değerinin artmamasının sebebi, Nikel içerisindeki tungsten miktarının düşük olmasıdır. W

oranının düşmesi sonucu Ni'in sertliği azalmıştır. Matrisin sertliğinin düşmesinden dolayı, takviye fazının miktarının artmasına rağmen, kompozitin sertliğinde bir artış meydana gelmemiştir.



Şekil 5.1 Nikel-Tungsten faz diyagramı (İnt. Kyn. 8).



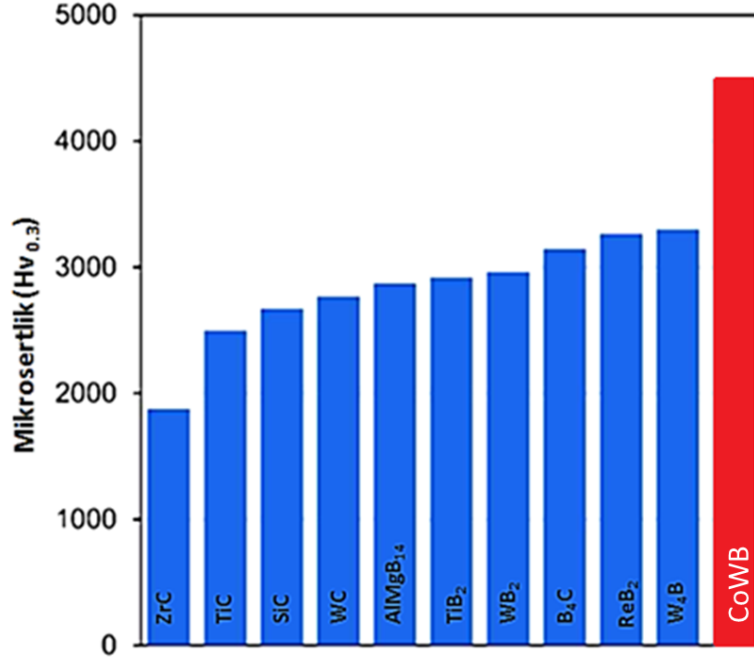
Şekil 5.2 Kobalt-Nikel faz diyagramı (İnt. Kyn. 9).

Bu çalışmada elde edilen kompozit malzeme kayde değer bir tokluk değerine sahiptir. Baz alaşım olarak kabul edilmiş olan $Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ (Hitit vd. 2021) alaşımının, 75 ve 150 dakika boyunca ısıtılma tabii tutulması sonucu elde edilen kompozitlerin tokluk değerlerinin $2,55-4,67 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ve $3,55-6,45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olduğu rapor edilmiştir. Tez çalışması sonucunda elde edilen kompozit numunenin 100 ve 150 dakika süre ile ısıtılma tabii tutulması sonucu kompozit malzemelerin tokluk değerlerinin ise $3,50-11,63$ ve $5,20-16,83 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olduğu belirlenmiştir. Tokluk değerinde ki bu artışın sebebi Ni içerisinde çözünen W ve Co miktarının kısmen de olsa azaltılmış olmasıdır. Alaşım kompozisyonunda W ve Co miktarlarının azaltılması ve B miktarının artırılması nikel içerisindeki W ve Co miktarlarının azalmasına neden olmuştur. Bunun sebebi; her ne kadar ısıtılma işlem esnasında ilk çökelen faz Ni olsa da, Ni'nin oluşumu tamamlanmadan CoWB fazında çökelmeye başlaması ve CoWB fazının yüksek bor oranından dolayı daha fazla Co ve W içermesidir. (Hitit vd. 2021).

Daha öncede belirtildiği gibi, Ni oluşumu tamamlanmadan CoWB fazı çökelmeye başlamaktadır. Bu yüzden alaşım bünyesinde W ve Co miktarı azaltılsa bile ilk çökelmeye başlayan fazın Ni olmasından dolayı bünyede bulunan W ve Co miktarının oranına göre yine Ni içerisinde yer alan pozisyonunda W ve Co çözünmeye devam edecektir. Bu nedenle kompozitin kırılma tokluğunun daha da artırılması için yapı içerisinde Ni içerisinde çözünmekte olan W ve Co miktarlarının daha fazla düşürülmesi gerekmektedir. Bu sebeple, nikel içinde çözünlülüğü yüksek ancak tungsten ve kobalt ile çözünlülüğü düşük olan elementlerin araştırılıp alaşıma ilave edilmesi gerekmektedir. Böylece, Ni içerisinde daha az çözünen W ve Co elementleri CoWB fazının oluşumunda rol alacağı için CoWB fazının da hacim oranı artacaktır. Bunun sonucunda, kompozitin hem kırılma tokluğu hemde CoWB fazının hacim oranının artmasından dolayı sertlik değeri artmış olacaktır.

Endüstriyel olarak literatür bilgilerinde de anlatıldığı üzere, tez çalışması kapsamında elde edilmiş olan Ni-CoWB kompozitlerinin piyasada yaygın olarak kullanılan borür esaslı kompozitlerden ve özellikle WC esaslı karbürlerden bazı noktalar da eşit, fakat geliştirme çalışmaları sonucunda ise daha üstün özellikler sergileyecekleri açıkça görülmektedir. Fakat genel itibari ile tartışılacak olursa, bu bağlamda Ni-CoWB

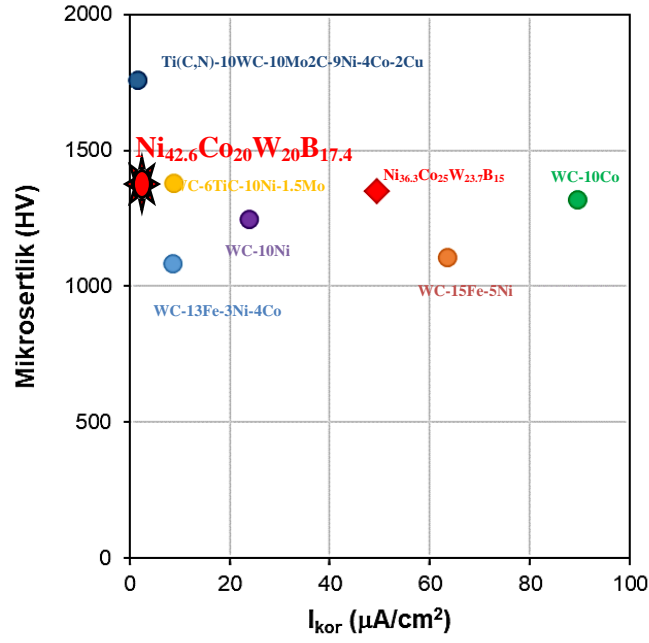
kompozitlerinin geliştirilmesi sonucunda yaygınca kullanılmakta olan karbür ve borür guruplarından daha yüksek sertliğe ve korozyon direncine ulaşacağı bilinmektedir. Bunun ana sebebi yapı içerisinde takviye fazı olarak kullanılan CoWB'un literatürdeki çalışmalar da göz önüne alındığında mikrosertlik değerinin karbürler ve borürler arasında en yüksek sertlik değerine sahip olmasıdır (Hitit vd 2021). Ayrıca matris fazı olan Ni'in korozyon direncininin çok iyi olması sebebi ile geliştirilecek olan kompozitlerin korozyon değerininin yüksek olması beklenmektedir. Şekil 5.4' de ki 1 M HCl asitte yapılan korozyon test değerleri incelendiğinde; $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompozitinin piyasada kullanılan diğer sermet guruplarına göre sertlik-korozyon değerleri ile karşılaştırıldığında iyi derecede sertlik-korozyon dayanımı kombinasyonu sergilediği görülmektedir. Ayrıca $Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ alaşımının I_{kor} değeri $\sim 45 \mu A/cm^2$ olarak ölçülmüşken tez çalışması kapsamında elde edilmiş olan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompozitinin I_{kor} değerinin $\sim 0,385 \mu A/cm^2$ ölçüldüğü görülmektedir. Alaşımın bor oranının arttırılması sonucu $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ alaşımının korozyon değeri $Ni_{36.3}Co_{25}W_{23.7}B_{15}$ alaşımına göre aynı sertlik değerlerine sahip olmalarına rağmen ~ 40 kat artış göstermiştir. Bunun ana sebebinin tokluğun artmasında da etken olan, Ni içerisinde ki W'in çözünürlüğünün düşmesi ile Ni matrisin saflaşmasıdır. Bunun sonucunda yapıda korozyon dayanımı yüksek olan Ni'in varlığı sebebiyle korozyon direnci önemli oranda artış göstermiştir. Şekil 5.5' de verilmiş olan $Ni_{42.6}Co_{20}W_{20}B_{17.4}$ kompozitinin %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde sergilemiş olduğu korozyon dayanım değerinin piyasadaki diğer sermetlerle karşılaştırıldığında, düşük olduğu görülmektedir. Fakat alaşım bünyesine korozyon dayanımı iyi olarak bilinen elementlerin (Cr, Mo, Nb, W, Hf gibi) (Lyon 2018) alaşımın mekanik özelliklerini olumsuz şekilde etkilemeyecek şekilde ilave edilmesi ile korozyon dayanımının arttırılacağı düşünülmektedir.



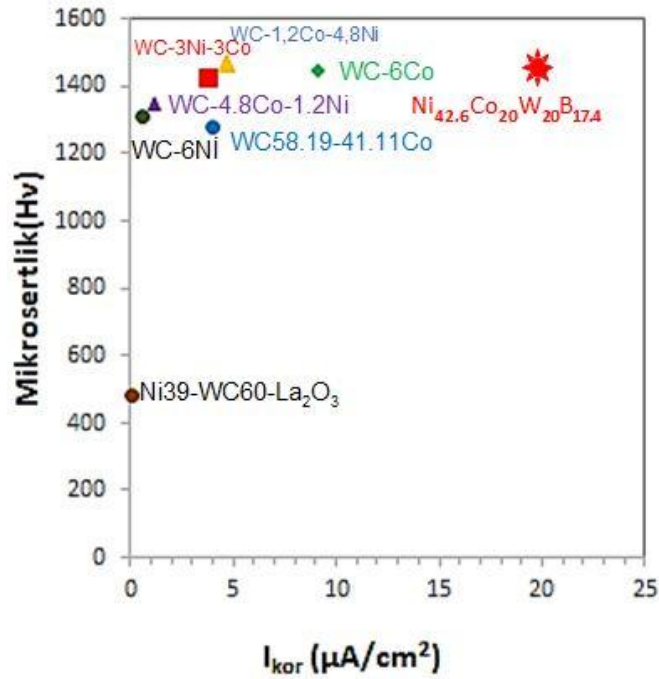
Şekil 5.3 2,94 N yük altında ölçülmüş olan borür ve karbürlerin mikrosertlik değerleri. AlMgB₁₄'ün mikrosertliği 9,8 N'luk bir yük altında ölçülmüştür (Chang vd. 2007, Nino vd. 2010).

Şekil 5.3'de görüldüğü üzere CoWB fazı karbür ve borür takviye fazları arasında en yüksek sertliğe sahip fazdır. CoWB fazının son derece yüksek sertliğe sahip olmasından dolayı, bir kompozit malzeme için hedeflenen sertlik değeri diğer borür ve karbür tipi takviye fazlarına göre daha düşük hacim oranında CoWB fazının çökeltilmesi ile bile elde edilebilir. Böylece metalik bağlayıcı bileşenin (nikel katı çözeltilisi) hacim oranı daha yüksek olacaktır. Bağlayıcı miktarının artmasının kompozit malzemenin özelliklerinin geliştirilmesi açısından iki önemli avantaj sağlaması beklenmektedir. Bunlar;

- Yapı içerisinde bulunan matris fazının artması ile kompozit malzemenin kırılma tokluğu artacaktır.
- Yapı içerisinde korozyon dayanımı yüksek olan Ni miktarının artması ile kompozitin korozyon dayanımı da artacaktır.



Şekil 5.4 Piyasada bulunan bazı sermetlerin 1M HCl'de korozyon grafiği.



Şekil 5.5 Piyasada bulunan bazı sermetlerin %3,5 NaCl' de korozyon grafi (Akkaş vd. 2019), (Zhang vd. 2013), (Katiyar vd. 2019), (Su vd. 2015), (Mohammed vd. 2018).

6. KAYNAKÇA

- Akkaş M, Islak S, 2019, Microstructure, Wear and Corrosion Properties of NiB-TiC Composite Materials Produced By Powder Metallurgy Method, *Science of Sintering*, 51, 327-338.
- Almound, E A, Roebuck, B W, 1988, Identification Of Optimum Binder Phase Compositions For Improved WC Hard Metals, *Materials Science and Engineering: A* , 105, 237-248.
- 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*, 26, 1099-1133.
- An W K, Cai A H, Xiong X, Liu Y, Luo Y, Li T L, vd., 2011 , Corrosion Behavior Of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ Metallic Glass In The Cl⁻ Containing Solution, *Materials Sciences and Applications*, 2, 546-554.
- Anstis G R, Chantikul P R, Lawn B R, Marshall D B, 1981, A critical Evaluation Of Indentation Techniques For Measuring Fracture Toughness: I, Direct crack measurements, *Journal American Ceramic Society*, 64, 533-538.
- Ashby M F, Greer A L, 2006, Metallic Glasses As Structural Materials, *Scripta Materialia*, 54, 321–326.
- Axinte E, 2012, Metallic Glasses From “ Alchemy” to Pure science: Present and Future of Design, Processing and Applications of Glassy Metals, *Materials and Design*, 35, 518–55.
- Başer T A, 2013, Kompozit Metalik Camlara Genel Bir Bakış, *Mühendis ve Makine*, 54, 36-44.
- Bian Z, Ahmad J, Zhang W, Inoue A, 2004, In Situ Formed $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{93}\text{Nb}_7$ Bulk Metallic Glass Composites, *Materials Transactions*, 46, 23-46.
- Blendell J E, 1979, The origins of internal stresses in polycrystalline alumina and their effects on mechanical properties, PhD Thesis, 127p, Cambridge.

- Borrel, A, Salvador M D , Rocha V G , Fernandez, A , Aviles, A M ,Gotor, 2012, Bulk TiC_xN_{1-x} -15%Co cermets obtained by direct spark plasma sintering of mechanochemical synthesized powders, *Materials Research Bulletin*,47, 4487–4490.
- Chang, S H, Chen S L, 2014, Characterization and Properties Of Sintered WC–Co and WC–Ni–Fe Hard Metal Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 585, 407-413.
- Chen X Q Niu, H Li, D Li, Li Y, 2011, Modeling Hardness of Polycrystalline Materials and Bulk Metallic Glasses, *Intermetallics*, 19, 1275–1281.
- Choi-Yim H, Johnson W L ,1997, Bulk Metallic Glass Matrix Composites, *Applied Physics Letters*, 71, 3808–3810.
- Choi-Yim H, Johnson W L ,2002, Processing, Microstructure and Properties Of Ductile Metal Particulate Reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ Bulk Metallic Glass Composites, *Acta Materialia*, 50, 2737-2745.
- Chung H Y, Winberger MB, Levine J B, Kavner A vd., 2007, Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure, *Science* 316, 436-439.
- Concustell A, Mattern N, Wendrock H, Kuehn U, Gebert A, Eckert J, vd., 2007, Mechanical Properties Of A Two-Phase Amorphous Ni-Nb-Y Alloy Studied By Nanoindentation, *Scripta Materialia*, 56, 85–88.
- CreMASchi V, Avram I, Pérez T, Sirkin H, 2002, Electrochemical Studies Of Amorphous, Nanocrystalline And Crystalline FeSiB Based Alloys, *Scripta Materialia*, 46, 95–100.
- Donovan P E, 1989, Plastic Flow and Fracture Of $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ Metallic Glass Under An Indentor, *Journal of Materials Science*, 24, 523–535.
- Eckert J, Das J, Pauly S, Duhamel C, 2007, Mechanical Properties Of Bulk Metallic Glasses And Composites, *Journal of Materials Research*, 22, 285–301.

- Eckert J , Das J ,Pauly S ve Duhamel C, 2007, Processing Routes, Microstructure and Mechanical Properties Of Metallic Glasses and Their Composites, *Advanced Engineering Materials*, 9, 443.
- Evans A G, Charles E A, 1975, Fracture Toughness Determinations By Indentation, *Journal Of The American Ceramic Society*, 59, 371-372.
- Evans A G, Wilshaw T R, 1976, Quasi-static solid particle damage in brittle solids – I. Observations, analysis and implications, *Acta Metallurgica*, 24, 939-956.
- Fan G J , Choo H, Liaw P K ,2007, A New Criterion For The Glass-Forming Ability Of Liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 102-107.
- Fei Xie, Qingjun Chen, Jiwen Gao ve Yulong Li, 2018, Laser 3D Printing of Fe-Based Bulk Metallic Glass: Microstructure Evolution and Crack Propagation, *ASM International*, 28, 3478–3486.
- Ferry M, Laws K J, White C , Miskovic D M , Shamlaye K F, vd., 2013, Recent Developments İn Ductile Bulk Metallic Glass Composites, *Materials Research Society*, 3, 1–12.
- Gu D D, Meiners W, Wissenbach K ve Poprawe P, 2012, Laser Additive Manufacturing Metallic Components: Materials, Processes and Mechanisms, *International Materials Reviews*, 57, 133–164.
- Hays, Kim C P, Johnson W L,2000, Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation And Enhanced Plasticity Of Bulk Metallic Glasses Containing İn Situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions, *Physical Review Letters*, 84, 2901–2904.
- Hitit A, Geçgin M, Öztürk P ,2015, Effect Of Annealing On Microstructure and Microhardness Of Co-Fe-Ni-Ta-B-Si Bulk Metallic Glass, *Journal Of Material Science Technologi*, 31, 148-152.
- Hitit A, Şahin H, Öztürk P, Aşgın A M ,2015, A New Ni-Based Metallic Glass With High Thermal Stability And Hardness, *Metals*, 5, 162–171.
- Hitit A, Yazici Z O, Şahin H, Öztürk P, Aşgın A M ve Hitit B, 2019, A novel Ni-Based Bulk Metallic Glass Containing High Amount Of Tungsten and Boron, *Journal of Alloys and Compounds*, 807, 151-661.

- Hitit A, Yazici Z O, Şahin H, Öztürk P, Aşgın A M ve Hitit B, 2020, A Ni-CoWB Composite Developed By Devitrification Of Ni-Co-W-B Bulk Metallic Glass, 140-479.
- Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou, vd., 2008, Designing Metallic Glass Matrix Composites With High Toughness and Tensile Ductility, *Nature*, 451, 1085–1089.
- Huang, J C, Chu J P, Jang J S C, 2009, Recent Progress In Metallic Glasses In Taiwan, *Intermetallics*, 17, 973–987.
- Iqbal M, Akhter J I, Zhang H F, Hua Z Q, 2008, Synthesis and Characterization Of Bulk Amorphous Steels, *Journal Non-Crystalline Solids*, 354, 3284–3290.
- Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, Ohba K, Masumoto T, 1993, Preparation Of 16 mm Diameter Rod Of Amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy, In *Materials Transactions, JIM*, 34, 1234–1237.
- Inoue A, Suryanarayana C, 2012, Metallic Glasses, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Group, 12, 413–454.
- Inoue A, Kong F L, Zhu S L, Shalaan E, Al-marzouki F M, 2015, *Intermetallics Production Methods and Properties Of Engineering Glassy Alloys and Composites*, *Intermetallics*, 58, 20–30.
- Inoue A, 2000, Stabilization Of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys, *Acta Materialia*, 48, 279–306.
- Inoue A, Nishiyama N, 2007, New Bulk Metallic Glasses For Applications As Magnetic-Sensing Chemical and Structural Materials, 32, 651–658.
- Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K, 2002, Cu-Based Bulk Glassy Alloys With High Tensile Strength Of Over 2000 MPa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, 200–209.
- Ishida M, Takeda H, Watanabe D, Amiya K, Nishiyama N, Kita K, vd., 2004, Fillability and Imprintability Of High-Strength Ni-Based Bulk Metallic Glass Prepared By The Precision Die-Casting Technique, *Materials Transactions*, 45, 1239–1244.

- Kajita S, Yamaura S I, Kimura H, Inoue A, 2010, Composition Control Of Pd-Cu-Si Metallic Glassy Alloys For Thin Film Hydrogen Sensor, *Materials Transactions*, 51, 2133–2138.
- Kalay I, 2010, Devitrification Kinetics and Phase Selection Mechanisms In Copper-Zirconium Metallic Glasses, 188p, Ames.
- Karakoç Z, Ketanİ M A, Ketanİ Şennur, 2016, Working Mechanism and Types of Microscopes, *The Journal of Faculty Of Veterinary Medicine*, 1, 1–6.
- Karimi H, Hadi M, Ebrahimzadeh I, Farhang M R, Sadeghi M, 2018, High-temperature oxidation behaviour of WC-FeAl composite fabricated by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 44, 17147-17153.
- Katiyar P,K, Ranndhawa N,S, 2019, Corrosion behavior of WC-Co tool bits in simulated (concrete, soil, and mine) solutions with and without chloride additions, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 85-105062.
- Khan M M, Nemati A, Rahman Z U, Shah U H, Asgar H, Haider W ,2018,Recent Advancements in Bulk Metallic Glasses and Their Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43, 233–268.
- Kim, H V, Son I J, Yoon J K, Doh, J M , Munnir, Z A, 2006, Rapid sintering of ultrafine WC–Ni cermets , *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24, 427–431.
- Klement W, Willens R H, Duwez P, 1960, Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon, *Nature*, 187, 869-870.
- Kobayashi A, Yano S, Kimura H , Inoue A, 2008, Fe-Based Metallic Glass Coatings Produced By Smart Plasma Spraying Process, *Materials Science and Engineering B*, 148, 110–113.
- Köster U, Herold U,1981, Crystallization Of Metallic Glasses, 46, 225–259.
- Kumar G, Raman H, Barnes A J, Pham Q, Waniuk T A, 2011, Thermoplastic Blow Molding Of Metals, *Materials Today*, 14, 14–19.

- Lankford J, 1982, Indentation Microfracture In The Palmqvist Crack Regime: Implications For Fracture Toughness Evaluation By The Indentation Method, *Journal of Material Science Letter*, 1, 493-495.
- Laugier M T, 1985, The Elastic/Plastic Indentation Of Ceramics, *Journal of Material Science Letters*, 4, 1539-1541.
- Laugier M T, 1987 New Formula For Indentation Toughness In Ceramics, *Journal of Materials Science Letter*, 6, 355-356.
- Lawn B R, Evans A G, Marshall D B, 1980, Elastic/Plastic Indentation Damage In ceramics: The Median/Radial Crack System, *Journal American Ceramics Society*, 63, 574-581.
- Lee M H, Park J S, Kim J H, Bae D H, Kim W T, Kim D H ,2004, Mechanical Behavior Of Ni-Based Metallic Glass Matrix Composites Deformed By Cold Rolling, *Materials Letters*, 58, 3312–3315.
- Li S, Wei Q, Li Q, Jiang B, Chen Y, Sun Y,2015, Development Of Fe-Based Bulk Metallic Glasses As Potential Biomaterials, *Materials Science and Engineering: C*, 52, 235–241.
- Li X P , Kang C W, Huang H , Zhang L C ve Sercombe T B ,2014 Selective Laser Melting of an $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$, *Metallic Glass: Processing, Microstructure Evolution and Mechanical Properties*, *Material Science Engineering A*, 606, 370–379.
- Liebermann H H, C D Graham , 1976, Production of Amorphous Alloy Ribbons And Effects Of Apparatus Parameters on Ribbon Dimensions, *Materials Research*, 12, 921-923.
- Lu Z P, Liu C T,2004, A New Approach To Understanding and Measuring Glass Formation In Bulk Amorphous materials, *Intermetallics*, 12, 1035–1043.
- Liu, K, Wang, Z, Yin, Z, Gao, L, Yuan, J ,2018, Effect of Co Content On Microstructure and Mechanical Properties Of Ultrafine Grained WC-Co Cemented Carbide Sintered By Spark Plasma Sintering , *Ceramics International*, 44, 18711– 18718.

- Lyon L I D, Ed E D N, Lyon M D, Greer A L, 2018, Development Of Amorphous Metallic Alloys For Biomedical Applications and Understanding Of The Plasticity Phenomena, 11-13 May, Riga.
- Marques B J, Feranandes, C M , Senos A M R, 2013, Sintering, Microstructure and Properties Of WC-AISI304 Powder Composites, Journal of Alloys and Compounds, 562, 164–170.
- Masood A, 2012, Functional Metallic Glasses, Ph. D. Thesis, 60p, Sweden.
- Mehmood M, Kawaguchi N, Maekawa H, Sato Y, Yamamura T, Kawai, vd., 2003 Compact Coating of Tantalum on Tungsten Prepared by Molten Salt Electrodeposition, Materials Transactions, 44, 1659–1662
- Miller M, Liaw P, 2008, Bulk Metallic Glasses: An Overview In Bulk Metallic Glasses: An Overview, Asia Materials, 3, 82-90.
- Mohammed S, Rajamure R S, Zhang Z, Balu P vd., 2018, Tailoring Corrosion Resistance Of Laser-Cladded Ni/WC Surface By Adding Rare Earth Elements, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 97, 4043–4054.
- Morishita M, Koyama K, Maeda, K, Zhang G, 1999, Calculated Phase Diagram Of The Ni-W-B Ternary System, Matererials Transation JIM, 40, 600–605.
- Morrison M L, Buchanan R A, Leon R V, Liu C T, Green B A, Liaw P K, vd., 2005, The Electrochemical Evaluation Of A Zr-Based Bulk Metallic Glass In A Phosphate-Buffered Saline Electrolyte, Journal of Biomedical Materials Research - Part A, 74, 430–438.
- Nair B, Priyadarshini B G, 2016, Process, Sructure, Property and Applications Of Metallic Glasses, AIMS Materials Science, 3, 1022–1053.
- Nihara K, Morena R, Hasselman D P H, 1982, Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, Journal Of Materials Science Letter, 1, 13-16.
- Niihara K, 1983, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, Journal Of Materials Science Lettter, 2, 221-223.

- Ning Li , Jianji Zhang, Wei Xing, Di Ouyang, Lin Liu , 2018, 3D Printing of Fe-Based Bulk Metallic Glass Composites With Combined High Strength and Fracture Toughness, *Materials and Design*, 143, 285–296.
- Nino A, Tanaka A, Sugiyama S, Taimatsu S, 2010, Indentation size effect for the hardness of refractory carbides, *Material Transactions*, 51, 1621-1626.
- Nowosielski R, Cesarz-Andraczke K ,2019, Impact Of Zn and Ca On Dissolution Rate, Mechanical Properties and GFA Of Resorbable Mg–Zn–Ca Metallic Glasses, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 18, 1–11.
- Oksa M, Turunen E , Suhonen T , Varis T ve Hannula S P, 2011, Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications, *Coatings*, 1, 17-52.
- Peng, Y, Wang, H, Zhao H H, Liu X, Song X 2020, Nanocrystalline WC-Co Composite With Ultrahigh Hardness and Toughness, *Composites Part B*, 197, 108161.
- Phan T A, Hara M, Oguchi H, Kuwano H ,2015, Current Sensors Using Fe-B-Nd-Nb Magnetic Metallic Glass Micro-Cantilevers, *Microelectronic Engineering*, 135, 28–31.
- Qiao J, Jia H, Liaw P K, 2016, Metallic Glass Matrix Composites, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 100, 1–69.
- Schroeder V, Gilbert C J, Ritchie R O, 1998, Comparison Of The Corrosion Behavior Of A With Its Crystallized Form, *Scripta Metaterialia*, 38, 1481–1485.
- Schroers J, 2010, Processing of Bulk Metallic Glass,2010, *Advanced Materials*, 22-1566–1597.
- Schroers J, Paton N , 2006, Amorphous Metal Alloys Form Like Plastics, 2006, *Advanced Materials Process*, 164, 61–63.
- Scully J R, Gebert A, Payer J H, 2007, Corrosion and Related Mechanical Properties Of Bulk Metallic Glasses, *Journal of Materials Research*, 22, 302–313.
- Sharma P, Inoue A, 2010, Metallic Glass, *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, 4 November, India.

- Sousa C A, Kiminami C S, 1997, Crystallization and Corrosion Resistance Of Amorphous FeCuNbSiB, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219, 155–159.
- Su W, Sun Y, Lui J, Feng J, Ruan J, 2014, Effects of Ni On The Microstructures and Properties Of WC–6Co Cemented Carbides Fabricated By WC–6(Co, Ni) composite powders, *Ceramics International*, 41, 3169–3177.
- Suo Z Y, Song Y L, Yu B, Qiu K Q, 2011, Fabrication Of Tungsten-Based Metallic Glasses By Low Purity Industrial Raw Materials, *Materials Science and Engineering A*, 528, 2912–2916.
- Swadener J G, George E P, Pharr G M, 2002, The Correlation Of The Indentation Size Effect Measured With Indenters Of Various Shapes, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50, 681–694.
- Takagi K, 2006 , Development and Application Of High Strength Ternary Boride Base Cermets, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2809–2818.
- Tanaka K, 1987, Elastic/Plastic Indentation Hardness and Indentation Fracture Toughness: The Inclusion Core Model, *Journal of Material Science*, 22, 1501-1508.
- Telford M, 2004, The Cast For Bulk Metallic Glasses, *March*, 7, 36–43.
- Tien H Y, Lin C Y, Chin T S ,2006, New Ternary Ni-Ta-Sn Bulk Metallic Glasses, *Intermetallics*, 14, 1075–1078.
- Tracey V A,1992, Nickel in Hardmetals, *Refractory Metals & Hard Materials*,11, 137-149.
- Tsai M H, Tsai R C, Chang T, Huang W F ,2019, Intermetallic Phases In High-Entropy Alloys: Statistical Analysis Of Their Prevalence and Structural Inheritance, *Metals*, 9, 1–18.
- Wang D P, Wang S L, Wang J Q 2012, Relationship Between Amorphous Structure and Corrosion Behaviour In A Zr-Ni Metallic Glass, *Corrosion Science*, 59, 88–95.
- Wang K, Fujita T, Chen W, Nieh T G, Okada H, Koyama K, vd., 2007, Electrical Conductivity Of A Bulk Metallic Glass Composite, *Applied Physics Letters*, 91, 15.

- Wang Z M, Zhang J, Wang J Q ,2010, Pit Growth In A Ni-Nb Metallic Glass Compared With Its Crystalline Counterpart, *Intermetallics*, 18, 2077–2082.
- Wiest A, Wang G, Huang L, Roberts S, Demetriou M D, Liaw P K, Johnson W L, 2010, Corrosion and Corrosion Fatigue Of Vitreloy Glasses Containing Low Fractions Of Late Transition Metals, *Scripta Materialia*, 62, 540–543.
- Wu X, Li L, He N, ZhaO G, Shen J, 2019, Laser Induced Oxidation Of Cemented Carbide During Micro Milling, *Ceramic International*, 45, 15156-15163.
- X Ren, L Yu, Y Liu, H Li, J Wu, Z Liu,2016, Effects Of Extra Boron Addition On The Liquid-state Sintering Process and Properties Of Hard Mo_2FeB_2 Based Cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 61, 207-214.
- Xie G, 2013, Spark Plasma Sintering: A Useful Technique to Develop Large-Sized Bulk Metallic Glasses, *Journal of Powder Metallurgy & Mining*, 2, 2–4.
- Xie G, Louzguine-Luzgin D V, Kimura H, Inoue A, 2007, Nearly Full Density $\text{Ni}_{52.5}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}$ Bulk Metallic Glass Obtained By Spark Plasma Sintering Of Gas Atomized Powders, *Applied Physics Letters*, 90, 12–15.
- Xing L Q, Eckert J, Löser W, Schultz L,1999, High-Strength Materials Produced By Precipitation Of Icosahedral Quasicrystals In Bulk Zr–Ti–Cu–Ni–Al Amorphous Alloys *Applied Physics Lettter*, 74, 664-670.
- Xu D, Duan G, Johnson W L, Garland C, 2004, Formation and Properties Of New Ni-Based Amorphous Alloys With Critical Casting Thickness Up To 5 mm, *Acta Materialia*, 52, 3493–3497.
- Venkateswaran, T, Basu B, Raju G B, Kim D Y, 2006, Densification and Properties Of Transition Metal Borides-Based Cermets Via Spark Plasma Sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2431–2440.
- Yu, H, Liu, W, ve Zheng, Y, 2011, Microstructure and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Mo_2FeB_2 Based Cermets, *Materials and Design*, 32, 3521–3525.
- Yoshitake T, Kubo Y, Igarashi H,1988, Preparation Of Refractory Transition Metal-Metalloid Amorphous Alloys and Their Thermal Stability, *Material Science and Engineering*, 97, 269–271.

- Zakhariev Z, Zlateva R, Petrov K, 1986, Microhardness and High-Temperature Oxidation Stability Of CoWB, Journal of the Less Common Metals, 117, 129-133.
- Zeng Y, Qin C, Nishiyama N, Inoue A, 2010, New Nickel-Based Bulk Metallic Glasses With Extremely High Nickel Content, Journal of Alloys and Compounds, 489, 80–83.
- Zhang P, Li S X, Zhang Z F, 2011, General Relationship Between Strength and Hardness, Materials Science and Engineering A, 529, 62–73.
- Zhang S, 1993, Titanium Carbonitride-Based Cermets: Processes and Properties, Materials Science and Engineering A, 163, 141-148 .
- Zhang, T, Inoue A, 2002, New Bulk Glassy Ni-Based Alloys With High Strength Hf 3000 MPa, Materials Transactions, 43, 708–711.
- Zhang Q, Lin N, He Y, 2013, Effects Of Mo Additions On The Corrosion Behavior Of WC–TiC–Ni Hardmetals In Acidic Solutions, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 38, 15–25.
- Zhai W, Gao Y, Sun L, He L, Wang Y, 2018, Improvement Of High Temperature Oxidation Behavior Of Cr₃C₂-20 wt % Ni Cermets By Adding 1 wt % Mo, Journal of Alloys and Compounds, 731, 271-228.

İnternet Kaynakları

1. https://www.researchgate.net/figure/Processing-of-Ce-75-Al-23-Si-2-metallic-glass-preparation-using-single-roller_fig1_317609747, 20.04.2020
2. <http://www.gordonengland.co.uk/> , 12.10.2020
3. <https://www.metalurjik.com/taramali-elektron-mikroskobu-sem> ,10.04.2021
4. <https://www.ceyrekmuhendis.com/elektron-mikroskobu-nedir/>, 10.04.2021
5. <https://slideplayer.biz.tr/slide/12053749/>, 14.4.2021
6. <http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu> ,10.4.2021
7. <http://www.himikatus.ru/> , 07.03.2021
8. <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Ni-W.php> , 07.03.2021
9. <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Co-Ni.php>, 07.03.2021

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhammed Emir Kara
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya – 30.11.1995
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon / e-posta) : 0541 210 45 35/ emirkaras@yandex.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Selçuklu Anadolu Teknik Lisesi (2010 –2014)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü (2014 – 2018)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı (2018-2021)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metalik Malzemeler Laboratuvarı, TÜBİTAK Proje Çalışanı (Bursiyer Öğrenci) (2018-2021)
: Önder Group Winsa Cam (2021– Devam Ediyor)