

## Araştırma Makalesi / Research Article

### Ni-Co-W-B Metalik Cam Alaşımlarında Üçlü Borür Kristallenme Davranışına Nb Elementinin Etkisi

Ziya Ozgur YAZICI<sup>1\*</sup>, Enes ERSÖZ<sup>2</sup>, Aytekin HİTİT<sup>3</sup>, Hakan ŞAHİN<sup>4</sup>

<sup>1\*</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9590-4384>, [zyazici@aku.edu.tr](mailto:zyazici@aku.edu.tr)

<sup>2</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD, Afyonkarahisar, Türkiye, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3760-0603>, [enesersoz@yahoo.com](mailto:enesersoz@yahoo.com)

<sup>3</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-7840>, [hitit@aku.edu.tr](mailto:hitit@aku.edu.tr)

<sup>4</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Afyonkarahisar, Türkiye, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5669-1918>, [hakansahin@aku.edu.tr](mailto:hakansahin@aku.edu.tr)

Geliş/ Received: 08.11.2025;

Revize/Revised: 18.12.2025

Kabul / Accepted: 24.12.2025

**ÖZET:** Metalik camlar, diğer adıyla amorf alaşımlar, sahip oldukları benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada,  $\text{Ni}_{35.116}\text{Co}_{24.184}\text{W}_{23.7}\text{B}_{17}$  ve  $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$  amorf alaşımlarının kristallenme davranışları incelenmiştir. Amorf yapıya sahip alaşımlar, vakum ark ergitme işlemi sonrasında vakum emmeli döküm yöntemiyle sentezlenmiştir. Isıl işlemler sonucunda CoWB üçlü borür (ternary boride) takviyeli kompozit malzemeler elde edilmiştir. Master alaşımların ve farklı koşullar altındaki ısıl işlemlerle amorf alaşımlardan üretilen kompozit numunelerin faz içerikleri ve mikroyapıları karakterize edilmiştir. Kissinger kinetik yaklaşımı kullanılarak her iki kompozisyon için sürekli ısıtma diyagramları oluşturulmuş ve deneysel olarak doğrulukları tartışılmıştır. Nb elementinin Ni-Co-W-B alaşımına eklenmesi ile karakteristik sıcaklıkların belirli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Alaşımların sıvı halden kristallenme davranışı ile amorf halden ısıl işlem sonucu kristallenme davranışı arasındaki farklılık gösterilmiştir. Kompozisyona Nb ilavesinin, CoWB kristallerinin yanında  $\text{Ni}_4\text{Nb}$  ve  $\text{B}_2\text{Co}_3$  fazları çökmesine neden olduğu belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin incelenmesi amacıyla alaşımların ve üretilen kompozitlerin sertlik değerleri ölçülmüştür.  $\text{Ni}_{35.116}\text{Co}_{24.184}\text{W}_{23.7}\text{B}_{17}$  ve  $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$  master alaşımlarının sertlik değerleri yaklaşık 650 Hv olarak ölçülmüştür. Amorf alaşımlarının sertlik değerlerinin sırasıyla 1231 ve 1259 Hv olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan ısıl işlemler ile üretilen kompozit numunelerde sertlik değerlerinin izotermal ısıl işlem süresi arttıkça yükseldiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Metalik cam kompozitleri, Kristallenme, Üçlü borürler, Mikrosertlik

\*Sorumlu yazar / Corresponding author: [zyazici@aku.edu.tr](mailto:zyazici@aku.edu.tr)

Bu makaleye atıf yapmak için /To cite this article

Yazıcı, Z. O., Ersöz, E., Hitit, A., Şahin, H. (2025). Ni-Co-W-B Metalik Cam Alaşımlarında Üçlü Borür Kristallenme Davranışına Nb Elementinin Etkisi. Journal of Materials and Mechatronics: A (JournalMM), 6(2), 475-490.

## Influence of Nb on the Crystallization Behavior of Ternary Borides in Ni–Co–W–B Metallic Glass Alloys

**ABSTRACT:** Metallic glasses, also known as amorphous alloys, have attracted great attention due to their unique physical and chemical properties. In this study, the crystallization behaviors of  $\text{Ni}_{35.116}\text{Co}_{24.184}\text{W}_{23.7}\text{B}_{17}$  and  $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$  amorphous alloys were investigated. The alloys with amorphous structure were synthesized by vacuum suction casting following vacuum arc melting. As a result of heat treatments, composite materials reinforced with CoWB ternary borides were obtained. The phase compositions and microstructures of both the master alloys and the composite samples produced from amorphous alloys under different heat treatment conditions were characterized. Continuous heating diagrams for both compositions were constructed using the Kissinger kinetic approach, and their experimental validity was discussed. The addition of Nb to the Ni–Co–W–B alloy was observed to increase the characteristic temperatures to a certain extent. The differences between the crystallization behavior from the liquid state and that from the amorphous state upon heat treatment were demonstrated. On the other hand, it was determined that the addition of Nb to the composition led to the precipitation of  $\text{Ni}_4\text{Nb}$  and  $\text{B}_2\text{Co}_3$  phases alongside CoWB crystals. To examine the mechanical properties, the hardness values of the alloys and the produced composites were measured. The hardness values of the  $\text{Ni}_{35.116}\text{Co}_{24.184}\text{W}_{23.7}\text{B}_{17}$  and  $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$  master alloys were approximately 650 Hv. The hardness values of the amorphous alloys were determined to be 1231 Hv and 1259 Hv, respectively. On the other hand, it was observed that the hardness of the composite samples produced by heat treatment increased with longer isothermal heat treatment durations.

**Keywords:** Metallic glass composites, Crystallization, Ternary borides, Microhardness

### 1. GİRİŞ

Son yıllarda, endüstriyel uygulamalarda üstün özelliklere sahip malzemelere olan talebin artması yüksek sertlikteki yeni malzemelerin keşfini amaçlayan kapsamlı araştırma ve geliştirme çalışmalarına yol açmıştır (Huang ve ark., 2025). Aşınmaya direnç gerektiren uygulamalarda kullanılan sert malzemelerden, yalnızca yüksek aşınma direnci değil; aynı zamanda uygun korozyon direnci, yeterli kırılma tokluğu, ısı kararlılık, yüksek mekanik dayanım ve geniş sıcaklık aralıklarında sertliğin korunması gibi çok yönlü özellikler de beklenmektedir (Kayalı ve Ermak, 2024; Ndumia ve ark., 2021; Sarmah ve Gupta, 2024; Aristizabal ve ark., 2012).

Sermet malzemeler, seramik ve metal fazların birleşiminden oluşan kompozit yapılar olup genellikle karbür (WC, TiC), nitrür (TiN), oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) veya borür ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ) gibi seramik takviye fazları içerir. Bu sert seramik fazlar, yüksek sertlik ve aşınma direnci sağlarken; metal bağlayıcı faz (örneğin Co, Ni) tokluğu ve işlenebilirliği artırır (Jose ve ark., 2022). Karbür sınıfındaki yüksek sertlik, aşınma direnci ve dayanım kombinasyonlarını birlikte üzerinde bulunduran WC-Co tipi malzemeler en bilinen sermetlerdendir. WC-Co ürünler aşınmaya karşı mükemmel dirençleriyle bilinse de (Kaytbay ve El-Hadek, 2014; Luyckx and Love, 2004), aşındırıcı ortamlarda kimyasal saldırılara karşı orta düzeyde direnç göstermektedir (Potgieter ve ark., 2014; Bozzini ve ark., 2017). Bununla birlikte, WC-Co kaplamaların aşındırıcı ortamlarda oluşan sıcaklık artışları veya yüksek sıcaklık uygulamalarında aşınma dirençleri yüksek oksidasyon oranı nedeniyle azalabilmektedir (Zhao ve ark., 2006; Geng ve ark., 2015; Efimovich ve Zolotukhin, 2024). Diğer yandan, WC-Co

ürünler çeşitli geleneksel üretim yöntemleri ile (enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon kalıplama ve toz metalurjisi gibi) yöntemleri düşük gözenekliliğe ulaşabilmesine rağmen, bu işlemler ile yalnızca sınırlı geometrik karmaşıklığa sahip bileşenler üretebilmektedir (Yang ve ark., 2020). Ayrıca, bu geleneksel işlemler göreceli olarak maliyetlidir (Su ve ark., 2014). Son yıllarda karmaşık şekilli ürünlerin üretimi açısından eklemeli imalat düşünüldüğünde ise sermet parçalarda hala çeşitli problemlerin (mikro çatlaklar, gözeneklilik, Co buharlaşması, karbon kaybı, heterojen mikro yapı vb) gözlemlendiği belirtilmektedir (Yang ve ark., 2020).

Metalik camlar, diğer adıyla amorf alaşımlar, sahip oldukları benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle son 40 yıldır büyük ilgi görmektedir (Inoue ve Takeuchi, 2011). Metalik camlar, uzun mesafede yapısal düzene sahip olmayan, makro skaladan nano skalaya kadar homojen ve izotropik yapı bakımından kristalin benzerlerinden farklılaşan amorf alaşımlardır. Diğer malzemelerin aksine, yüksek mukavemet (Wang ve ark., 2011), sertlik (Basu ve ark., 2008), korozyon (Burkov ve Chigrin, 2018) ve aşınma direnci (Chu ve ark., 2016) ve iyi yumuşak manyetizma (Inoue ve ark., 2004; Shen ve Inoue, 2005; Qiu ve ark., 2008) gibi etkileyici mühendislik özelliklerini tek bir gövdede topladıkları için potansiyel uygulamalar için büyük ilgi görmektedir. Ancak, mühendislik uygulamalarındaki potansiyellerini sınırlayan başlıca dezavantajları camlaşma kabiliyetlerinin (kritik döküm kalınlığı) düşük olması ve oda sıcaklığındaki gevreklikleridir. Gevrek davranışın giderilmesi amacıyla cam matris içerisine gömülü kristaller içeren metalik cam kompozitleri konsepti üzerinde çok sayıda teşebbüs olduğu görülmektedir. Bu kompozitler uygun bir ısıtma işlemiyle bazen kısmen bazen de tamamen kristallendirme ile üretilmektedir. Çoğunlukla kısmen kristallendirilmiş yapı önemli bir tokluk artışı sergilemese de kompozit yapıya ulaşmada öncül amorf yapıdan faydalanmak önemli avantajlar sunar (Kozielec ve ark., 2023). Nispeten kolay üretim rotası sunması, takviye ve matris fazları arasında iyi bağlanma (Kozielec ve ark., 2023), homojen kimyasal yapı (Khan ve ark., 2019) ve ısıtma işlemi ile kontrollü kristallendirme (Kosiba ve Pauly, 2017; Louzguine-Luzgin, 2024; Ericsson ve Fisk, 2022) bunlara örneklerdir.

Düşük aşırı doyumlukta, kristaller çekirdeklendiklerinden daha kolay büyüyebilir ve ortaya çıkan mikro yapı daha büyük bir kristal boyut dağılımı sergiler. Bununla birlikte, daha yüksek aşırı doyumlukta, kristal çekirdeklenmesi kristal büyümesine hakimdir; yani, nihai mikro yapı daha küçük kristaller içerir (Porter ve Easterling, 1981; Celikbilek ve ark., 2012; Løge ve ark., 2023). Rastgele atomik yapıları ve homojen olarak dağılmış atomik bileşenleri nedeniyle, metalik camlar da aşırı doymuş benzeri (Inoue ve Kong, 2016) öncüler olarak düşünülebilir. Yaygın ve homojen dağılımlı çekirdeklenme bölgelerinin oluşumuna imkân veren bu bakış açısı, sert kaplama uygulamalarında umut verici nano kompozitler üretmek için yeni bir anlayış açabilir.

Uygun ısıtma işlem süreçleri uygulandığında, geniş bir kompozisyon aralığında Ni-Co-W-B amorf alaşımları CoWB, CoW<sub>2</sub>B<sub>2</sub> ve nikel fazı içeren bir kompozit haline dönüştürülebilmektedir (Hitit ve ark., 2022; Hitit ve ark., 2021a; Hitit ve ark., 2019, Hitit ve ark., 2021b). Mükemmel oksidasyon direnci (Yan ve ark., 2019) ve ultra yüksek sertlik sergileyen bu üçlü borür fazları, nikel matrisinde 200 nm'den daha küçük boyutlarda çökeltilebilmektedir (Hitit ve ark., 2021a). Ayrıca çalışmalar, takviye fazların dışarıdan ilave edildiği üretim rotalarında gözlenen heterojen dağılımlı mikroyapı ve takviye/matris arayüzey ıslatma problemlerinin de dışlandığını göstermektedir. Özellikle termal kaplama ve eklemeli imalat gibi üretim yöntemleri açısından bakıldığında ise bu avantajlar yüksek dayanım ve aşınma direncine sahip kaplama ve karmaşık şekilli sermet parçaların üretiminde kullanılabilecek uygun boyuttaki amorf tozların (25-60 µm boyutları (Gallagher ve ark., 2023)) üretimini merak konusu yapmaktadır. Bu kapsamda, Ni-Co-W-B amorf alaşımlarının camlaşma kabiliyetlerinin geliştirilmesi amorf yapıya sahip uygun boyut aralığındaki tozların kolay

üretilebilmesinde önemlidir. Yazarlar bu durumun önemini endüstriyel amorf toz üretimi çalışmalarında gözledikleri için patentli Ni-Co-W-B alaşım sisteminde camlaşma kabiliyeti yüksek kompozisyonların tespit edilmesi üzerinde çalışmalar yürütmektedirler.

Yapılan ön çalışmalarda alaşım kompozisyon sistemine %2-6 oranlarında Nb elementinin katılmasının alaşımın camlaşma kabiliyetini kademeli olarak artırdığı, %8'den yüksek olan ilavelerin ise düşürdüğü gözlenmişti. Bu amorf yapıli alaşımların yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip yeni nano kompozitlerin (bulk ürün veya kaplama şeklinde) üretiminde öncül malzeme olarak kullanılabilirliği düşünüldüğünde, camlaşma kabiliyetleri ve termal kararlılıklarının uygulama alanları için üretiminin kolaylığı, servis ömrü ve malzeme özellikleri esnasında önemli olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada camlaşma kabiliyeti ve termal kararlılığı en yüksek %6 Nb ilaveli (Yazıcı ve ark., 2025) alaşım seçilerek, Nb ilavesinin ısııl işlem ile üretilen Ni-CoWB kompozitindeki borür kristallenme davranışı, kompozitin mikroyapısı, faz içerikleri ve sertliği üzerindeki etkisi izlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmalarda %at. kompozisyonları  $\text{Ni}_{35.116}\text{Co}_{24.184}\text{W}_{23.7}\text{B}_{17}$  (Nb0) ve  $\text{Ni}_{32.75}\text{Co}_{22.55}\text{W}_{23.7}\text{B}_{15}\text{Nb}_6$  (Nb6) olarak verilen alaşımlar argon atmosferi altında vakum ark ergitme yöntemi ile hazırlanmıştır. Master alaşımların hazırlanmasında yüksek saflıktaki Ni, Co, W, B ve Nb tozları kullanılmıştır. Master alaşımlar kendi haline soğumaya bırakıldıktan sonra, uygun miktarda parçalara ayrılarak koruyucu argon atmosferi altında vakum emmeli döküm (bakır kalıp) yöntemi ile dökülmüştür. Hızlı soğumaya maruz kalan amorf yapıli numunelerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC - Netzsch STA 449 Jupiter) ile tespit edilmiştir. DSC analizleri yüksek saflıktaki argon ortamında farklı ısıtma hızlarında (5-50 K/dk) gerçekleştirilmiştir. Analizlerde uygun miktardaki (45-50 mg) tek parça numuneler kullanılmıştır. Termal sıcaklıklardaki değişim ve kristallenme davranışların incelenmesinde sırasıyla Lasocka ve Kissinger yaklaşımlarından faydalanılmıştır. Amorf numunelerin kristallenme sonucu içerdikleri fazların araştırılması amacıyla numunelere farklı sıcaklık (900-1100 K) ve bekleme sürelerinde (0-500dk) ısııl işlemler uygulanmıştır. Isıl işlemler laboratuvar tipi fırında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin faz içerikleri Bruker D8 Advance X-ray diffraction system ( $\text{Cu-K}\alpha$   $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) XRD cihazında tespit edilmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla 2.94 N yük ve 15 sn koşulları altında Vickers sertlik testleri (Shimadzu HM-2) gerçekleştirilmiştir. Mikrosertlik değerleri numunelerin kesit yüzeylerindeki rastgele bölgelerde oluşturulan 10 indentasyon izi kullanılarak hesaplanmıştır.

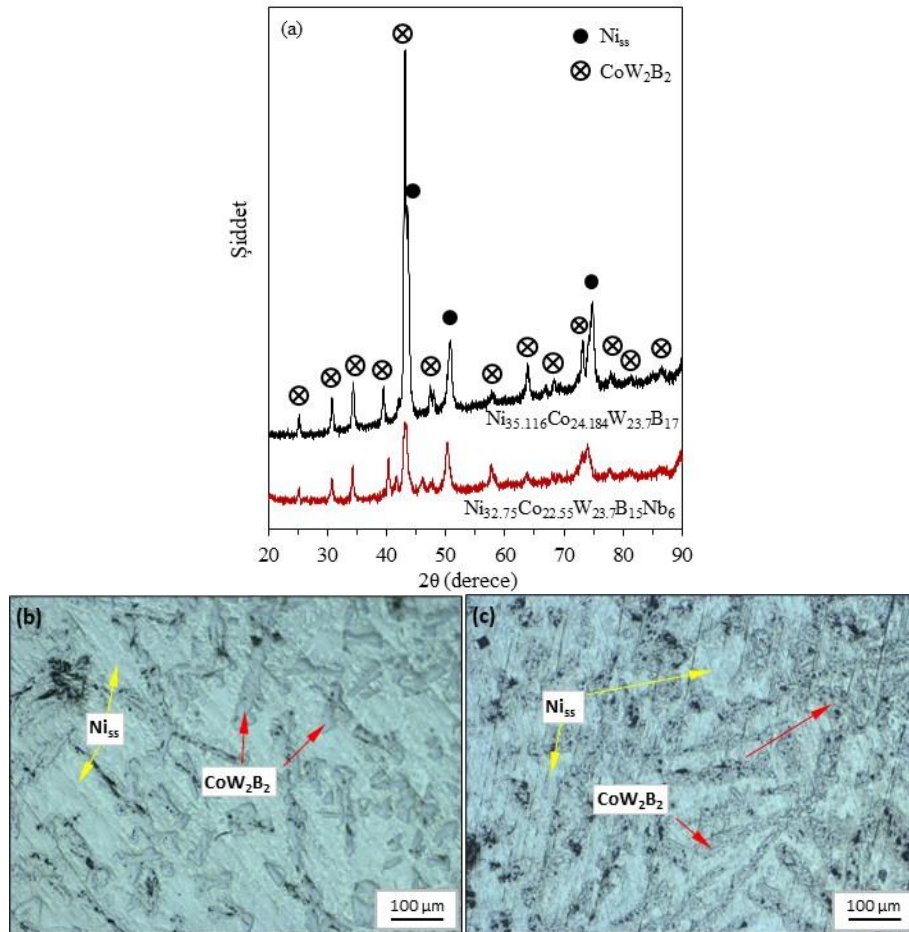
## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Öncelikle, kendi halinde yavaş soğutmaya bırakılan master alaşım numunelerinin faz içeriğini belirlemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Yavaş soğutma koşullarında üretilen Nb0 ve Nb6 master alaşım numunelerine ait XRD sonuçları Şekil 1a'da sunulmaktadır. XRD analizi sonuçları Nb0 ve Nb6 alaşımlarının nikel katı çözeltilisi ( $\text{Ni}_{ss}$ ) ve  $\text{CoW}_2\text{B}_2$  kristal fazlarını içerdikini göstermektedir. Şekil 1b ve 1c'de ise sırasıyla Nb0 ve Nb6 master alaşımlarının temsili mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Köşeli ve çubuksu morfolojideki  $\text{CoW}_2\text{B}_2$  borür kristalleri, mikroyapı içerisinde  $\text{Ni}_{ss}$  matrisi tarafından çevrelenmiştir. Ayrıca, çubuksu kristallerin çevresinde yer yer dendritik yapı oluşumları da gözlenmiştir. Mikroyapılar genel olarak incelendiğinde, alaşımların farklı bölgelerindeki düzensiz soğutma sürecine bağlı olarak, homojen olmayan bir dağılımda ve

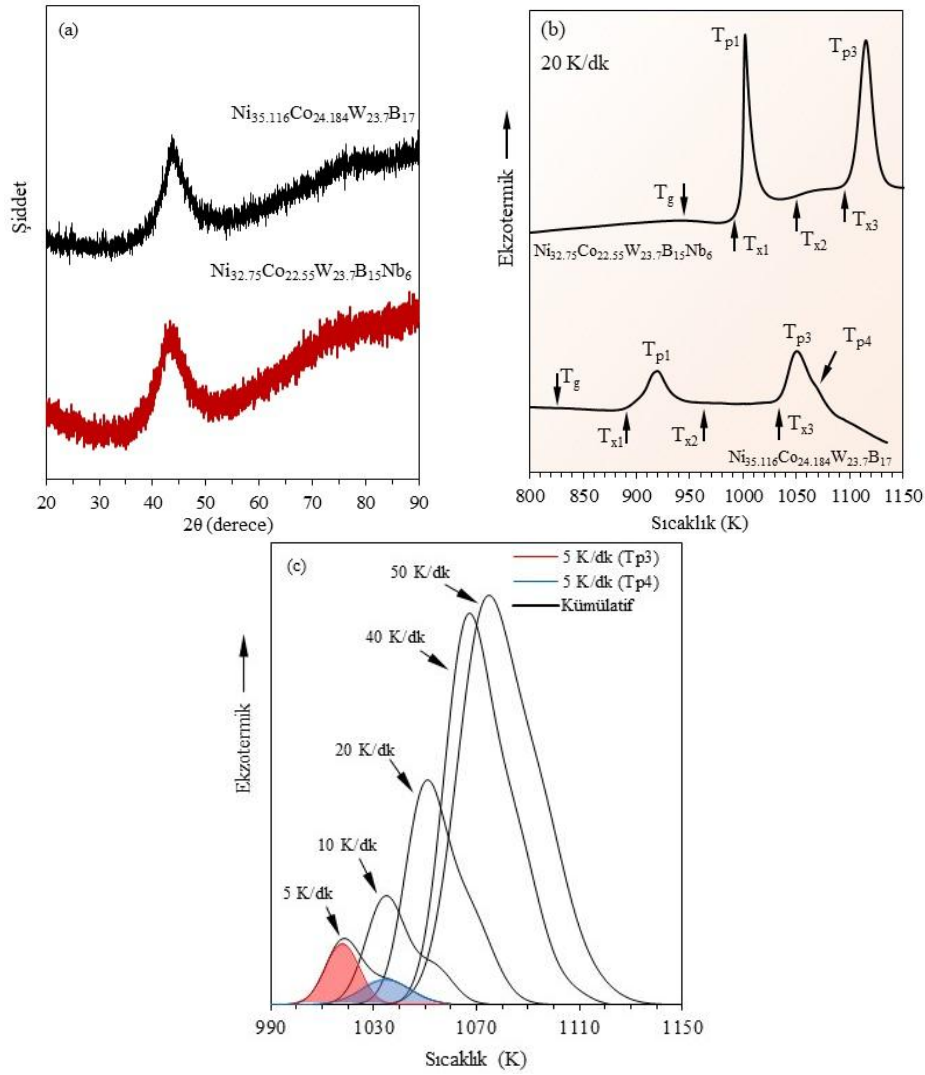
geniş boyut aralığında borür çökeltilerinden oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte her iki alaşımda da sadece  $Ni_{ss}$  ve  $CoW_2B_2$  fazları tespit edilmiştir.

Şekil 2a'da ise bakır kalıpta vakum emmeli döküm yöntemiyle üretilen numunelere ait XRD paternleri sunulmaktadır. Kendi halinde soğuma koşullarından farklı olarak, vakum emmeli döküm yönteminin sağladığı yüksek soğuma hızı sayesinde Nb0 ve Nb6 alaşım numunelerinin belirgin kristal piki içermeyen paternler sergilediği, dolayısıyla amorf yapı oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Numunelerin amorf karakteri dikkate alınarak, cam geçişi ve kristallenme davranışlarının incelenmesi amacıyla sürekli ısıtma koşullarında diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2b-c).

Her iki alaşım numunesine ait DSC eğrilerinde de XRD analizlerinde belirlenen amorf fazı doğrulayan cam geçişi ve artan sıcaklıkla birlikte gerçekleşen kristallenme basamaklarını işaret eden sırasıyla endotermik ve ekzotermik olaylar açık bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 2b). DSC analizi detaylı incelendiğinde Nb0 alaşımının kristallenme sürecinin dört basamakta ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$  ve  $T_{p4}$ ), Nb6 alaşımının ise üç basamakta ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$  ve  $T_{p3}$ ) meydana geldiği görülmektedir. Diğer yandan, Nb0 alaşımının yüksek sıcaklık bölgesindeki (Şekil 2c) üçüncü ve dördüncü kristalleşme adımları ( $T_{p3}$  ve  $T_{p4}$ ) belirli bir dereceye kadar örtüşmektedir, yani dördüncü ekzotermik tepe noktasının başlangıcına karşılık gelen kristalleşme geçişi, üçüncü tepe noktasının sonuyla etkileşmektedir. DSC analizlerinde  $T_x$  ile gösterilen sıcaklıklar kristallenme basamağı başlangıcı olarak kabul edildiği için, tespit edilmeleri amacıyla örtüşen kristalleşme tepe noktalarına Gaussian uyumlu pik ayrıştırma (Paul ve ark., 2018) işlemi yapılmıştır (Şekil 2c).



**Şekil 1.** Kendi halinde soğumaya maruz bırakılan master alaşımların (a) XRD analizleri. (b) Nb0 and (c) Nb6 master alaşımlarının optik mikrosyop mikroyapıları



**Şekil 2.** Hızlı soğutularak üretilen Nb0 ve Nb6 alaşım numunelerinin (a) XRD analizleri, (b) DSC analizleri, (c) Nb0 alaşımının DSC analizinde gözlenen  $T_{p3}$  ve  $T_{p4}$  piklerinin ayrıştırması

Ni-Co-W-B alaşım ailesi üzerinde yapılan önceki çalışmalarda,  $T_{p1}$ 'deki birincil çökelme ürününün nikel katı çözeltisi ( $Ni_{ss}$ ) ile ilişkili olduğu gösterilmiştir (Hitit ve ark., 2021a; Hitit ve ark., 2021b). Bu çalışma ise alaşımların yüksek sıcaklık ısıtma işlemleriyle elde edilecek Ni-CoWB kompozitleri ve özelliklerinin incelenmesine odaklandığı için, mevcut çalışmalarda  $T_{x1}$ 'den daha yüksek sıcaklıklardaki kristallenme basamakları üzerinde durulmuştur.

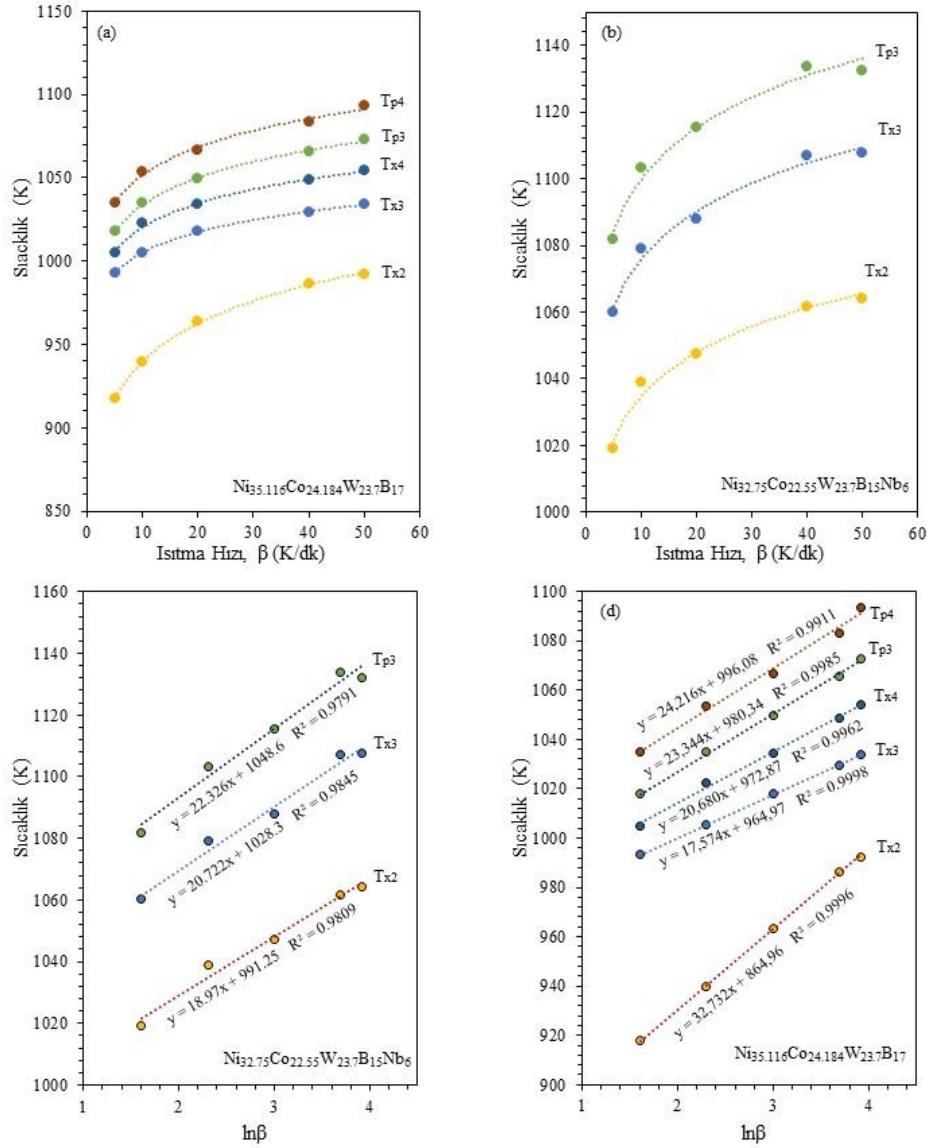
$T_{x1}$ 'in dışındaki kristallenme basamaklarına ait sıcaklıklar incelendiğinde, ısıtma hızının artmasına bağlı olarak bu sıcaklıkların da belirli miktarda yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmektedir. Isıtma hızı ile karakteristik sıcaklıklar arasında doğrusal olmayan bir ilişki gözlenmiştir (Şekil 3a-b). Bu sıcaklıkların ısıtma hızına olan hassasiyetleri genellikle Lasocka eşitliği (Eşitlik-1) ile takip edilmektedir (Gong ve ark., 2018; Zhu ve ark., 2013).

$$T = A + B \ln \beta \quad (1)$$

Eşitlikteki  $T$  karakteristik sıcaklığını,  $\beta$  ısıtma hızını,  $A$  ve  $B$  eşitlik sabitlerini ifade etmektedir.  $A$  değeri minimum ısıtma hızındaki sıcaklık hakkında bilgi verirken,  $B$  değeri ise ısıtma hızıyla birlikte meydana gelen değişimin hassasiyetini ifade eder. Eşitlikteki  $A$  ve  $B$  değerleri Şekil 3c-b'de çizdirilen lineer fonksiyonlara ( $R^2 > 0.99$ ) göre hesaplanmıştır (Çizelge 1). Karakteristik sıcaklıklar



için hesaplanan B değerleri her iki alaşım için de uyumludur. A değerleri ise alaşım sistemine Nb ilavesi ile artış sergilemektedir. Özellikle  $T_{x2}$  ve  $T_{x3}$  değerleri için gözlenen bu artış çökelen kristal faz(lar)ın çökeltme başlangıç sıcaklığının minimum ısıtma hızlarında bile daha yüksek sıcaklıklara kaydığının bir göstergesidir.



**Şekil 3.** (a-c) Nb0 ve (b) Nb6 alaşımlarının DSC analizlerinde kullanılan ısıtma hızı ile tespit edilen karakteristik sıcaklıklar arasındaki ilişkiler

**Çizelge 1** Lasocka yaklaşımı ile tespit edilen A ve B parametreleri

|                 | B      | A      | R <sup>2</sup> |
|-----------------|--------|--------|----------------|
| Nb06            |        |        |                |
| T <sub>x2</sub> | 18.970 | 991.25 | 0.9809         |
| T <sub>x3</sub> | 20.722 | 1028.3 | 0.9845         |
| T <sub>p3</sub> | 22.326 | 1048.6 | 0.9791         |
| Nb0             |        |        |                |
| T <sub>x2</sub> | 32.73  | 864.96 | 0.9996         |
| T <sub>x3</sub> | 17.57  | 964.9  | 0.9998         |
| T <sub>p3</sub> | 23.34  | 972.9  | 0.9962         |
| T <sub>x4</sub> | 20.68  | 980.3  | 0.9985         |
| T <sub>p4</sub> | 24.22  | 996.1  | 0.9911         |

Diğer yandan, sürekli ısıtma için farklı ısıtma hızlarıyla ölçülen karakteristik sıcaklıklar, aktivasyon enerjisinin tahmini için değerlendirilebilir. Hesaplamalar için en sık kullanılan kinetik model olan Kissinger (Eşitlik-2) yöntemi kullanılmıştır (Bayri ve ark., 2016).

$$\ln(\beta/T^2) = -E_a/RT + c \quad (2)$$

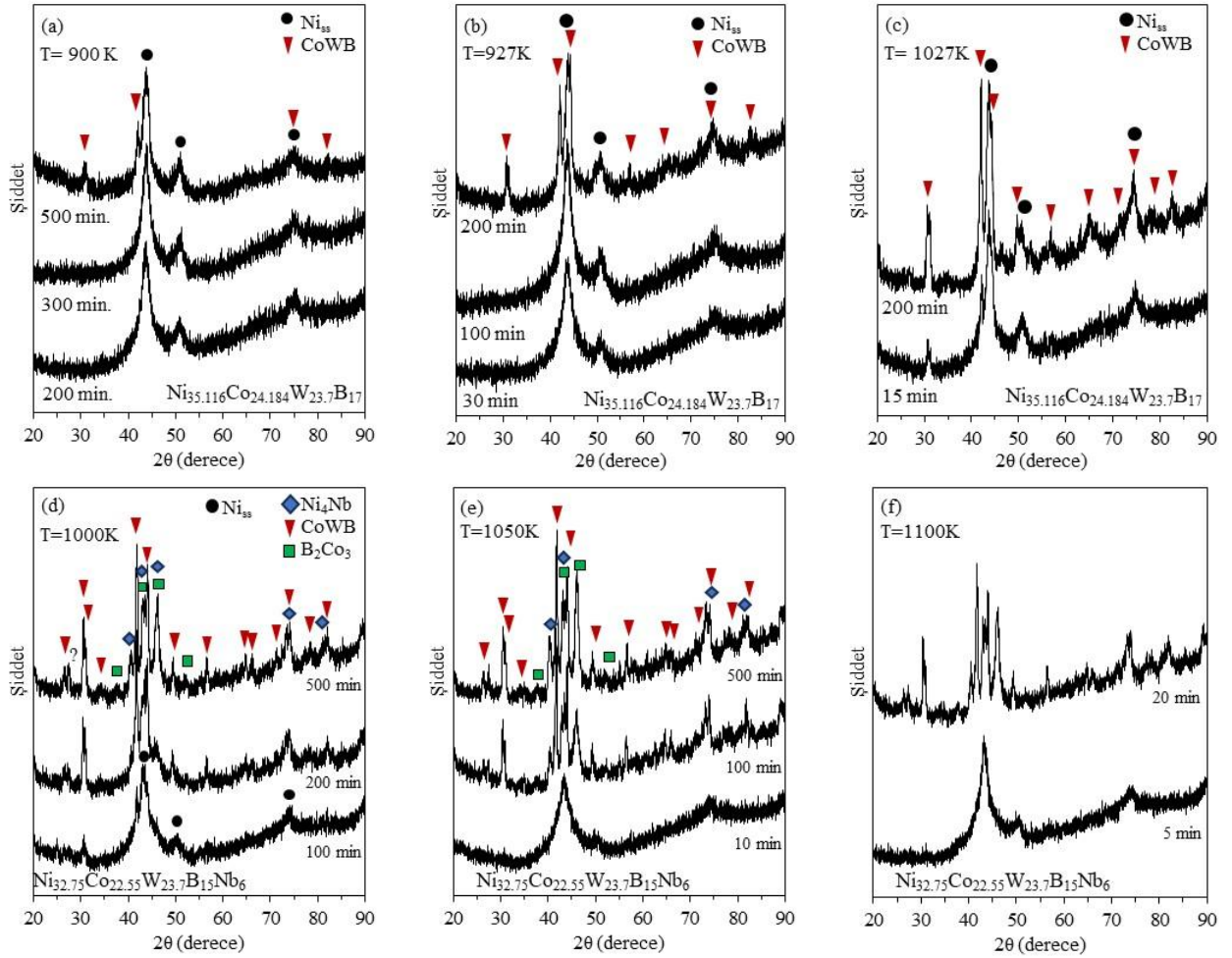
Eşitlikteki T sıcaklık,  $\beta$  ısıtma hızı, R gaz sabiti ve c bir sabittir.  $E_a$  ise  $\ln(\beta/T^2)-1/T$  ilişkisinin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisidir (Bayri ve ark., 2016). Nb0 ve Nb6 alaşımları için tespit edilen  $T_{x2}$  sıcaklıklarına göre hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 215,8 kJ/mol ve 448,8 kJ/mol'dür. Hesaplanan aktivasyon enerji değerleri, Nb ilavesiyle hazırlanan alaşımdaki borür kristallerinin oluşumu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulduğunu ortaya koymaktadır.

Yüksek sıcaklık bölgelerinin daha ayrıntılı anlaşılması ve numunelerin bu sıcaklıklarda kristalleşme davranışının incelenmesi için numuneler farklı sürelerdeki ısıtma işlemlere maruz bırakılmıştır. Isıtma işlemlerinin sıcaklığı ve süresi kademeli olarak artırılarak çökelen fazlar XRD analizleri ile takip edilmiştir. XRD analiz sonuçları Nb0 alaşımı için Şekil 4a-c'de ve Nb6 alaşımı için Şekil 4d-f'de verilmiştir. Nb0 amorf alaşımının 900 K'deki 200 ve 300 dk'lık ısıtma işlemlerinde ve 927 K'deki 30 ve 100 dk'lık ısıtma işlemlerinde numunelerde sadece  $Ni_{ss}$  kristal fazı tespit edilmiştir. 900K'deki 500dk'lık ve 927K'deki 200 dk'lık ısıtma işlemlerinde ise  $Ni_{ss}$  fazı yanında CoWB borür kristallerinin de çökeldiği tespit edilmiştir. 1027K'deki 15 ve 200dk'lık ısıtma işlemlerinde her iki fazın da oluştuğu gözlenmiştir. Isıtma işlemleri sonucunda tespit edilen kristal fazlar ile master alaşımların içerdiği fazların farklı olması ilginçtir. Master alaşımlarda  $Ni_{ss}$  ve  $CoW_2B_2$  kristal fazları bulunurken, amorf yapıdan ısıtma işlemiyle kristallendirilen numunelerde ise  $Ni_{ss}$  ve CoWB borür fazlarının çökmekte olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, amorf numunelere uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda  $CoW_2B_2$  fazının oluşmaması dikkat çekici olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuç, alaşımın sıvı halden kristallenme davranışıyla amorf halden ısıtma işlemi vasıtasıyla teşvik edilen kristallenme davranışlarının farklı olduğunu göstermektedir. Bu kapsamda iki olasılık akla gelmektedir. Bunlardan birincisi CoWB fazının yarı kararlı bir faz olma olasılığıdır. Diğer bir deyişle, deneysel çalışmalarda tercih edilen ısıtma işlem sürelerinden daha yüksek sıcaklık ve uzun süreler kullanıldığında CoWB fazının  $CoW_2B_2$  fazına dönüşebilme olasılığıdır. CoWB ve  $CoW_2B_2$  borür fazlarının kristallenme mekanizmalarıyla ilgili literatürdeki bilgiler yetersizdir. CoWB fazının amorf bir matris içerisindeki kristalleşme kinetiği ile ilgili tek çalışma Yazıcı ve ark. (2025) yaptıkları çalışmadır. Şu ana kadar yapılan çalışmalara göre CoWB fazı bu sıcaklıklar ve süreler için oldukça kararlı bir faz olduğu izlenimini vermiştir. Bu nedenle, alaşımların sürekli soğutmadaki ve amorf halden sürekli ısıtma şartlarındaki kristallenme davranışlarının farklı olma durumu ikinci olasılık olarak düşünülmektedir. Diğer bir deyişle,  $CoW_2B_2$  fazının sürekli soğutma dönüşümü (CCT) eğrilerinde üst sıcaklık bölgelerinde yer alması ve buna bağlı olarak sadece yavaş soğutma koşulları altında oluşmasıdır. Benzer şekilde, CoWB fazının ise alt sıcaklık bölgelerinde oluşması olasılığıdır. Ancak bununla ilgili olarak uygun soğutma koşullarının oluşturularak bu varsayımların doğrulanması için daha detaylı çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir.

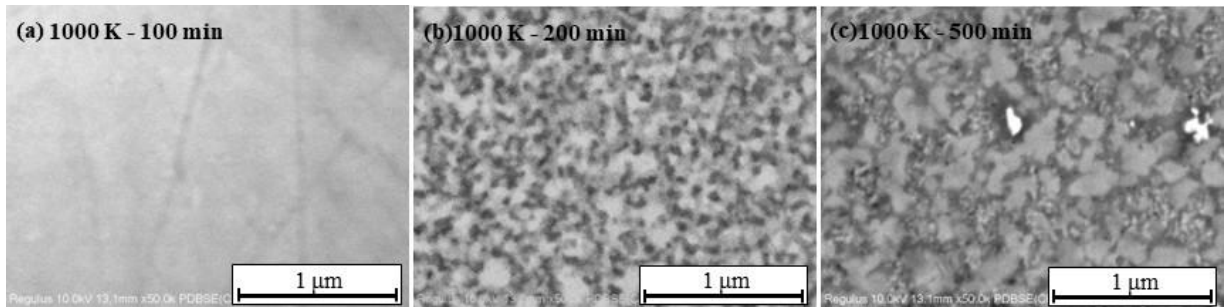
Diğer yandan, Nb6 alaşımının ısıtma işlemi numunelerinde de  $CoW_2B_2$  fazına rastlanılmaması ikinci olasılığın üzerinde yoğunlaşılmasına neden olmuştur. Nb6 alaşımının mikroyapı görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. 1000K'de 100dk'lık mikroyapı görüntülerinde düz bir matris fazı ( $Ni_{ss}$ ) gözlenirken, 200 ve 500dk'lık mikroyapı görüntülerinde özellikle CoWB kristalleri (açık renkli) içeren kompozit yapı gözlenmiştir. Kompozitlerin genel mikroyapısı oldukça homojen dağılımda kristaller içermektedir. Mikroyapıdaki CoWB fazının ısıtma işlem süresinin artmasıyla birlikte irileştiği



tespit edilmiş ve 500 dk'lık süre için ortalama 200-250nm arasındaki boyutlara ulaştığı tespit edilmiştir. Diğer yandan uzun süreli ısıtma işlemlerinde Nb ilavesinin  $Ni_{ss}$  fazının azalmasına ve başka fazların ( $Ni_4Nb$  ve  $B_2Co_3$ ) çökmesine neden olduğu görülmüştür.



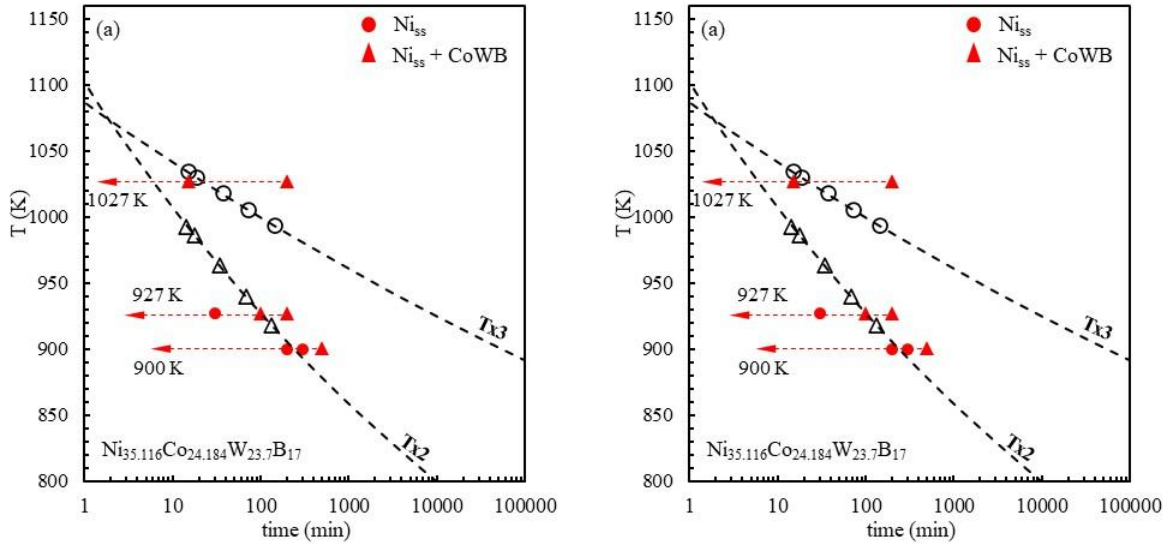
**Şekil 4.** Nb0 alaışımının (a) 900 K, (b) 927 K ve (c) 1027 K'de gerçekleştirilen ısıtma işlem numunelerine ait XRD analizleri. Nb6 alaışımının (d) 1000 K, (e) 1050 K, (f) 1100 K'de gerçekleştirilen ısıtma işlem numunelerine ait XRD analizleri



**Şekil 5.** Nb6 alaışımının 1000 K'de (a) 100 dk, (b) 200 dk ve (c) 500 dk sürede üretilen kompozit numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri

$CoWB$  fazının ısıtma sürecindeki kristalleşme davranışını daha kapsamlı olarak incelemek amacıyla, sıcaklık ve zaman ( $T-t$ ) ilişkisini dikkate alan bir Sürekli Isıtma Dönüşüm (CHT) diyagramının oluşturulması ve bu diyagramda gösterilen faz bölgelerinin izlenmesi yararlı olacaktır. Böylece belirli sıcaklık koşulları altında yapılan endüstriyel üretim süreçlerinde alaşımların  $T-t$  ilişkisi içerisindeki  $CoWB$ 'nin kristalleşme davranışları tahmin edilebilecektir. Bu doğrultuda,

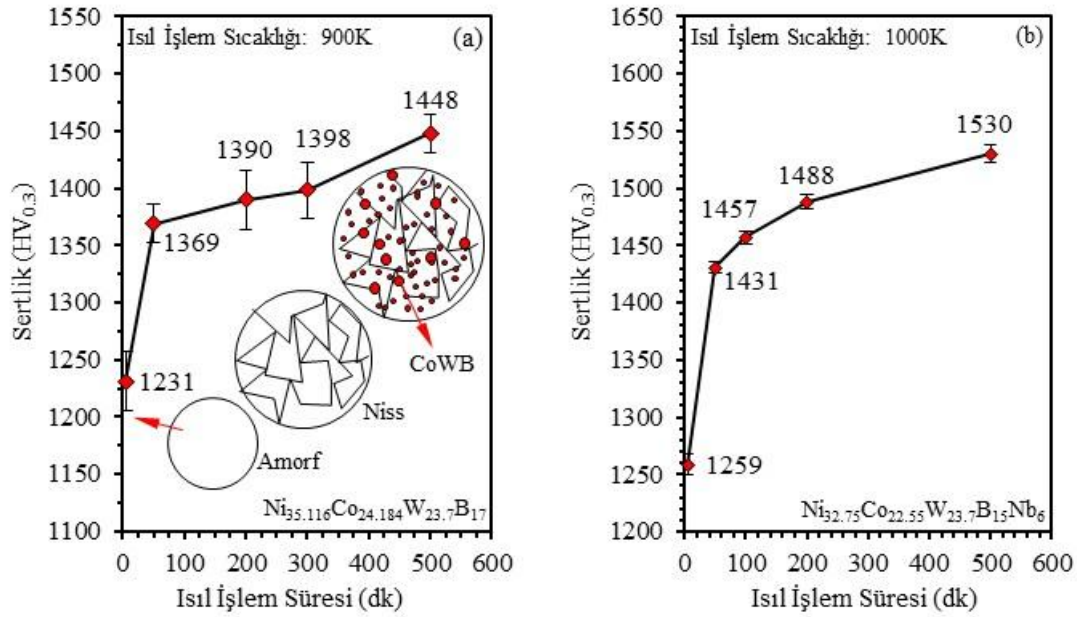
kristalleşme basamaklarının başlangıç noktaları olarak kabul edilen sıcaklıklar ( $T_{x2}$  ve  $T_{x3}$ ) için, her iki alaşıma ait CHT eğrileri Kissinger yaklaşımı kullanılarak çizilebilir ve diyagramdaki faz oluşum sınırlarının konumları teorik olarak tahmin edilebilir. CHT eğrilerinde tespit edilen CoWB faz oluşum sınırları da Nb ilavesinin etkisini göstermesi açısından önemlidir. Tahmin yöntemine ilişkin ayrıntılar (Zhang ve ark., 2022; Tang ve ark., 2022; Lu ve ark., 2005) referanslı çalışmalarda verilmiştir.



**Şekil 6.** Nb0 ve Nb6 alaşımları için teorik olarak çizdirilen CHT diyagramları ve her iki alaşıma ait ısıt işlemler sonucunda tespit edilen kristal fazlar

Her iki alaşım için hesaplanan CHT eğrileri (kesikli çizgi) Şekil 6'da sunulmuştur. DSC analizinde tespit edilen  $T-t_{(DSC)}$  veri noktalarının (içi boş üçgen ve halka simgeler)  $T_{x2}$  ve  $T_{x3}$  için çizdirilen teorik eğrilerle uyumu gözlenmektedir. Bulgular CHT eğrileri ile deneysel DSC  $T-t$  verilerinin uyumunu gösterse de alt ve üst sıcaklık-süre ilişkilerinin faz içeriklerinin de deneysel olarak doğrulanması gereklidir. Buna göre  $T_{x2}$  için çizdirilen eğrinin altında ve üstünde kalan bölgelerde sırasıyla sadece  $Ni_{ss}$  fazı ve  $Ni_{ss}+CoWB$  fazları birlikte bulunmalıdır. Bu amaçla Şekil 4'teki XRD analizlerinde tespit edilen fazların ısıt işlem koşulları ve fazların türü simgelerle belirtilerek (içi dolu üçgen ve daire) CHT diyagramı üzerine işlenmiştir. Nb0 alaşımı için çizdirilen CHT eğrisi ve XRD analizlerindeki faz içeriklerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan Nb6 alaşımı için yapılan incelemelerde ise çoğunlukla uyum gözlenirse de 1000K'de 100 ve 200dk ısıt işlem gören numunelerin faz içerikleri ( $Ni_{ss}+CoWB$ )  $T_{x2}$  eğrisinin solunda kaldığı için uyumsuzdur. Nb6 alaşımının  $T_{x2}$  sıcaklığına göre çizdirilen eğrinin bir miktar sağda kalması numunelerde, ısıt işlem deneylerinde veya DSC analizlerindeki deneysel hatalardan kaynaklandığını düşündürmektedir.

$Ni_{35.116}Co_{24.184}W_{23.7}B_{17}$  ve  $Ni_{32.75}Co_{22.55}W_{23.7}B_{15}Nb_6$  amorf alaşımlarından üretilen kompozit numunelerin mekanik özelliklerinin takip edilmesi amacıyla sertlik ölçümleri yapılmıştır. Nb0 ve Nb6 alaşımlarının yavaş soğuma ile üretilen master alaşımlarının sertlikleri sırasıyla 666 Hv ve 687 Hv'dir. Alaşımların amorf haldeki sertlikleri ise 1230-1260 Hv arasındadır. Sertlik değerlerindeki bu fark alaşımların amorflaştırma işlemiyle üstün mekanik özelliklere geçişini ortaya koymaktadır. Farklı ısıt işlem koşullarında üretilen kompozit numunelerinin sertlik değerlerini inceleyen grafikler Şekil 7'de verilmiştir. Sertlik ölçümlerinde kullanılan kompozit numunelerin üretimi için farklı ısıt işlem sıcaklıkları seçilmiştir. Bunun sebebi CoWB fazının her iki alaşımda farklı sıcaklık ve sürelerde çökme davranışı sergilemesidir.



Şekil 7. (a) Nb0 ve (b) Nb6 alaşımlarından ısıt işlemlerle üretilen kompozit numunelerin sertlik değerleri

Böylece CoWB fazının numune içerisindeki artışıyla birlikte sertlik değerlerindeki gelişme gözlemlenmiştir. Nb0 (900K-5dk) ve Nb6 (1000K-5dk) alaşımlarının amorf olan numunelerinin sertlik değerleri sırasıyla 1231 ve 1259 Hv'dir. Bu sıcaklıkların 50dk'lık numuneleri sadece Ni<sub>ss</sub> fazı içermektedir ve sertlik değerleri 1369 ve 1431 Hv olarak ölçülmüştür. Yapının nano seviyedeki oldukça ince kristallerden oluşuyor olması sertlik değerlerindeki yükselişin sebebi olarak görülmektedir. Bununla birlikte Ni<sub>ss</sub> fazı içerisinde XRD ve SEM analiz limitleri dışında kalan çok ince ve az miktardaki CoWB kristalleri (Nb0 için 300dk ve Nb6 için 50dk) de bu artışa katkıda bulunabilir. Isıl işlem süresinin artışıyla birlikte ultra yüksek sertliğe sahip CoWB fazı miktarının artmasına bağlı olarak sertlik değerleri kademeli olarak artış sergilemiş ve 500dk'lık ısıt işlem sürelerinde sırasıyla 1448 ve 1530Hv sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Nb ilavesinin Nb0 alaşımına göre sertlik değerini bir miktarda daha artırdığını göstermiştir. Ancak burada CoWB'nin yanında çökelen Ni<sub>4</sub>Nb ve B<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> gibi ekstra çökelen fazların etkisi de hesaba katılmalıdır. Diğer yandan, Nb ilavesinin alaşımın camlaşma kabiliyetini ve termal kararlılığı artırması (amorf olarak daha kolay üretim süreci) (Yazıcı ve ark., 2025) avantajının yanında, alaşımın sertliğini de belirli oranda artırması bu alaşımın aşınma direnci yüksek kaplama uygulamaları için ümit verici sonuçlar vereceği anlamına gelebilir. Bu alaşımlar özellikle gaz atomizasyonu gibi yöntemler ile toz haline getirildiğinde hem eklemeli imalat hem de termal kaplama yöntemleri için potansiyel hammadde olma potansiyeli taşımaktadır. Bu konudaki çalışmalar halen araştırma aşamasındadır.

#### 4. SONUÇ

Çalışmada Ni<sub>35.116</sub>Co<sub>24.184</sub>W<sub>23.7</sub>B<sub>17</sub> ve Ni<sub>32.75</sub>Co<sub>22.55</sub>W<sub>23.7</sub>B<sub>15</sub>Nb<sub>6</sub> amorf alaşımlarının kristallenme davranışları incelenmiştir. İncelemelerde her iki alaşım için tespit edilen karakteristik sıcaklıkların ısıtma hızına olan hassasiyetleri her iki alaşım için de uyumludur. Minimum ısıtma hızı için tespit edilen sıcaklık değerleri ise alaşım sistemine Nb ilavesi ile artış sergilemiştir. Nb ilaveli alaşımın T<sub>x2</sub> ve T<sub>x3</sub> değerleri için gözlenen bu artış çökelen kristal faz(lar)ın çökeltme başlangıç sıcaklığının minimum ısıtma hızlarında bile daha yüksek sıcaklıklara kaydığının bir göstergesidir. Ni<sub>35.116</sub>Co<sub>24.184</sub>W<sub>23.7</sub>B<sub>17</sub> ve Ni<sub>32.75</sub>Co<sub>22.55</sub>W<sub>23.7</sub>B<sub>15</sub>Nb<sub>6</sub> alaşımları için T<sub>x2</sub> sıcaklıklarına göre

hesaplanan aktivasyon enerjileri değerleri, Nb ilavesiyle hazırlanan alaşımdaki borür kristallerinin oluşumu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulduğunu ortaya koymaktadır.

Yavaş soğutma ile üretilen her iki alaşıma ait numunelerde  $Ni_{ss}$  ve  $CoW_2B_2$  kristal fazları bulunurken, amorf yapıdan ısıtılma işlemle kristallendirilen numunelerde ise  $Ni_{ss}$  ve  $CoWB$  borür fazları çökeldiği gösterilmiştir. Amorf numunelerden üretilen kompozitlerde  $CoW_2B_2$  fazının oluşmadığı gösterilmiştir. Bu sonuç, alaşımın sıvı halden kristallenme davranışıyla amorf halden ısıtılma işlem vasıtasıyla teşvik edilen kristallenme davranışlarının farklı olduğunu göstermiştir. Diğer yandan Nb ilavesinin uzun süreli ısıtılma işlemlerde  $Ni_{ss}$  fazının azalmasına ve başka fazların ( $Ni_4Nb$  ve  $B_2Co_3$ ) çökmesine neden olduğu tespit edilmiştir.

Her iki alaşım için CHT diyagramları teorik olarak oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalar ile bu diyagramlardaki faz sınırı çizgilerinin doğruluğu kontrol edildiğinde,  $Ni_{35.116}Co_{24.184}W_{23.7}B_{17}$  için çizdirilen CHT diyagramı ile ısıtılma işlemlerde tespit edilen fazların yerleri tam uyumlu iken,  $Ni_{32.75}Co_{22.55}W_{23.7}B_{15}Nb_6$ 'nin CHT diyagramı ise büyük oranda uyumlu olduğu ortaya konmuştur. Bununla birlikte Nb ilavesinin CHT diyagramındaki  $CoWB$  faz sınırını daha yüksek sıcaklıklara kaydırıldığı gösterilmiştir.

Ayrıca, alaşımlarının yavaş soğutma ile üretilen numuneler ve amorf halden ısıtılma işlemle üretilen kompozitlerin sertlik değerleri arasındaki büyük fark gösterilmiştir. Bu fark, nano seviyede oldukça homojen dağılıma sahip ince mikroyapıdan ve yüksek sertliğe sahip  $CoWB$  kristallerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak, Ni-Co-W-B esaslı amorf alaşımlardan kontrollü ısıtılma işlemlerle  $CoWB$  takviyeli nanokompozit yapıların elde edilmesi kinetik, mikroyapı ve sertlik değerleri kapsamında ayrıntılı şekilde tartışılmıştır. Böylece, Ni-Co-W-B esaslı amorf alaşımların, uygun ve kontrollü ısıtılma işlemlerle kristallendirilerek mühendislik bakış açısıyla yönlendirilebilen, yüksek sertlik değerlerine sahip borür kompozitlere dönüştürülebileceği gösterilmiştir.

## 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı [hibe numaraları 117M116 ve 122M548] ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Dairesi [hibe numarası 22.FEN. BİL. 28] tarafından desteklenmiştir.

## 6. ÇIKAR ÇATIŞMASI

Bu çalışmada ele alınan ve/veya tartışılan konular kapsamında, yazarlar arasında çıkar ilişkilerinin bulunduğu beyan edilmektedir. Aytekin Hitit, çalışmanın mali desteğinin Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından sağlandığını belirtmiştir. Ziya Özgür Yazıcı, çalışmaya ilişkin maddi desteğin Afyon Kocatepe Üniversitesi tarafından sağlandığını beyan etmiştir.

Aytekin Hitit, Ziya Özgür Yazıcı ve Hakan Şahin'in, NOVALTEC AR-GE Danışmanlık Metalurji San. ve Tic. Ltd. Şti. (Afyonkarahisar, Türkiye) adına kayıtlı ##US12098451B2 ve ##CN113825855B numaralı patentlere sahip oldukları bildirilmiştir.

Yazarlar, bu çıkar ilişkilerinin çalışmanın bilimsel içeriğini, sonuçlarını veya değerlendirme sürecini etkilemediğini; bunun dışında, çalışmanın değerlendirme sürecini etkileyebilecek bilinen başka herhangi bir çıkar çatışması, kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını beyan ederler.

## 7. YAZAR KATKISI

Ziya Özgür YAZICI, çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetilmesi, çalışmanın verilerinin toplanması, verilerin analizi ve sonuçların yorumlanması, makalenin hazırlanması, fıkırsel içeriğin eleştirel incelenmesi ve son onay konusunda tam sorumluluğa sahiptir. Enes ERSÖZ, çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetilmesi, çalışmanın verilerinin toplanması, verilerin analizi ve sonuçların yorumlanması, fıkırsel içeriğin eleştirel incelenmesi ve son onay konusunda tam sorumluluğa sahiptir. Aytekin HİTİT, çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin yönetilmesi, fıkırsel içeriğin eleştirel incelenmesi ve son onay konusunda tam sorumluluğa sahiptir. Hakan ŞAHİN, çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin yönetilmesi, fıkırsel içeriğin eleştirel incelenmesi ve son onay konusunda tam sorumluluğa sahiptir.

## 8. KAYNAKLAR

- Aristizabal M., Ardila L. C., Veiga F., Arizmendi M., Fernandez J., Sánchez J. M., Comparison of the friction and wear behaviour of WC–Ni–Co–Cr and WC–Co hardmetals in contact with steel at high temperatures, *Wear* 280-281, 15-21, 2012.
- Basu A., Samant A. N., Harimkar S. P., Majumdar J. D., Manna I., Dahotre N. B., Laser Surface Coating of Fe–Cr–Mo–Y–B–C Bulk Metallic Glass Composition on AISI 4140 Steel. *Surface and Coatings Technology* 202(12), 2623-2631, 2008.
- Bayri N., Kolat V. S., Izgi T., Atalay S., Gencer H., Sovak P., Crystallisation kinetics of  $\text{Co}_{75-x}\text{M}_x\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  (M = Fe, Mn, Cr and x=0, 5) amorphous alloys. *Acta Physica Polonica A* 129(1), 84-87, 2016.
- Bozzini B.; De Gaudenzi G. P.; Serra M.; Fanigliulo A.; Bogani F. Corrosion behaviour of WC-Co based hardmetal in neutral chloride and acid sulphate media. *Materials and Corrosion* 5, 328-334, 2017.
- Burkov A. A., Chigrin P. G., Effect of Tungsten, Molybdenum, Nickel and Cobalt on the Corrosion and Wear Performance of Fe-Based Metallic Glass Coatings. *Surface and Coatings Technology* 351, 68-77, 2018.
- Celikbilek M., Erin A., Aydın S., Crystallization Kinetics of Amorphous Materials. Mastai, Y. (Ed.). *Advances in Crystallization Processes*. InTech., 2012.
- Chu Z., Yang Y., Chen X., Yan D., Huang D., Lei W., Liu Z., Characterization and Tribology Performance of Fe based Metallic Glassy Composite Coatings Fabricated by Gas Multiple-Tunnel Plasma Spraying. *Surface and Coatings Technology* 292, 44-48 2016.
- Efimovich I. A., Zolotukhin I. S., Oxidation temperatures of WC-Co cemented tungsten carbides. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science* 26, 2, 199–211, 2024.
- Ericsson A., Fisk M., Modeling of Diffusion-Controlled Crystallization Kinetics in Al-Cu-Zr Metallic Glass. *Metals* 12(5), 867, 2022.
- Gallagher C., Kerr E., McFadden S., Particle size distribution for additive manufacturing powder using stereological corrections. *Powder Technology* 429, 118873, 2023.
- Geng Z., Li S., Duan D.L., Liu Y., Wear behaviour of WC–Co HVOF coatings at different temperatures in air and argon. *Wear* 330-331, 348-353, 2015.

- Gong P., Wang S., Li F., Wang X., Kinetics of glass transition and crystallization of a  $\text{Zr}_{40}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_4\text{Y}_1\text{Al}_{10}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_7\text{Co}_2\text{Fe}_1$  bulk metallic glass with high mixing entropy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49, 2918-2928, 2018.
- Hitit A., Yazici Z. O., Sahin H., Ozturk Asgin P., Nickel-based bulk metallic glass alloys containing high amount of refractory metal and boron, United States Patent, US20220162733A1, 2022.
- Hitit A., Yazici Z. O., Ozturk P., Sahin H., Asgin A. M., Hitit B., A Ni-Co-W-B composite developed by devitrification of Ni-Co-W-B bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering: A*, 803, 140479, 2021.
- Hitit A., Yazici Z. O., Sahin H., Ozturk P., Asgin A. M., Hitit B., A novel Ni-based bulk metallic glass containing high amount of tungsten and boron. *Journal of Alloys and Compounds*, 807, 151661, 2019.
- Hitit A., Yazici Z. O., Ozturk P., Eryesil B., Barut N., Sahin H., 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, 2021.
- Huang Q., Lin Q., Xu Y., Cao Y., Predicting potential hard materials in NbB ternary boride: First-principles calculations. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 126, 106927, 2025.
- Inoue A., Takeuchi A., Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Materialia* 59, 2243-2267, 2011.
- Inoue A., Shen B. L., Chang C. T., Super-high Strength of over 4000 MPa for Fe-based Bulk Glassy Alloys in  $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_0.75\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$  System. *Acta Materialia* 52, 4093-4099, 2004.
- Inoue A., Kong F. L., Bulk Metallic Glasses: Formation and Applications. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016.
- Jose S. A., John M., Menezes P. L., Cermet Systems: Synthesis, Properties, and Applications. *Ceramics* 5(2), 210-236, 2022.
- Kayalı Y., Ermak, M., ESD Yöntemiyle Zırh Çelikleriyle Kaplanmış Inconel 718 Alaşımının Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 24(6), 1472-1481, 2024.
- Kaytbay S.; El-Hadek M., Wear resistance and fracture mechanics of WC-Co composites. *International Journal of Materials Research*, 2014, 105, 557-565.
- Khan M. M., Shabib I., Haider W., A combinatorially developed Zr-Ti-Fe-Al metallic glass with outstanding corrosion resistance for implantable medical devices, *Scripta Materialia* 162, 223-229, 2019.
- Kosiba K, Pauly S., Inductive flash-annealing of bulk metallic glasses. *Scientific Reports* 7(1), 2151, 2017.
- Kozieł T., Cios G., Rutkowski B., Wierzbicka-Miernik A., Pajor K., Bała P., Effect of cooling rate during solidification on structure and mechanical properties of  $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$  glass-forming alloy. *Journal of Materials Science*, 58, 16225–16238, 2023.
- Løge I. A., Anabaraonye B. U., Bovet N., Fosbøl P., Crystal Nucleation and Growth: Supersaturation and Crystal Resilience Determine Stickability. *Crystal Growth & Design* 23(4), 2619-2627, 2023.
- Louzguine-Luzgin, D. V., Crystallization of Metallic Glasses and Supercooled Liquids. *Materials* 17(14), 3573, 2024.
- Lu W., Yan B., Huang W., Complex primary crystallization kinetics of amorphous Finemet alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 3320-3324, 2005.



- Luyckx S., Love A., The relationship between the abrasion resistance and hardness of WC-Co alloys. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 104, 579-582, 2004
- Ndumia J. N, Kang M., Gbenontin B.V., Lin J., Nyambura S. M., A Review on the Wear, Corrosion and High-Temperature Resistant Properties of Wire Arc-Sprayed Fe-Based Coatings. *Nanomaterials* 11(10), 2527, 2021.
- Paul T., Loganathan A., Agarwal A., Harimkar S. P., Kinetics of isochronal crystallization in a Fe-based amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 679-687, 2018.
- Porter D. A., Easterling K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman&Hall, London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1981.
- Potgieter J. H.; Olubambi P., Potgieter-Vermaak S. S., The corrosion behaviour of WC-Co-Ru alloys in aggressive chloride media. *International Journal of Electrochemistry*, 2014(1), 594871, 2014.
- Qiu K. Q., Pang J., Ren Y. L., Zhang H. B., Ma C. L., Zhang T., Fe-based Bulk Metallic Glasses with a Larger Supercooled Liquid Region and High Ductility. *Materials Science and Engineering: A* 498(1-2), 464-467, 2008.
- Sarmah P, Gupta K., Recent Advancements in Fabrication of Metal Matrix Composites: A Systematic Review. *Materials* 17(18), 4635, 2024.
- Shen B., Inoue A., Enhancement of the Fracture Strength and Glass-forming Ability of CoFeTaB Bulk Glassy Alloy. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17(37), 5647-5654, 2005.
- Su W, Sun Y, Wang H, Zhang X, Ruan J., Preparation and sintering of WC–Co composite powders for coarse grained WC–8Co hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 45,80–85, 2014
- Tang Y. C., Ma G. T., Nollmann N., Wilde G., Zeng M., Hu C. H., Li L., Tang C., Comparative study of thermal stability and crystallization kinetics between melt-spun and bulk  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  metallic glasses. *Journal of Materials Research and Technology* 17, 2203-2219, 2022.
- Wang J., Li R., Hua N., Zhang T., Co-based Ternary Bulk Metallic Glasses with Ultrahigh Strength and Plasticity, *Journal of Materials Research* 26 (16), 2072-2079, 2011.
- Yan X., Wang H., Liu X., Hou C., Qiu Q., Song X., High-temperature oxidation and wear resistance of WC-Co based coatings with WB addition. *Journal of the European Ceramic Society* 39, 3023-3034, 2019.
- Yang Y., Zhang C., Wang D., Nie L., Wellmann D., Tian Y., Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 108(5), 1653-1673, 2020.
- Yazici Z. O., Ersöz E., Hitit A., Sahin H., Effect of Nb on thermal stability of Ni-Co-W-B metallic glasses: A kinetic study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 666, 123690, 2025.
- Yazici Z. O., Hitit A., Sahin H., Crystallization of CoWB ternary boride in nickel-based metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 650, 123343, 2025.
- Zhang S., Zhang Z., Chen C., Li X., Gao Y., X. Liang, Influence of partial substitution of Ti for Al on microstructure, thermal stability and corrosion resistance of novel quaternary  $\text{Ni}_{33.3}\text{Y}_{33.3}\text{Al}_{33.4-x}\text{Ti}_x$  medium entropy metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 591, 121740, 2022.
- Zhao X. Q., Zhou H. D., Chen J. M., Comparative study of the friction and wear behavior of plasma sprayed conventional and nanostructured WC–12%Co coatings on stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* 431(1-2), 290-297, 2006.

Zhu M., Li J., Yao L., Jian Z., Chang F., Yang G., Non-isothermal crystallization kinetics and fragility of  $(\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7)_{97}\text{Ti}_3$  bulk metallic glass investigated by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 565, 132-136, 2013.