



Ni-Co-Ta-W-B metalik cam alaşımının metal matrisli kompozit üretiminde kullanım potansiyelinin artırılması için camlaşma kabiliyetinin geliştirilmesi

Hakan Şahin ^{1,*}, Aytekin Hitit ²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM), Afyonkarahisar, 03200, Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, 03200, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:
İlk gönderi 27 Ekim 2024
Kabul 18 Ocak 2025
Online 31 Mart 2025

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1573965

Anahtar kelimeler:
Cam oluşturma kabiliyeti
Co-W-B fazı
İri hacimli metalik cam
Mikrosertlik
Termal özellikler

ÖZET

Bu çalışmada, B açısından zengin Ni-Co-W-B metalik cam alaşımı ailesinin cam oluşturma yeteneği Fe ve Cr ilavesiyle artırılmıştır. Bu alaşım ailesi, yüksek tokluk ve sertliğe sahip metal matrisli kompozit (MMC) malzemelerin üretiminde öncü olarak hizmet edebilecek umut verici bir malzeme grubunu temsil etmektedir. Alaşım ailesinin kristalleşmesi sonucunda yüksek tokluk sağlayabilen bir Ni katı çözeltisi ve çok yüksek sertliğe sahip bir borür fazı (CoWB) oluşmaktadır. Yüksek kristalleşme sıcaklığına sahip dökme metalik camlardan biri olan $Ni_{31,56}Co_{21,74}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının cam oluşturma yeteneği, termal özellikleri ve mikrosertlik özellikleri Fe ve Cr elementleri eklenerek incelenmiştir. Alaşımların yapısal ve termal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), Vickers mikrosertliği ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri kullanılarak araştırılmıştır. Analizler, Cr ilavesinin alaşımdaki kristalleşmeyi artırdığını, dolayısıyla cam oluşturma yeteneğini olumsuz yönde etkilediğini ortaya çıkarmıştır. Buna karşılık, Fe'nin belirli seviyelerde eklenmesinin alaşımın cam oluşturma yeteneğini artırabileceği belirlenmiştir. $Ni_{21,5}Co_{21,5}Fe_{10,3}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımı, 747°C'de ölçülen kristalizasyon sıcaklığı (T_x) ile 1 mm'lik kritik döküm kalınlığı sergilemiştir. Mikro sertlik ölçümleri alaşımın sertliğinin 1253 HV olduğunu ortaya çıkarmıştır. Uygun miktarlarda Fe eklenmesinin cam oluşturma yeteneğini artırabileceği, Cr eklenmesinin ise cam oluşturma eğilimini olumsuz yönde etkilediği gösterilmiştir.

Enhancing the glass-forming ability of Ni-Co-Ta-W-B metallic glass alloy to increase its potential use in metal matrix composite production

ARTICLE INFO

Article history:
Received October 27, 2024
Accepted January 18, 2025
Available online March 31, 2025

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1573965

Keywords:
Glass-forming ability
Co-W-B phase
Bulk metallic glass
Microhardness
Thermal properties

ABSTRACT

In this study, the glass-forming ability of the B-rich Ni-Co-W-B metallic glass alloy family has been enhanced through the addition of Fe and Cr. This alloy family represents a promising group of materials that can serve as precursors for producing metal matrix composite (MMC) materials with high toughness and hardness. As a result of the crystallization of the alloy family, a Ni solid solution that can provide high toughness and a boride phase (CoWB) with very high hardness is formed. The glass-forming ability, thermal properties, and microhardness characteristics of the $Ni_{31,56}Co_{21,74}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alloy, one of the bulk metallic glasses with a high crystallization temperature, were investigated by adding Fe and Cr elements. The structural and thermal properties of the alloys were investigated using X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Vickers microhardness, and scanning electron microscopy (SEM) analyses. The analyses revealed that the addition of Cr increases crystallization in the alloy, thereby negatively impacting its glass-forming ability. In contrast, it was determined that incorporating Fe at certain levels can enhance the glass-forming ability of the alloy. The $Ni_{21,5}Co_{21,5}Fe_{10,3}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alloy exhibited a critical casting thickness of 1 mm, with a crystallization temperature (T_x) measured at 747°C. Micro-hardness measurements revealed that the hardness of the alloy is 1253 HV. It has been demonstrated that adding Fe in appropriate amounts can enhance the glass-forming ability, whereas the addition of Cr adversely affects the glass-forming tendency.

*Corresponding author: hakansahin@aku.edu.tr

1. Giriş (Introduction)

Metalik camlar 1960 yılında keşfedilmiş olup günümüzün ve geleceğin en önemli malzemelerinden birisidir [1]. Sahip oldukları fiziksel, kimyasal, mekanik ve manyetik özelliklerinden [2] dolayı savunma [3], havacılık [3], elektrik-elektronik [3], otomobil sanayi ve uzay araçları [4] gibi önemli endüstriyel sektörlerde kullanılan ve kullanılabilir önemli bir malzeme türüdür. Ayrıca metalik camlar yüksek tokluk ve yüksek sertliğe sahip metal matrisli kompozit (MMK) malzemeler elde etmek için öncül olarak kullanılabilir en ideal malzeme tiplerinden biridir. MMK'lar, metal bir matris içerisinde dağıtılmış takviye malzemelerinden oluşan gelişmiş mühendislik malzemeleridir [5]. MMK'ların amacı, metalin yüksek mukavemet, süneklik ve tokluk gibi özelliklerini, seramik ya da elyaf gibi takviye malzemelerinin sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı ve aşınma direnci gibi üstün özellikleriyle birleştirmektir. Bu tür kompozitler, gümüş, alüminyum, magnezyum, titanyum gibi hafif metallerin matris olarak kullanıldığı ve seramik parçacıklar (örneğin, SiC, Al₂O₃, BN) veya elyaflar (karbon, bor, silika) ile güçlendirilmiş yapılardır [6-8]. MMK'lar, geleneksel metallerin sahip olduğu sınırlamaları aşarak, daha yüksek mukavemet/ağırlık oranları, termal kararlılık, aşınma direnci ve korozyon dayanımı sunar. Bu nedenle, otomotiv, havacılık, uzay, savunma ve elektronik sektörlerinde yüksek performans gerektiren uygulamalarda tercih edilirler. MMK'ların üretimi genellikle toz metalürjisi, ergitme-döküm, sıvı infiltrasyon ve sıcak presleme gibi tekniklerle gerçekleştirilir. Ancak, matris ve takviye malzemeleri arasındaki ara yüzey bağlanma kalitesi, dağılım homojenliği ve üretim maliyetleri gibi zorluklar, MMK'ların geniş çapta endüstriyel uygulanabilirliğini sınırlayabilmektedir. Bu nedenle, son yıllarda nano-takviyeler, yüzey modifikasyon teknikleri ve yenilikçi üretim yöntemleri üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Uygun bileşimdeki amorf yapının kontrollü bir şekilde kristalizasyonu sonucunda yapıda hem yüksek tokluğa sahip hem de ultra sert fazlar çökeltebilmek mümkündür. Yüksek oranda B içeren Ni-Co-W-B metalik cam alaşım ailesi, bu tip malzemeleri geliştirmek için kullanılabilir en iyi metalik cam alaşımından birisidir [9]. Bu alaşım ailesinin uygun sıcaklıklarda kristalize edildiğinde yapısında yüksek tokluğu sağlayabilecek yüzey merkezli kübik (YMK) yapıda Ni katı çözültisi ve çok yüksek sertliğe sahip ortorombik kristal yapısında borür (CoWB) fazları çökelmektedir [10]. Metalik camların öncül olarak kullanımı ile yukarıda bahsedilen MMK'ların geniş çapta endüstriyel uygulanabilirliğini sınırlayan matris ve takviye malzemeleri arasındaki ara yüzey bağlanma kalitesi, dağılım homojenliği ve üretim maliyetleri gibi zorluklar aşılabilecektir. Yüksek sertliğe sahip borür fazlardan biri olan ve 4300 Vickers sertliği (HV) gibi ultra yüksek sertlik değerine sahip olan CoWB fazının [11] Ni-Co-W-B metalik cam alaşım ailesinin ısı işleme sonucunda yapıda çökmesi ile oluşturulacak olan MMK malzemelerin yüksek tokluğun yanında yüksek sertlik özelliklerine de sahip

olmalarında en önemli yapılardan biridir. Çalışma grubu tarafından Ni-Co-W-B alaşım ailesi üzerinde daha önce yapılan çalışmalarda alaşımın ısı işleme sonucunda elde edilen kompozit yapılarda 1400 HV sertlik değeri ile birlikte 6,45 MPa \sqrt{m} tokluk değerleri elde edilmiştir [11]. Metalik camların yüksek tokluk ve yüksek sertliğe sahip MMK malzemelerin elde edilmesi için öncül olarak kullanılmasını engelleyen en önemli faktörlerden biri camlaşma kabiliyetlerinin sınırlı olmasıdır. Bu tip alaşımların yüksek tokluk ve sertliğe sahip MMK malzemelerin üretiminde öncül olarak kullanılabilmesi için alaşımlar öncelikle amorf yapıda toz olarak elde edilmelidir. Amorf olarak elde edilen bu tozlar eklemeli imalat veya çeşitli kaplama yöntemleri kullanılarak amorf yapı malzemeler üretilmelidir [12-14]. Bu yöntemlerle kaplanmış veya eklemeli imalatla üretilmiş malzemelerin amorf yapılarını koruyabilmesi için kullanılan tozların camlaşma kabiliyeti yüksek olmalıdır. Ayrıca, kristalizasyon sıcaklıklarının da olabildiğince yüksek olması gerekmektedir [15-17]. Camlaşma kabiliyeti (GFA), bir malzemenin sıvı halden hızlı soğutma sırasında kristalleşmeden amorf bir yapıya geçebilme yeteneğini ifade etmektedir [18]. GFA, malzemelerin yüksek performanslı cam veya amorf alaşımlar olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek açısından kritik bir parametredir. Bu bağlamda, camlaşma kabiliyetini belirlemek için çeşitli parametreler literatürde tanımlanmıştır. Makale kapsamında GFA'yı değerlendirmek için iki ana parametre kullanılmıştır. İndirgenmiş cam geçiş sıcaklığı (T_g/T_1) parametresi [19], cam geçiş sıcaklığı (T_g) ile sıvılaştırma sıcaklığı (T_1) oranı olarak tanımlanmaktadır. Yüksek bir T_g/T_1 oranı, malzemenin cam formda kalma olasılığının daha yüksek olduğuna işaret etmektedir. Çalışmamızda, bu parametre kullanılarak alaşımların camlaşma eğilimleri değerlendirilmiştir. Gama (γ) parametresi ise [20], cam geçiş sıcaklığı (T_g), sıvılaştırma sıcaklığı (T_1) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_x) gibi termal özelliklere dayalı olarak hesaplanmaktadır. Gama parametresinin hesaplanmasında $\gamma = T_x / (T_g + T_1)$ formülü kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki amaç daha önceden geliştirilmiş yüksek kristalizasyon sıcaklığına sahip iri hacimli metalik cam alaşımlarından olan Ni-Co-W-Ta-B [21] alaşımının camlaşma kabiliyetini, kristalizasyon sıcaklığını ve mikrosertlik gibi özelliklerini arttırmaktır.

2. Malzeme ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Ana alaşımların hazırlanmasında Ni (%99,8, 3 μ m, Acros Organics, US), Co (%99,9, <2 μ m, Sigma Aldrich, US), Fe (%99,9, <10 μ m, Alfa Aesar, US), W (%99,9, 1-5 μ m, Alfa Aesar, US), Ta (%99,9, <44 μ m, Sigma Aldrich US), Cr (%99,9, <10 μ m, Alfa Aesar, US), B (%98, <44 μ m, Alfa Aesar, US) kullanılmıştır. Saf toz halindeki elementler uygun kompozisyonlarda tartılıp hidrolik pres yardımı ile preslenerek tabletler halinde hazırlanmıştır. Presleme işlemi 80 MPa'lık bir basınç uygulanarak 10 mm çapında ve yaklaşık olarak 5-6 mm yüksekliğinde tabletler halinde

numuneler elde edilecek şekilde yapılmıştır. Ergitme ve döküm işlemleri için çalışma grubu tarafından tasarlanıp yaptırılan, $3,5 \times 10^{-4}$ mbar vakum seviyesine düşebilen, inert atmosfer ortamında yaklaşık 3000°C sıcaklıklarda ergitme işlemi yapabilen vakum ark ocağı kullanılmıştır. Yüksek soğutma hızlarına ulaşabilmek için dökümler %99 saflıkta çok iyi termal iletkenliğe sahip olan bakır kalıplara yapılmıştır. Numunelerin kristalografik yapı incelemeleri için X-ışını kırınımı (XRD) cihazı (D8 Advanced model, Bruker, US), termal özelliklerini karakterize etmek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı (STA449 Jupiter F3 model, Netzsch, Germany), mikroyapı incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı (LEO 1430 VP, Zeiss, Germany) ve mikrosertlik değerlerinin belirlenmesi için de sertlik cihazı (HMV 2L, Shimadzu, Japan) kullanılmıştır.

2.2. Yöntemler (Methods)

Yüksek saflıktaki toz ham maddelerden presleme ile hazırlanan tablet halindeki numuneler vakum ark ocağında, cihaz $3,5 \times 10^{-4}$ mbar vakum değerine alındıktan sonra yüksek saflıkta argon atmosferi altında homojenliği sağlamak açısından üçer kez ergitilerek alaşımlar hazırlanmıştır. Metalik cam çalışmalarında, hem ana alaşımların hazırlanması hem de alaşımların camlaşma kabiliyetinin belirlenmesi süreçlerinde, döküm esnasında oksitlenmenin camlaşma kabiliyetine olumsuz etkisini önlemek amacıyla mümkün olan en yüksek vakum seviyelerine inmek gerekmektedir [22,23]. Özellikle ana alaşımların ilk ergitilmesi sırasında, toz halinde preslenmiş numunelerin oksitlenme olasılığının yüksek olması nedeniyle, tasarlanan vakum ark ocağıyla mümkün olan en düşük vakum seviyesine inilerek alaşımlar ergitilmiştir. Metalik cam alaşımları elde etmek amacıyla hazırlanan alaşımlar, 0,3 mm ve 0,5 mm kalınlığında, 3 mm genişliğinde ve 5 mm uzunluğunda plaka ile 1 mm ve 1,5 mm kalınlığında, 15 mm uzunluğunda silindir numuneler olarak, bakır kalıba emme döküm yöntemi ile dökülmüştür. Emme döküm yöntemi, alaşımların hızlı katılaşmasını ve oksidasyon riskinin minimuma indirilmesini sağladığı için tercih edilmiştir [24]. Bu yöntem, özellikle metalik cam üretiminde homojen yapı elde etmek ve numune boyutlarında tutarlılık sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Numunelerin dökümleri yapılırken vakum ark ocağı kullanılmış ve cihaz $3,5 \times 10^{-3}$ mbar vakum değerine inilerek yüksek saflıkta argon atmosferi altında dökümler yapılmıştır. Hazırlanan alaşımların kompozisyonları Tablo 1'de verilmiştir. Alaşımların kompozisyonları, çalışma grubumuz

tarafından daha önce geliştirilen Ni-Co-Ta-W-B alaşımı dikkate alınarak tasarlanmıştır. Önceki çalışmalarda, baz alaşımın camlaşma kabiliyetinin 1,5 mm ile sınırlı kalmasının, soğuma esnasında YMK yapıda çökelen Ni katı çözültü nano kristallerinin oluşumundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu sorunu aşmak amacıyla, mevcut çalışmada ilk üç alaşımda Fe ve Cr elementleri, Ni ve Co elementleriyle eşit atomik yüzdelerde olacak şekilde alaşıma dahil edilmiştir. Bu yaklaşım, YMK yapıda kristalleşerek camlaşmayı bozan Ni bazlı katı çözültülerin oluşumunu engellemeyi hedeflemiştir. Tasarım sürecinde, yüksek entropili metalik cam alaşımlarında izlenen yöntemlere benzer şekilde, alaşımın kristallenme eğilimini azaltmak için eş atomik oranlarda elementlerin kullanılması stratejisi benimsenmiştir. Elde edilen dökümler sonucunda numuneleri yapısal olarak inceleyebilmek için XRD analizleri yapılmıştır.

XRD analizleri $1,54 \text{ \AA}$ Cu-K α dalga boyuna sahip X-ışını kaynağı kullanılarak 2θ açısı 10° ila 100° aralığında ve tarama hızı $2^\circ/\text{dk}$. olacak şekilde yapılmıştır. Analizlerin gerçekleştirilmesi için dökümü yapılan numunelerden yaklaşık 3-4 mm uzunluğunda parçalar kesilerek, bu numuneler öğütülmüş ve ardından detaylı analizler yapılmıştır. Elde edilen XRD verilerinde, amorf olmayan numunelerde tespit edilen piklerin hangi kristal yapıya ait olduğu, 2012 yılı Powder Diffraction File (PDF) veri tabanına sahip Diffract Suite değerlendirme programı kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntem, fazların kristal yapılarını doğru bir şekilde tanımlamak için kullanılan standart referans verileri ile karşılaştırma yapmamıza olanak tanımıştır. Alaşımların cam geçiş (T_g) ve T_x sıcaklıkları, $20^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızıyla DSC cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Erime (T_m) ve likidüs (T_l) sıcaklıkları ise, yine aynı hızla yapılan soğutma sırasında ölçülmüştür. T_g , metalik camın amorf fazdan viskoelastik duruma geçişini temsil ederken, T_x , kristalleşmenin başladığı sıcaklığı ifade etmektedir. T_m , alaşımın katı fazdan sıvı faza geçişini tanımlarken, T_l , tamamen erimiş alaşımın sıvı fazda stabil hale geldiği noktadır. Bu kritik sıcaklıklar, alaşımların camlaşma kabiliyeti ve termal kararlılığı açısından belirleyicidir. Alaşımların mikroyapı analizleri, SEM cihazında geri yansıyan elektron (BSE) modunda gerçekleştirilmiştir. Bu mod, farklı elementlerin atom numarası farklarına dayalı olarak kontrast oluşturduğu için tercih edilmiştir. Böylece, metalik cam alaşımlarında olası farklı fazların tespiti ve element dağılımındaki homojenliğin değerlendirilmesi daha hassas bir şekilde yapılabilir. Alaşımları mekanik özellikleri açısından inceleyebilmek için Vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 1. Hazırlanan alaşımların kompozisyonları (% atomik) (Compositions of the prepared alloys (atomic %)).

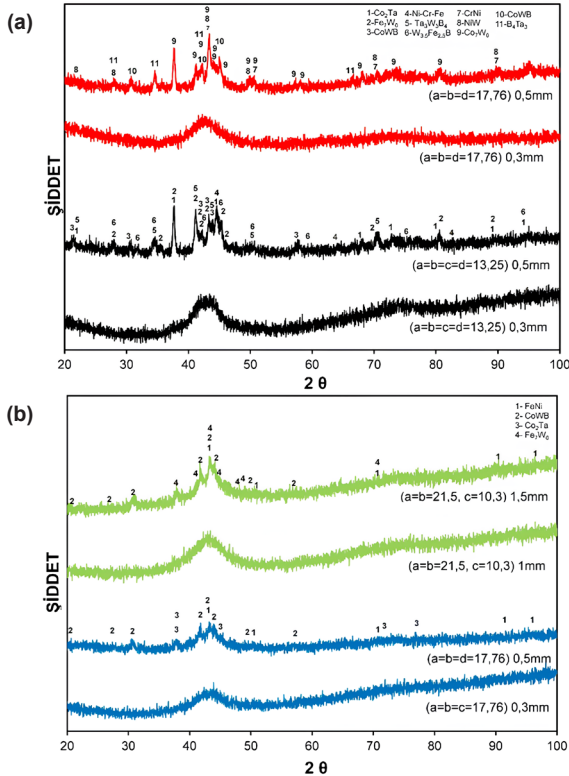
Kompozisyon	Ni	Co	Fe	Cr	Ta	W	B
Ni _{13,25} Co _{13,25} Cr _{13,25} Fe _{13,25} B ₁₅ W _{23,7} Ta ₈	13,25	13,25	13,25	13,25	8,00	23,70	15,00
Ni _{17,76} Co _{17,76} Cr _{17,76} B ₁₅ W _{23,7} Ta ₈	17,76	17,76	-	17,76	8,00	23,70	15,00
Ni _{17,76} Co _{17,76} Fe _{17,76} B ₁₅ W _{23,7} Ta ₈	17,76	17,76	17,76	-	8,00	23,70	15,00
Ni _{21,50} Co _{21,50} Fe _{10,30} B ₁₅ W _{23,7} Ta ₈	21,50	21,50	10,30	-	8,00	23,70	15,00

Ölçümler 2,94 N yük altında 15 sn süre uygulanarak yapılmıştır. Her alaşım için numune üzerinde 10 farklı noktadan ölçüm alınmış ve ölçümlerin aritmetik ortalamaları alınmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. XRD Analiz Sonuçları (XRD Analysis Results)

Alaşımın camlaşma kabiliyetlerini ve termal özelliklerini ölçebilmek için ilk etapta cam numuneler elde edebilmek çok önemlidir. Farklı kalınlıklardaki dökümler sonucunda elde edilen numunelere XRD analizi yapıldığında Şekil 1'de görüldüğü üzere $Ni_{13,2}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$, $Ni_{17,76}Co_{17,76}Cr_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ ve $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımlarının camlaşma kalınlıklarının 0,3 mm olduğu, $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının ise 1 mm camlaşma kabiliyetine sahip olduğu belirlenmiştir.



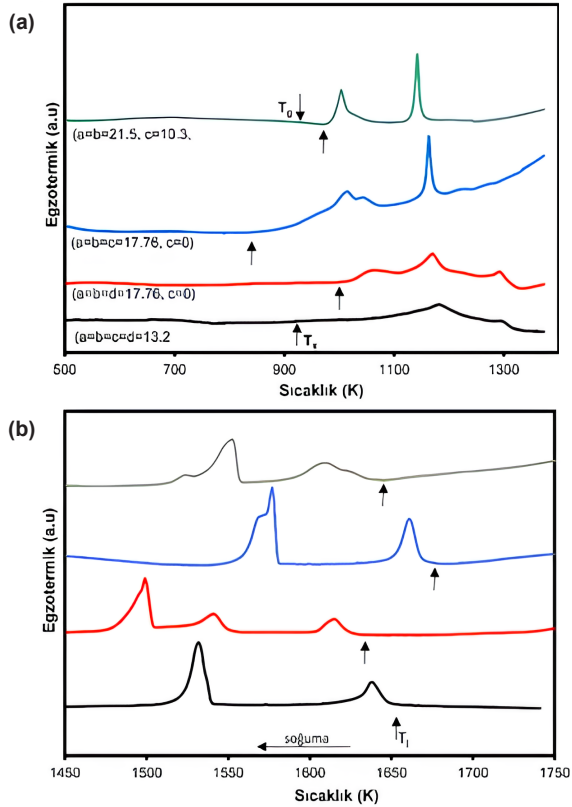
Şekil 1. a) $Ni_{13,2}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ ($a=b=c=d=13,25$), ($a=b=d=17,76$, $c=0$), b) ($a=b=c=17,76$, $d=0$) ve ($a=b=21,5$, $c=10,3$, $d=0$) alaşımlarının farklı kalınlıklardaki dökümlerinin XRD analizi sonuçları (XRD analysis results of the castings with different thicknesses for the alloys: a) $Ni_{13,2}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ ($a=b=c=d=13,25$), ($a=b=d=17,76$, $c=0$), b) ($a=b=c=17,76$, $d=0$), and ($a=b=21,5$, $c=10,3$, $d=0$)).

Yapılan XRD analizleri sonucunda $Ni_{13,2}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının 0,5 mm kalınlığındaki numunesinde rombohedral kristal yapıda Fe_7W_6 , yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapıda Co_2Ta , ortorombik kristal yapıda $CoWB$, hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıda $Ni-Cr-Fe$, tetragonal kristal yapıda $Ta_3W_3B_4$ ve tetragonal kristal yapıda $W_{3,5}Fe_{2,5}B_4$ fazlarının çökeldiği belirlenmiştir. $Ni_{17,76}Co_{17,76}Cr_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının 0,5 mm kalınlığındaki numunesinin

XRD analizi sonucunda tetragonal kristal yapıda $Ni_{8,11}W_{1,89}$, YMK kristal yapıda $CrNi$, rombohedral kristal yapısında Co_7W_6 , tetragonal kristal yapısında Cr_2B , ortorombik kristal yapıda $CoWB$ ve hegzagonal kristal yapıda Ni kristallerinin çökeldiği belirlenmiştir. $Ni_{17,76}Co_{17,76}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının 0,5 mm kalınlığındaki numunesinin XRD analizi sonucunda YMK kristal yapıda Co_2Ta , YMK kristal yapısında (Fe,Ni), ortorombik kristal yapıda $CoWB$ fazlarının çökeldiği belirlenmiştir. $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının 1,5 mm kalınlığındaki numunesinin XRD analizi sonucunda $Ni_{17,76}Co_{17,76}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının 0,5 mm kalınlığındaki numunesinde çökelen fazlar ile aynı fazların çökeldiği belirlenmiştir. Alaşımlarda camlaşma kabiliyetini artırmak amacıyla eklenen Cr ve Fe elementlerinin, XRD analizleri incelendiğinde, genel olarak kristallenmeyi teşvik edici bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. Cr ve Fe elementlerinin Ni ile sıvı halde tam olarak karışabilmeleri, soğuma sırasında kristalleşmeyi kolaylaştırarak HMK yapısında $Ni-Cr-Fe$ ve YMK yapısında $NiCr$, $FeNi$ fazlarının çökmesine yol açmıştır. Cr ve Fe elementlerinin çekirdeklenmeyi kolaylaştırarak yapıda nano çökeltilerin oluşumunu teşvik etmesi, alaşımda yüksek ergime sıcaklığına sahip Ta , W ve B gibi elementlerin farklı kristal yapılarda çökmesini de kolaylaştırmıştır.

3.2. Termal ve Mikroyapı Analizleri Sonuçları (Thermal and Microstructure Analysis Results)

Alaşımın termal özelliklerini belirlemek amacıyla, amorf yapıdaki numunelere DSC/TG analizleri uygulanmıştır. Şekil 2'de, 0,3 mm kalınlığında amorf olarak elde edilen alaşımların DSC/TG analizi sonuçları sunulmaktadır. Yapılan analizlerde, alaşımlar arasında en yüksek T_x sıcaklığına sahip olanın $Ni_{17,76}Co_{17,76}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımı olduğu tespit edilmiştir. XRD analizlerine göre camlaşma kabiliyeti en iyi olan $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımın T_g ve T_x sıcaklıkları sırası ile $629^\circ C$ ve $747^\circ C$ olarak ölçülmüştür. $Ni_{13,25}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$, $Ni_{17,76}Co_{17,76}Cr_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$, $Ni_{17,76}Co_{17,76}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ kompozisyonlarına sahip alaşımların yapısal gevşeme, T_g ve T_x sıcaklıklarının çok yakın olması veya düşük serbest hacim gibi etkenlerden dolayı cam geçiş sıcaklıklarının belirlenmesini engelleyen geniş ekzotermik pikler görülmektedir. $Ni_{13,25}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımı için belirlenen ekzotermik bölge $364^\circ C$ ila $462^\circ C$, $Ni_{17,76}Co_{17,76}Cr_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ için belirlenen ekzotermik bölge $510^\circ C$ ila $700^\circ C$, $Ni_{17,76}Co_{17,76}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ için belirlenen ekzotermik bölge $360^\circ C$ ila $476^\circ C$, dir. $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının cam geçiş sıcaklığı $629^\circ C$ ve kristalizasyon sıcaklığı $747^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonuçlarına göre camlaşma kabiliyetinin 1 mm olduğu belirlenen $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ kompozisyonundaki alaşıma mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Yapılan SEM mikro yapı görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ kompozisyonundaki numunenin 1 mm kalınlığındaki örneklerinin 1000x büyütme oranındaki görüntülerine bakıldığında herhangi bir kristal yapıya



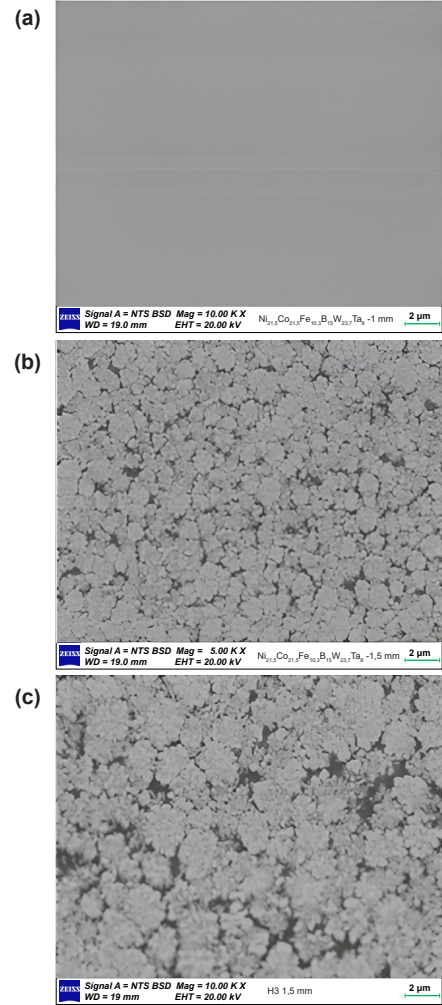
Şekil 2. $Ni_aCo_bFe_cCr_dB_{15}W_{23,7}Ta_8$ ($a=b=c=d=13,25$), ($a=b=d=17,76$, $c=0$), ($a=b=c=17,76$, $d=0$) ve ($a=b=21,5$, $c=10,3$, $d=0$) alaşımlarının DSC grafikleri, a) düşük sıcaklık b) yüksek sıcaklık (DSC graphs of the $Ni_aCo_bFe_cCr_dB_{15}W_{23,7}Ta_8$ alloys: ($a=b=c=d=13,25$), ($a=b=d=17,76$, $c=0$), ($a=b=c=17,76$, $d=0$), and ($a=b=21,5$, $c=10,3$, $d=0$), showing (a) low temperature and (b) high temperature).

rastlanmadığı görülmüştür. Alaşımın 1,5 mm döküm kalınlıklarındaki numunesinin 500X ve 1000X büyütme oranlarındaki görüntülerine bakıldığında yapılarda kristal fazların oluştuğu görülmüştür. Yapılan XRD analizlerinde de belirlendiği üzere alaşımın 1,5 mm kalınlığındaki numunesinin SEM görüntülerinde FeNi, Fe_7W_6 ve CoWB fazlarının varlığını gösteren 3 farklı faz bölgelerinin olduğu görülmektedir.

3.3. Mikrosertlik Analizi Sonuçları (Microhardness Analysis Results)

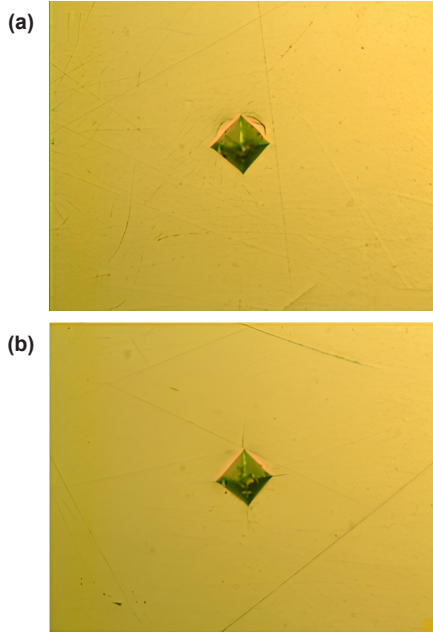
Yapılan Vickers mikrosertlik analiz sonucunda $Ni_{13,2}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının sertliğinin 1375 HV olduğu belirlenmiştir ve bu değer hazırlanan alaşımlar içerisinde ölçülen en yüksek değerdir (Şekil 4b). Camlaşma kabiliyeti en iyi olan $Ni_{21,5}Co_{10,3}Fe_{10,3}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının mikrosertlik değeri ise 1253 HV olarak ölçülmüştür (Şekil 4a). Alaşımların termal özellikleri, kritik döküm kalınlıkları, camlaşma parametreleri ve mikrosertlikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Yüksek kristalizasyon sıcaklığına sahip ve camlaşma kabiliyeti 1,5 mm olan $Ni_{31,56}Co_{21,74}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının camlaşma kabiliyetini arttırabilmek için Fe ve Cr elementleri ilave edilmiştir. Elementlerin birbiri içerisinde çözünürlükleri ve atomik çapları dikkate alınarak 4 farklı alaşım tasarlanmıştır. Aynı şartlarda



Şekil 3. $Ni_{21,5}Co_{10,3}Fe_{10,3}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının 1 mm ve 1,5 mm kalınlığındaki numunelerinin SEM görüntüleri (SEM images of the $Ni_{21,5}Co_{10,3}Fe_{10,3}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alloy samples with thicknesses of 1 mm and 1.5 mm).

ve aynı numune miktarları ile yapılan ve Şekil 1’ de gösterilen XRD analizleri sonuçları incelendiğinde baz alaşıma Cr ve Fe elementlerinin katkısı alaşımın camlaşma kabiliyetini negatif yönde etkilediği görülmektedir. Özellikle Cr elementi katkısının yapıyı Fe katkısının daha fazla olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bunun sebebinin yapıya eklenen Cr elementinin özellikle alaşımda var olan B elementi ile bir araya gelerek küçük çapta nano-kristaller oluşturup alaşımın çekirdeklenmesini kolaylaştırdığı yönde bir etki yaptığı düşünülmektedir. Fe katkısı ise yapılan XRD analizi sonuçlarına göre yapıda Ni ve Co elementleri ile bir araya gelerek monoklinik yapıdaki kristallerin oluşumunu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Fe miktarının atomik %17,76 dan %10,3’e düşürüldüğünde camlaşma kabiliyetinin 0,3 mm’den 1 mm’ye kadar çıkması bunun bir göstergesidir. Fe ve Cr alaşımların kristalleşme eğilimlerini arttırmış ve camlaşma kabiliyetini olumsuz yönde etkilemişlerdir. DSC analiz sonuçlarına göre, hazırlanan yeni alaşımlar baz alaşımla kıyaslandığında, T1 sıcaklıklarındaki artış ve Tx sıcaklıklarındaki düşüş, alaşımların camlaşma kabiliyetlerini gösteren GFA (Glass Forming Ability) değerlerinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4. a) $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ kompozisyonundaki 0,3 mm kalınlığında amorf yapıdaki alaşımın ve b) $Ni_{13,25}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ kompozisyonundaki 0,3 mm kalınlığında amorf yapıdaki alaşımın Vickers mikrosertlik ölçümü görüntüleri. (Vickers micro-hardness measurement images of (a) the amorphous alloy with a thickness of 0.3 mm and composition $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ and (b) the amorphous alloy with a thickness of 0.3 mm and composition $Ni_{13,25}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$).

Tablo 2'de, baz alaşım ile geliştirilen $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının GFA değerleri karşılaştırıldığında, geliştirilen alaşımın T_i sıcaklığının daha yüksek ancak T_x sıcaklığının daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum, GFA değerlerinin düşmesine neden olan temel faktörler arasında yer almaktadır.

Yapılan sertlik testleri sonucunda, alaşımların sertlik değerleri açısından incelendiğinde $Ni_{13,25}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının en yüksek sertlik değerine, buna karşın $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımının ise en düşük sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Baz alaşıma hem Cr hem de Fe elementlerinin eş zamanlı olarak eklendiği durumlarda, amorf alaşımın sertlik değerinin en yüksek seviyede ölçülmesinin temel nedeni, Cr ve Fe elementlerinin diğer elementlerle güçlü bağlar oluşturması olarak değerlendirilmektedir.

Özellikle Cr-B, Fe-B, Cr-W, Fe-W, Cr-Ta ve Fe-Ta atomları arasındaki yüksek kohezyon enerjisi, alaşımı oluşturan atomlar arasındaki toplam bağlanma enerjisini artırmakta ve dolayısıyla amorf yapının sertliğini yükseltmektedir. Bu durum, yapı içerisindeki atomlar arasındaki güçlü bağlar sayesinde yapının mekanik dayanımını artırmaktadır.

Yalnızca Cr veya Fe elementlerinin bulunduğu $Ni_{17,76}Co_{17,76}Cr_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ ve $Ni_{17,76}Co_{17,76}Fe_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ alaşımlarının karşılaştırılması sonucunda ise, Cr elementinin yapıdaki diğer atomlar ile bağlanma enerjisinin, Fe elementinin yapıdaki diğer atomlarla olan bağlanma enerjisinden daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu durum, Cr içeren alaşımların sertlik değerlerinin, Fe içeren alaşımlara kıyasla bir miktar daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Ayrıca Şekil 4b'de gösterilen amorf yapıdaki numunelerin mikrosertlik görüntülerine bakıldığında $Ni_{13,25}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ kompozisyonunun sertlik değerinin çok yüksek olması 500 gram yük altındaki ölçümlerde dahi köşegenlerde uzun çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum amorf yapısından dolayı tokluk seviyesinin çok düşük olduğunun bir göstergesidir. $Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$ kompozisyonu ise en düşük sertlik değerine sahip olduğu için amorf yapıda da olsa aynı yük altında oluşan iz köşegenlerinde herhangi bir çatlak görülmemektedir. Tokluğunun nispeten daha iyi olmasından kaynaklanmaktadır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, daha önce camlaşma kabiliyeti 1,5 mm olan Ni-Co-W-Ta-B metalik cam alaşım sistemi, baz alaşım olarak seçilmiş ve bu alaşıma Cr ve Fe elementleri belirli oranlarda eklenerek etkileri incelenmiştir. Yapılan analizler, Cr elementinin alaşımda kristallenmeyi artırarak camlaşma kabiliyeti üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Buna karşılık, Fe elementi miktarının belirli oranlarda alaşıma katkısı ile camlaşma kabiliyetini artılabileceği belirlenmiştir. Özellikle, %10 Fe ilaveli alaşımın, baz alaşımın 1,5 mm olan camlaşma kabiliyetine ulaşmasa da, 1 mm kalınlıkta camlaşmayı başarabildiği görülmüştür. Bu sonuçlar, Fe elementinin uygun oranlarda eklenmesiyle camlaşma kabiliyetinin artırılabilirliğini, ancak Cr katkısının camlaşma eğilimini olumsuz etkilediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, Ni-Co-Fe-W-Ta-B sisteminde Fe içeriğinin optimize edilmesinin,

Tablo 2. Alaşımların ısı özellikleri (T_g , T_x , T_i), GFA parametreleri, kritik döküm kalınlıkları ve mikrosertlik değerleri (Thermal properties of alloys (T_g , T_x , T_i), GFA parameters, critical casting thicknesses, and microhardness values).

Kompozisyon	Ni	Co	Fe	Cr	Ta	W	B
$Ni_{13,25}Co_{13,25}Cr_{13,25}Fe_{13,25}B_{15}W_{23,7}Ta_8$	-	565	1373	-	-	0.3	1375
$Ni_{17,76}Co_{17,76}Cr_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$	-	751	1352	-	-	0.3	1310
$Ni_{17,76}Co_{17,76}Fe_{17,76}B_{15}W_{23,7}Ta_8$	-	644	1366	-	-	0.3	1267
$Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}W_{23,7}Ta_8$	629	747	1363	0.551	0.3554	1	1253
$Ni_{21,50}Co_{21,50}Fe_{10,30}B_{15}$	681	759	1294	0.609	0.409	1.5	1271 [21]

metalik cam alaşımların camlaşma kabiliyeti ve termal kararlılığı üzerinde olumlu etkiler yaratabileceği anlaşılmıştır. Bu çalışma, yüksek oranda bor içeren ve ultra yüksek sertliğe sahip CoWB borür fazını içeren metalik cam alaşımlarının camlaşma kabiliyetinin bu tip çalışmalar doğrultusunda artırılabilirliğini göstermektedir. Bu bulgu, yüksek dayanım ve tokluk özelliklerine sahip MMC malzemelerin üretiminde, bor içeriği yüksek metalik cam alaşımlarının öncül olarak kullanım potansiyelini artırmaktadır.

5. Teşekkür (Acknowledgements)

Bu çalışması 17. FEN. BİL. 67 numaralı Afyon Kocatepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından desteklenmiştir.

6. Yazar Katkısı Beyanı (Author Contribution Statement)

Hakan Şahin: Konsept geliştirme, metodoloji, araştırma, doğrulama, yazım-özgün taslak, görselleştirme.

Aytekin Hitit: Araştırma, doğrulama, yazım-gözden geçirme ve düzenleme, danışmanlık, proje yönetimi, fon sağlama.

Kaynakça (References)

- [1] Klement Jun, W., Willens, R. H., & Duwez, P. (1960). Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 187, 869-870. <https://doi.org/10.1038/187869b0>
- [2] Inoue, A., & Takeuchi, A. (2011). Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Materialia*, 59(6), 2243-2267. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.027>
- [3] Hofmann, D. C., Andersen, L. M., Kolodziejaska J., Roberts, S. N., Borgonia, J. P., Johnson, W. L., ... & Kennett, A. (2016). Optimizing bulk metallic glasses for robust, highly wear-resistant gears. *Advanced Engineering Materials*, 19(1), 1600541. <https://doi.org/10.1002/adem.201600541>
- [4] Telford, M. (2004). The case for bulk metallic glass. *Materials Today*, 7(3), 36-43. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00124-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00124-5)
- [5] Laghari, R. A., Jamil, M., Laghari, A. A., & Khan, A. M. (2025). Material characteristics and machinability of metal matrix composite materials: A critical review on recent advances and future perspectives. *Measurement*, 242, Part B, 115839. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.115839>
- [6] Biyik, S. (2019). Effect of cubic and hexagonal boron nitride additions on the synthesis of Ag-SnO₂ electrical contact material. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 14(7), 1010-1015. <https://doi.org/10.1166/jno.2019.2592>
- [7] Subramanian, J., Seetharaman, S., & Gupta, M. (2015). Processing and properties of aluminum and magnesium based composites containing amorphous reinforcement: A review. *Metals*, 5, 743-762. <https://doi.org/10.3390/met5020743>
- [8] Hufenbach, W., Andrich, M., Langkamp, A., & Czulak, A. (2006). Fabrication technology and material characterization of carbon fibre reinforced magnesium. *Journal of Materials Processing Technology*, 175, 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.023>
- [9] Hitit, A., Yazici, Z. O., Sahin, H., Ozturk, P., Asgin, A.M., & Hitit, B. (2019). A novel Ni-based bulk metallic glass containing high amount of tungsten and boron. *Journal of Alloys and Compounds*, 807, 151661. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151661>
- [10] Hitit, A., Yazici, Z. O., Ozturk, P., Sahin, H., Asgin, A. M. & Hitit, B. (2021). A Ni-CoWB composite developed by devitrification of Ni-Co-W-B bulk metallic glass. *Materials Science & Engineering*, 803, 140479. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140479>
- [11] Zakhariyev, Z., Zlateva, R. & Petrov, K. (1986). Microhardness and high-temperature oxidation stability of CoWB. *Journal of the Less Common Metals*, 117, 129-133. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90021-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90021-4)
- [12] List, A., Gartner, F. Schmidt, T. & Klassen, T. (2012). Impact conditions for cold spraying of hard metallic glasses. *Journal of Thermal Spray Technology*, 21, 531-540. <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9750-5>
- [13] Nayak, S. K., Kumar, A., & Laha, T. (2022). Developing an economical wear and corrosion resistant Fe-based metallic glass composite coating by plasma and HVOF Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 31, 1317-1329. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01277-w>
- [14] Zhao, Z., Yang, G., & Zhao, K. (2022). 3D printing of Mg-based bulk metallic glasses with proper laser power and scanning speed. *Metals*, 12, 1318. <https://doi.org/10.3390/met12081318>
- [15] Badoniya, P., Srivastava, M., Jain, P. K., & Rathee, S. (2024). A state of the art review on metal additive manufacturing: Milestones, trends, challenges and perspectives. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 46, 339 <https://doi.org/10.1007/s40430-024-04917-8>
- [16] Sohrabi, N., Jhabvala, J., & Loge, R. E. (2021). Additive manufacturing of bulk metallic glasses-Process, challenges and properties: A review. *Metals*, 11(8), 1279. <https://doi.org/10.3390/met11081279>
- [17] Madge, S. V., & Greer, A. L. (2021). Laser additive manufacturing of metallic glasses: Issues in vitrification and mechanical properties. *Oxford Open Materials Science*, 1(1), itab015. <https://doi.org/10.1093/oxfmat/itab015>
- [18] Hoff, A. (2018). *Understanding the origin of glass forming ability in metallic glasses*. [Doctoral dissertation, California Institute of Technology] Pasadena, California. <https://doi.org/10.7907/Z7Y5-0B62>
- [19] Lu, Z. P, Li, Y., & Ng, S. C. (2000). Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270(1-3), 103-114. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00064-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00064-8)
- [20] Lu, Z. P., & Liu, C. T. (2002). A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta*

Materialia, 50(13), 3501-3512. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00166-0)

- [21] Hitit, A., Yazici, Z. O., Öztürk, P., Eryesil, B., Barut, N., & Sahin H. (2021). The effects of tantalum addition on the glass forming ability, thermal stability, and mechanical properties of Ni-Co-W-B bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, 121089. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121089>
- [22] Yazıcı, Z. O. (2020). Effect of vacuum conditions on stability and crystallization of cobalt based amorphous alloy. *Materials Science-Poland*, 38(1), 181-188. <https://doi.org/10.2478/msp-2020-0003>
- [23] Sun, Y., Wang, Y., Zhang, J., Li, R., Guo, L., Xu, H., & Wang, W. (2015). Effect of casting vacuum on thermodynamic and corrosion properties of Fe-based glassy alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(3), 844-849. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63672-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63672-X)
- [24] Igel, J., Kirk, D. W., Singh, C. V., & Thorpe, S.J. (2015). A practical investigation of the production of Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glasses by arc melting and suction casting. *Materials Transactions*, 56(11), 1834-1841. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015235>