Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 11(1), 376 – 393, 2023 e-ISSN: 1308-6693



Araștırma Makalesi

Research Article

NANO WC KOMPOZİTLERDE Fe-Ni ORANIN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

Esad KAYA*, Mustafa ULUTAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
Toz Metalurjisi,	Günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip olan WC içerikli metal matrisli
Metal Matrisli Kompozitler,	kompozitler (MMK) önemli mühendislik malzemelerindendir. Bu kompozit
Mekanik Özellikler.	malzemeler kesici takım malzemesi endüstrisinin çok önemli bir bölümünü
	oluşturmaktadır. Co, sinterlenmiş karbürler için en çok kullanılan bağlayıcı
	matris fazıdır. Dünya üzerinde kısıtlı tedariği nedenli fiyat dalgalanması ve
	özellikle karjiyonik etkileri nedeniyle Co'ın alternatifler ile değiştirilmesi
	bilimsel literatürde yoğun bir ilgi konusudur. Bu durum alternatif bağlayıcı
	matris arayışlarını daha da arttırmaktadır. Mevcut çalışmaların farklı bileşikler
	ve alaşımlara odaklandığı görülmektedir. Bu çalışmada, ucuz ve zararlı etkileri
	azaltışmış MMK malzeme üretimi amaçlanmıştır. WC, Fe, Ni ve C tozları
	kullanılarak toz metalurjisi yöntemi ile farklı kimyasal bileşime sahip MMK
	malzemeler üretilmiştir. Deneysel çalışmalarda tozlar homojen karıştırma
	işlemi yapıldıktan sonra, eksenel ve soğuk izostatik olarak preslenmiş ve
	basınçsız argon ortamında sinterlenmişlerdir. Üretilen numunelerin mikroyapı
	(yoğunluk, faz) ve mekanik (sertlik, elastisite modülü, kırılma tokluğu)
	özellikleri deneysel ve ampirik olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmada
	bağlayıcı faz olarak farklı oranlarda Fe, Ni ve C katkısının mikroyapı ve mekanik
	özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Fe ve Ni katkıları için kritik bir oranın
	olduğu ve tespit edilen miktarın üstünde katılmasının kırılma tokluğunu
	azalttığı tespit edilmiştir. En uygun kimyasal bileşim, mikroyapı ve mekanik
	özelliklere göre belirlenmiştir.

THE EFFECT OF Fe-Ni RATIO ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN NANO WC COMPOSITES

Keywords	Abstract
Powder Metallurgy,	WC-content metal matrix composites (MMC), which have a wide usage area
Metal Matrix Composites,	today, are essential engineering materials. These composite materials
Mechanical Properties.	constitute a vital part of the cutting tool material industry. Co is the most commonly used binder matrix phase material for sintered carbides. Replacing Co with alternatives is a subject of intense interest in the scientific literature due to the price fluctuation caused by limited supply globally and especially its carcinogenic effects. This situation further increases the search for alternative binding matrices. Current studies seem to focus on different compounds and alloys. In this study, it is aimed to produce cheap MMC materials with reduced detrimental effects MMC materials with different chemical compositions were

^{*} İlgili yazar / Corresponding author: esatkaya@ogu.edu.tr, +90- 0222-2393750-3374

produced by powder metallurgy method using WC, Fe, Ni, and C powders. In the experimental studies, the powders were pressed axially and cold isostatically and sintered in an unpressurized argon environment after homogeneous mixing. The produced samples' microstructure (density, phase) and mechanical (hardness, modulus of elasticity, fracture toughness) properties were investigated experimentally and empirically. The study investigated the effect of Fe, Ni and C additives in different ratios as the binding phase on the microstructure and mechanical properties. It has been determined that there is a critical ratio for Fe and Ni additives, and the addition of above the determined amount reduces the ampirical fracture toughness. The chemical composition with the most suitable content in the samples was determined according to the microstructure and mechanical properties.

Alıntı / Cite

Kaya, E., Ulutan, M., (2023). Nano WC Kompozitlerde Fe-Ni Oranın Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 11(1), 376-393.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)	Makale Süreci / Article Process	
E. Kaya, 0000-0002-7332-6154	Başvuru Tarihi / Submission Date	04.02.2022
M. Ulutan, 0000-0003-1821-6486	Revizyon Tarihi / Revision Date	24.06.2022
	Kabul Tarihi / Accepted Date	02.12.2022
	Yayım Tarihi / Published Date	27.03.2023

THE EFFECT OF Fe-Ni RATIO ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN NANO WC COMPOSITES

Esad KAYA*, Mustafa ULUTAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

Highlights

- Fe-Ni based composites successfully produced.
- Elastic modulus has been improved due to transformation toughening.
- Palmqvist fracture thoughness has been increased with the addition of Fe-Ni

Graphical Abstract



Figure. Numerical area of the weighted phase ratios

Purpose and Scope

^{*} Corresponding author: esatkaya@ogu.edu.tr, +90- 0222-2393750-3374

To reduce the usage of the Co binder in sintered carbides.

Design/methodology/approach

Thereotical calculation were firstly setup.Material production and analysis has been succesfully made.

Findings

The newly formed material's mechanical exhibits superior performance.

Originality

The paper could be easily distinguishable due to based on extraordinary chemical content.

1. Giriş (Introduction)

Partikül içerikli MMK malzemeler düşük fiyat, iyi şekil alabilirlik ve işlenebilirlik gibi özellikleriyle bir ilgi odağı halindedirler (Ibrahim I.A. vd., 1991). Bu özellikler malzemenin mikroyapısı ve özelliklerine, faz bileşenlerine, ara yüzey davranışlarına, partiküllerin içerik, dağılım, şekil ve boyutuna göre değişmektedir.Malzemelerde uygulanabilecek farklı oranlarda faz birleşimi sayesinde tür ve mikroyapı çeşitliliği nedeniyle oldukça farklı tasarımlar yapmak mümkündür (Liu B.vd., 1994).

Sinterlenmiş karbürler birden fazla bileşik ve elementten oluşan partikül içerikli MMK yapılardır. Sinterlenmiş karbürler genellikle farklı karbür yapılarından üretilmektedir. WC, sinterlenmiş karbürlerde en yaygın olarak kullanılan malzemelerdendir. Yüksek sıcaklıklarda sertliğini ve kimyasal kararlılığını koruması ve diğerlerine göre üretiminin kolay olması WC'ü başlıca sinterlenmiş karbür malzemelerinden biri yapmaktadır. WC'ü takım malzemesi yapan en önemli unsurlardan biri de bağlayıcı Co ile farklı oranlarda oluşturduğu kompozitlerdir. WC'e tokluk ve elaştişite kazandıran önemli bağlayıcılardan biri olan Co'ın birçok avantajı vardır. Bunlar: çok iyi ıslanabilirlik, WC içinde iyi çözünebilirlik, benzer ısıl iletim katsayısı ve WC ile yaptığı sıvı faz sinterlemesi şeklinde sıralanabilir (Davis, J.R. 2001). Fakat Co'ın süperalaşımların ve batarya elektrod parçalarının ana elementlerinden biri olması birim fiyatını vükseltmektedir (Patricia A.P. ve Thomas S.J., 1999). Ayrıca ciddi bir deri alerjeni olması ve cilt kanseri tetikleyicisi olduğu da bilinmektedir (Fischer F. ve Rystedt I., 1983). Düşük maliyet ve hızlı imalat için sürekli geliştirilen malzemelerde insan ve çevre sağlığına zararı olmayan alternatif bağlayıcı malzeme arayışı devam etmektedir. Mevcut literatür araştırıldığında, Co'a alternatif matris malzemesi olarak Mn, Si, V, Ni, Ru, Re, Mo elementleri Ni-V, Ni-Zn, Co-Mn, Cu-Ni, Ni-V gibi intermetalik ve alaşımların kullanılmasıyla da olumlu sonuçlar alındığı görülmektedir (Penrice T.W., 1987; Siemiaszko D. vd., 2010). Bahsedilen bu durumlar Ni bağlayıcı içerikli kompozit malzemelerin gelişmesinin de önünü açmaktadır. MMK'lerin farklı matrislerde ve oranlarda birlestirildiğinde mekanik özelliklerde değisim gösterdiği bilinmektedir (Liu C., 2015).

Fe-Ni bileşimleri günümüzde geleneksel Co bağlayıcı fazının yerine kullanılması veya Co oranın azaltılması yönünden birçok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Mikroyapı ve mekanik özellikler açısından değerlendirildiğinde, eğer kimyasal bileşim ve proses koşulları iyi belirlenirse, bu alaşım sistemlerinde Co içerikli bağlayıcılara eşdeğer veya hatta üstün özellikler gösterebileceği düşünülmektedir. (Buchegger C. vd., 2015). Ayrıca Fe/Ni kompozisyon oranının, karbon içeriğinin ve termodinamik işlemlerin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesiyle, bağlayıcı fazın istenen derecede stabilliği sağlanabilmektedir. Sağlanan stabil faz varlığı sayesinde Fe/Ni bağlayıcıda görülen dönüşüm sertleşmesi ile klasik WC/Co bileşimine göre sertlikte kayıp olmadan çok daha yüksek tokluk elde edileceği öngörülmektedir (Walbrühl M. vd., 2018).

Bu çalışmada WC içerikli MMK malzemelerin toz metalurjisi tekniği ile üretim durumları en iyilenmiştir. Bu amaçla ticari tip WC, Fe, Ni ve C esaslı metal tozları kullanılarak farklı kimyasal bileşim oranlarına sahip numuneler üretilmiştir. Üretilen numunelerin mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiş ve en uygun kimyasal bileşim belirlenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada ticari tip WC, Fe, Ni, C tozları kullanılarak MMK malzemeler üretilmiştir. Deneylerde kullanılan tozların elektron mikroskobu fotoğrafları Şekil 1'de görülmektedir. WC, Fe ve Ni tozları küresel formda iken C tozu düzensiz yapıdadır. WC tozlarının ortalama tane boyutu 100 nm seviyesindeyken, Fe-Ni tozlarının ortalama tane boyutu 5 μm, C tozu ise 20 μm seviyesindedir.



Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan toz malzemelerin SEM-EDS analizleri; a)WC, b)Fe, c)Ni, d)C (SEM-EDS analyzes of the powder used in experimental studies; a) WC, b) Fe, c) Ni, d) C)

Toz metalurjisi ile sinterlenmiş karbür üretiminde sertlik ve aşınma direnci istenen fazın ortalama tane çapının düşük, bağlayıcı fazının ortalama tane çapının yüksek olması sinterleme esnasında kimyasal bağlanmayı olumlu yönde etkilemektedir. Ortalama tane çapı 45 µm'den daha küçük tozlar elek altı olarak kabul görmektedir. Çalışmada WC fazının ortalama tane boyutu 1 µm'den küçük olacak şekilde seçilmiştir. Matris ise -625 Mesh (<20µm) tane çapı olacak şekilde hazır tedarik edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kontrollü deney grupları, Fe-Ni diyagramları incelenerek seçilmiştir. W-C-%10Ni denge diyagramı M₆C ve Grafit yapılarından oluşmaktadır. M₆C tipi karbürler ve grafit yapısının gevrek olduğu bilinmektedir. Bu yapıların oluşma sebebi C oranına bağlıdır. WC içerikli sinterlenmiş karbür malzemelerde yapı içerisinde bulunan C oranı bu nedenle kritiktir ve doğru ayarlanması gerekmektedir. Sinterlenmiş karbürlerde, grafit ve M₆C oluşumunun önlenmesi için bileşimin C miktarının dengeli ayarlanması gerekmektedir. Uygun ve yeterli sonuçlar elde etmek için Fe:Ni oranı seçildikten sonra kritik karbon içeriği bölgesi doğru bir şekilde tanımlanmalıdır. Literatürde bu durum karbon penceresi seçimi (The Carbon Window) olarak geçmektedir. Karbon penceresinin alt ve üst değeri matris alaşımında bulunan elementlere ve oranlarına göre değişim göstermektedir. Çalışmada kütlece %10 matris içeren Fe-Ni alaşımı kullanılmıştır. %90WC - %10(Fe-Ni) için uygun karbon penceresi aralığı ve eklenmesi gereken C oranı Guillermet'in çalışmasında elde ettiği sinterlenmiş kütlece %10(Fe+Ni) matrisli WC malzemedeki karbon penceresi eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır (Guillermet, A. F., 1987).

Yapılan literatür araştırmasında Ni oranın %20'den fazla olduğu durumlarda WC içerikli kompozit malzemeler martenzitik dönüşüme uygun olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmalarda, kütlece %20'ye kadar matris içeren kimyasal bileşim seçilmiştir. Bu nedenle üretilen malzemelerin martenzitik dönüşüm aralığında olması için yapılan deneysel çalışmalarda %20'ye kadar Ni içeren Fe-Ni içerikli numuneler üretilmiştir.

2.2. Yöntem (Proposed Method)

%10(92Fe08Ni)

0,412

5,521

4

Üretilmesi planlanan numune boyutları Ø13 mm çapında ve 4 mm boyunda olarak belirlenmiştir. Belirlenen hacime ve karbon penceresi olgusuna göre toz karışım oranları Tablo 1'de gösterilmiştir.

	0/ 00 M/C			WC	Oranı				
	%90 WL	Teorik	Toplam	(%)	Oran,		Matris	oranı	
No	lçerigine gore	Özkütle	Kütle	Kü	itle)		(% Orai	n, Kütle)	
		(gr/cm3)	(gr)	%	WC	Fe	Fe	Ni	Ni
	(% Kulle)			WC	(gr)	(%)	(gr)	(%)	(gr)
1	%10(00Fe10Ni)	14,534	7,716	0,9	6,945	0,000	0,000	0,100	0,772
2	%10(82Fe18Ni)	14,136	7,505	0,9	6,754	0,082	0,615	0,018	0,135
3	%10(87Fe13Ni)	14,112	7,492	0,9	6,743	0,087	0,652	0,013	0,097
4	%10(92Fe08Ni)	14,089	7,480	0,9	6,732	0,092	0,688	0,008	0,060
	Kompozisyonların % C Konstrasyonu Ayarlaması								
		Kütlo	0/2	%	0/2	Fbl	onmosi (orokon	Kütlo
No	Kontrol Grupları	(ar)	70 Kütlaca	Olması	70 Farlz	LINI		ar)	Nutic
		(gr)	Nutlete	Gereker	1		u	grj	
1	%10(00Fe10Ni)	0,426	5,520	5,451	0,069		-0,	005	
2	%10(82Fe18Ni)	0,414	5,516	5,637	0,121		0,	009	
3	%10(87Fe13Ni)	0,413	5,518	5,657	0,139		0,	010	

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kontrol grupları ve toz kütleleri (Control groups and powder masses values used in experimental studies)

Malzeme üretimi öncesi homojenlik sağlanması için tozlar paslanmaz çelik kap içinde V tipi döner hareket yaptırılarak karıştırılmıştır. Toz numuneler 50 dev/dk hızda 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda tozlara ham şeklini verebilmek için ön sıkıştırma işlemi yapılmıştır. Ön sıkıştırmada kullanılmak üzere elle tahrik edilen 12 ton kapasiteli hidrolik pres kullanılmıştır. Sıkıştırma esnasında işlem kolaylığı açısından toz bağlayıcıları ve kalıp yağlayıcıları kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak kütlece %5 oranında %40 polietilen içeren glikol çözeltisi kullanılmıştır. Tüm numuneler 300 MPa basınçta 2 dakika sıkıştırılmıştır. Ön şekli verilen ham malzemeler elastik ve sızdırmaz lateks içerisine yerleştirilmiş ve izostatik olarak preslenmiştir. İzostatik presleme oda sıcaklığında MseTech CIP 1000 marka cihazda yağ içinde 900 Bar basınçta 2 dakika bekletilerek yapılmıştır. Soğuk izostatik presleme işlemi ile yoğunluğu

5,675

0,154

0,012

yükseltilen malzemelerde kimyasal bağ oluşumunu tamamlamak için sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme prosesi iki kademeli olarak Protherm marka seramik tüplü cihazda soy gaz atmosferinde uygulanmıştır. İlk aşamada 1,80°C/dk sıcaklık arttırım oranı ile 550°C sıcaklığa ısıtılıp 1 saat bağlayıcı giderme işlemi uygulanmıştır. Takiben 3,20°C/dk sıcaklık arttırım oranı ile 1520°C'de 1 saat süre sinterlenmiştir. Tüm sinterleme prosesi boyunca 0,8 litre/dakika soy gaz atmosfer debisi kullanılmıştır. Malzemelerin pratik yoğunluğu Arşimet kuralı kullanılarak Scaltec SBC 31 marka hassas tartı ile saf su içinde yapılmıştır. Bu yöntemle numune ilk olarak havada (M_{hava}) sonra da yoğunluğu bilinen sıvı içerisinde (M_{sıvı}) hassas bir tartı ile tartılmıştır. Denklem 1 kullanılarak özkütle hesaplanmıştır.

$$D_{Numune} = \left(\frac{M_{hava}}{M_{hava} - M_{sivi}}\right) \cdot (\rho_{sivi})$$
(1)

Üretilen numunelerin yüzeyine metalografik işlemler uygulanmıştır. Zımparalama işlemleri kaba ve ince olmak üzere iki kademede 220 ve 600 gridlik manyetik tutuculu zımpara çuhaları ile ıslak şartlarda gerçekleştirilmiştir. Yüzey parlatma islemi ise 3 µm ortalama tane çapındaki elmas çözelti kullanılarak yapılmıştır. Numunelere %20 derişimde Murakami (10 gram K₃Fe(CN)₆ + 10 gram KOH + 100ml Saf Su) ile dağlama işlemi uygulanmıştır. Numunelerin mikroyapıları SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir. Analizler, Hitachi Regulus 8230 model taramalı elektron mikroskobu (Force Electron Scanning Electron Microscope, FESEM) cihazında yapılmıştır. Ayrıca EDS (EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) analizleri de SEM muayenesi anında uygulanmıştır. Farklı kimyasal içeriğe sahip numunelerin teorik elastisite modülleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada Hashin ve Shtrikman'ın geliştirdiği model kullanılmıştır (Hashin Z. ve Shtrikma S., 1963). Denklem 2-5, Hashin ve Shtrikman gelistirdiği model için kullanılan denklem sistemini göstermektedir. Bu yöntemde yapıyı oluşturan element ve bileşiklerin Poisson oranları, elastisite, kayma ve hacim modülleri bilindiğinde, oluşan yeni kompozisyonun elastisite modülü hesaplanabilmektedir. Fe-Ni alaşımlarının mekanik özellikleri için Speich G.R. vd. (1972) yılında yapmış oldukları çalışmanın verilerinden, Ni için Ledbetter H.M. ve Reed R.P.'nin (1973) yılında yapmış oldukları çalışmanın verilerinden, WC için ASM Handbook referanslarından (Bauccio M., 1994) yararlanılmıştır. Elastisite modülü ve Poisson oranı bilinen izotropik malzemeler için Denklem 2 kullanılarak kayma modülü (G) ve hacim modülü (K) hesaplanmıştır. Denklem 3, 4 ve 5, Hashin ve Shtrikman'ın geliştirdiği malzeme modelinin mevcut calışmaya uyarlanmış halini göstermektedir. Denklemde bulunan V indisleri kompozisyon içerisindeki hacimsel oranları, K indisleri hacim (bulk) modüllerini, G indisleri kayma modüllerini göstermektedir.

$$K_{Matris} = \left(\frac{E_{Matris}}{3(1 - 2\nu_{Matris})}\right), \ G_{FeNi} = \left(\frac{E_{Matris}}{2(1 + 2\nu_{Matris})}\right)$$

$$K_{Takviye} = \left(\frac{E_{Takviye}}{3(1 - 2\nu_{Takviye})}\right), \ G_{WC} = \left(\frac{E_{Takviye}}{2(1 + 2\nu_{Takviye})}\right)$$

$$K_{cc} = K_{Matris} + \left(\frac{V_{Takviye}}{\left(\frac{1}{K_{Takviye} - K_{Matris}}\right) + \left(\frac{3V_{Matris}}{(3K_{Matris} + 4G_{Matris})}\right)\right)$$
(2)
(3)

$$G_{cc} = G_{Matris} + \left(\frac{V_{Takviye}}{\left(\frac{1}{G_{Takviye} - G_{Matris}}\right) + \left(\frac{6(K_{Matris} + 2G_{Matris})V_{Matris}}{5G_{Fatris}(3K_{Matris} + 4G_{Matris})}\right)}\right)$$
(4)

$$E = \left(\frac{9(K_{cc})(G_{cc})}{(3K_{cc} + G_{cc})}\right)$$
(5)

Genel yapı sertlik değerleri üç iz ölçümünün ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Sertlik ölçümleri, Future Tech FM-800 tipi cihazda yapılmıştır. Sertlik ölçümü 300 gf yükte ve 15 saniye bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kırılma tokluğu testi, FV-800 Future Tech tipi cihazda yapılmıştır. Ölçüm sonrası iz köşelerinde oluşan çatlaklar optik mikroskop ile görüntülenmiş ve skalalı olarak kaydedilmiştir. Üretilen malzemenin gevrek karakterli olduğu için, yük altın deformasyon davranışını daha etkin irdelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle kırılma tokluğu deneylerinde daha yüksek yükler kullanılmıştır. Kırılma tokluğu ölçümü 5 kgf yükte ve 10 saniye bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Kırılma tokluğu değerleri üç iz ölçümünün ortalaması alınarak Palmqvist yöntemine göre hesaplanmıştır. Palmqvist kırılma tokluğu değerinin hesaplanabilmesi için öncelikle Palmqvist tokluğu (WG) hesaplanması gerekmektedir. Denklem 6, Palmqvist tokluğunu göstermektedir. Denklemde, P sertlik ölçümünde kullanılan N cinsinde yük değeri, T ise sertlik ölçüm izinin dört köşesinde oluşan çatlakların mm cinsinden toplam boyudur. Denklemin genel birimi N/mm'dir.

$$W_G = \frac{P}{T} \tag{6}$$

Sertlik ölçümü ve Palmqvist tokluk değeri hesaplandıktan sonra Palmqvist kırılma tokluğu değeri (WK) Denklem 7 ile hesaplanabilir. Birimi MPa.m^{1/2}'dir. Denklemde A 0,0028 olan bir katsayı, HV mikrosertlik değerinin yer çekimi ivmesi ile çarpılmış hali, WG ise Palmqvist tokluğunu belirtmektedir (Roebuck, 1998).

$$W_{K} = (A).(HV).\left(\sqrt{W_{g}}\right)$$
⁽⁷⁾

Üretilen numunelerde ve kaplamalarda oluşan yapılar X ışınları kırınım tekniği ile tespit edilmiştir. Deneylerde, monokromatize X-ışını kırınım cihazı (Panalytical Empyrean) kullanılmıştır. 1.54060 Å dalga boyuna sahip Cu-K_{α} radyasyon tekniği kullanılarak 20°-110° arasındaki açılarda 20 (2 theta) 0,02 adım büyüklüğünde (step size), 0,5 derece/dakika hızında taranarak X-ışını kırınım desenleri oluşturulmuştur. Elde edilen kırınım desenlerinin faz analizleri X'pert HighScore Plus paket programı ile yapılmıştır.

3. Araștırma Bulguları (Experimental Results)

3.1. Üretilen Numunelerin Mikroyapı ve Mekanik Özellikleri (Microstructure and Mechanical Properties of Produced Samples)

3.1.1. Mikroyapısal Özellikler (Microstructural Properties)

Her kontrol grubu bileşiminden üç adet numune üretilmiştir. Üretilen numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçları Tablo 2'de gösterilmektedir. Numunelerin pratik yoğunlukları %85 ve üzerinde elde edilmiştir.

%90WC-	Deneysel Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluğa olan yakınlık (%)
%10(00Fe10Ni)	13,4236	14,5338	92,3611
	13,9252	14,5338	95,8125
	14,0025	14,5338	96,3444
%90WC-	Deneysel Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluğa olan yakınlık (%)
%10(82Fe18Ni)	12,3964	14,1360	87,6936
	12,7488	14,1360	90,1866
	12,7258	14,1360	90,0242
	Deneysel Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluğa olan yakınlık (%)
%10(87Fe13Ni)	13,3386	14,1120	94,5198
	12,8549	14,1120	91,0921
	12,6375	14,1120	89,5518
%90WC-	Deneysel Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluk (gr/cm³)	Teorik Yoğunluğa olan yakınlık (%)
%10(92Fe08Ni)	13,1029	14,0890	93,0011
	12,7495	14,0890	90,4923
	12,7252	14,0890	90,3199

Tablo 2. Üretilen numunelerin pratik yoğunluk değerleri (Practical density values of the produced samples)

Şekil 2 üretilen farklı bileşimlerin SEM fotoğrafını göstermektedir. Mikroyapı fotoğrafları detaylı incelendiğinde yapıların iki ana fazdan oluştuğu görülmektedir. Bunlar WC ve farklı oranlarda olan Fe-Ni içerikli fazlardır. Şekilden görüleceği üzere, numunelerde sinterleme işlemi ile karbür ve bağlayıcı fazın homojen dağıldığı görülmektedir. Yapıda görülen beyaz kısımlar WC fazını gösterirken, siyah bölgeler ise Fe-Ni içerikli fazları göstermektedir. WC ve Ni tane arası geçişleri detaylı incelendiğinde lokal birleşmelerin olduğu gözlemlenmiştir (Bkz. Şekil 2-a). Ayrıca Ni içerikli numunede tane büyümeleri gözlemlenmiştir. Şekil 2 bir bütün olarak incelendiğinde yapının daha ince taneli olduğu görülmüştür. Tüm numunelerde sıvı faz sinterleme mekanizmasının etkin olduğu görülmüştür.



Şekil 2. Üretilen numunelerin SEM mikroyapı fotoğrafları; a) 90%WC-%10(00Fe10Ni), b) %90WC-%10(82Fe18Ni), c) %90WC-%10(87Fe13Ni), d) %90WC-%10(92Fe08Ni) (SEM microstructure photographs of the produced samples; a) 90%WC-10%(00Fe10Ni), b) 90%WC-10%(82Fe18Ni), c) 90%WC-10%(87Fe13Ni), d) 90%WC-10%(92Fe08Ni))

Şekil 3 ve 4 üretilen bileşimlerin EDS analizlerini ve sayısal alan ağırlıklı faz oranları göstermektedir. EDS analizleri yapı içindeki WC ve Fe-Ni birleşimlerini doğrulamaktadır. Ayrıca alan EDS analizleri ile yapı içindeki WC, Fe ve Ni oranlarının teorik oranlara yakın olduğu saptanmıştır. Bu durum yapının homojen olduğunu göstermektedir. Bağlayıcı olarak yalın Ni içeren numunede Ni elementinin daha çok karbür tane sınırlarında olduğu gözlemlenirken, Fe-Ni katkılı numunelerde karbür tanelerinin iç kısımlarında bağlayıcı faza rastlanmıştır.





Element	Alan-1	Nokta-1	Nokta-2	Alan-2
С	7,830	31,390	40,010	12,080
Fe	8,320	0,000	6,840	0,000
Ni	1,160	0,000	0,990	0,000
W	82,690	68,610	52,160	87,920
Toplam	100,000	100,000	100,000	100,000



Element	Alan-1	Alan-2	Nokta-1	Nokta-2
С	9,460	5,750	14,560	32,990
Fe	8,130	29,040	0,000	2,160
Ni	1,060	18,390	0,000	2,170
W	81,350	46,820	85,440	62,680
Toplam	100,000	100,000	100,000	100,000



Element	Alan-1	Alan-2	Nokta-1	Nokta-2
С	10,960	7,750	33,540	13,180
Fe	9,110	27,100	3,870	0,000
Ni	0,700	2,430	0,470	0,000
W	79,230	62,720	62,120	86,820
Toplam	100,000	100,000	100,000	100,000

Şekil 3. Üretilen numunelerin EDS analiz fotoğrafları; a) 90%WC-%10(00Fe10Ni), b) %90WC-%10(82Fe18Ni), c) %90WC-%10(87Fe13Ni), d) %90WC-%10(92Fe08Ni)
(EDS analysis photos of the produced samples; a) 90%WC-10%(00Fe10Ni), b) 90%WC-10%(82Fe18Ni), c) 90%WC-10%(87Fe13Ni), d) 90%WC-10%(92Fe08Ni)



Şekil 4. Üretilen numunelerin sayısal alan ağırlıklı faz oranları; a) 90%WC-%10(00Fe10Ni), b) %90WC-%10(82Fe18Ni), c) %90WC-%10(87Fe13Ni), d) %90WC-%10(92Fe08Ni) (Numerical area weighted phase ratios of the produced samples; a) 90%WC-10%(00Fe10Ni), b) 90%WC-10%(82Fe18Ni), c) 90%WC-10%(87Fe13Ni), d) 90%WC-10%(92Fe08Ni))

Üretilen numunelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Kırınım deseni incelendiğinde, yapının WC, Fe ve Ni'e ait piklerlerden oluştuğu görülmektedir. Piklerin büyük bir kısmı ve en yüksek pik şiddetlerinin WC fazına ait olduğu görülmüştür. Fe-Ni içerikli bileşiklerin oluştuğu görülmüştür. Artan Fe oranı ile Fe-Ni içerikli piklerin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca yalın Ni içerikli numunenin X-ışını kırınım deseni incelendiğinde yapıda n tipi Ni₂W₄C karbürleri olduğu görülmüştür. Bu tip karbürlerin C içeriği nedeniyle oluştuğu ve düşük tokluğa sebep olduğu bilinmektedir (Gonzalez R. vd., 1995; Ojo-Kupoluyi R. vd., 2016).



(X-ray diffraction patterns of samples)

3.1.2. Mekanik Özellikler (Mechanical Properties)

Tablo 3, üretilen numunelerin sertlik ve hesaplanan elastisite modülü değerlerini göstermektedir. Yalın Ni içeren numunenin ortalama sertlik değeri yaklaşık 1284 HV_{300gf} olarak ölçülmüştür. Fe-Ni katkılı numunelerin ortalama sertlik değerleri 1517 HV_{300gf}, 1582 HV_{300gf} ve 1620 HV_{300gf} olarak ölçülmüştür. Yapıya katılan Fe, Ni ile bileşimlerinde dönüşüm sertleşmesi ve tane incelmesi yapmaktadır. Artan Fe oranıyla dönüşümün gerçekleştiği ve tane yapısı inceldiği için genel yapı sertliği artmıştır. Bu durum Fe elementinin allotropik özelliği nedeniyle dönüşüm toklaşması altında oluşmaktadır. Artan Fe oranı dönüşüm toklaşma mekanizmasını etkinleştirmiş ve üretilen malzemede sertlik özelliğinde artışlar kaydedilmesine neden olmuştur.

Ayrıca bileşimlerin teorik elastisite modülleri hesaplanmıştır. Yalın Ni içeren numunede elastisite modülü 495 GPa olarak hesaplanmışken, Fe katkılı numunelerde 510 GPa ile 530 GPa arası değiştiği görülmüştür. Yapıya eklenen Fe katkısının dönüşüm sertleşmesi mekanizması ile kompozit malzemeyi rijitleştirdiği tespit edilmiştir. Kontrol grupları kendi içinde değerlendirildiğinde, artan Fe oranıyla elastisite modülü değernin arttığı tespit edilmiştir. Belirli oranlarda gerçekleştirilen Fe-Ni bileşimlerinde dönüşüm toklaşması nedenli olduğu düşünülmektedir. Elde edilen Fe-Ni bağlayıcılı yeni malzemeler kütlece %10 Co içeren WC içerikli kompozitler ile eşdeğer sertlik ve elasitisite modülüne sahip olduğu tespit edilmiştir (Almond E.A. ve Roebuck R., 1988; Liu X. vd., 2018; Xie Y.F. vd., 2019).

		Hesaplanan			
%90WC-	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm	Ortalama (~)	Elastisite Modülü (GPa)
%10(00Fe10N1)	1226,200	1308,400	1315,500	1284	495
		Sertlik değe	rleri (HV300gf)		Hesaplanan
%90WC-	1.ölçüm	2.ölçüm	3.ölçüm	Ortalama (~)	Elastisite Modülü (GPa)
%10(82Fe18Ni)	1512,400	1474,900	1563,500	1517	511
		Sertlik değe	rleri (HV300gf)		Hesaplanan
%90WC-	1.ölçüm	Sertlik değe 2.ölçüm	rleri (HV _{300gf}) 3.ölçüm	Ortalama (~)	Hesaplanan Elastisite Modülü (GPa)
%90WC- %10(87Fe13Ni)	1.ölçüm 1595,700	Sertlik değe 2.ölçüm 1568,800	rleri (HV _{300gf}) 3.ölçüm 1581,100	Ortalama (~) 1582	Hesaplanan Elastisite Modülü (GPa) 521
%90WC- %10(87Fe13Ni)	1.ölçüm 1595,700	Sertlik değe 2.ölçüm 1568,800 Sertlik değe	rleri (HV _{300gf}) 3.ölçüm 1581,100 rleri (HV _{300gf})	Ortalama (~) 1582	Hesaplanan Elastisite Modülü (GPa) 521 Hesaplanan
%90WC- %10(87Fe13Ni) %90WC-	1.ölçüm 1595,700 1.ölçüm	Sertlik değe 2.ölçüm 1568,800 Sertlik değe 2.ölçüm	rleri (HV _{300gf}) 3.ölçüm 1581,100 rleri (HV _{300gf}) 3.ölçüm	Ortalama (~) 1582 Ortalama (~)	Hesaplanan Elastisite Modülü (GPa) 521 Hesaplanan Elastisite Modülü (GPa)

Tablo 3. Üretilen numunelerin ortalama sertlik ve hesaplanan elastisite modülü değerleri (Average hardness and calculated modulus of elasticity values of the produced samples)

Şekil 6 ve Tablo 4 üretilen bileşimlerin sırasıyla oluşan kırılma çatlakları mikrofotoğrafını ve tokluk ölçümlerini göstermektedir. Ölçümlerde alınan değerler 8 MPa.m^{1/2} ile 14 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmektedir. Yapılan çalışma ile, %10-15 Co içerikli WC içerikli kompozitler ile benzer tokluk kazandırıldığı görülmektedir (Chang S. ve ChenS.L., 2014; Kakeshita T. ve Wayman C.M., 1991; Ravichandran K.S., 1994).

Yapılan ölçümler sonucu ortalama tokluk değeri en düşük olan malzeme grubunun yalın Ni içeren grup olduğu saptanmıştır (8,791 MPa.m^{1/2}). Fe katkılı tüm grupların tokluğunun referans Ni grubuna göre yüksek tokluğa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerde Fe oranının %90'ın üzerine çıkmasının yapıyı olumsuz etkilediği görülmektedir. Artan Fe oranıyla dönüşüm sertleşme mekanizmasının azaldığı ve yapının böylece ani yük taşıma kabiliyetini kaybettiğini göstermektedir. Literatürde %10 Co içerikli WC içerikli kompozitlerin kırılma tokluk değerleri yaklaşık 10-12 MPa.m^{1/2} arasında değiştiği bilinmektedir (Pittari J. vd., 2018). Elde edilen alternatif bağlayıcılı sinterlenmiş karbürlerin gerekli tokluğu sağladığını göstermektedir.



Şekil 6. Üretilen numunelerin kırılma tokluğu ölçüm mikrofotoğrafları; a) 90%WC-%10(00Fe10Ni), b) %90WC-%10(82Fe18Ni), c) %90WC-%10(87Fe13Ni), d) %90WC-%10(92Fe08Ni) (Fracture toughness measurement microphotographs of the produced samples; a) 90%WC-10%(00Fe10Ni), b) 90%WC-10%(82Fe18Ni), c) 90%WC-10%(87Fe13Ni), d) 90%WC-10%(92Fe08Ni))

Üretilen Fe-Ni matrisli WC içerikli sinterlenmiş malzemelerde artan Fe oranıyla beraber elde edilen çatlak uzunluklarının azaldığı görülmektedir. Bu durum %90WC-%10(87Fe13Ni) numunesine kadar korelatif olarak gözlemlenmiştir. En yüksek Fe oranına sahip olan %90WC-%10 (92Fe08Ni) numunesinde ise uygulanan yük sonrası toplam çatlak boyunun arttğı görülmektedir. Bu bileşimde efektif dönüşüm toklaşmasının gerçekleştiği kimyasal kompozisyondan uzaklaşıldığı için yarı kararlı ve ostenitik olduğu düşünülmektedir. Bu bağlamda minimum çatlak uzunluğunda maksimum değer gözlemlenmiştir.

Kontrol Grupları	Kırılma Tokluk Değeri		Yük	Çatlak Boyları ve Toplamları				ľ1
	W _k (Ortalama)	W _k (MPa.m ^{1/2})	P (N)	T (mm)	c ₁ (μm)	c ₂ (μm)	c ₃ (μm)	c ₄ (μm)
%90WC- %10(00Fe10Nj)		9,980		0,055	15,10	14,81	12,50	12,10
/010(00101000)	8,791	8,429	49,050	0,072	18,14	15,87	18,77	19,05
		8,715		0,065	16,86	18,10	15,01	15,28
	W _k (Ortalama)	W _k (MPa.m ^{1/2})	P (N)	T (mm)	c ₁ (μm)	c ₂ (μm)	c₃ (μm)	c₄ (μm)
%90WC- %10(82Fe18Ni)		13,197		0,033	9,59	8,90	7,21	7,06
/010(02101000)	11,694	10,263	49,050	0,053	12,59	20,43	6,22	13,58
		11,622		0,044	5,78	16,02	5,20	16,67
	W _k (Ortalama)	W _k (MPa.m ^{1/2})	P (N)	T (mm)	c ₁ (μm)	c ₂ (μm)	c₃ (μm)	c₄ (μm)
%90WC- %10(87Fe13Ni)		14,462		0,029	8,43	7,74	4,61	8,00
,010(07101010)	13,208	11,014	49,050	0,049	7,68	4,41	17,40	19,30
		14,150		0,030	9,81	9,01	4,30	6,67
	W _k (Ortalama)	W _k (MPa.m ^{1/2})	P (N)	T (mm)	c ₁ (μm)	c ₂ (μm)	c ₃ (μm)	c₄ (μm)
%90WC- %10(92Fe08Ni)		9,753		0,064	22,23	13,35	15,03	13,64
,	9,535	8,823	49,050	0,080	22,93	20,60	19,49	17,39
		10,030	1	0,059	16,47	17,69	14,40	10,65

Tablo 4. Üretilen numunelerin kırılma tokluğu değerleri(Fracture toughness values of the produced samples)

Çalışmada mekanik özellikler dikkate alınarak en iyi kimyasal bileşim oranı belirlenmiştir. Şekil 7 numunelerin karşılaştırmalı genel mekanik özelliklerini göstermektedir. Referans grup olan yalın Ni içeren gruba göre tüm grupların elastisite modülünün daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, tüm Fe katkılı kontrol gruplarının referans gruba göre daha rijit olduğunu göstermektedir. Genel yapı sertliği ise artan Fe oranı ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

Kırılma tokluğunda ise en düşük değerler yalın Ni grup için elde edilmiştir. Yalın Ni grubunun X-ışını kırınım analizi incelendiğinde (Bkz. Şekil 5) yapıda M₆C karbürlerinin olduğu görülmektedir. Bu tip karbürlerin düşük tokluğa sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle yalın Ni içeren numune grubunun tokluk değerinin düşük çıktığı düşünülmektedir. Fe oranının %90 üstüne çıktığında ise tokluk değerinde düşme saptanmıştır. WC-Fe-Ni bileşimlerinde dönüşüm toklaşması (transformation toughening) belirli bir aralıkta gerçekleşmektedir. %90WC-%10(92Fe08Ni) grubunun bu dönüşüm aralığının üst limitine yakın olduğu görülmektedir. Kırılma tokluğunda gözlemlenen bu düşme, dönüşüm toklaşma mekanizmasının yeterince etkin olmamasından kaynaklanmaktadır.

Üretilen bileşimlerin genel mekanik özellikleri incelendiğinde (Bkz. Şekil 7), ölçümlerde alınan değerler 8 MPa.m^{1/2} ile 14 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmektedir. Yapılan çalışma ile, %10-15 Co içerikli WC içerikli kompozitler ile benzer tokluk kazandırıldığı görülmektedir (Chang S. ve Chen S.L., 2014; Kakeshita T. ve Wayman C.M., 1991; Ravichandran K.S., 1994). Tüm Fe katkılı numunelerin sertlik ve elastisite modülü açısından yeterli rijitliği sağladığı görülmektedir. Fe katkılı gruplar benzer elastisite modülü ve sertlik davranışı gösterdiği için ampirik kırılma tokluğu değeri ayırtedici olmuştur. En yüksek kırılma tokluğu değerine sahip olan %90WC-%10(87Fe13Ni) grubu en uygun kimyasal bileşim olarak seçilmiştir.



Yapılan ölçümler sonucu ortalama tokluk değeri en düşük olan malzeme grubunun yalın Ni içeren grup olduğu saptanmıştır (8,791 MPa.m^{1/2}). Fe katkılı tüm grupların tokluğunun referans Ni grubuna göre yüksek tokluğa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerde bağlayıcı faz içinde Fe oranının %90'ın üzerine çıkmasının yapıyı olumsuz etkilediği görülmektedir. Artan Fe oranıyla dönüşüm sertleşme mekanizmasının azaldığı ve yapının böylece ani yük taşıma kabiliyetini kaybettiği tespit edilmiştir. Literatürde %10 Co içerikli WC içerikli kompozitlerin kırılma tokluk değerleri yaklaşık 10-12 MPa.m^{1/2} arasında değiştiği bilinmektedir (Pittari J. vd., 2018). Tablo 5, üretilen farklı malzemelerin kırılma tokluk değerlerinin yapılan çalışma ile kıyaslamasını göstermektedir. Çizelge incelendiğinde çalışma kapsamında elde edilen alternatif bağlayıcılı sinterlenmiş karbürlerin gerekli tokluğu sağladığı görülmektedir.

Kontrol Grupları	Kırılma Tokluk Değeri (MPa. m ^{1/2})
Seçilen optimum grup (%90WC-%10(87Fe13Ni))	14,462
Pittari J. vd., 2018	10,6
Chang S. ve Chen S.L., 2014	12,3-15,1
Kakeshita T. ve Wayman C.M., 1991	10,0
Ravichhadran K.S., 1994	9,3-13,1

Tablo 5. Elde edilen kırılma tokluğu verilerinin literatür ile kıyaslanması (Comparison of the measured fracture toughness data with the literature)

5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada WC, Fe, Ni ve C tozları kullanılarak düşük toksisiteye sahip metal matrisli kompozit malzemeler toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Farklı kimyasal içerikte üretilen numunelerden mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenerek deneysel olarak en uygun kimyasal bileşim belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları aşağıdaki özetlenmiştir:

Toz metalurjisi tekniği ile üretilen tüm numunelerde pratik yoğunluk % 85 üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum malzeme üretim aşamasında seçilen toz karıştırma, ön presleme, izostatik presleme ve sinterleme gibi işlem parametrelerinin uygun olduğunu göstermektedir. Tüm numunelerde sıvı faz sinterleme mekanizması etkin olarak görülmüştür. Yapıların homojen dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

Mikroyapı incelemelerinde yalın Ni içerikli numunelerin tane yapısının Fe içerikli numunelere göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Mikroyapı içerisine katılan Fe miktarının artışı ile daha ince taneler oluştuğu görülmüştür.

X- ışınını kırınımı analizlerinde, %90WC-%10(00Fe10Ni) içeren numunelerde M₆C tipi (Ni₂W₄C) gevrek davranış gösteren η karbürler tespit edilmiştir. Fe katkılı numunelerde ise farklı Fe-Ni bileşimleri oluştuğu görülmüştür. Yalın Ni bağlayıcı içeren grubun kırılma tokluğu ve sertlik değerlerindeki azalmanın bu nedenle oluştuğu düşünülmektedir.

Üretilen numunelerde bağlayıcı fazda Fe oranının azalmasıyla genel yapı sertliğinin düştüğü görülmüştür. En yüksek sertlik değerleri %90WC-%10(92Fe08Ni) içeren numunede görülürken (1620 HV_{300gf}) en düşük sertlik değerleri %90WC-%10(Ni) bağlayıcı içeren numunelerde (1284 HV_{300gf}) tespit edilmiştir. Kırılma tokluğu ölçümlerinde en düşük değer %90WC-%10(00Fe10Ni) grubunda belirlenmiştir (8,791 MPa.m^{1/2}). En yüksek kırılma tokluğu değerlerine %90WC-%10(87Fe13Ni) kimyasal bileşime sahip grupta (13,208 MPa.m^{1/2}) ulaşılmıştır. Bağlayıcı içindeki Fe oranının artmasının belirli bir değerden sonra malzemenin kırılma tokluğu değerlerini azalttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun Fe-Ni arasında oluşan dönüşüm sertleşmesi mekanizmasının sekteye uğraması nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

Numuneler içinde en yüksek teorik elastisite modülü değeri %90WC-%10(92Fe08Ni) grubunda (528 GPa) hesaplanmıştır. En düşük elastisite modülü değeri yalın Ni içeren grupta elde edilmiştir (495 GPa). Fe içerikli numunelerde elastisite modülü değeri 510 GPa ile 530 GPa arasında olduğu gözlemlenmişitir Yalın Ni içerikli numuneye göre Fe katkılı numunelerde elastisite modülü yaklaşık %10 artmıştır.

Fe katkılı gruplar benzer elastisite modülü ve sertlik davranışı gösterdiği için ampirik kırılma tokluğu değeri ayırt edici olmuştur. En yüksek kırılma tokluğu değerine sahip olan %90WC-%10(87Fe13Ni) grubu en uygun kimyasal bileşim olarak seçilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 201915036 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

Almond, E. A.,Roebuck, B., 1988, Identification of optimum binder phase compositions for improved WC hard metals, Materials Science and Engineering: A, Part 1, 237-248

Bauccio, M., 1994, ASM Engineered Materials Reference Book, ASM International

- Buchegger, C., Lengauer, W., Bernardi, J., Gruber, J., Ntaflos, T. vd., 2015, Diffusion parameters of grain-growth inhibitors in WC based hardmetals with Co, Fe/Ni and Fe/Co/Ni binder alloys, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 67-74
- 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, 407-413

Davis, J. R., 2001, Alloying: Understanding the Basics, ASM International

Fischer, T., Rystedt, I., 1983, Cobalt allergy in hard metal workers, Contact Dermatitis, 2, 115-121

- Gonzalez, R., Echeberria, J., Sanchez, J. M.,Castro, F., 1995, WC-(Fe,Ni,C) hardmetals with improved toughness through isothermal heat treatments, Journal of Materials Science, 13, 3435-3439
- Guillermet, A. F., 1987, Assessment Of The Fe-Ni-W-C Phase Diagram, Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 3, 165-171
- Hashin, Z., Shtrikman, S., 1963, A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2, 127-140
- Ibrahim, I. A., Mohamed, F. A., Lavernia, E. J., 1991, Particulate reinforced metal matrix composites in a review, Journal of Materials Science, 5, 1137-1156
- Kakeshita, T.,Wayman, C. M., 1991, Martensitic transformations in cermets with a metastable austenitic binder I: WC (Fe Ni C), Materials Science and Engineering: A, 2, 209-219
- Ledbetter, H. M.,Reed, R. P., 1973, Elastic Properties of Metals and Alloys, I. Iron, Nickel, and Iron-Nickel Alloys, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 3, 531-618

- Liu, C., 2015, Alternative Binder Phases For Wc Cemented Carbides, Master of Science Dissertation, KTH Royal Institute of Technology
- Liu, X.-m., Wang, H.-b., Song, X.-y., Moscatelli, R., 2018, Elastic modulus of nanocrystalline cemented carbide, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 5, 966-973
- Liu, Y. B., Lim, S. C., Lu, L.,Lai, M. O., 1994, Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques, Journal of Materials Science, 8, 1999-2007

Ojo-Kupoluyi, O. J., Tahir, S. M., Baharudin, B. T. H. T., Azmah Hanim, M. A., Anuar, M. S., 2016, Mechanical properties of WCbased hardmetals bonded with iron alloys – a review, Materials Science and Technology, 5, 507-517

Patricia, A. P., Thomas, S. J., 1999, Metal Prices in the United States Through 1998, United States Government Printing Office Penrice, T. W., 1987, Alternative binders for hard metals, Journal of Materials Shaping Technology, 1, 35-39

Pittari, J. J., Murdoch, H. A., Kilczewski, S. M., Hornbuckle, B. C., Swab, J. J. vd., 2018, Sintering of tungsten carbide cermets with an iron-based ternary alloy binder: Processing and thermodynamic considerations, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1-11

Ravichandran, K. S., 1994, Fracture toughness of two phase WC-Co cermets, Acta Metallurgica et Materialia, 1, 143-150

- Roebuck, B., 1998, Palmqvist toughness for hard and brittle materials, National Physical Laboratory
- Siemiaszko, D., Rosinski, M., Michalski, A., 2010, Nanocrystalline WC with non-toxic Fe-Mn binder, physica status solidi (c), 5, 1376-1379
- Speich, G. R., Schwoeble, A. J., Leslie, W. C., 1972, Elastic constants of binary iron-base alloys, Metallurgical Transactions, 8, 2031-2037
- Walbrühl, M., Linder, D., Ågren, J.,Borgenstam, A., 2018, Alternative Ni-based cemented carbide binder Hardness characterization by nano-indentation and focused ion beam, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 204-209
- Xie, Y.-F., Xie, X.-C., Li, Z.-W., Cao, R.-J., Lin, Z.-K. vd., 2019, Microstructure and properties of coarse-grained WC–10Co cemented carbides with different carbon contents during heat treatments, Rare Metals,