

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK ENTROPİLİ CrMnFeCoNiAl ALAŞIMLARINA
BOR İLAVESİNİN ETKİSİ**

**Tezi Hazırlayan
Yusuf KARACA**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran, 2019
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK ENTROPİLİ CrMnFeCoNiAl ALAŞIMLARINA
BOR İLAVESİNİN ETKİSİ**

**Tezi Hazırlayan
Yusuf KARACA**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran, 2019
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA danışmanlığında Yusuf KARACA tarafından hazırlanan “**Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl Alaşımlarına Bor İlavesinin Etkisi**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

14/06/2019

JÜRİ

Başkan: Prof. Dr. Bülent KURT

Üye: Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA

Üye: Doç. Dr. Murat ESKİL

B. Kurt
C. Çarboğa
M. Eskiil

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 26.07.2019 tarih ve 44-448 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

26.07/2019
Prof. Dr. Şahin ÖZTÜRK



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurullar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Yusuf KARACA

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA'ya teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgilerini benimle paylaşan ve her zaman desteklerini hissettiğim birbirinden çok kıymetli, Prof. Dr. Bülent KURT, Doç. Dr. Murat ESKİL, Doç. Dr. Zahide Bayer ÖZTÜRK, Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ, Öğr. Gör. Bahadır GÜLTEKİN, Arş. Gör. Serkan DAL, Arş. Gör. Elif DAMGACI ve Ahmet YÜCE'ye teşekkür ederim.

Çalışmamın üretim kısmında yardımlarını esirgemeyen Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü ARGE bölümü Personeli Muhammed Nasuh ARIK'a ve TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Baş Teknisyeni Bilal TEYMUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca, her koşulda manevi destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Aslı UĞUZ'a teşekkür ederim.

Eğitimim boyunca en büyük destekçim olup, hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen çok kıymetli AİLEME teşekkürü borç bilirim.

YÜKSEK ENTROPİLİ CrMnFeCoNiAl ALAŞIMLARINA BOR İLAVESİNİN ETKİSİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf KARACA

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran, 2019

ÖZET

Bu çalışmada, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al ve B elementleri kullanılarak Vakum Ark Melting üretim yöntemi kullanılarak borsuz, 24 ppm, 387 ppm, 947 ppm ve 1100 ppm bor ilaveli yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımının (YEA) üretimi gerçekleştirilmiştir. Alaşımların her birinin Valans Elektron Konsantrasyon değerleri hesaplanarak numunelerin metalografik incelemeleri yapılmıştır. Numunelerde farklı oranlarda bor ilavesinin, mikroyapılarda belirgin bir değişiklik meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Yapılan optik mikroyapı incelemelerinde dendritik ve interdendritik yapılar görülmüştür. Gerçekleştirilen EDS analizlerinde farklı noktalardan alınan elementel sonuçların, kimyasal bileşim oranlarına yakın olduğu görülmüştür. Mapping dağılımlarına bakıldığında beş farklı numunenin elementel dağılımlarının homojenlik sergilediği anlaşılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen YEA'nın yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapıya sahip olduğu görülmüş ve XRD çalışmaları da bu durum desteklemiştir. Yapılan sertlik analizleri sonucunda borsuz YEA'nın bor ilaveli YEA'a göre daha düşük sertlik değerine sahip olduğu görülürken, bor ilavesi oranının artması ile sertlik değerlerinde yükselmeler olduğu gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilmiş çalışmalar literatür ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

***Anahtar Kelimeler: Yüksek Entropili Alaşım, Bor, Ark Melting, Mikroyapı, Mekanik Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA
Sayfa Adeti: 90***

EFFECTS OF BORON THE ADDITION IN CrMnFeCoNiAl ALLOYS WITH HIGH ENTROPY

(M. Sc. Thesis)

Yusuf KARACA

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

June, 2019

ABSTRACT

In this study, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al and B by using the method of Vacuum Arc Melting production boron free, 24 ppm, 387 ppm, 947 ppm and 1100 ppm high entropy CrMnFeCoNiAl alloy (YEA) production was performed. Valens Electron Concentration values of each of the alloys were calculated and metallographic studies of the samples were made. It has been observed that the addition of different amounts of boron in the samples creates a significant change in microstructures. Dendritic and interdendritic structures were observed in optical microstructure investigations. In the EDS analysis performed, it was seen that the elemental results obtained from different points were close to the chemical composition ratios. Mapping distributions show that the elemental distributions of five different samples show homogeneity. Produced YEA has a surface-centered cubic (YMK) crystal structure and XRD studies supported this situation. As a result of the hardness analysis, it was observed that the YEA had lower hardness than boron addition, while it was observed that there was an increase in the hardness values with the addition of boron. Realized studies are discussed by comparing with literature.

Keywords: High Entropial Alloy, Boron, Arc Melting, Microstructure, Mechanical

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA

Page Number: 90

İÇİNDEKİLER

KABUL ONAY SAYFASI.....	ii
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	7
ENTROPİ.....	7
BÖLÜM 3	9
YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR	9
3.1. Yüksek Entropili Alaşımın Tarihsel Gelişimi.....	9
3.2. Yüksek Entropili Alaşım Malzemelerin Tanımlanması.....	12
3.3. Yüksek Entropili Alaşım Malzemelerinin Mikroyapılarına ve Özelliklerine Etki Eden Faktörler	17
3.3.1. Yüksek Entropi Etkisi	18
3.3.2. Ağır Difüzyon Etkisi	20
3.3.3. Latis Distorsiyonu Etkisi.....	22
3.3.4. Karışım Etkisi.....	26
3.3.5. YEA'lara Geçiş Elementlerinin Etkileri	29
3.4. YEA'ların Teknik Özellikleri.....	30
3.4.1. Elektriksel Özellikleri	30

3.4.2.	Manyetiksel Özellikler	31
3.4.3.	Isıl Özellikler.....	32
3.4.4.	Difüzyon Bariyerlerinin Özellikleri	33
3.5.	YEA'ların Mekanik Özellikleri.....	34
3.5.1.	Sertlik Özellikleri	34
3.5.1.1.	Tavlama İşlemleri	35
3.5.1.2.	Alaşım Etkileri.....	35
3.5.1.3.	Yapı Etkileri.....	36
3.5.2.	Çekme Mukavemetleri	36
3.5.3.	Basma Mukavemetleri	37
3.6.	Yüksek Entropili Alaşımların Kullanım Alanları	38
3.7.	Yüksek Entropili Alaşımların Patentleri	41
BÖLÜM 4		42
YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ		42
4.1.	Katı Hal Prosesi.....	43
4.2.	Ergitme ve Döküm	43
4.3.	Yüksek Entropili Alaşım Esaslı Kaplamalar.....	45
BÖLÜM 5		46
YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN BOR İLE İLİŞKİSİ.....		46
BÖLÜM 6		52
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		52
6.1.	Malzeme ve Deneysel Çalışma Sistematiği	52
6.2.	Alaşım Elementlerinin Seçimi	53
6.3.	Döküm İşlemi.....	53
6.4.	Metalografik İşlemler.....	57
6.4.1.	Kesme İşlemi.....	57

6.4.2.	Bakalite Alma.....	58
6.4.3.	Zımparalama ve Parlatma İşlemleri	59
6.4.4.	YEA'ın Dağlama İşlemi.....	61
6.5.5.	Optik Mikroskop Analizi	61
6.5.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	62
6.5.7.	X-Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	63
6.5.8.	Sertlik Analizi	64
BÖLÜM 7		66
DENEYSEL SONUÇLAR		66
7.1.	Karakterizasyon Çalışmaları	66
7.1.1.	Mikroyapı İncelemeleri.....	66
7.1.1.1.	Optik Mikroskop Sonuçları ve Tartışma.....	66
7.1.1.2.	SEM-EDS Sonuçları ve Tartışma	69
7.1.2.	X-Işını Kırınımı Analiz (XRD) Sonuçları ve Tartışma	77
7.1.3.	Sertlik Analiz Sonuçları	80
BÖLÜM 8		82
SONUÇ-TARTIŞMA VE ÖNERİLER		82
KAYNAKLAR		83
ÖZGEÇMİŞ		89

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1 YEA'lar kullanılan alaşım elementleri ve element grupları	14
Tablo 3.2. Alışılagelmiş olarak kullanılan alaşım çeşitlerinin sıvı veya gelişigüzel durumdaki entropi değerleri	17
Tablo 3.3. YEA'lara ait basma mukavemet özellikleri	37
Tablo 5.1. Al ve B miktarlarına göre sertlik değişim tablosu	50
Tablo 6.1. Elde edilen YEA'ların kütlece ağırlıkları (gr)	57
Tablo 6.2. Dökümü gerçekleştirilen YEA'ların kimyasal bileşimi (%)	57
Tablo 7.1. YEA ait YMK fazları için hesabı yapılmış ymk örgü sabitleri	80
Tablo 7.2. Rockwell sertlik analiz sonuçları	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.	Karışım entropilerine göre entropili alaşımların sınıflandırılması	3
Şekil 2.1.	Üçlü alaşım sistemi için kompozisyonun değişimi ile ΔS_{mix} çizimi	8
Şekil 3.1.	YEA'ların doğuşunu gösteren ve süreç içerisindeki mühendislik malzemelerinin tarihsel gelişim diyagramları	10
Şekil 3.2.	Yılların artışına göre yüksek entropili alaşımlar ile alakalı akademik yayın sayıları	11
Şekil 3.3.	Tek bir elemente ait (a), geleneksel alaşım (b), YEA (c), kafes düzenlerinin şematik gösterimleri	13
Şekil 3.4.	Element sayılarına bağlı olarak, katı çözeltilerindeki düzenlenme entropisi	15
Şekil 3.5.	(a) Karıştırmadan önceki beş bileşenli eş atomik alaşımlı ve (b) katı çözeltiliyi düzensiz karışımı (hepsinin çapları eşittir)	16
Şekil 3.6.	(a) ΔS oranlarına göre alaşım çeşitleri ve (b) malzeme çeşitlerinin entropili alaşımlar ile ilişkisi (kompozit malzemeler hariç)	16
Şekil 3.7.	YEA'lara etki eden 4 ana etmen	18
Şekil 3.8.	Normalleştirilmiş aktivasyon enerjilerinin, difüzyon oranları ile kıyaslanması	21
Şekil 3.9.	CuCoNiCrAlFe yüksek entropi alaşımının mikroyapısı	22
Şekil 3.10.	Yüksek entropilere ait olan latislerin gösterimleri	23
Şekil 3.11.	Bileşen sayısı 10 olan katı çözeltilerin 2 boyutlu matrislerinin şematik gösterimleri	24
Şekil 3.12.	Bragg kırınımının meydana gelen latis distorsiyon etkilerinin gösterimleri: (a) aynı atomlardan meydana gelen kafes yapısı (b) distorsiyona maruz kalmış farklı çaplardaki atomların çözeltileri (c) XRD'de meydana gelen distorsiyon ve sıcaklık etkisi	25

- Şekil 3.13. CuCoNiCrAl_xFe alaşımına sahip YEA'ların, x oranlarına bağlı olarak sertlik ve latis değişimi, A) sertlik değerleri, B) YMK latis değeri, C)HMK latis değeri 27
- Şekil 3.14. CoCrFeNiAl_x alaşımlarına sahip YEA'nın, x değerlerinin değişimine göre sertlik değerleri 28
- Şekil 3.15. 4-17 paslanmaz çelik, Hastelloy, 316 paslanmaz çeliklerin sertlik değerlerinin yüksek entropili alaşımların sertlik değerleri ile karşılaştırılması 28
- Şekil 3.16. a) 300-400 K sıcaklık değerinde, tüm alaşımların elektriksel direnci, b)x oranları; 1-1,5-2 olan alaşımların 4-400 K sıcaklığındaki elektriksel dirençleri, c)Al_xCoCrFeNi alaşımlarındaki x değerlerine bağlı olarak 300-350-400 K'deki elektriksel iletkenlik 31
- Şekil 3.17. (A) sıcaklık değerine göre ısıl iletkenlik eğrileri, (B) Al_xCoCrFeNi alaşımlarındaki x değerlerine göre ısıl iletkenlik eğrileri 32
- Şekil 3.18. (A) Cu/NbSiTaTiZr/Si tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak tabaka direnci, (B) 800 °C tavlama sonrası Cu/NbSiTaTiZr/Si test yapısının TEM görüntüsü 33
- Şekil 3.19. YEA ile geleneksel olarak kullanılan alaşımların sertlik değerlerinin karşılaştırılması 34
- Şekil 3.20. Al ilaveli YEA'ların, Al oranına göre Vickers sertlik değişim grafiği 35
- Şekil 3.21. Al_xCoCrFeMnNi Yüksek Entropili Alaşımın gerilim-gerinim eğrisi 36
- Şekil 3.22. Yüksek Entropili Alaşımların kullanım alanı ile ilgili yerler (a): gaz türbini motorları, (b): nükleer tanklar, (c): kesici uçlar, (d): rulmanlar 39
- Şekil 3.23. Yüksek entropili Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5} alaşımının, işlenerek elde edilen rulmanlar 40
- Şekil 3.24. Tarak şeklinde elde edilen YEA ve yüzey katmanları 41
- Şekil 4.1. Yüksek Entropili Alaşımların (YEA) üretim teknikleri 42
- Şekil 4.2. Yüksek entropili alaşımların üretim tekniklerine göre gerçekleştirilen

makale sayılarının yıllara göre değişimleri	44
Şekil 4.3. Vakum ark ergitme tekniği ile üretilen yüksek entropili $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ alaşımının mikroyapısı	44
Şekil 5.1. $Al_{5,5}CoCrFeNi$ YEA'nın SEM görüntüleri: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.4$, (d) $x = 0.6$, (e) $x = 0.8$ ve (f) $x = 1.0$	46
Şekil 5.2. $Al_{5,5}CoCrFeNi$ YEA'nın aşınma SEM görüntüleri: (a, b) $x = 0$, (c, d) $x = 0.4$, (e, f) $x = 0.6$ ve (g, h) $x = 1.0$	47
Şekil 5.3. $Al_{0,3}By$ YEA dendritik (DR) ve interdendritik (ID) mikro yapıları, (a, b) $Al_{0.3}B_{0.15}$ kaplama; (c, d) $Al_{1.3}B_{0.3}$ kaplama; (e, f) $Al_{0.3}B_{0.6}$ kaplamasında çekirdek kabuğu (CS) ve büyütülmüş matris (MT) mikro yapısı	48
Şekil 5.4. $Al_{2,3}By$ YEA dendritik (DR) ve interdendritik (ID) mikroyapı	49
Şekil 6.1. Deneysel çalışma sistematigi	52
Şekil 6.2. Arc Melter 500 markalı cihaz ile ilgili görüntüler	54
Şekil 6.3. Arc Melter cihazına gaz girdi prosesinin gösterimi	55
Şekil 6.4. Ergitme işlemi öncesi ve sonrasının gösterimi	56
Şekil 6.5. Otomatik Kesme Cihazı	58
Şekil 6.6. Otomatik Bakalite Alma Cihazı	59
Şekil 6.7. Otomatik Zımparalama ve Parlatma Cihazı	59
Şekil 6.8. Aka-Piatto markalı zımpara diskleri	60
Şekil 6.9. Elektrolitik dağlama işlemi için kullanılan güç kaynağı	61
Şekil 6.10. Optik mikroskop sistemi	62
Şekil 6.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	63
Şekil 6.12. Kaplama ünitesi	63
Şekil 6.13. XRD Cihazı	64
Şekil 6.14. Rockwell sertlik cihazı	65

Şekil 7.1. 20X büyütme ile alınan farklı oranlarda bor ilaveli YEA optik mikroyapıları	67
Şekil 7.2. 100X büyütme ile alınan farklı oranlarda bor ilaveli YEA optik mikroyapıları	68
Şekil 7.3. Borsuz YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	69
Şekil 7.4. 24 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	70
Şekil 7.5. 24 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	70
Şekil 7.6. 387 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	71
Şekil 7.7. 387 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	71
Şekil 7.8. 947 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	72
Şekil 7.9. 947 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	72
Şekil 7.10. 1100 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	73
Şekil 7.11. 1100 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü	73
Şekil 7.12. Borsuz Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası	74
Şekil 7.13. 24 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası	75
Şekil 7.14. 387 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası	75
Şekil 7.15. 947 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası	76
Şekil 7.16. 1100 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası	76
Şekil 7.17. Borsuz YEA'dan alınan X-ışını difraktogramı	78
Şekil 7.18. 24 ppm bor ilaveli YEA'dan alınan X-ışını difraktogramı	78
Şekil 7.19. 387 ppm bor ilaveli YEA'dan alınan X-ışını difraktogramı	79
Şekil 7.20. 947 ppm bor ilaveli YEA'dan alınan X-ışını difraktogramı	79

Şekil 7.21. 1100 ppm bor ilaveli YEA'dan alınan X-ışını difraktogramı

80

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
R	Gaz sabiti
J	Joule
°C	Santigrat derece
K	Kelvin
S	Entropi
Q	Isı akışı
T	Sıcaklık
k	Boltzmann sabiti
H	Entalpi
$\mu\Omega$	Mikroohm
cm	Santimetre
E	Young modülü
MPa	Megapascal
μm	Mikrometre
gr	Gram
σ	Sigma

Kısaltmalar

YEA

YMK

HMK

HRA

XRD

SEM

EDS

dk

ađ.

Açıklama

Yüksek Entropili Alaşım

Yüzey merkezli kübik

Hacim merkezli kübik

Rockwell Sertlik Analizi

X-ışını Difraksiyonu

Taramalı Elektron Mikroskobu

Enerji Dağılımlı Spektroskopi

dakika

ağırlıkça

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Entropiler, termodinamik kanunlarının 2. olan ve fizik alanında sistemlerin mekanik işe çevrilemeyecek termal enerjilerini belirten termodinamik bir terimdir. Genel anlamda farklı sektörlerde ve alanlarda düzensizlik ya da rastgelelik olarak tanımlanmıştır. Teoriden, istatistiğe göre birçok alanda yararlanılmıştır. Yüksek entropili alaşımlar, göstermiş olduğu farklı mekanik ve mikroyapı özelliklerinden dolayı dünya piyasasında ve alaşımlama tasarımlarında dikkat çekmeyi başarmışlardır. Yüksek Entropili Alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar, genel anlamda artmıştır [1]. Yüzey entropili alaşımların kısaltılması “YEA” olarak kullanılmaktadır.

Genel anlamda alaşım elementleri malzemelere belirli oranlarda malzeme özelliklerini iyileştirmek/geliştirmek amacı ile ilave edilir. Bu durum yüksek entropili alaşımlarda farklı bir şekilde, en az 5 alaşım elementi ve her bir alaşım elementinden %5-35 oranında ilave edilmektedir. Yüksek Entropili Alaşım malzemeleri, metalürji, malzeme bilimi ve alaşımlama üzerine güncel araştırma-geliştirme çalışmaları ile ortaya çıkmış ve geleneksel alaşımlama ile elde edilemeyen özellikteki alaşım ürünlerinin geliştirilmesi için bütün imkanlar kullanılmıştır [2].

YEA’lar öncelikli olarak yüksek termal, kimyasal kararlılık, yüksek korozyon ve aşınma direnci, sürünme dayanımı, manyetiklik ve yüksek sertlik gibi özellikler ile günümüzde birçok alanda uygulanabilirliğe sahiptirler [3].

YEA’lar ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalarda genel anlamda Al, Fe, Ni, Co, Cr, Ti ve Cu gibi elementler tercih edilmiştir. Sistem olarak; Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-B, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-V, Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti ve Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti gibi alaşım kompozisyonları ve mikro yapı özelliklerine bağlı olarak oksidasyonları iyi, korozyon direnci ve yüksek mukavemet özelliği ve abrasif aşınma direnci iyi olduğundan dolayı umut verici özellikler sergilediği görülmüştür. Fakat bu sistemlerde kullanılan “Cu” elementinin segregasyonlara neden olduğu ve aşınma direnç değerlerini düşürdüğünden dolayı, bunun yerine Mo elementi tercih edilir olup, tercih etme sebepleri olarak da yüksek elastik ve ergime noktası ve yüksek sıcaklığa sahip alanlarda ısı kararlılığı iyi olduğundan dolayıdır. İlave olarak Mo elementinin,

karbür oluşturma özelliğinden dolayı yapıların sertlik değerlerini yükseltici özellik göstereceği düşünülmektedir. Aynı olarak Co elementi pahalı olduğundan dolayı bazı akademisyenler veya firmalar tarafından Co yerine Mn elementi tercih edilmektedir. Ancak bu alanlardaki çalışmalar özgün ve kısıtlıdır. Uygulama olarak ise, YEA' lar havacılık, nükleer gibi alanlarda teknolojinin gelişmesi ile paralel olarak ihtiyaçları karşılamak amacı ile aşınma, korozyon direnci ve mukavemet gibi özelliklerin yüksek olması bu tür malzemelere çalışmayı yönlendirmiştir.

Yüksek entropili alaşımlar, HMK(Hacim Merkezli Kübik), YMK(Yüzey Merkezli Kübik) ve HSP (Hegzagonal Sıkı Paket) gibi basit kristal yapılara sahiptirler. Kristal kafes yapılarında, VEC "Valans Elektron Konsantrasyonu" hesabı ile tespit edilebilmektedir. VEC (Valans Elektron Konsantrasyonu) hesabında elde edilen sonuçlar doğrultusunda:

$VEC < 6,87$ olur ise, HMK

$VEC \geq 8,00$ olur ise, YMK

$VEC 6,87 < HMK-YMK \leq 8,00$ olmaktadır [15].

Denklem 1'de VEC hesabı ile edilmektedir.

$$VEC = \sum_{i=1}^n C_i (VEC)_i \quad (1.1)$$

c_i : molar konsantrasyonu

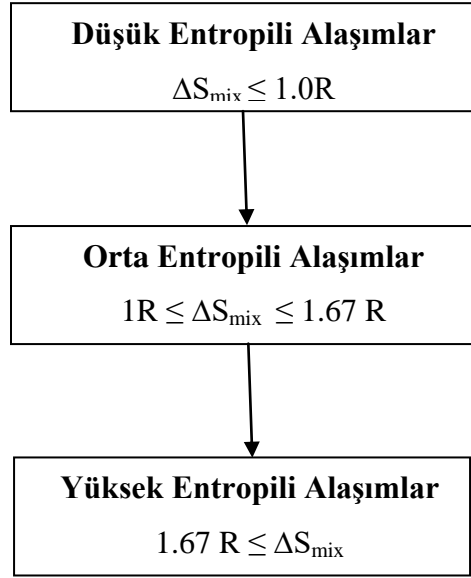
Yüksek entropili alaşımlarda, YMK kristal yapı için kullanılan elementler Ni, Mn, Cu, C' dur. HMK kristal yapı için kullanılan elementler ise, Cr, Mo, Si ve Nb'dir. Ayrıca Mn buharlaşabilmektedir.

Karışım entropi oranlarına göre, entropi sınıflandırılmasını yapmak oldukça mümkün görünmektedir. Entropili alaşımların sınıflandırılması için, entropi karışımı hesabı kesinlikle önemlidir. Denklem ise:

$$\Delta S_{mix} = R \cdot \ln N \quad (1.2)$$

R: Gaz sabiti (8.31 J/K mol), N: Bileşen sayısı, ile tespit edilmektedir.

Yüksek entropili alaşım için ΔS_{mix} değeri $1.6 R$ 'den büyük olmalıdır. Saf metaller için bu değer 2 olmalıdır. Şekil 1 'de görüldüğü gibi karışım miktarlarına göre sınıflandırma 3 şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar:



Şekil 1. Karışım entropilerine göre entropili alaşımların sınıflandırılması

İlk olarak 2004 yılında yüksek entropili alaşımlar (YEA) terimi Yeh ve ekibi tarafından tanımlanmış ve isimlendirilmiştir [4].

2007 yılında C. P. Lee ve arkadaşları tarafından bor ilaveli yüksek entropili $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ alaşımlı malzemenin 1N sülfirik asitteki korozyon özellikleri üzerine etkilerini ve borun YEA'lar da korozyon direnci üzerindeki değişimi incelemişlerdir [5]

2009 yılında Tang ve arkadaşları tarafından, Yüksek Entropili Alaşımların nitrasyonları üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bazı yüksek entropili alaşımların nitrasyon etkisi ile aşınma direncinin artabileceği ve bu şekilde YEA'ların değişimlerinin ve özelliklerinin nitrasyonlu çeliklerden daha iyi oldukları sonucuna varılmıştır [6].

2010-2011 yıllarında Zhang ve Singh ayrı çalışmalarda, yüksek entropili alaşımların filmlerinin manyetiklik özelliklerinin birçok farklı kompozisyonlarını ve karışım türlerini incelemiştir. Yeh ve arkadaşları ise, yüksek entropili alaşımların süper

manyetik özelliklere ve yüksek elektrik direncine sahip olabileceğini kanıtlamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen manyetik özellikli yüksek entropili alaşımların kendilerine frekansı yüksek iletişim indüktörlerinde kullanım alanı geliştirilmesi ve kullanım alanı bulmaları beklenmektedir [7-8].

Tsai ve Zhang, 2012-2013 yıllarında yüksek entropili alaşımların deformasyon mekanizması, faz geçiş noktaları, katılaşabilirlik, tavlama davranışları, yaşlanma ve mekaniksel özelliklerinin keşifi üzerine çalışmaları yürütmüşlerdir [9-10].

2013-2014 yıllarında, Tsai ve Middleburg ayrı çalışmalarda, YEA'ların difüzyon, kinetik ve termodinamik mekanizmaları detaylı bir şekilde incelemelerini yapmışlardır. İlave olarak, YEA sistemlerinde tane büyümeleri, rekristalizasyon ve çökelme gibi durumlardan dolayı aktivasyon enerji değerleri belirlenmiştir [11-12].

2013-2014 yılları YEA'ların geliştirilmesi yönünde çalışmalar sıklıkla olmuştur. Bunlar bir diğeri ise, eş-atomik miktarlarında farklı elementler bulunduran yeni YEA'lar, sırası ile elementin değiştirilmesi ya da içeriğine farklı yeni bir elementin ilavesi ile hazırlanmıştır. Toplam element sayıları, bağlanma enerjileri, mikroyapıdaki boyut (atomik seviyede), sertlik, mukavemet, manyetiklik özelliği, elektriksel dirençleri ve termal özellikleri gibi birden fazla özelliklerin ortaya çıkması sağlanmıştır. İlave olarak, yüksek entropili alaşımların farklı üretim teknikleri bulunmuş ve simülasyonları ile beraber yüksek entropili alaşımları sentezlemek adına yeni teknik ve yöntemler kullanılmıştır [13-14].

Huo ve Yu tarafından 2014-2015 yıllarında termoelektrik uygulamaları, mikrodalga absorpsiyonu, hidrojen depolama teknolojisi, termal spreycaplamalar gibi uygulama alanlarında kullanılmak üzere aşınma oksidasyon özellikleri üstün olan farklı kompozisyonlarda yüksek entropili alaşımlar geliştirilmiştir [15-16].

2010 yılında başlayıp, 2014 ve 2015 yıllarını takiben, Shun, Zhang ve Xu tarafından gerçekleştirilen farklı çalışmalarda, bazı yüksek entropili alaşım sistemleri için faz diyagramları geliştirilmesi sağlanmıştır. Alaşımda kullanılan her bir element için, ayrı ayrı bileşenleri oluşturulmuştur. Geliştirilen faz diyagramlarında hacim merkezli kübik (HMK) ve yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapılarının mevcut olduğu anlaşılmıştır [17-18-19].

2016 yılında Liu ve arkadaşları, bor ilaveli yüksek entropili $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ alaşımlarının mikroyapı, faz değişimi ve aşınma özellikleri incelemiştir [20].

Yizhu He ve arkadaşları tarafından 2017 yılında, farklı oranlarda bor ilaveli yüksek entropili $CoCrFeNiAl_xCu_{0.7}Si_{0.1}By$ alaşımlı malzemelerin lazer kaplamalarının mikroyapı ve sertlik etkileri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir [21].

Son 15 yıl içerisinde, yüksek entropili alaşım malzemeleri üzerine akademik ve endüstriyel çalışmalar oldukça zengin olmuştur. Çalışmaları dünya piyasasında, öncelikli olarak Çin ve daha sonrasında ABD, Japonya ve Almanya takip etmiştir. Geliştirilebilirlik bakımından, YEA'larla alakalı fazla çalışmalar olmuş olup, korozyon direnci, aşınma dayanımı, sertlik, kaplama ve kaynaklanabilirlik özelliklerinin verimliliği ve değerini yükseltmişlerdir.

Türkiye'de ise YEA'lar ile alakalı çalışmalar oldukça kısıtlı ve özgünlüğünü korumaktadır. Fakat YEA'ların alaşımlama sistemi, üretim yöntemleri gibi çalışmalar akademik ortamda gerçekleştirilmiştir.

Ülkemizde YEA'lar ile ilgili çalışmalar yapılmış olup, alaşım içerisine bor ilavesi gerçekleştirilmemiştir. Borun YEA üzerine etkisi ya da ilavesi ile ilgili herhangi bir Yüksek Lisans ya da Doktora tezine rastlanmamıştır. Bu yüzden dolayı çalışmamız, özgünlüğünü korumaktadır.

Yapılan bu çalışmanın amacı: Vakumlu indüksiyon ocağında $CrMnFeCoNiAl$ bileşimlerinden oluşan yüksek entropili alaşımlara, belirli oranda bor ilavesi yapılarak mekanik özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Mekanik özellikleri yükseltmek için farklı kombinasyonlarda bor ilavesi yapılarak oluşturulacaktır. Yapmış olduğumuz çalışmanın bir başka boyutu da borun alaşımlı kompozisyonlar üzerindeki karakteristik etkisini ortaya çıkarmaktır.

Kısaca bu tezde;

- 1- Yüksek entropili $CrMnFeCoNiAl$ alaşımlı malzemelere belirli oranda bor ilavesi yapılarak, bor ilaveli yüksek entropili alaşımlı malzemeler üretmek ve mekanik özellik tespiti yapmak,

- 2- Üretilen bor ilaveli yüksek entropili alaşım malzemesinin, kristal kafes yapısını belirlemek,
- 3- Üretilen tüm ürünlerin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonunu yapmak,
- 4- Ülkemizde yüksek entropili alaşım malzemelere bor ilave edilerek kullanımı ve yaygınlaşması için ilk adımı oluşturmak.
- 5- Vakumlu indüksiyon ocaklarında optimum oranlarda borlu yüksek entropili alaşım malzeme üretimini kolaylaştırmak,
- 6- Yüksek entropili alaşım malzemeleri ile ilgili sorunları çözmek,
- 7- Çalışma sonucunda elde edilen verileri bilim, sanayi ve Ar-Ge alanlarındaki yayınlarda ve çalışmalarda paylaşmak,
- 8- Yüksek entropili alaşım malzemelerinin, kullanım alanlarını geliştirmek ve çalışmada kullanılan bileşimlere göre kullanım yeri tespiti yapmak,

hassasiyetle erişilmesi istenilen ve hedeflenen sonuçlardır.

İçerik olarak, Bölüm 2’de entropi hakkında literatür çalışması yapılmış olup, bilgiler verilmiştir. Bölüm 3’de yüksek entropili alaşımlar hakkında genel bilgi, genel özellikler, yapılan işlemler ve kullanım alanları ile alakalı kapsamlı bilgiler yer almaktadır. Bölüm 4’de YEA’ların üretimleri hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 5’de yüksek entropi ve bor arasındaki ilişki anlatılmıştır. Tez konusu ile alakalı gerçekleştirilmiş olan deneysel çalışmalar Bölüm 6’da yer alırken, deneysel sonuçlar ve tartışmalar ise Bölüm 7’de gerçekleştirilmiştir. Tartışma ve öneriler ise Bölüm 8’ de yer almaktadır.

BÖLÜM 2

ENTROPİ

Sistem içerisindeki düzensizliklere ve rastgeleliğe entropi denir. Simgesi S*'dir. Sistem içerisindeki durum düzenli ise entropi değeri sıfır olabilir. Fakat düzensizlikler artmaya başladığı zaman entropi değeri de yükselmektedir. Entropi değerlerinin sıfırdan büyük olduğu durumlar; enerji değişkenliklerinde çevre ile sistemin entropi değişim toplamı daima pozitif olduğu durumlardır. Entropi değerinin sıfır olduğu durumlar ise; sistem - 273 °C ya da 0 K olduğu zamanlardır. Bazı termodinamik hesaplarında bu sıcaklık noktaları dikkate alınır ve entropi değerinin sıfır olduğu bu değerlere mutlak entropi adı verilmektedir [22]. Entropi; motor makine veya enerji dönüşüm aletlerinin termodinamik işlemlerinde yarar sağlayacak olan, anlık olarak enerjiyi belirlemek için kullanılabilir termodinamik bir özelliktir. Aşağıda gösterilen denklem ise, entropiyi açık olarak anlatmaktadır.

$$dS = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2.1)$$

Yukarıda gösterilen denklem içerisinde bulunan semboller, S entropiyi, Q ısı akışını, T mutlak sıcaklık derecesini ifade etmektedir. Termodinamik olarak bilinen entropi, enerjinin sıcaklık derecesine bölümüdür. Birim olarak ise, Uluslararası Birimler Sisteminde J/K olarak bilinirler.

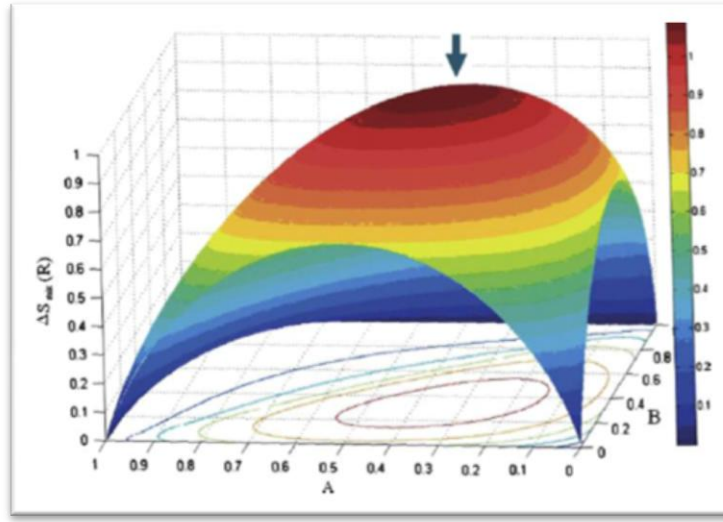
1870 yılında Ludwig Boltzman tarafından tanımlanmış olan entropinin istatistiksel olarak tanımında, sistemin mikroskobik bileşenlerinin istatistiksel olarak gösterdiği davranışlarını analiz edilmiştir. Sistemdeki entropi değeri Boltzmann'ın istatistik değerlendirmesine göre makro seviyedeki bir araya gelme logaritması ile doğrusal olarak ilişkisi söz konusudur. Bir başka deyişle sistem içerisinde makroskobik durumuna karşılık gelen mikro durum sayısı, W;

$$S = k \cdot \ln.W \quad (2.2)$$

Boltzmann sabit değeri olarak $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K ve logaritma 'e' tabanında değerlendirilerek alaşım sistemi için, karışımın Gibbs Serbest Enerjisi şöyle ifade edilebilir:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2.3)$$

Gibbs serbest enerjisi (ΔG_{mix}), ΔH_{mix} karışımın entalpisi, ΔS_{mix} karışımın entropisi ve T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Gibbs serbest enerjisi (ΔG_{mix}) denkleminde, karışım entalpileri (ΔH_{mix}) sabit kalırsa, karışımın yüksek entropisi, düşük Gibbs serbest enerjisine dönüştürür ve alaşım sistemi kararlılığını korumaya devam eder.



Şekil 2.1. Üçlü alaşım sistemi için kompozisyonun değişimi ile ΔS_{mix} çizimi [23]

Şekil 2.1’de, 3’lü alaşım sistemlerindeki bileşimler, karışım entropisini göstermektedir. Üçlü alaşım sistemindeki bileşimin bir işlevi olarak karışım entropisini göstermektedir [6]. 3’lü alaşım sisteminde eş-molar durumlardaki 3’lü alaşım için $\Delta S_{\text{mix}} = 1.1R$, gibi bir değer olarak maksimuma ulaşır.

Molar ve atomik değerleri eşit oranlara sahip alaşımların, karışım değerinin maksimum konfigürasyonel entropi değeri maksimum değere yükselir. Bu denklem ise şu şekilde yazılmaktadır:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \cdot \ln N \quad (2.4)$$

N: Bileşen Sayısı

ΔS : Gibbs Serbest Enerjisi

BÖLÜM 3

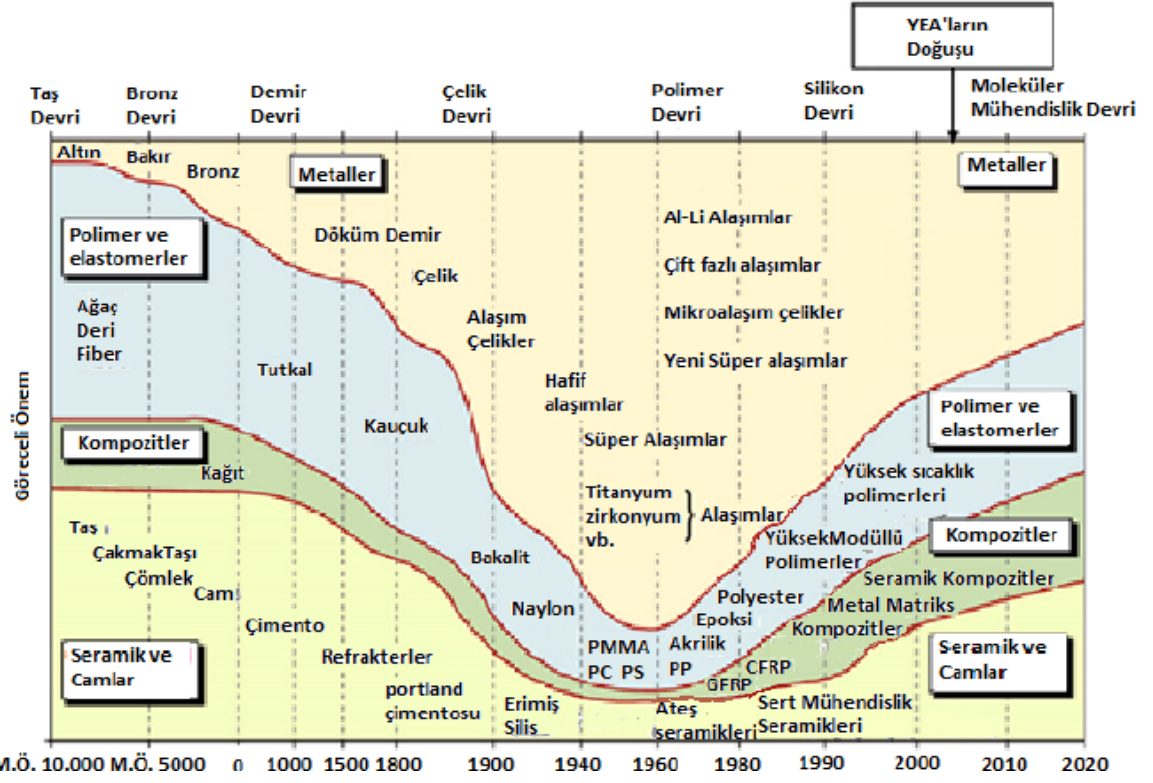
YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR

3.1.Yüksek Entropili Alaşımların Tarihsel Gelişimi

Uygarlık tarihi, yeni malzemelerin imalatı ve geliştirilmeleri ile yakından bağlantı kurmuştur. Çağın eski insanları tarafından, taş devri boyunca insanlar tarafından tercih edilip, kullanılan doğal malzemeler arasından ahşap, taş, deri, kemik, gümüş, altın ve bakır gibi metalik malzemeler yer almaktadır. İnsanın, icat etme ve tasarımları her zaman için sınırlı kalmıştır. Bunun nedeni ise, malzemelerin bulunabilirliğinin düşük, çeşitliliğin az olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı kültür anlamındaki gelişim (değişim) ve başarı, Taş Devri, Demir Çağı (M.Ö. 1000), Tunç Çağı (M.Ö. 1000-3000), Bakır Çağı (M.Ö. 3000-5000), gibi zaman dilimlerinde icat edilen metalik malzemeler ile tarihe geçmişlerdir [24].

Medeniyet tarihinden itibaren metal yolculuğu, bakır, altın gibi saf ana metallerin keşif edilmesi ile başlamıştır. Günümüz itibarı ile değişik türde ve farklı sayılarda malzeme çeşitlerinin imalatı ve keşfi yapılmıştır. Şekil 3.1'de görüldüğü üzere Ashby grafiklerinde kompozit, polimer, seramik ve metal malzemelerin gelişim süreçlerinin on senelik değişimlerini anlayabilmek mümkündür [25].

Elli asır aşkın süredir, geleneksel olarak kullanılan alaşım elementlerinin imalatı ve tasarımları, temellendirilmiş element ya da bir çözücü esasına dayandırılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu şekildeki tasarım anlayışları, uygarlığa ve günü birlik yaşama yardımcı olabilen birden fazla pratik alaşım imalatında tercih edilmiştir. Lakin bu şekildeki anlayışlar, alaşımların kimyasal bileşim ya da kompozisyonlarını sınırlandırmakta ve istenilmiş olan mikroyapı ve özelliği elde edebilmede engelleyici olabilmektedir [26].



Şekil 3.1. YEA'ların doğuşunu gösteren ve süreç içerisindeki mühendislik malzemelerinin tarihsel gelişim diyagramları [4].

Yüksek entropili alaşımların öncüsü olarak kabul edilen Franz Karl Achard, 18. yy'ın sonlarına doğru beş ila yedi alaşım elementlerini eşit ağırlıkta ve çok bileşenli olarak gerçekleştirmiştir. Fransızca olarak yazdığı ve az bilinen kitabında, 1788 yılında alaşımlama bilgilerinin derlemesini yaptığı ve Cu, Sn, Fe, Pb, Zn, Bi, Sb, As, Ag, Co ve Pt gibi 11 elementi içeren 900'ün üzerindeki alaşım bileşimlerinin yorucu olmak ile beraberinde detaylı sonuçlarını açıklamaktadır. Bu kitabın içeriğinde 2'li, 3'lü, 4'lü alaşım gruplarından ayrı olarak 5'li, 6'lı ve 7'li alaşımlarda yalnızca dengeli ağırlık miktarlarında çalışılmış ve alaşım özelliğinden değişik ve öngörülemez olduğundan bahsedilmiştir [27].

Birleşik Krallık bölgesinden Brian Cantor ve Tayvan'dan Jien-Wei Yeh tarafından 20. yy'ın sonlarına doğru, standart olarak anlaşılan alaşım sistemini, değiştirici birbirlerinden farklı 2 çalışmayı gerçekleştirip, sonuçlandırmışlardır [4]. Bu anlayışlar, "yüksek entropili alaşımların" dikkatini çekmede oldukça heyecan verici bir çalışma haline gelmeyi başarmışlardır.

Şekil 3.2’de yüksek entropili alaşımlarla ilgili gerçekleştirilmiş olunan akademik çalışmaların sayısal olarak artışı görülmektedir [26].



Şekil 3.2. Yılların artışına göre yüksek entropili alaşımlar ile alakalı akademik yayın sayıları [26].

1981 senesinde yirmi içeriği farklı olan elementten meydana gelen, her birinin elementel mol oranı % 5 olduğu alaşım sistemlerine Cantor ve ekibi tarafından çalışarak gerçekleştirilmiştir. Bu şekildeki çalışma içeriğinde yalnızca $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}$ bileşimlerindeki alaşımların katı çözeltilisinin tek faz YMK (Yüzey Merkezli Kübik) yapı meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu çalışma sonrasında uzun bir süre boşluk oluşmuş ve daha geniş aralıklarda 1998 senesinde daha farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2002 senesinde ‘‘Rapidly Quenched Metals’’ sempozyumunda Cantor ve ekibi tarafından yapılan çalışmaların sunumu gerçekleştirilip, 2004 yıllarında ‘‘Materials Science and Engineering A’’ bilimsel dergide ‘‘Microstructural development in equi-atomic multicomponent’’ başlığı altında yayını gerçekleştirilmiştir [28].

1995 senesinde gerçekleştirilen bir diğer keşif ise, J.W.Yeh tarafından bağımsız olarak çok bileşenli alaşım dünyasının buluşu gerçekleştirilmiştir.

Seneyi takiben 1996 yılında 5 ile 9 bileşen içeren, 40 civarı eş-atomik yüksek entropili alaşımlar ark ergitme yöntemi ile Yeh ve arkadaşları tarafından imalatı gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu şekilde ki çalışmalardan sonra, 2013 yılına kadar Yeh ve arkadaşları tarafından farklı bileşim, imalat teknik ve yöntemleri ve özellikleri üzerine toplam olarak 79 yüksek lisans ve 10 doktora tezi başarılı şekilde tamamlanmıştır [26].

“Yüksek entropili alaşımlar (High Entropy Alloys)” terimi ilk olarak Yeh ve ekibi tarafından 2004 yılında “Advanced Engineering Materials” dergisinde yayını gerçekleştirilen “Nanostructured High Entropy Alloys with multi principal elements- novel alloys design concepts and outcomes” başlıklı yapılan akademik çalışma ile kullanımı gerçekleştirilmiştir [26].

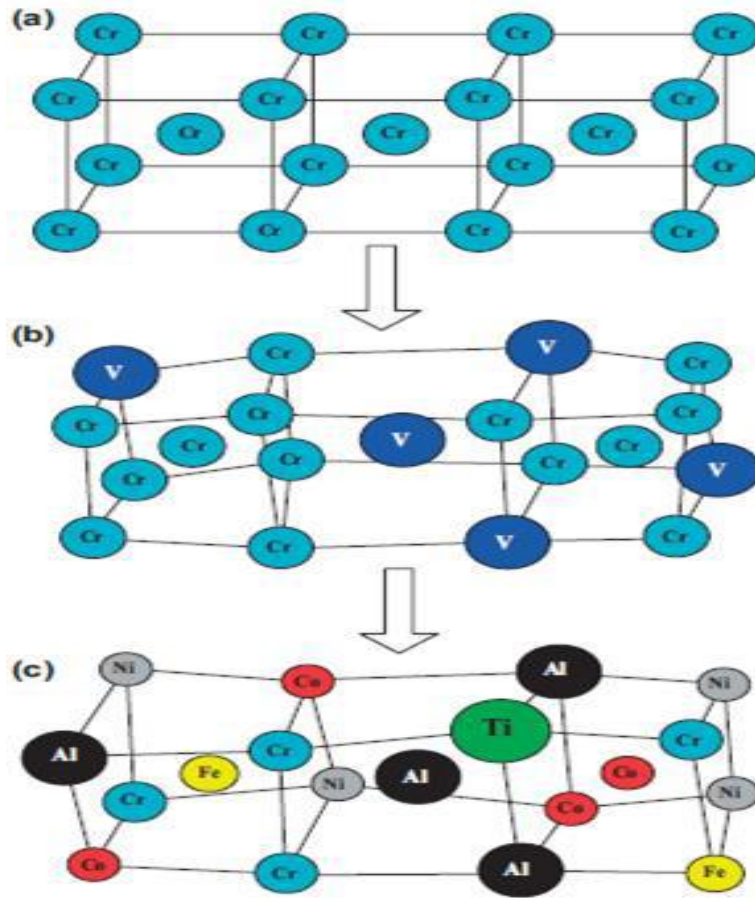
Daha önce keşfi gerçekleşmeyen çok bileşenli alaşım sistemlerini, özelliğini ve bileşenleri üzerine Ranganathan’ın kapsamlı bir çalışması olup, uzun bir süresini ayırmıştır. J.W. Yeh ile Ranganathan birlikte bir çalışma gerçekleştirerek bu şekilde tanımlanmayan ve ortaya çıkan tartışmalar üzerine “A. Inoue” tarafından metalik camlar, “T. Saito” tarafından süperelastik ve süperelastik olan alaşımlar ve J.W.Yeh tarafından YEA’lar olmak üzere 3’lü alaşım alanının özelliklerini ve üretimlerinin anlatımı yapılan “Alloyed pleasures-multimetallic cocktails” başlıklı akademik makaleyi yapmış ve yayını gerçekleştirilen bu makalede çok bileşenli alaşımların metalürjinin yeni öncülleri olarak kabul görmüşlerdir [29].

3.2.Yüksek Entropili Alaşım Malzemelerin Tanımlanması

Geleneksel alaşımlardan oluşan malzeme gruplarından tamamen değişik mikroyapısı ve istenildiği durumlarda kontrollü bir şekilde ayarlanabilen, mekaniksel ve mikroyapısal özelliklerinden ötürü bilim adamlarının, akademisyenlerin ve endüstri kuruluşların dikkatlerini oldukça çekmeyi başarmışlardır [30]. Genel olarak minimum olarak 5 temel alaşım elementinden meydana gelen ve bileşiminin içerisindeki alaşımların atomik konsantrasyonları % 5-35 miktarlarında olduğu tanımlanabilmektedir [4].

Yüksek entropili alaşımlar ilk olarak çok bileşenli alaşımlar olarak bilinmişlerdir. Literatür çalışmalarında eşmolar alaşımlar, eş atomik oranlı alaşımlar, çok temel alaşımlar, yer değişmiş alaşımlar ve çok bileşene sahip alaşımlar olarak da isimlendirilmektedir.

Geleneksel olarak adlandırılmış olunan alaşımlar, içerikte yer alan ana metallere yanına alaşımlama ve özelliklerini değiştirmek ya da geliştirmek amacı ile az oranda diğer elementlerin eklenmesi ile elde edilmektedir. YEA' larda bu durum, ana bir element ya da metal anlayışının yanı sıra, birden fazla elementin eşit ya da eşit oranlara yakın şekilde molar yüzde ile bir araya gelmesinden meydana gelmektedir [4,28]. Şekil 3.3.'de tek bir element bileşiminin meydana getirdiği, mükemmel kafes düzenleri (üst), tek alaşımlı kafes düzenleri (orta) ve YEA'ya ait kafes yapısı (alt) görülmektedir [23].



Şekil 3.3. Tek bir elemente ait (a), geleneksel alaşım (b), YEA (c), kafes düzenlerinin şematik gösterimleri [23]

Katı bir çözeltiler çok sayılarda ana element içerdiklerinden dolayı, ara yüzler veya diğer faz(lar)a kıyasla katı çözeltiler meydana getirme eğilimi daha fazla olmaktadır. YEA'lar belirli bir konsantrasyonlar ile karışımı sağlanarak katı çözeltilerin oluşumu sağlanacak alaşım elementlerin seçimi yapılarak tasarımları sağlanmaktadır. Üretim kompozisyonlarına ve imalat yollarına bağlı kalarak, YEA'lar çok farklı bir mikroyapı ve özelliklerine sahip olmaktadır. YEA'lar kullanılacak olan elementler ve element grupları Tablo 3.1'de yer almaktadır.

Tablo 3.1 YEA'lar kullanılan alaşım elementleri ve element grupları [31]

Asıl Metalik Elementler	İkincil Metalik Elementler	İkincil Metalik Olmayan Elementler
Mg, Be, Li, Al, Ti, Sc, V, Cr, Ni, Fe, Co, Cu, Zr, Y, Zn, Nb, Eu, Au, Mo, Sm, Gd, Tb, Ag, Rh, Pd, Pb, Ta, Hf, Pt, Nd, W	Ti, Ga, Cd, Ln, Sn, Sb, Ru, Bi, La, Ce, Pr, Mg, Be, Li, Al, Ti, Sc, V, Cr, Ni, Fe, Co, Cu, Zr, Y, Zn, Nb, Eu, Au, Mo, Sm, Gd, Tb, Ag, Rh, Pd, Pb, Ta, Hf, Pt, Nd, W	N, O, S, Si, P, C, B

YEA'lar elde edilirken element seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır:

- I. Standartlardan ve literatürlerden yapısal metaller için tarama yapılır ve tanımlanması gerekmektedir.
- II. Periyodik tablodan metalik olmayanlardan ayrılarak başlanması gerekmektedir.
- III. İstenilen nitelikler ve özellikler tanımlanır.
- IV. Hume–Rothery kuralı kullanılarak, atomik boyut farkı % 8 olan atomlar bulunarak, tercih edilir [31]

Termodinamik kurallarına ve yasalarına göre YEA'ların açıklaması yapılırken, alaşım sistemleri içerisinde faz kararlılıkları, karışım gibbs serbest enerjisi ile ifade edilmektedir.

(denklem 3.1)

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3.1)$$

Karışım içerisindeki gibbs serbest enerjisini (ΔG_{mix}), karışım içerisindeki entalpiyi (ΔH_{mix}), karışım entropisini (ΔS_{mix}) mutlak sıcaklığı (T) ifade etmektedir. Denklemde yer alan entropi kısmında, YE (yüksek entropi)'ye ait heterojen fazlar, düşük entropiye ait homojen fazlara göre daha avantajlı durumdadır. Özellikle sıcaklıkları yüksek bazı homojen fazların bastırılmasına yardımcı olmaktadır. Heterojen çözelti bileşiklerinde mol başına düzenleme entropileri aşağıdaki denklemde yer almaktadır. (Denklem 3.2)

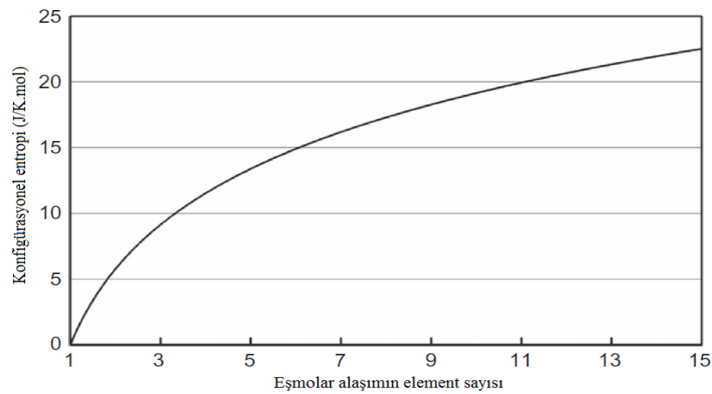
$$\Delta S_{konf} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.2)$$

Gaz sabit değeri simgelen "R", 8,314 J/K mol, farklı sayılarda bileşikte oluşan eşmolar alaşımların düzenleme entropileri;

$$S = R \cdot \ln \cdot n \quad (3.3)$$

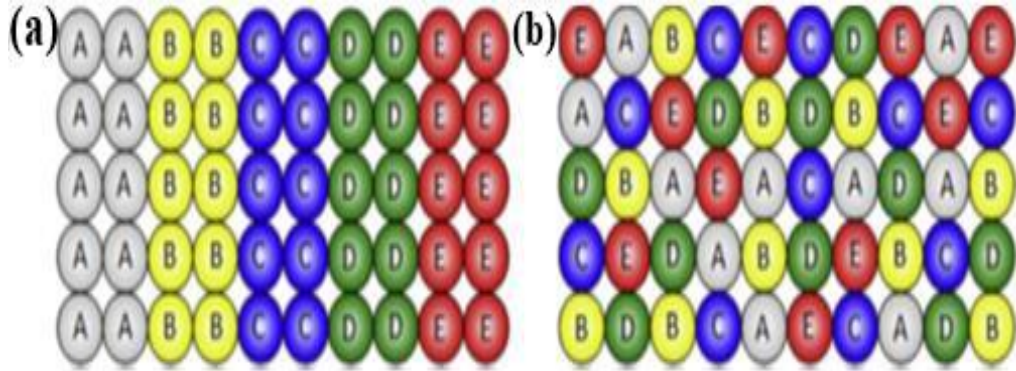
5 elementten oluşan bir YEA için; n=5 alındığında eşitlik 1,61 R değeri almaktadır. Miracle ve arkadaşları bu yöntem ile yola çıkarak YEA'ların $\Delta S_{konf} \geq 1.5R$ olarak açıklamışlardır [32].

Element miktarlarına bağlı olarak eşmolar alaşım içeriklerinin yerleşim düzenlerine ait entropi değerlerinin değişimi Şekil 3.4'de yer almaktadır.



Şekil 3.4. Element sayılarına bağlı olarak, katı çözelti durumlarındaki düzenlenme entropisi [26].

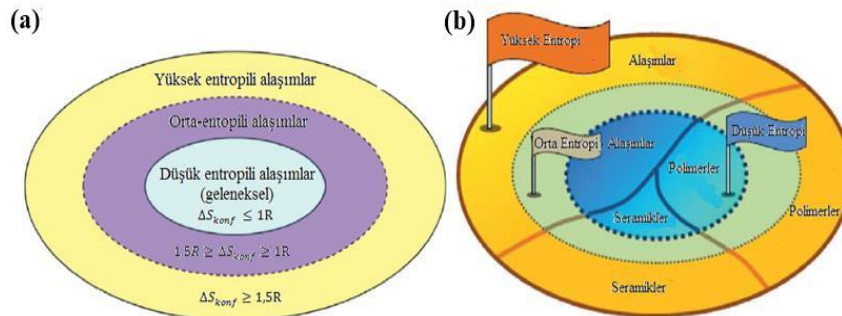
Atomik oranlarının eşit olmaması YEA'ların karışım entropisi, eşatomik olanlar ile kıyasla daha düşük oranlarda bulunabilir. Örnek olarak karşılaştırılması için $Al_{1.5}CoCr_{0.5}FeNi_{0.5}$ alaşımlarının entropileri göz önünde bulundurulabilmektedir. Örnek verilen alaşımın entropi değeri $1.523 R$ 'dir. R değeri 1.61 olan $AlCoCrFeNi$ alaşımlarının düzenlenme entropilerinden oldukça zayıftır [26].



Şekil 3.5. (a) Karıştırmadan önceki beş bileşenli eşatomik alaşımlı ve (b) katı çözeltiyi düzensiz karışımı (hepsinin çapları eşittir) [26].

YEA ile orta entropili alaşımlar arasındaki en önemli farklılığa ΔS_{konf} 1,5 değeri sunulmuştur. Bu ayırım için $1R$ değeri ise, DEA (düşük entropili alaşımlar) ile OEA (orta entropili alaşımlar) aralarındaki değer önerilmiştir. Nedeni ise, $1R$ 'den daha düşük olduğundan dolayı daha düşük enerji bağının oluşmaları beklenilmektedir [33].

Şekil 3.6'da polimer ve seramikte YE ve DE olarak ayırımı yapılmıştır. Daha önceleri gerçekleştirilmiş sınırlar sırası $0,69 R$ – $1,61 R$ şeklinde verilmektedir [33-34-35]. Sebep olarak ise önceleri sırası ile 2-5 element kullanılmasından dolayıdır.



Şekil 3.6. (a) ΔS oranlarına göre alaşım çeşitleri ve (b) malzeme çeşitlerinin entropili alaşımlar ile ilişkisi (kompozit malzemeler hariç) [33].

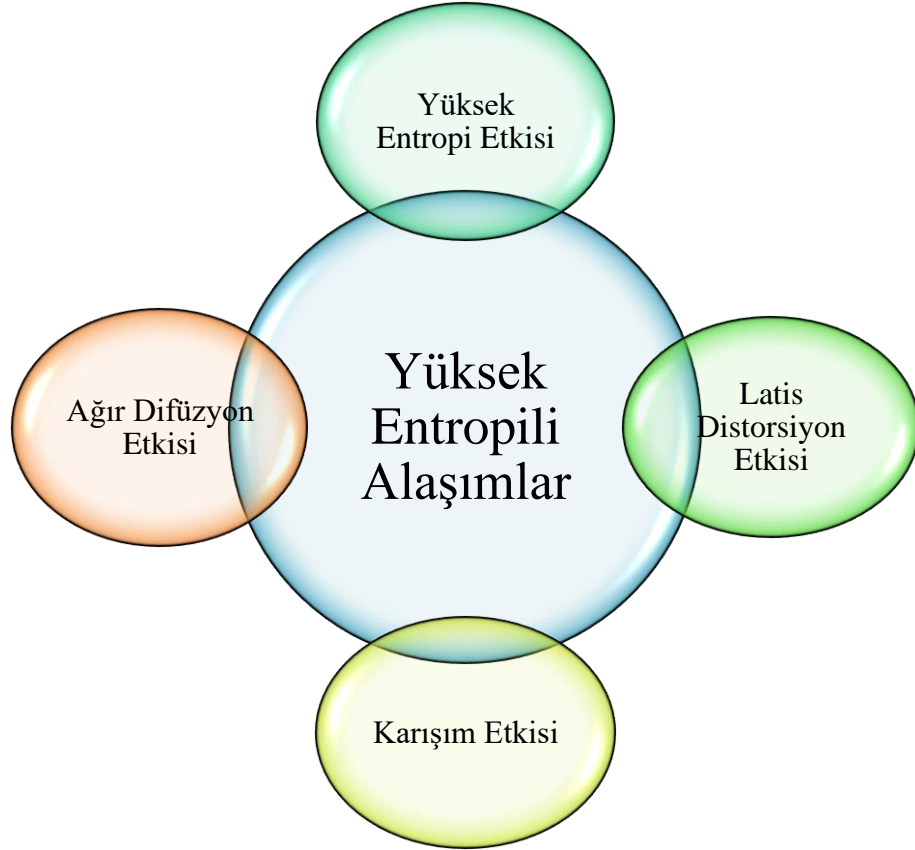
Tablo 3.2’de tipik olarak tercih edilen geleneksel alaşım çeşitlerinin sıvı veya düzensiz durumlardaki düzenlenme entropi değerlerini göstermektedir. Tabloya bakıldığı zaman çoğu alaşımların DE (düşük entropili) olduğu, Ni-Co esaslı metalik cam ve süperalaşımların 1-1,5 R değerlerinde OE (orta entropili) alaşım olduğu anlaşılmaktadır. Tablo daki hiçbir alaşım çeşitinin YEA olmadığı kesinleşmiştir.

Tablo 3.2. Alışılagelmiş olarak kullanılan alaşım çeşitlerinin sıvı veya gelişigüzel durumdaki entropi değerleri [33]

Sistem	Alaşım	ΔS_{konf} (Sıvı) [R]
Düşük Alaşımlı Çelik	4340	0,22
Paslanmaz Çelikler	304	0,96
	316	1,15
Yüksek Hız Çelikleri	M2	0,73
Magnezyum A.	AZ91D	0,35
Alüminyum A.	2024	0,29
	207	0,43
Bakır A.	3-7 pirinç	0,61
Nikel süperalaşım	Inconel 718	1,31
	Hastelloy X	1,37
Kobalt süperalaşım	Stellit 6	1,13
Metalik Camlar	Cu47Zr11Ti34Ni8	1,17
	Zr53Ti5Cu16Ni10Al16	1,30

3.3. Yüksek Entropili Alaşım Malzemelerinin Mikroyapılarına ve Özelliklerine Etki Eden Faktörler

Yüksek entropili alaşımların mikroyapı ve özellikler bakımından üzerine dikkat çekmesini sağlayan farklı temel özellikleri bulunmaktadır. YEA’ lar minimum olarak 5 alaşım elementi içerdiğinden ve geleneksel olarak kullanılan alaşımlar bir ya da iki ana metal elemente dayandığından ötürü, YEA’lar ve geleneksel alaşımlar ile arasında temel etkenler yer almaktadır. şekil 3.7’de dikkat çeken etkenler yer almaktadır.



Şekil 3.7. YEA'lara etki eden 4 ana etmen

Etki eden faktörlerin, her birinin farklı davranışları bulunmaktadır. Termodinamiklik için, karışık olan fazların meydana gelmesini engelleyebilmek yüksek entropi ile mümkün olmaktadır. Ağır difüzyon etkileri, kinetiklik için faz dönüşümünü yavaşlatabilmektedir. Latis distorsiyon etkisi, yapı özelliklerini sınırlı bir şekilde değiştirebilmektedir. Karışım etkisi, karışım kuralına göre tahmin edilen değerlerden fazla miktarda getirildiğinde özellikler bakımından da farklılık gösterebilmektedir [26].

3.3.1. Yüksek Entropi Etkisi

Alaşımların bir araya gelip oluşabilme sırasında sahip oldukları yüksek bileşik entropilerinin intermetalik oluşan bileşiklerden ayrı olarak basit rijit çözelti oluşumunu destekleyen yüksek entropi etkisi Yeh ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır [2,4].

Denge halinde olan ortamlarda sabit basınç altında bulunan alaşımlarda ki faz sayısı (P) gibbs faz kuralına göre denklem 3.4' de gösterilmektedir [36].

$$P = C + 1 - F \quad (3.4)$$

Denklem 3.4' de yer alan "C" bileşen sayılarını, "F" sembolü ise serbestlik derecelerini temsil etmektedir. Gibbs faz yasasına göre, basınç değeri sabit ortamda 4 bileşene sahip sistemde, 5 denge fazı bulunmaktadır. Fakat bunların tersi olarak, yüksek entropili alaşımlar katı çözeltiler faz oluşumu sağlarlar. Yalnız YEA'lar eşit haldeki molar oranlara sahip olan bileşenlerin faz diyagram merkezlerinde katı-çözeltiler faz oluşumu sağlayacağı anlamına gelmemektedir. Asıl olan yalnızca yüksek entropili alaşımları meydana getirme şartlarını yerine getirmek için dikkatli bir şekilde seçilecek olan bileşimler, fazla sayıda intermetalik bileşikler meydana getirmek yerine katı-çözeltiler oluşumu sağlayacaklardır [1].

Yüksek entropili alaşımların isimlendirilmesi bu özellikten yola çıkılarak meydana gelmiştir. Yüksek entropi etkisi meydana gelen katı çözeltiler düzenini iyileştirmek ve mikroyapı oluşumlarını basit hale getirmesinden dolayı YEE (yüksek entropi etkisi) temel etkiler arasında en önemlisi olarak görülmektedir [4].

İzotermal ve izobarik sayesinde gibbs serbest enerjilerini termodinamik bir sistemde azalması mümkün kılınmaktadır. G (Gibbs Serbest Enerjisi), en düşük seviyelere geldiğinde dengelerin sağlanacağı mümkün olabilmektedir. Eşit mol miktarlarından dolayı çözücüler çözünenen, YEA'lar da ayrıştırmak olabildiğince zor gerçekleşmektedir. Gerçekleştirilmiş olan incelemelerde, ana bileşenlerde ki alaşımlar yalnızca HMK (Hacim Merkezli Kübik)'in basit fazında ya da YMK (Yüzey Merkezli Kübik) katı çözeltileri halinde şekillendirilmesi sağlanmaktadır. Faz sayıları, gibbs faz yasalarının izin vermiş olduğu en yüksek sayılardan çok daha düşük olmaktadır. Aslında bu özellikler alaşımların yüksek entropilerini, YEE (yüksek entropi etkisinin) geçerliliklerinin kabullenerek alaşımlar arasında çözeltilerin sınırlarının genişletilmelerine sebep verildiği görülmektedir. Lucas ve ekibinin çalışmış olduğu, dengeli molar ortamlarda FeCoCrNi alaşımlarında dizilimleri uzun, kimyasal sıralamalarının olmamasından dolayı yüzey merkezli kübik yapıyı elde ettiğinin bildirimini yapmışlardır. Bir başka çalışmada elde edilen sonuçlara göre, AlCoCrCuFeNi alaşımlarından oluşan YEA'ın ergime işlemleri gerçekleştirildikten sonra, yavaş olarak soğutulması ile farklı bir kompozisyon ile değişik fazlar elde edildiğini kanıtlamışlardır [8]. Gerçekleştirilmiş olan bu çalışmalardan sonra, yüksek entropili alaşımların sınıflandırılması adına belirli bir ölçütün olmamasını açıklamaktadır

3.3.2. Ağır Difüzyon Etkisi

YEA'ların yayılım (difüzyon) değerleri, diğer alaşımlara ve saf metal grupları ile karşılaştırıldığında değerleri daha düşük seviyededir. İncelemelere göre, bu açıklamalar ağır difüzyon etkisi şeklinde adlandırılmaktadır [26]. Yüksek entropili alaşımlarda meydana gelen nano boyut ölçülerinde çökeltilerin tanımlanmasında kullanımı yapılırken, yüksek entropili alaşımlarda çekirdeklerin meydana gelmesi daha basit gerçekleşmiştir. Fakat ağır şekilde büyümelerinden ötürü döküm ile imalatı yüksek entropili alaşımlarda nano kristal taneler halinde gerçekleştirildiği söylenmiştir [4].

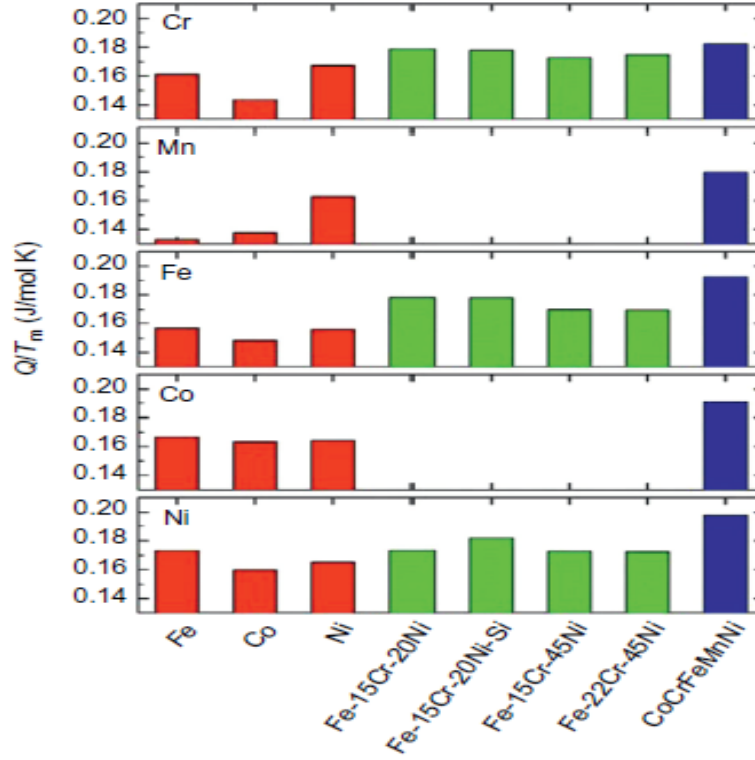
Ağır difüzyon etkisi, genel anlamda geleneksel olarak kullanılan alaşımlar ile karşılaştırılmıştır. Yeh ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu bir çalışmada, yüksek entropili alaşımlarda atom boşluklarının olması ve kompozisyonları bölmesi üzerine tez gerçekleştirmiş ve paslanmaz çelikler (304-304L...), saf metaller ve YEA'lar da kullanılan elementlerin difüzyon kat sayılarını karşılaştırarak aşağıda gösterilen sıralamayı yapmışlardır [37].

Saf Metaller > Paslanmaz Çelikler > YEA

Faz dönüşümleri, difüzyon kontrollü ortamda gerçekleşen YEA'ların parçalanmasının gerçekleşmesi için birden fazla farklı çeşitte atomların işbirlikçi difüzyonları gerektirmektedir. YEA, genel anlamda düzensiz katı çözeltiler ya da homojen bir katı çözeltiler içermektedir. Sonuç anlamında, atomların tam olarak çözünen matrislerde yayılması, normal olarak kullanılan alaşımların matrislerinden oldukça değişik olması beklenmektedir. Matrislerinde iç bölgelerindeki boşluklar asıl olarak yayılım anında farklı atomlar tarafından gerçekleşmiştir. LPE (latis potansiyel enerjisi), dalgalanmalardan dolayı YEA'lar da ağır difüzyon ve maksimum seviyede aktivasyon enerjilerinin ortaya çıktığı çalışmalarda yapılmıştır [26].

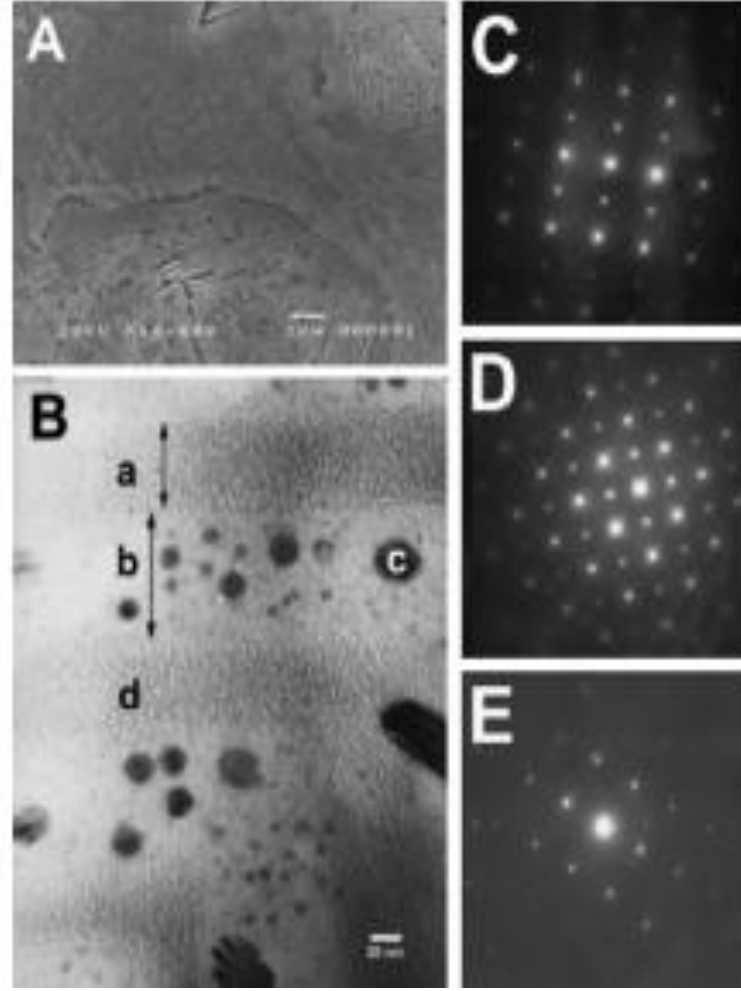
Tsai ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu bir çalışmada CoCrFeMnNi YEA difüzyonları üzerine çalışmışlardır. Az elementlere ya da saf elementlerle karşılaştırıldıklarında YEA'lar da ki elementlerin artması ile difüzyon hızlarının daha ağır olduklarının kanıtlamışlardır [11]. Ağır difüzyon etkilerinin sürtünme kat sayıları ve mikroyapı üzerinde ki özelliklerinin geliştirilmesi ve incelenmesi bekleme altındadır. Şekil 3.8'de Y eksenine normalleştirilmiş aktivasyon enerjilerini simgelemektedir. Saf elementlerin kırmızı sütunda gösterilmiş en düşük normalleştirilmiş aktivasyon enerjilerine karşılık

geldiğini, hemen arkasından ise yeşil sütunlarda gösterilmiş olan alaşımların geldiği gösterilmektedir. YEA'lar ise mavi sütunlarda yer almaktadır.



Şekil 3.8. Normalleştirilmiş aktivasyon enerjilerinin, difüzyon oranları ile kıyaslanması [26].

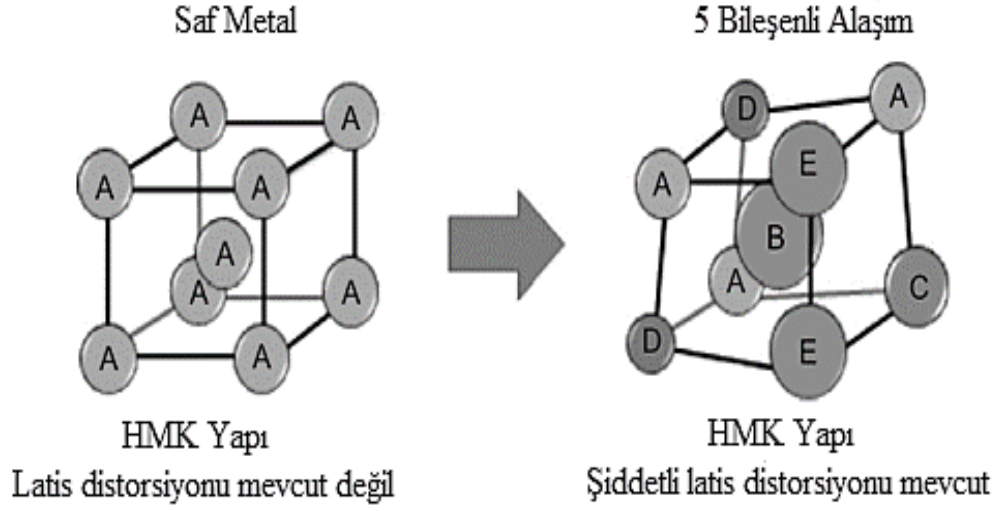
Genel anlamda nano ölçeklerdeki çökeltilerin yapılarını tanımlamak için ağır difüzyon etkileri tercih edilmiştir. Kaba dökme ile üretimi gerçekleştirilen CuCoNiCrFe için Şekil 3.9'da görüldüğü üzere çekirdeklenmelerin meydana gelmesi basit, gelişip büyümeleri ağır olarak gerçekleşmektedir. 7-50 nm çaplarında olan nano çökelti Şekil 3.9(b)'de görüldüğü gibi yüzey merkezli kübik fazlarına yakındır. Ayrıca yüksek entropili alaşımların mikroyapı görüntüleri genel anlamda karışık olarak görülmektedir. Bu özelliği ise ana elementlerin etkileşimleri ve içerikteki bütün elementlerin yüksek olması ile alakalı bir durumdur [4].



Şekil 3.9. CuCoNiCrAlFe yüksek entropi alaşımının mikroyapısı [4]

3.3.3. Latis Distorsiyonu Etkisi

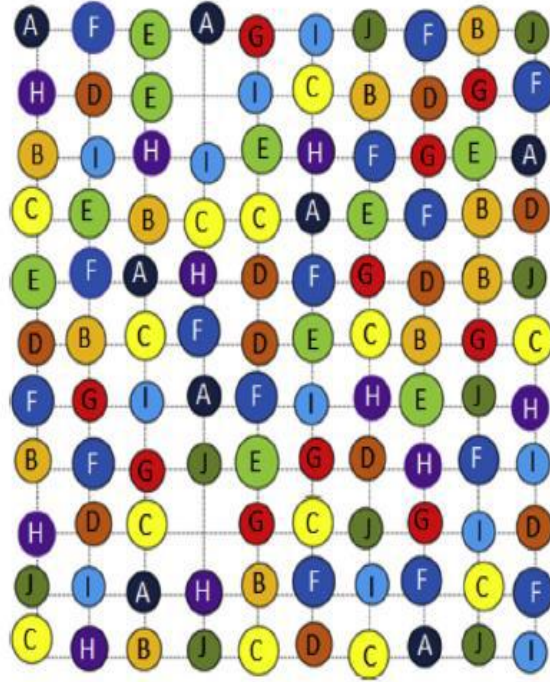
YEA'ların alaşımlama ilavelerinde ki atomların değişik çeşitteki birkaç atom ile çevresi sarılmıştır. Genel anlamda değişik olarak bulunan atomların boyut farklılıkları nedeni ile latislerin gerilmelerin ve gerinimlerine sebebiyet vermektedir [1]. Latis distorsiyonlarının kafes yapılarında ortaya koyduğu farklılıklar Şekil 3.10'da gösterilmektedir [26].



Şekil 3.10. Yüksek entropilere ait olan latislerin gösterimleri

Şekil 3.10'da görüldüğü üzere, YEA'ların meydana gelmesini sağlayan atom topluluklarının yapılarından dolayı, birden fazla atom bulunduran kafeslerde, bulunan atom toplulukların birbirleri ile simetri şeklinde bağlanamadıklarından ötürü kafes yapılarında şiddetli bir değişiklik meydana gelmesi söz konusudur. Kafes yapılarındaki şiddetli bozulmalar, yüksek entropili alaşımlarda latis distorsiyon etkisi olarak adlandırılmaktadır [1,2].

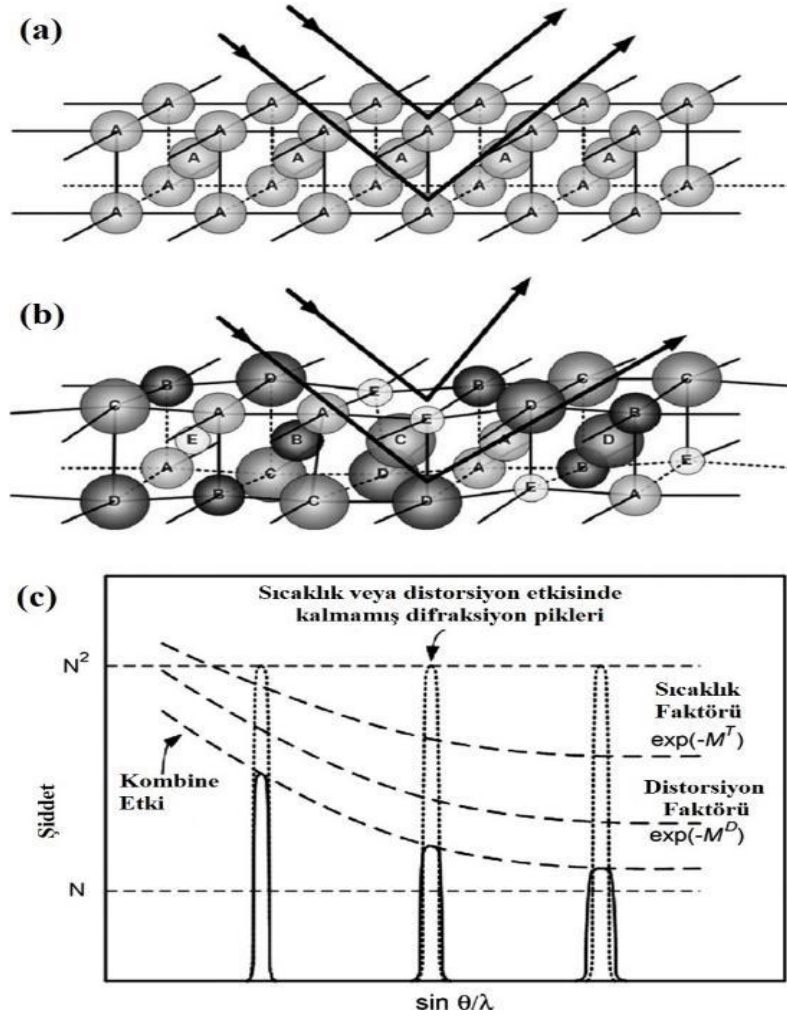
Yüksek entropili alaşımlarda belirtilen kafes gerginleri ve stresler Şekil 3.11' de gösterilmiştir. Genel anlamda kafes x-ışınlarının kırınımları ile belli olmaktadır. Termal özelliklerinde ki azalmalar da latis bozulmalardan etkilenerek düşüş sağlayabilirler [26].



Şekil 3.11. Bileşen sayısı 10 olan katı çözeltilinin 2 boyutlu matrislerinin şematik gösterimleri [26].

YEA'lar yalnızca bazı temel elementlerden meydana geldiği ve bu elementlerin çoğu çözünebilendir. Bundan dolayı, atom boyut değişikliği nedeninden dolayı latisler bozulmuş olabilir [24].

Meydana gelen distorsiyonlar ayrı olarak da X-ışını Difraktometresi (XRD) şiddetini düşürmeye neden olabilmektedir [1]. X-ışını Difraktometresinde, distorsiyon etkisi nedeninden dolayı meydana gelen değişiklikler Şekil 3.12' de gösterilmektedir [38].



Şekil 3.12. Bragg kırınımının meydana gelen latis distorsiyon etkilerinin gösterimleri: (a) aynı atomlardan meydana gelen kafes yapısı (b) distorsiyona maruz kalmış farklı çaplardaki atomların çözeltileri (c) XRD’ de meydana gelen distorsiyon ve sıcaklık etkisi [38].

Yüksek entropili alaşımlarda XRD piklerinin şiddetleri elementi tek olan katı çözeltilere göre oldukça düşük seviyelerdedir. Distorsiyon etkileri, XRD’lerin yapı modifikasyonlarından dolayı sayısal anlamda, termal etkinlerle aynı model olarak formülize yapılacaktır ve bu durum Şekil 3.12 (c)’de yer almaktadır [38].

Hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapısına sahip yüksek entropili alaşımların mukavemetlerinin yüksek olmasının nedeni şiddetli latis distorsiyon etkisidir [39,40]. Bu durum etkisinin ayrıca, yüksek entropili alaşımların kırılgenlik özelliğine neden olabilmektedir [41]. HMK yapılarda mukavemet yüksek iken, tek faza sahip YMK’ler de bu durum daha düşük mukavemetlere sahip olduğu yapılan akademik çalışmalar ile desteklenmiştir [42]. Fakat gerçekleştirilmiş bu çalışmalar ön yorumlar yapmaya yetse bile

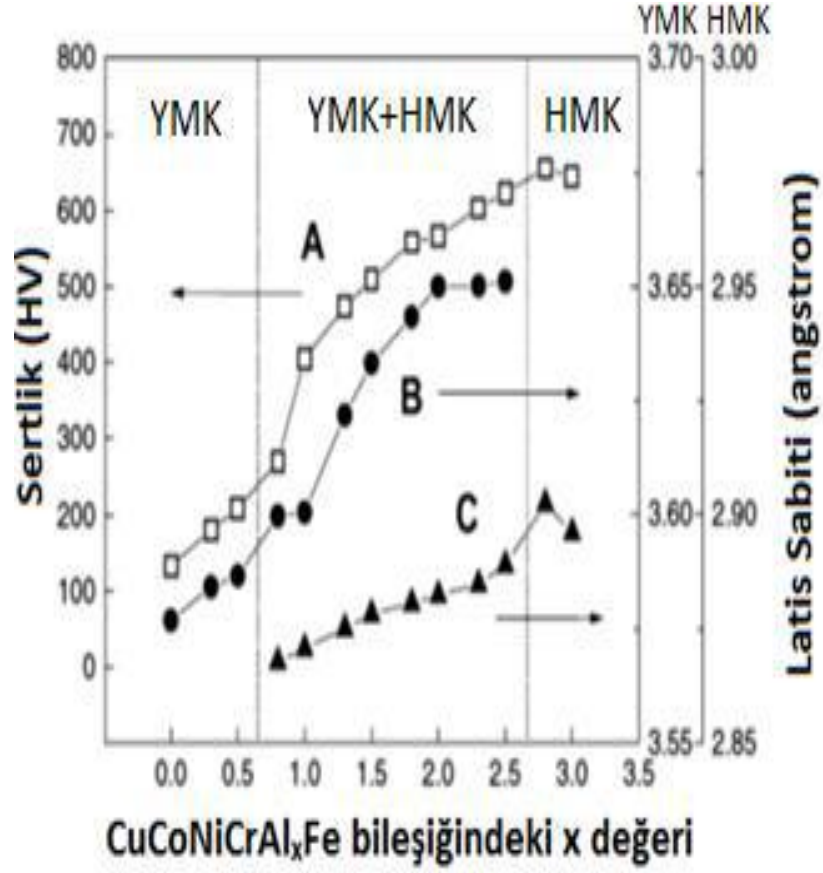
latis distorsiyonlarını daha elde tutulur somut bir hale getiremeyip olup, çalışmaların arttırılmasına ihtiyaç vardır [1].

3.3.4. Karışım Etkisi

En düşük 5 element ile meydana gelen yüksek entropili alaşımların, istenilen özelliklerin arttırılması veya geliştirilmesi için karışım etkisi kullanılmaktadır.

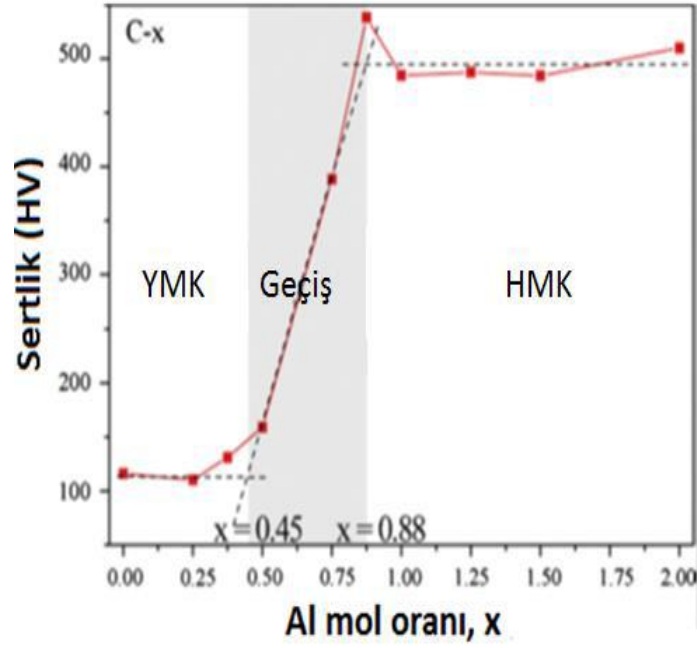
Bileşimlerine ve işlevlerine bağlı kalarak yüksek entropili alaşımlar tek-iki-üç fazlı ya da daha fazla faza sahip olabilmektedir. Meydana gelmesini sağlayan bu faz etkileri, yüksek entropili alaşımların özelliklerine katkı sağlamaktadırlar. Beklenmedik bir şekilde bağımsız olarak metalik alaşım içeren kompozisyonlarda bu özellikler karışım etkisi ile sağlanmaktadır. Ranganathan ilk olarak metalik alaşımlara karışımların etkisini araştırmış ve sonuç olarak değişik ya da farklı fiziksel ve mekanik özellikler olduğunu desteklemişlerdir [29].

Gerçekleştirilmiş olan bir çalışma olan, CoCrCuNiAl_xFe alaşımlarından oluşan YEA'ın Alüminyum (Al), oranlarının değiştirilmesi ile önemli ölçüde değişim görülmektedir. Şekil 3.13.'de açık bir şekilde bu değişim söz konusu olmaktadır. Yüksek entropili alaşımlarda, karışım etkisini açık bir şekilde mekanik özellikler üzerinde de oldukça etkili olduğunu göstermişlerdir. Ayrı olarak Alüminyum oranının yükselmesi ile yüzey merkezli kübik yapıda olan YEA, hacim merkezli kübik + yüzey merkezli kübik yapıya dönüşüp, ilerleyen sürede yüzey merkezli kübik yapıya dönüşüm yapmaktadır. Genel anlamda sonuç olarak, hacim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik yapı içeriği için, latis ölçüler yükselir ve alaşım sertliği oldukça artış göstermektedir.



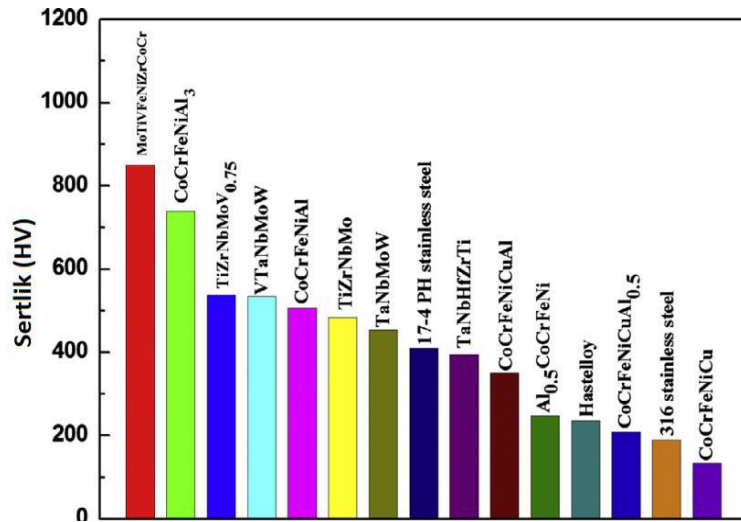
Şekil 3.13. CuCoNiCrAl_xFe alaşımına sahip YEA'ların, x oranlarına bağlı olarak sertlik ve latis değişimi, A) sertlik değerleri, B) YMK latis değeri, C) HMK latis değeri [4]

CoCrFeNiAl_x alaşımlarına sahip olan yüksek entropili alaşımların, Alüminyum değerlerinin değişim göstermesi ile sertlik değerinin değişimi Şekil 3.14'de açık bir şekilde gösterilmektedir. Alüminyum miktarının 0.88 değerinden 2.0'a yükselmesi ile hacim merkezli kübik yapının sertlik değerleri 538 Vickers (HV)'den, 480 Vickers (HV)'ye düşüş sağladığı görülmektedir. Ayrıca yüzey merkezli kübik yapının sertliği, Alüminyum miktarının yükseltilmesi ile çok fazla bir değişim görülmediği anlaşılmaktadır [43].



Şekil 3.14. CoCrFeNiAl_x alaşımlarına sahip YEA'nın, x değerlerinin değişimine göre sertlik değerleri [43].

Karışım etkilerine bir başka örnek verilecek olursa; paslanmaz çelikler ile yüksek entropili alaşımların sertlik değerleri kıyaslanmıştır. Yaklaşık olarak 200 Vickers (HV) değerinde iken, MoTiVFeNiZrCoCr 800 Vickers (HV) sertlik değerlerine sahip olmuştur. Bu şekilde ki kıyaslamalar Zhang'ın akademik çalışması ile Şekil 3.15'de yer almıştır.



Şekil 3.15. 4-17 paslanmaz çelik, Hastelloy, 316 paslanmaz çeliklerin sertlik değerlerinin yüksek entropili alaşımların sertlik değerleri ile karşılaştırılması [42].

3.3.5. YEA'lara Geçiş Elementlerinin Etkileri

Yüksek entropili alaşımlarda geçiş elementlerinin yeri oldukça önemli görölmektedir. Yüksek entropili alaşımlar fazlarını kendi kristal yapıları ile aynı değerlendirerek stabilize etmektedirler. Hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapı elde edilmek istenilirse, Cr-Mo-V-Ti elementleri tercih edilirken, yüzey merkezli kübik (YMK), kristal yapılar için ise, Co-Cu-Ni elementleri tercih edilmektedir. Zhang ve Wang gerçekleştirmiş oldukları bir çalışmada $AlCo_xCrFeNiTi_{0,5}$ alaşımlarında $x=1$ değerinin üzerinde Co elementinin oranlarının artması ile yüzey merkezli kübik fazlarının ortaya çıkışını incelemiş ve göstermişlerdir [53].

Cu alaşım elementi, YEA' da kullanıldığı zaman pozitif entalpi nedeni ile interdendritik yapıda segregasyonlara sebebiyet vermektedir. Bu meydana gelen segregasyonlarda XRD analiz ve diyagramlarında küçük boyutlarda YMK piklerinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Kullanılan Cu miktarı segregasyonların oluşum mekanizmalarını belirleyip, bu nedenden dolayı YEA mikroyapılarına etkileri oldukça önemli görölmektedir.

Mishra ve ekibi, Co-Cu-Fe-Ni-Ti alaşımlarından oluşan yüksek entropililerde farklı Ti-Cu atomik açıdan ki oranlarında faz değişimlerini incelemişlerdir. Düşük miktarlarda Cu açısından zengin sıvı interdendritik yapılarda segregasyonlar meydana gelmiş olup daha sonrasında Cu olarak zengin ötektik faz karışımlarında, yapılarına ve Ti_2Co tipi Laves fazlarına sebebiyet vermektedir [54]. Co miktarı yüksek olan ve Cu olarak zengin 2 katı çözeltiler incelenmiştir. Cu olarak zengin ve Co olarak da zengin katılar arasında pozitif karışım entalpilerine dayalı fazların ayrımlarından dolayı meydana gelmektedir. Oluşan bu çözeltilerin yapısı, aynı zamanda farklı x/y miktarında hazırlanmış olan $Cu_xZn_yTi_{20}Fe_{20}Cr_{20}$ alaşımlar da incelenmiştir [55]. Cu elementi YMK yapılarına sahipken Cr tek katı çözeltiler olarak HMK yapısına sahip olmaktadır.

Co ile Ni karışılaştırıldığında diğer tüm alaşım elementlerine göre çok güçlü YMK stabilize edici olarak bilinmektedir. Nikel ilaveleri yüksek entropili alaşımlarda YMK fazların stabilitelerine sebebiyet vermektedir. Juan ve arkadaşlarının çalışmış oldukları $AlCoCrFeMo_{0,5}Ni_x$ alaşımlarının farklı x oranlarında XRD çalışmaları yüksek Ni miktarlarında YMK yapısını stabilize ettiği kabul edilmiştir [56].

Mo ilavesi HMK yapıların meydana gelmesini sağlamaktadır. AlCrFeMoNi alaşımlarına ilavesi gerçekleştiğinde, Mo tercih olarak Fe-Cr HMK fazlarında çözümlenir. Yüksek entropili alaşımlarda Cr oldukça önemli bir değere sahiptirler. Chen ve arkadaşlarının Al_{0,5}CoCrCuFeNi YMK alaşımlarında V elementinin etkilerini incelemiştir. V elementi saflığı yüksek, tekrardan ikincil HMK fazlarının meydana gelmelerini sağlarlar.

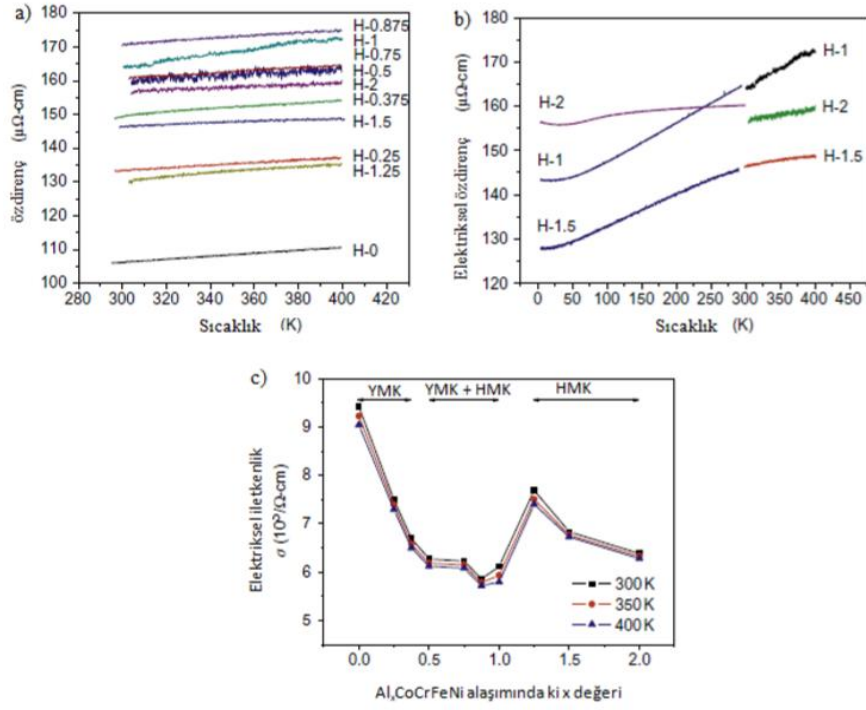
Titanyum çok yüksek sıcaklık değerlerinde HMK fazlarında bulunduğu oda sıcaklıklarında SPH yapısında kristalize olmaktadır. Titanyum ard arda meydana gelen alaşımların korozyon dirençlerini arttırmak amacı ile eklenmektedir. Titanyumlar genel anlamında HMK yapıların elde edici olarak düşünülmektedir.

3.4. YEA'ların Teknik Özellikleri

YEA'lar ile yapılan bilimsel incelemeler de mekaniksel ve mikroyapısal analizlere yönelme görülmektedir. Hidrofilik, hidrofobik, biyomedikal ve yapışmaları engelleme gibi özelliklerde YEA'ların fiziksel özelliklerinden (Elektriksel, manyetiksel, ısı, difüzyon) yararlanılmaktadır [26].

3.4.1. Elektriksel Özellikleri

YEA'ların elektrik dirençlerini ilk olarak, Chou ve arkadaşları incelemiştir. Alüminyum oranlarının sıcaklıkla olan elektriksel direnç ilişkisi Şekil 3.16'da gösterilmektedir. 298-400 K Sıcaklık derecelerinin doğrusal fonksiyonu olan ve pozitif bir küçük eğim ile alaşımların her birinin elektriksel dirençleri birbirleri ile bağlantılıdır. Sıcaklık dereceleri mutlak sıfır konumunda elektrik özdirenç seviyeleri, konvansiyonel alaşımlar ile karşılaştırıldıklarında genel anlamda yüksektirler.



Şekil 3.16. a) 300-400 K sıcaklık değerinde, tüm alaşımların elektriksel direnci, b) x oranları; 1-1,5-2 olan alaşımların 4-400 K sıcaklığında ki elektriksel dirençleri, c) $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ alaşımlarındaki x değerlerine bağlı olarak 300-350-400 K' de ki elektriksel iletkenlik [44].

Elektriksel iletkenlik değeri azalmakta olan bölge tek fazlı yapılardaki Alüminyum oranlarının azaldığı yerdir. Elektron saçılımların arttığı kristal yapılar ise, Hacim Merkezli Kübik (HMK) ve Yüzey Merkezli Kübik (YMK) kafes sistemleridir. Ayrıca HMK fazları, YMK fazlarına kıyas ile daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler [26].

3.4.2. Manyetiksel Özellikler

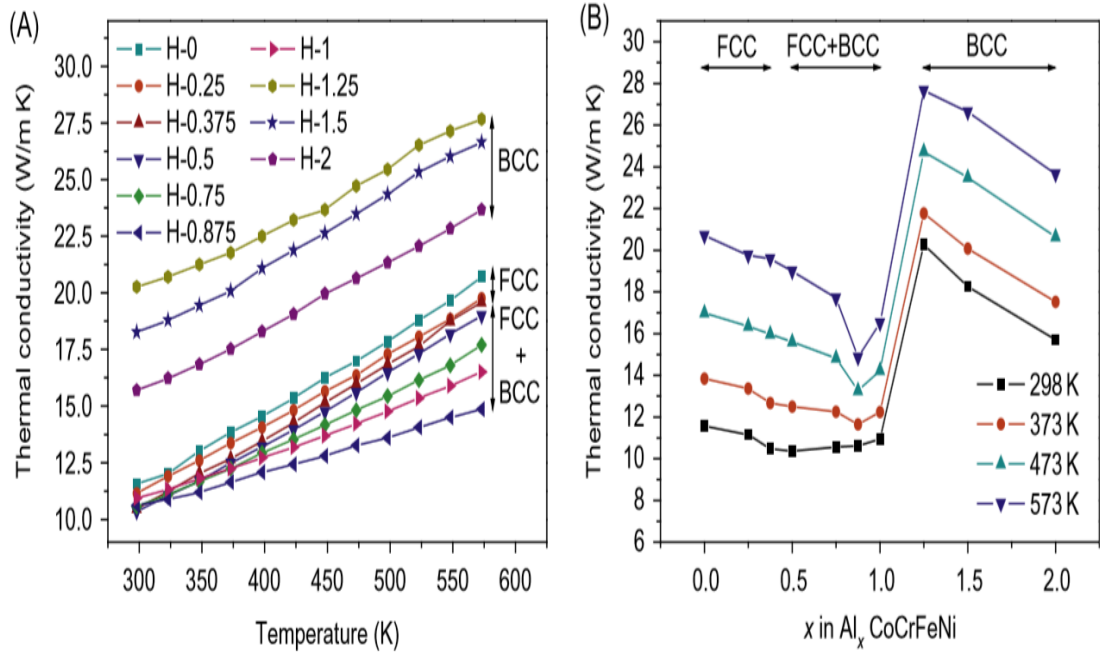
Ferromanyetiklik özelliği kazandıran ana elementler; Demir, Nikel ve Kobaltlardır. YEA'lar da ferromanyetiklik ve diğer manyetik özellikleri elde etmek için, öncelikli olarak uygun oranlarda ve uygun element seçimi yaparak Demir, Nikel ya da Kobalt elementleri tercih edilip daha sonra diğer alaşım elementlerinin ilavesi ile gerçekleştirilmektedir.

Lucas ve ekibi, 2011 yılında FeNi , CoCrFeNi , CoCrFeNiPd , CoCrNiFePd_2 , $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$ ve AlCoCrCuFeNi manyetiksel açıdan özelliklerinin araştırmasını

yapmışlardır. Fe–FeNi ile karıştırılması gerçekleşen CoCrFeNi YEA'nın düşük seviyelerdeki mknastıslık durumuna ve küri sıcaklıklarına sahip olduğu ve sıcaklıkları yüksek olan yerlerde düşük manyetiklik özelliği gösterdiklerinden dolayı zayıf bulmuşlardır [45].

3.4.3. Isıl Özellikler

Şekil 3.17'de Alüminyum ve sıcaklık fonksiyonları olarak yüksek entropili alaşımların ısı iletkenliklerini göstermektedir. Isıl iletkenliklerinin, saf metallerin tersine sıcaklık derecelerinin yükseldiği görülmektedir. Mevcut olarak kullanılan alaşımlarda, fonon konstrasyon sıcaklık değeri düşüren etki olarak, kafes bozulmalarının yanı sıra termal genleşmelerinin azalması ile meydana gelmektedir. Şekil 3.17(b)'de x'in bir fonksiyon değeri olarak ısı iletkenlikleri göstermektedir. Tek faz bölgelerinde ısı iletkenliklerinin düşüş yaşadığı görülmektedir. Ayrıca Hacim Merkezli Kübik yapının Yüzey Merkezli Kübik yapıya kıyas ile daha yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, HMK+YMK yapılarda, farklı sıcaklık değerlerinde ısı iletkenlik en düşük seviyede olduğu anlaşılmaktadır [44].

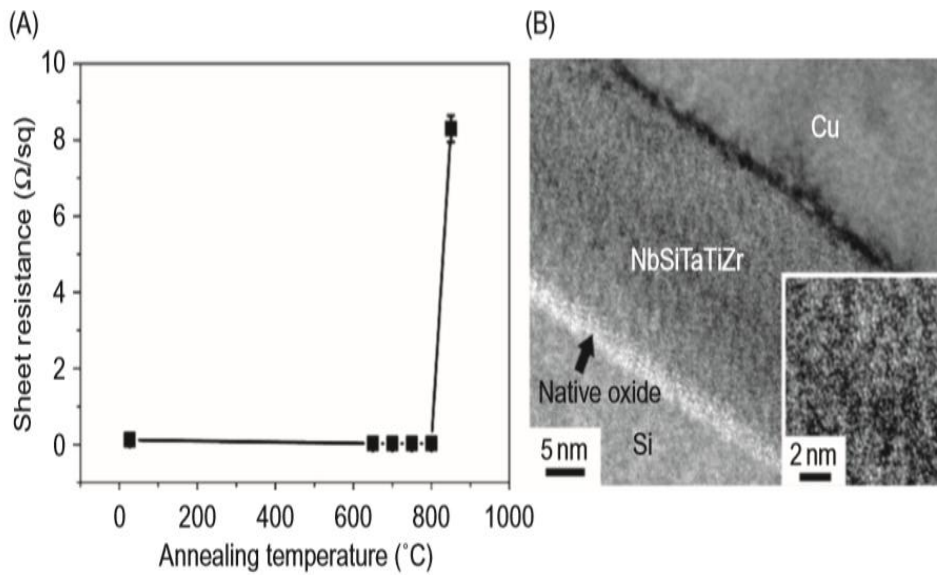


Şekil 3.17. (A) sıcaklık değerine göre ısı iletkenlik eğrileri, (B) Al_xCoCrFeNi alaşımlarındaki x değerlerine göre ısı iletkenlik eğrileri [44].

3.4.4. Difüzyon Bariyerlerinin Özellikleri

Gelişmiş olan mikroelektronik aletlerin, minyatürleştirilmesinde ki en büyük zorluklardan biri, gelecek yıllardaki performansları yüksek difüzyon malzemelerini geliştirmektir [46]. Bakır, Silisyum'a dahil edildiğinde, ciddi anlamda cihaz bozulmalarına ve arızalara neden olduğundan dolayı olumsuz etkiler ortaya çıkarmaktadır. Cu ve Si arasındaki metalik bariyerlerin 550-650^oC'de başarısız olmaları beklenirken bu durum seramik malzemelerde 700- 800^oC'de başarısız olmaktadır. Yüksek entropili alaşımlarda bu durum daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir [44].

Yüksek entropili alaşımlar için iki adet difüzyon bariyeri tasarlanmıştır [47]. Birincisi olarak, Bakır ve Silisyum ilaveli YEA'na ilave edilen 100 nm kalınlığında bulunan AlMoNbSiTaTiVZr YEA bariyeridir. Bu bariyerler, Cu ve Si'nin 700^oC'de 30 dakikaya kadar karışmasını önleyebilir. Daha fazla bileşim tasarımı sayesinde, Şekil 3.18'de gösterildiği gibi, 800^oC ila 30 dakika arasında Cu ve Si arasındaki interdifüzyon ve reaksiyonu önleyebilen 20 nm'lik bir NbSiTaTiZr difüzyon bariyeri geliştirilmiştir. Tabii ki bu sonuçlar birçok seramik engeller ile karşı karşıya gelebilirler.



Şekil 3.18. (A) Cu / NbSiTaTiZr / Si tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak tabaka direnci, (B) 800^oC tavlama sonrası Cu / NbSiTaTiZr / Si test yapısının TEM görüntüsü.

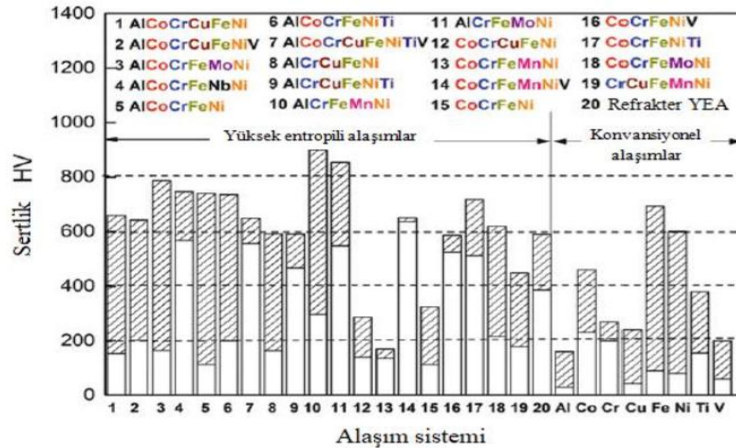
Yapısal stabiliteler, amorf yapıdaki fazların kristalleşmelerini sağlamak amacı ile itici kuvvetten (0,76 kJ/mol), atom boyutu farklarından ve 4 refrakter elementler ve düşük atomik paketlenme yoğunluklarının nedeni olarak difüzyon kinetikleri gösterilmektedir [48].

3.5. YEA'ların Mekanik Özellikleri

Mekanik özellikler olarak sertlik, basma, çekme ve yorulma gibi analizler YEA'lar üzerine incelemeler 2004 yılında gerçekleştirilmiştir. Gao ve arkadaşları, YEA'ların geleceğe yönelik bir malzeme çeşit gruplarının vazgeçilmezi olarak yorumlamıştır. YEA'ların sahip oldukları başlıca mükemmel özellikler ise; yüksek sertlik değerleri, akma mukavemetleri yüksek, süneklilik ve yorulma dirençleri mükemmel ve kırılma toklukları iyi olduğu kanısına ulaşmışlardır [49].

3.5.1. Sertlik Özellikleri

Genellikle metalik grubundan yer alan malzemelerin mekaniksel özelliklerini ortaya koyabilmesi için kesinlikle sertlik değeri çok önemlidir. Sertlik çeşitleri Vickers, Rockwell, Brinell olmak üzere en sık kullanılan sertlik çeşitleridir. Vickers sertlik analizleri, hacimleri geniş materyallere ihtiyaç kalmadan daha hızlı ve verimli olarak yapılabilmektedir. YEA'lar genel anlamı ile 140-900 HV civarında sertlik değerleri göstermektedir. Şekil 3.19'da geleneksel olarak isimlendirilen alaşımlar ile YEA'ların sertlik değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır [49].



Şekil 3.19. YEA ile Geleneksel olarak kullanılan alaşımların sertlik değerlerinin karşılaştırılması. (Taranmış bölgeler sertlik değerlerinin aralıklarını ifade etmektedir.) [49].

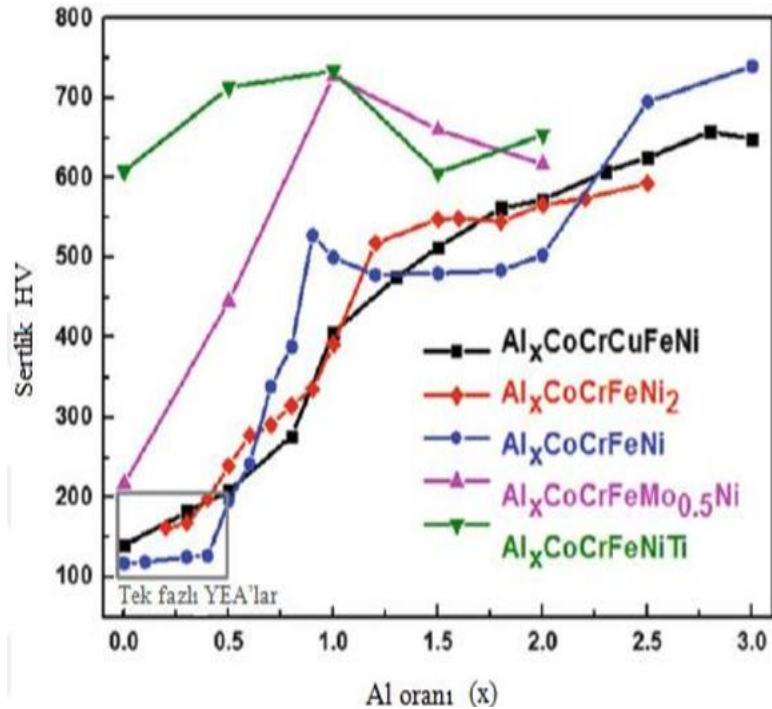
Tavlama işlemleri, alaşım etkileri ve yapı etkisi YEA'ların sertlik değerleri etkileyebilecek bir durum halinde bulunmaktadır.

3.5.1.1. Tavlama İşlemleri

YEA'lar da tavlama işlemlerinin sertlik değerlerine etkileri 2 başlık altında toplanmaktadır. Bunlar; zayıf ve güçlü yaşlanma sertleşmesi olarak bilinirler. Geleneksel alaşımlarda yüksek sıcaklık noktasında yaşlanma sertleşmeleri daha az bulunmaktadır. Çökelti oluşumlarına bağlı kalınarak yaşlanma davranışları farklılık göstermektedir. Çökeltmeler tavlama sırasında bulunmuyorsa, YEA'ların sertliklerini yükseltmekte çok az bir etkisi bulunmaktadır [49].

3.5.1.2. Alaşım Etkileri

YEA'lar da alaşımların sertlik değerlerinin etkileri genel anlamda 2.fazların meydana gelmesi ile incelenebilmektedir. 2.Fazlar YEA'ların sertliklerini genel olarak yükseltmişlerdir. Şekil 3.20'de Al (Alüminyum) ilaveli YEA'ların içerdikleri Al miktarlarına göre sertlik değerleri gösterilmektedir. Genel olarak Al oranlarındaki artış doğru orantılı olarak sertlik değerlerini de yükselttiği anlaşılmaktadır [49].



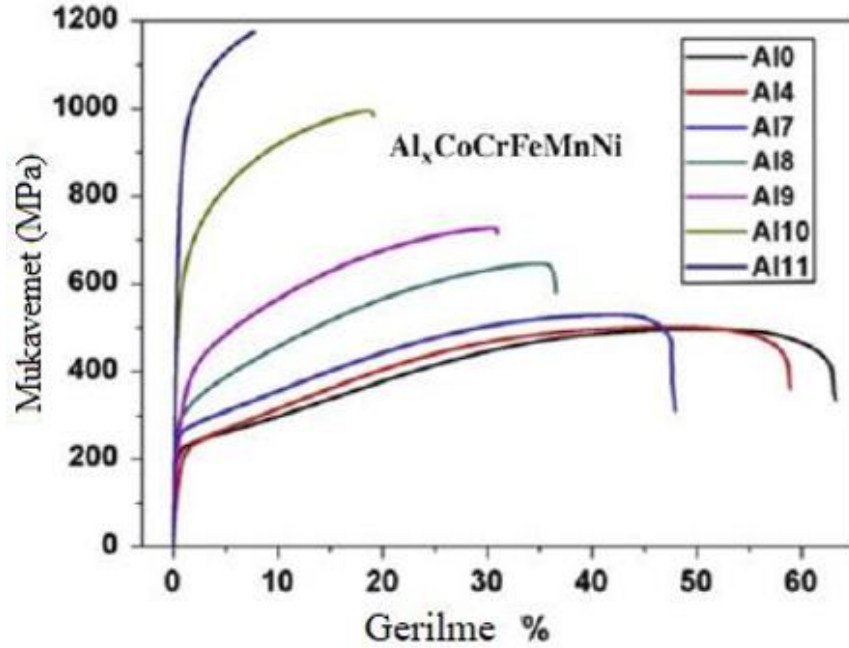
Şekil 3.20. Al ilaveli YEA'ların, Al oranına göre Vickers sertlik değişim grafiği [49].

3.5.1.3. Yapı Etkileri

Hacim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik fazların, sertlik değerlerini belirleyen birçok sebep bulunmaktadır. Yüzey merkezli kübik fazların sahip olduğu sıkı paket kayma düzlemleri hacim merkezli kübik fazlarda yer almamaktadır. Bunun sonucunda ise, yüzey merkezli kübik yapıdaki kayma için gerilmeler, hacim merkezli kübik yapıdan daha küçüktürler. Hacim merkezli kübik yapılar, yüzey merkezli kübik yapıya kıyas ile daha yüksek sertlik değerine sahiptirler. Ayrıca Young modülüne sahiptirler [49]

3.5.2. Çekme Mukavemetleri

Malzemelerin gevrekliğinin tespitinde kullanılan en iyi yöntem çekme mukavemetidir. YEA'ların yapılarından gerilim-gerinim eğrisi oldukça fazla etkilenmesi görülmektedir. Şekil 3.21' de $Al_xCoCrFeMnNi$ YEA'ların gerilim-gerinim eğrileri görünmektedir.



Şekil 3.21. $Al_xCoCrFeMnNi$ Yüksek Entropili Alaşımın gerilim-gerinim eğrisi [49].

A10, A14, A17 ve A18 ile kodlanan eğriler, tek fazlı yüzey merkezli kübik yapıya sahip olup, mukavemetleri düşük ancak katı çözelti olup, süneklilik değeri oldukça geniştir. Ayrıca olarak, tek fazlı hacim merkezli kübik yapılarda, alaşımlar oldukça kırılabilir durumda olmaktadır [49].

3.5.3. Basma Mukavemetleri

Öncelikli olarak YEA'ların özelliklerini belirlemek için, yoğun olarak basma testleri üzerine analizler yapılmıştır. Young modülleri (E), basma durumundaki akma sınırı dayanımı (σ_y), basma mukavemetleri (σ_{max}), elastiklik (ϵ_e), plastiklik (ϵ_p), vb. üzere bu şekilde ki birçok malzeme özelliklerinin tespiti, gerilim-gerinim eğrilerinden elde edilebilmektedir. YEA bileşimlerine ait olan, basma analizlerinden elde edilen sonuçlara göre Tablo 3.3'de kapsamlı bilgi verilmektedir.

Tablo 3.3. YEA'lara ait basma mukavemet özellikleri [49]

Kompozisyon	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_p (%)	S (mm)
AlCoCrFeNi	1×10^{-4}	125.1	1,138	∞	∞	$\emptyset 5 \times 10$
AlCo _{0.1} CoCrFeNi	"	213.2	957	2,550	10.52	"
AlCo _{0.2} CoCrFeNi	"	150.9	906	2,386	8.68	"
AlCo _{0.3} CoCrFeNi	"	137.2	867	2,178	7.82	"
AlCo _{0.4} CoCrFeNi	"	156.1	1,056	2,375	6.67	"
AlCo _{0.5} CoCrFeNi	"	180.8	1,060	2,250	5.6	"
AlCo _{1.0} CoCrFeNi	"	75.1	1,251	2,166	7.04	"
AlCo _{1.5} CoCrFeNi	"	72.5	1,255	2,083	5.54	"
AlCoCrFeNiSi ₀	1×10^{-4}	-	1,110	∞	∞	$\emptyset 5 \times 8$
AlCoCrFeNiSi _{0.2}	"	-	1,265	2,173	13.76	"
AlCoCrFeNiSi _{0.4}	"	-	1,481	2,444	13.38	"
AlCoCrFeNiSi _{0.6}	"	-	1,834	2,195	2.56	"
AlCoCrFeNiSi _{0.8}	"	-	2,179	2,664	1.77	"
AlCoCrFeNiSi _{1.0}	"	-	2,411	2,950	1.17	"
Al _{0.5} CoCrFeNiTi	4.167×10^{-3}	134.6	-	2,020	9	$\emptyset 4 \times 10$
Al _{0.5} CoCrFeNiTi	"	106.8	-	1,600	9.9	"
Al _{1.0} CoCrFeNiTi	"	147.6	-	2,280	6.4	"
Al _{1.5} CoCrFeNiTi	"	133.4	-	2,110	9.8	"
Al _{2.0} CoCrFeNiTi	"	93.5	-	1,030	5.2	"
AlCoCrFeNiTi ₀	1.67×10^{-3}	-	1,250.96	2,004.23	32.7	$\emptyset 3 \times 5$
AlCoCrFeNiTi ₀	1×10^{-4}	127	1,500	2,830	26.9	$\emptyset 5 \times 10$
AlCoCrFeNiTi _{0.5}	"	177.7	2,260	3,140	23.3	"
AlCoCrFeNiTi _{1.0}	"	90.1	1,860	2,580	8.8	"
AlCoCrFeNiTi _{1.5}	"	159.8	2,220	2,720	5.3	"

Yukarıdaki tabloda da görüldüğü gibi “*gerilme oranı; $\dot{\epsilon}$, young modülü; E, basmadaki akma sınırı dayanımı; σ_y , basma dayanımı; σ_{max} , plastik gerinim; ϵ_p , numune boyutu; S” ifade etmektedir. Farklı yükleme koşulları, basma testlerinde YEA'ların mekanik davranışlarını etkilediği gibi sıcaklık etkileride oldukça önemlidir [49].

3.6. Yüksek Entropili Alaşımların Kullanım Alanları

Fonksiyonel ve yapısal bakımından olan malzemelerde yüksek entropili alaşımlar oldukça çok kapsamlı bir uygulama alanına sahiptirler. Yüksek entropili alaşımlar, seramik, polimer ve sıvılarda uygulanabilmektedir. Şekil 3.22’de yüksek entropili alaşımların kullanım alanlarına yönelik örnekler verilmiştir. Yüksek entropili alaşımların önemli durumlardaki uygulamaları şunlardır ;

- Yüksek Entropili Alaşımlar, paramanyetik, ferromanyetik ve yumuşak manyetik özellikler sergilemektedir.
- Nükleer endüstrilerde tercih edilebilirler. Işınlanma dirençleri ve korozyon dirençleri yüksek, yüksek entropili alaşımları nükleer yakıt için kaplama malzeme olarak potansiyel adaylar haline gelecektir.
- YEA konsepti, fisyon proseslerini simüle etmek için kullanılabilir.
- Refrakter metal yüksek entropili alaşımlar, araştırılması yapılması gereken ısı bariyer kaplamaları olarak tercih edilebilir.
- Hafif ağırlıkta olan yüksek entropili alaşımlar, taşınabilir uygulama alanlarında, batarya malzemelerinde ve ulaşım alanında tercih edilebilir.
- Yüksek entropili alaşımlar çok yüksek sertlik değerine sahip ve dayanım göstermektedirler. Bundan dolayı yüksek hız çeliklerinde ve kesici takım çeliklerinde difüzyon bariyeri ve sert kaplama olarak kullanılabilir.
- Yüksek Entropili $Al_{2,08}CoCrFeNi$ alaşımında olduğu gibi üstün fiziksel özelliklerinden dolayı sabit dirençler ile beraberinde elektronik uygulamalarda kullanışlı olmaktadır. Bu sebepten dolayı yüksek entropili alaşımların elektronik uygulamalarda oldukça önemli bir yere sahiptir.



Şekil 3.22. Yüksek Entropili Alaşımların kullanım alanı ile ilgili yerler (a): gaz türbini motorları, (b): nükleer tanklar, (c): kesici uçlar, (d): rulmanlar

Üretimi gerçekleştirip, gelecek vaat eden bazı yüksek entropili alaşımlar bulunmaktadır. Bunlar:

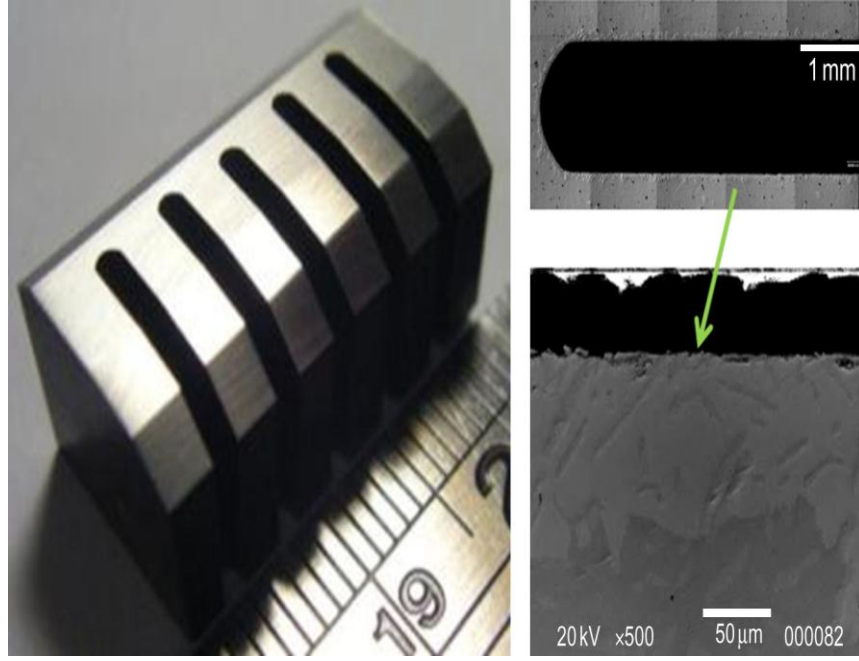
- **Yüksek Entropili $\text{Al}_5\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_{20}$ Alaşımı:** Bu alaşım, küresel NiAl bakımından zengin çökeltilere sahip basit bir yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Homojen durumunda ve döküm halinde çok iyi derecede işlenebilirlik özelliğine sahiptirler [34]. Soğuk haddeleme esnasında herhangi bir ara tavlama ihtiyacı bulunmamaktadır. 360 HV sertlik değerlerine sahiptir. Şekillendirme kabiliyeti oldukça iyidir. Bu kolay şekillendirilebilen YEA, güneş pilleri ve ekranlar için esnek substratlar olarak potansiyel uygulamaya sahiptir.

- **Yüksek Entropili $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$ Alaşımı:** Elde edilen bu alaşım döküm durumunda basit yüzey merkez kübik kristal yapıya sahiptir. Gama fazları ve çökeltileri görebilmek açısından birçok ısıtılma işlemine tabi tutulabilirler. Isıl işlem görmemiş bu malzeme 378 HV sertliğe sahip iken, 800°C ' de 5 saatlik ısıtılma işlemi ile sertlik değeri 513 HV' ye ulaşmıştır. Stellite 6 malzemesinden daha düşük miktarda sertleşme ve daha yüksek direnç göstermektedir. Çok düşük seviyede girdap akımına sahiptir. Hassas döküm ile elde edilen yüksek entropili $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$ Alaşımının, işlenerek elde edilen rulmanlar Şekil 3.23'de gösterilmektedir. Ayrıca yeraltı elektrik hatlarındaki pompalarının bileşenlerinde de kullanılmaktadır. Çekme makinelerinin bağlantı çubuklarında ve tutucularda da kullanılmaktadır.



Şekil 3.23. Yüksek entropili $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$ alaşımının, işlenerek elde edilen rulmanlar

- **Profil Sertleştirmek İçin Elde Edilen Yüksek Entropili $\text{Al}_{0,3}\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ Alaşımı:** Elde edilen yüksek entropili $\text{Al}_{0,3}\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ alaşımının sertleştirme sıcaklık dereceleri $600-800^{\circ}\text{C}$ olduğunu kesinleştirilmiştir. 2 saat süre ile 550°C 'de ısıtılma işlemi yapılarak havada soğutma işlemi gerçekleştirilip tarak şeklinde olan malzeme Şekil 3.24'de gösterilmektedir [57]. Yüzey tabakalarının sertlik değerleri 1090 HV, substrat bölgelerinin sertlik değeri 338 HV sertliğine sahiptir. Yüzey sertleştirme işlemlerinde oldukça fayda gösterip, eşsiz bir özelliğe sahiptirler. Şaftlar ve ayrıca dayanımı yüksek, aşınma direnci iyi olan karmaşık bileşenler de tercih edilmektedir.



Şekil 3.24. Tarak şeklinde elde edilen YEA ve yüzey katmanları

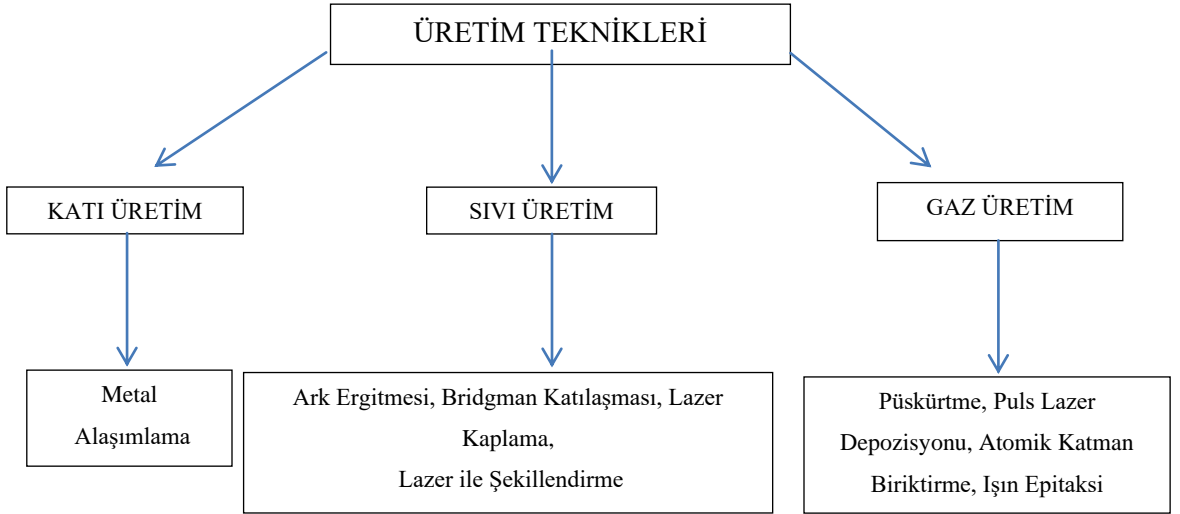
3.7.Yüksek Entropili Alaşımların Patentleri

Yüksek Entropili alaşımların ve materyallerinin geniş bir kapsamda patentler verilmiştir. 1998 yılında çalışmaya başlanılan ve yüksek entropili alaşımların 5 ila 10 element arasında içeriğinin olduğunu ve “yüksek entropili alaşımın çok bileşenli” konusu ile ilgili çalışmalar Tayvan ülkesi tarafından gerçekleştirilmiş ve 2003 yılında patent verilmiştir. 2009 yılından sonra patent başvurularında oldukça büyük bir artış gözlenmiş ve bunların çoğu çimentolu karbürler, sermetler ve spreyle biriktirilmiş sert kaplama malzemeleri üzerine olmuştur. Çin tarafından 2006 yılında açıklanan 3 patent başvurusu yüksek entropili alaşımların bağlayıcıları olan sert metaller ve sertmetler ile alakalıdır. ABD patenti ise ultrasert kompozit malzemeler ve bunların üretim yöntemleri ile alakalı olmuştur. Çin’in ayrı bir başvurusunda ise, sert yapıya sahip yüksek entropili alaşımlar ile alakalıdır. Öte yandan ise Tayvan ülkesi hidrojen depolamalı yüksek entropili alaşımlar üzerine patent almıştır. Çin ve ABD’ de bu konu üzerinde başvuru yapmışlar fakat patent başvuruları reddedilmiştir.

BÖLÜM 4

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Yüksek Entropili Alaşımların (YEA) üretimleri için çok farklı ve değişik yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler; ergitme ve döküm, toz metalürjisi ve biriktirme yöntemi ile kaplama teknikleri olarak 3 ana başlık etrafında araştırılmaktadır. Katı üretim olarak mekanik alaşımlama ve sonrasındaki işlemler; gaz durumundaki üretimler de püskürtme, puls lazer depozisyon (PLD), atomik katman biriktirme (ALD), moleküler ışın epitaksi (MBE) ve buhar fazlarında biriktirmeler gibi üretim teknikleri yüksek entropili alaşımların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Temeli sıvı olan üretim yöntemlerinde ark, indüksiyon, lazer ergitmeler olmak üzere lazer kaplamalar ve lazer yardımı ile şekillendirme yöntemleri olarak bilinmektedir. Ayrıca elektrokimyasal teknik ile elde edilen yüksek entropili alaşım çalışmalarda bulunmaktadır [26-49]. Şekil 4.1’de YEA’nın üretim tekniklerini göstermektedir.



Şekil 4.1. Yüksek Entropili Alaşımların (YEA) üretim teknikleri [26].

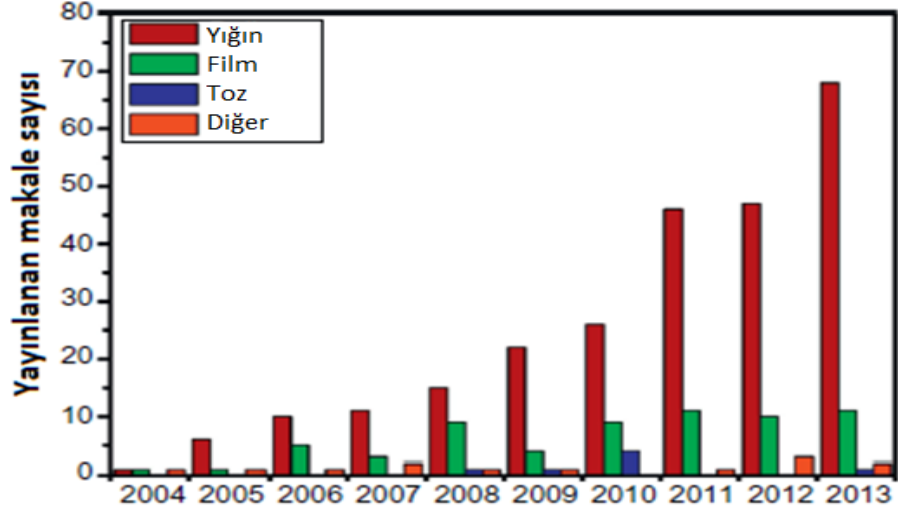
Genel anlamda YEA'nın üretim yöntemleri katı hal prosesi, ergitme ve döküm (sıvı hal prosesi), kaplama prosesi (biriktirme teknikleri) olarak literatürde yer almaktadır.

4.1. Katı Hal Prosesi

Metal alaşımlamaların kapsama alanına giren katı hal prosesleri, YEA'nın üretimlerinde %5 civarında tercih edilmektedir. Homojen bir dağılıma sahip alaşımı elde edebilmek için bileşenlerin birbiri içerisinde difüzyonunu sağlayacak şekilde element tozlarının enerji seviyeleri yüksek değirmenlerde öğütülmesine verilen işlemlerdir. Bu yöntem ilk olarak Benjamin ve çalışma arkadaşları öncülüğünde 1970 yılında oksitlenmeleri güçlendirilmiş Nikel ağırlıklı süperalaşımların üretimlerini gerçekleştirmek için yapılan bir akademik çalışmada geliştirilmiştir [50]. Bu prosesin çeşitli avantajları bulunmaktadır. Kırılgan yapıya sahip intermetalik bileşikler, kompozit sünek metal alaşımları da dahil olmak üzere bu proses sayesinde çoğunlukla her çeşit malzemenin üretimi gerçekleştirilmektedir. Dezavantajları olarak, öğütme sırasında havadan ya da cihazdan dolayı kirlenme sıkıntısı ortaya çıkabilmektedir. Fakat bu kirlenmeler, öğütme ortamlarının uygun olanı tercih edilmesi ve saflık oranları yüksek inert gazlar ya da vakum ortamında öğütülme işlemi gerçekleştirilip az oranlara düşürülebilmekte ya da yok edilmektedir [49].

4.2. Ergitme ve Döküm

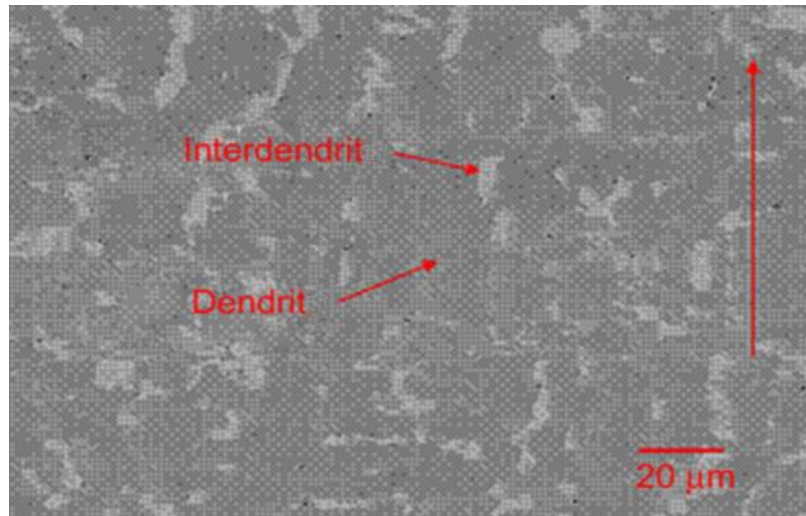
Yüksek Entropili Alaşımların (YEA), üretimlerinde en çok olarak tercih edilen teknik, ergitme ve döküm tekniğidir. Ergitme ve döküm tekniği kullanılarak üretimi gerçekleştirilen YEA'ların makale sayıları Şekil 4.2'de verilmektedir. Gerçekleştirilmiş olan akademik çalışmaların çoğu Vakum Ark Teknikleri ile üretilmesi, bazılarının ise vakum indüksiyon teknikleri ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Metallerin homojenlik ve iyi ergimesi için 3000°C ' lere yakın yüksek sıcaklıklara çıkmasından dolayı en yaygın olarak kullanılan teknik vakum ark tekniği olmuştur. Fakat seçilen bu yöntemin dezavantajı ise alaşımların hazırlanması esnasında seçilmiş olan bazı alaşım elementlerinin düşük sıcaklıkta ergimesinden dolayı buharlaşması ve bundan ötürü de bileşimlerin oranlarının kontrolü oldukça zordur. Bu gibi durumlarla karşılaşıldığında ya da tahmin edildiğinde dirençli ısıtma fırınları ya da indüksiyon tercih edilmektedir [26].



Şekil 4.2. Yüksek entropili alaşımların üretim tekniklerine göre gerçekleştirilen makale sayılarının yıllara göre değişimleri [26].

Ayrıca ergitme ve döküm yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiş olan yüksek entropili alaşımların karşılaştıkları bir başka kısıtlamalar ise, katılaşmalarının yavaş olmasından dolayı çeşitli bölgelerde segregasyon mekanizmalarına bağlı kalınarak heterojen yapıların meydana gelmesidir [26].

Vakum ark tekniği ile üretimi gerçekleştirilen yüksek entropili alaşımların mikroyapı araştırılması gerçekleştirilip, incelemesi yapıldığından genel olarak Şekil 4.3' de görüldüğü üzere dendritik ve interdendritik yapılar ortaya çıkmaktadır [51].



Şekil 4.3. Vakum ark ergitme tekniği ile üretilen yüksek entropili Al_{0,5}CoCrCuFeNi alaşımının mikroyapısı [51].

Cui ve arkadaşları, Bridgman teknikleri ile AlCoCrFeNi ve CoCrCuFeNi alaşımlarını yönlü olarak katılaştırmaktadır [26]. Döküm alaşımlarının tek yön doğrultusunda ısı akışı koşullarında katılaşabilmesi için çok yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Bridgman sistemi kullanılarak katılaşması gerçekleştirilmiş olan metalik ürünlerde mikro ve makro kontrolleri ile mekaniksel özelliklerde yükselmeler meydana gelmektedir. Alışagelmiş döküm tekniklerinin tersi olarak Bridgman tekniğinde çekirdeklenmeler tek bir sıvı-katı ara yüzeylerinde başlatılmaktadır. Kristaller optimum sıcaklıklarda tek yönde büyüme gerçekleştirir. Bridgman tekniği tercih edilerek dik ve yatay olarak kristal büyümeler görülür [52].

4.3. Yüksek Entropili Alaşım Esaslı Kaplamalar

Yüzey modifikasyonlarda ve buhar faz kaplamalarda iki farklı yöntem çoğunlukla kullanılmaktadır. Bunlar ise, manyetik sıçratma ve plazma nitrüleme olarak bilinmektedir. Bazı bilim adamları, oksitlenme dirençlerini, korozyon dirençlerini ve aşınma dirençlerini yükseltmek amacı ile yumuşak türdeki çelikleri, Al alaşımları gibi yüzey kısımları ince film ya da Yüksek Entropili Alaşım tabakalarını geliştirebilmek üzerine çalışmaları bulunmaktadır.

Püskürtme tekniği ile biriktirme, tabakaların üzerlerine atomların yüklü gaz iyonlarının saldırısı altında püskürtülmesi ile ince film kaplama yöntemidir. Manyetik yöntem ile 10^{-3} – 10^2 mbar civarında basınç değeri bulunan vakum haznesinde buhar çökeltme işlemi ile çok ince bir metal kaplamanın ortaya çıktığı bir tekniktir. Bu püskürtme yönteminde elektron mesafesi arttıkça elektrik ve manyetik alanlar tercih edilir. Bu durumdan dolayı düşük seviyeli argon basınçlarında yüksek püskürtmeli birikim oranları sağlanabilmektedir.

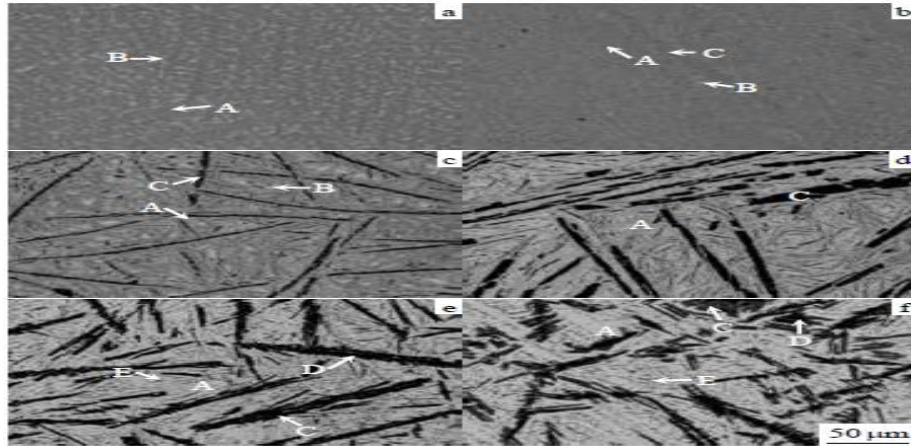
Yüzey korumalar için sertleştirilmiş tabakalar imalatında manyetik püskürtme tekniği gibi, plazma nitrüleme yöntemi tercih edilmemektedir. Bu durumda manyetik püskürtme tekniği daha çok tercih sebebi olmaktadır. Plazma nitrüleme tekniğini, manyetik sıçratmaya kıyas ile (<1 mikron) 'dan daha kalın tabaka (50-100 mikron) ürettiği yapılan analiz ve araştırmalar ile kesinleştirilmiştir [26].

BÖLÜM 5

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN BOR İLE İLİŞKİSİ

Yüksek entropili alaşımlar (YEA) ve bor arasındaki ilişki dünya piyasasında gerçekleştirilmiş olan akademik bilimsel çalışmalar bu ilişkiyi güçlendirmiştir. Bor ilavesinin YEA'lardaki mikroyapı değişimleri, mekanik özelliklere etkisi araştırılmış olup ayrıca, bor ilaveli YEA'lar ile ilgili kaplama, korozyon, martenzitlik etkisi ile sertlik değerlerinin yükseltilmesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

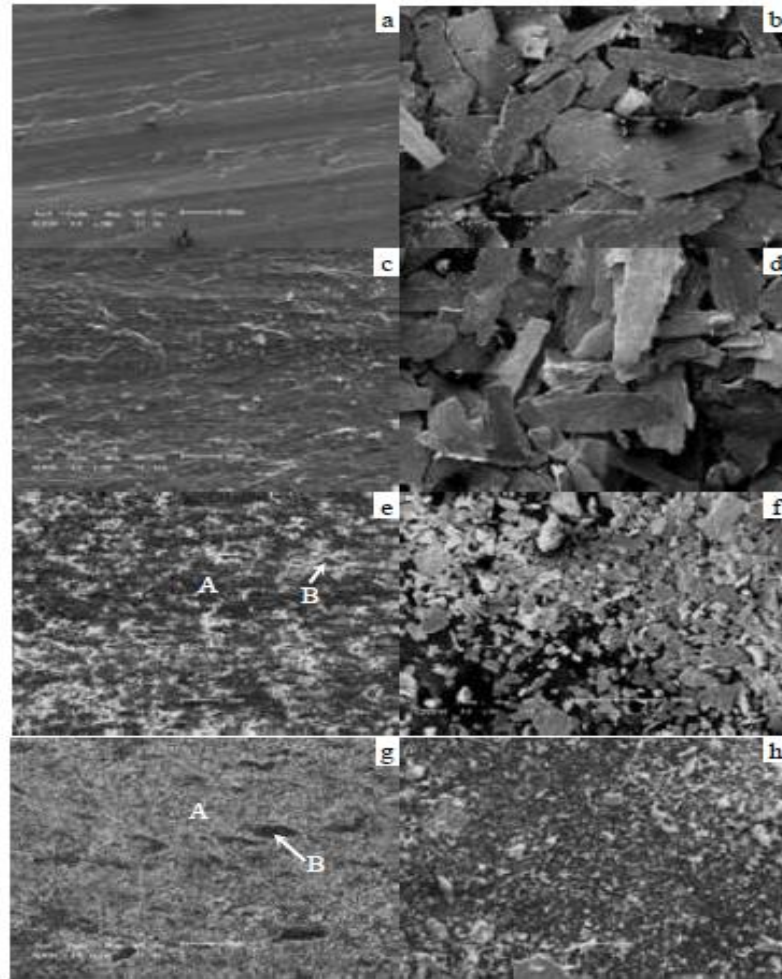
Çin' de, Liu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olan $Al_{5,5}CoCrFeNi$ YEA'na bor ilavesinin mikroyapı, faz ve aşınma özelliklerine etkileri incelenmiştir. Alaşım olarak kullanılan elementlerin saflık değeri %99,9 tercih edilmiştir. Vakumlu ark ergitme yöntemi tercih edilmiş olup, homojenlik için 5 kez ergitme işlemi ile elde edilmiştir. 6 parametre şeklinde üretimi gerçekleştirilen YEA'nın ilk parametresi borsuz olup, diğerleri %0,2-0,4-0,6-0,8 ve 1 oranında bor ilaveli dökümü gerçekleştirilmiştir. Aşınma dirençleri bor ilavesinin yükselmesi ile aşınma dayanımını da yükselmiştir. 50 gr yük ile 15 sn uygulanarak Vickers sertlik analizi gerçekleştirilmiş olup, bor değerinin yükselmesi ile sertlik değerlerinin artışı görülmüştür. Borsuz olarak üretimi gerçekleştirilen YEA'lar basit FCC (yüzey merkezli kübik) kristal yapısına sahip iken bu durum bor ilavesi olduktan sonra ve artışı ile de değişmemiştir. Gerçekleştirilmiş olan SEM analizi sonucu elde edilen görüntüler Şekil 5.1.' de yer almaktadır [20].



Şekil 5.1. $Al_{5,5}CoCrFeNi$ YEA'nın SEM görüntüleri: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.4$, (d) $x = 0.6$, (e) $x = 0.8$ ve (f) $x = 1.0$ [20].

Borsuz olarak üretimi gerçekleştirilmiş olunan YEA'nın tipik bir dendrite (A) ve interdendrite (B) sahiptir. Hem dendritler, hem de interdendritler temel olarak çok merkezli elemanlardan meydana gelmektedir. Fakat bölgeler arası noktalarda bakırca zengin olmuştur [20].

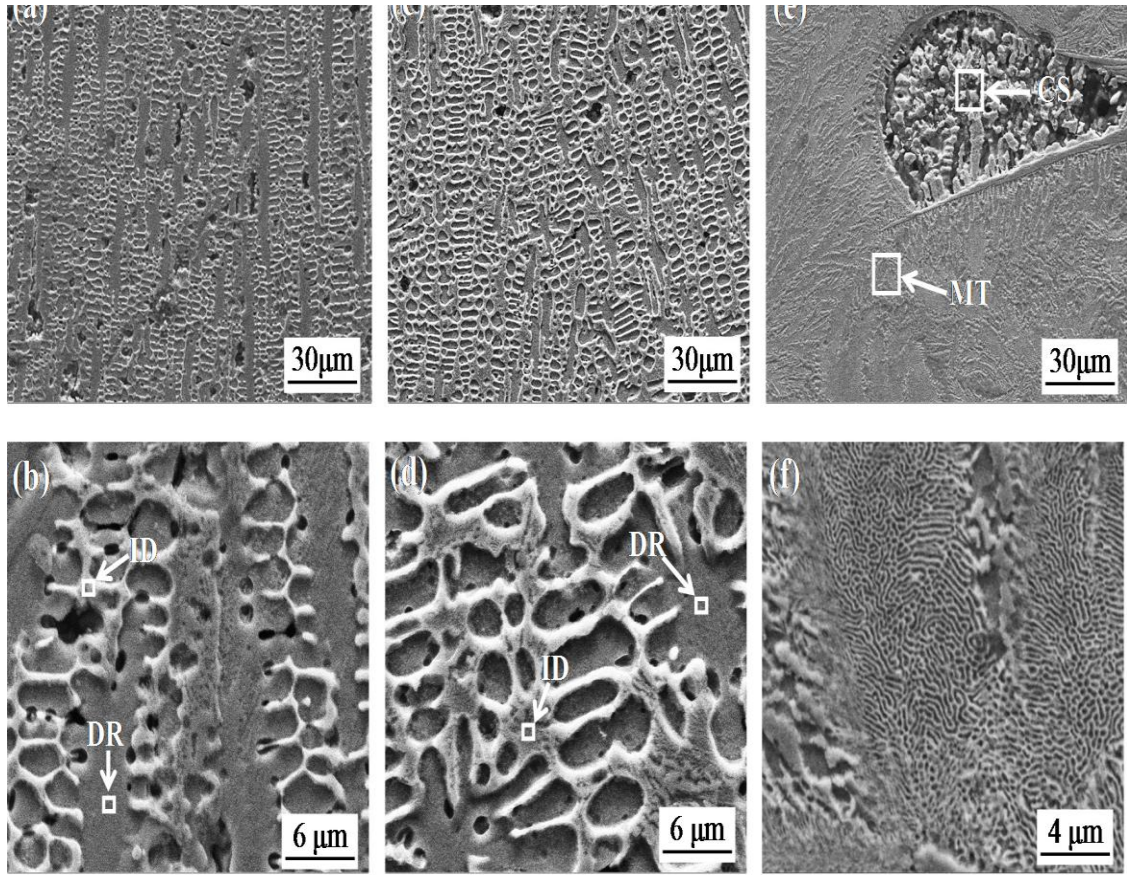
Şekil 5.2.'de aşınma testi yapılmış olan numunelerinde SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 5.2. $Al_{5.5}CoCrFeNi$ YEA'nın aşınma SEM görüntüleri: (a, b) $x = 0$, (c, d) $x = 0.4$, (e, f) $x = 0.6$ ve (g, h) $x = 1.0$ [20].

Borsuz olan YEA'nın aşınma testinde daha ince çizgilere sahip iken, bor ilavesi artması ile bu çizgiler daha belirgin hale gelmiş durumdadır.

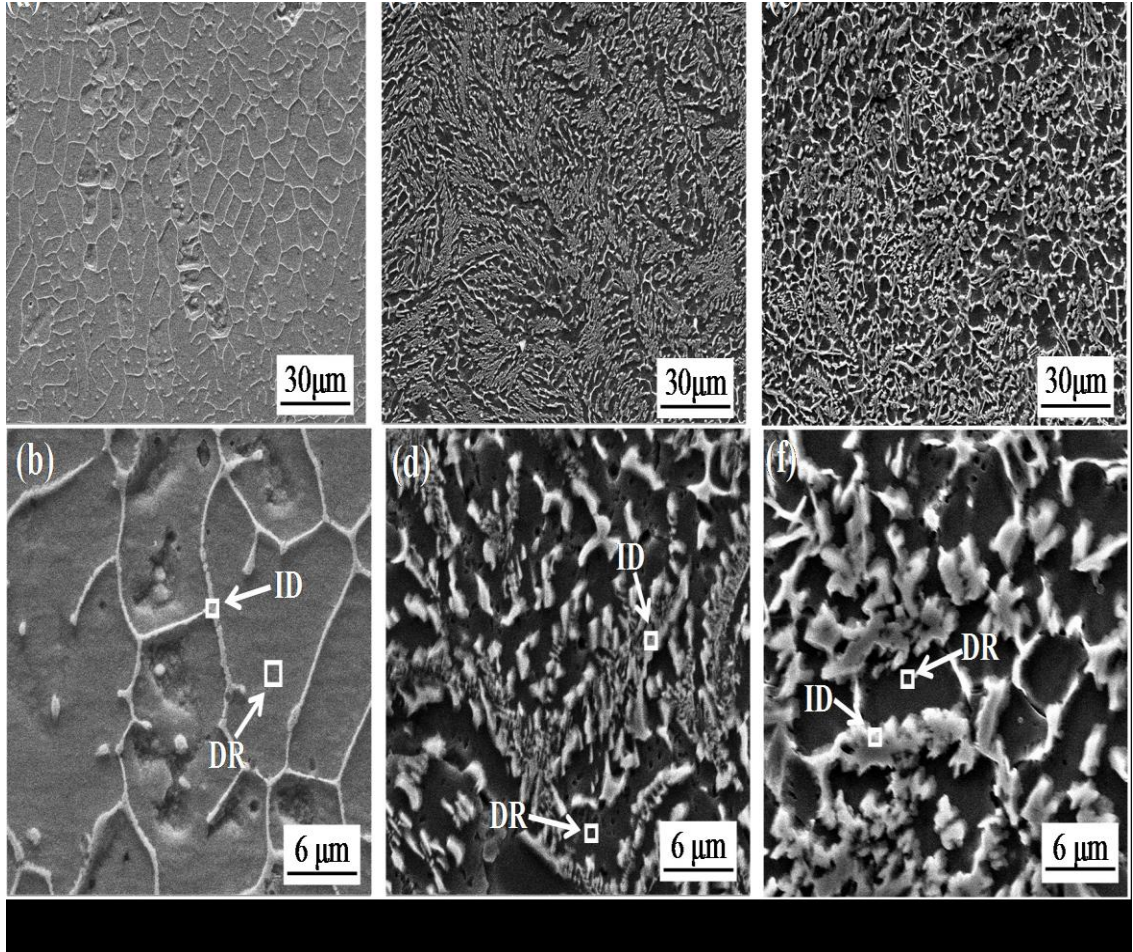
Yine tekrardan Çin’ de Yizhu He. ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olunan farklı bor oranlarında lazer kaplamanın $\text{CoCrFeNiAl}_x\text{Cu}_{0.7}\text{Si}_{0.1}\text{B}_y$ YEA’nın mikroyapı ve sertliğine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen YEA’lar FCC (yüzey merkezli kübik) kristal yapılara sahiptir. Şekil 5.3’de Al oranının sabit (0,3) olup, bor oranlarının değiştiği YEA’nın SEM görüntüleri gösterilmektedir [21].



Şekil 5.3. $\text{Al}_{0.3}\text{B}_y$ YEA dendritik (DR) ve interdendritik (ID) mikro yapıları, (a, b) $\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.15}$ kaplama; (c, d) $\text{Al}_{1.3}\text{B}_{0.3}$ kaplama; (e, f) $\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.6}$ kaplamasında çekirdek kabuğu (CS) ve büyütülmüş matris (MT) mikro yapısı [21].

Şekil 5.3’de artmış bor içeriğinin $\text{Al}_{0.3}\text{B}_y$ bileşeninin serisindeki merkezi bölgedeki kesitsel mikro yapı üzerindeki etkisini göstermektedir. Dendritik ve interdendritik bölgeler, sırasıyla DR ve ID olarak gösterilmiştir. Şekil 5.3(a,b)’de $\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.15}$ kaplamanın, sekonder kollarm belirgin bir şekilde büyümesi ile tipik bir dendritik mikro

yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kaplama, basit bir FCC fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.3(c,d)'de Al_{0.3}B_{0.3} kaplaması, tane büyüklüğü daha büyük interdendritik alan içeriği ile benzer bir dendritik mikro yapıya sahiptir. Şekil 5.3(e)' de, Al_{0.3}B_{0.6} kaplamasında, CS olarak belirtilen - yumurta benzeri bir çekirdek kabuk yapısı açıkça görülmektedir. Şekil 5.3(f)'de (matrisin büyütülmüş görüntüsü), mikro yapının nanometre ölçeğinde modüle edilmiş bir sepet örgüsü morfolojisine dönüştüğü görülmektedir [21].

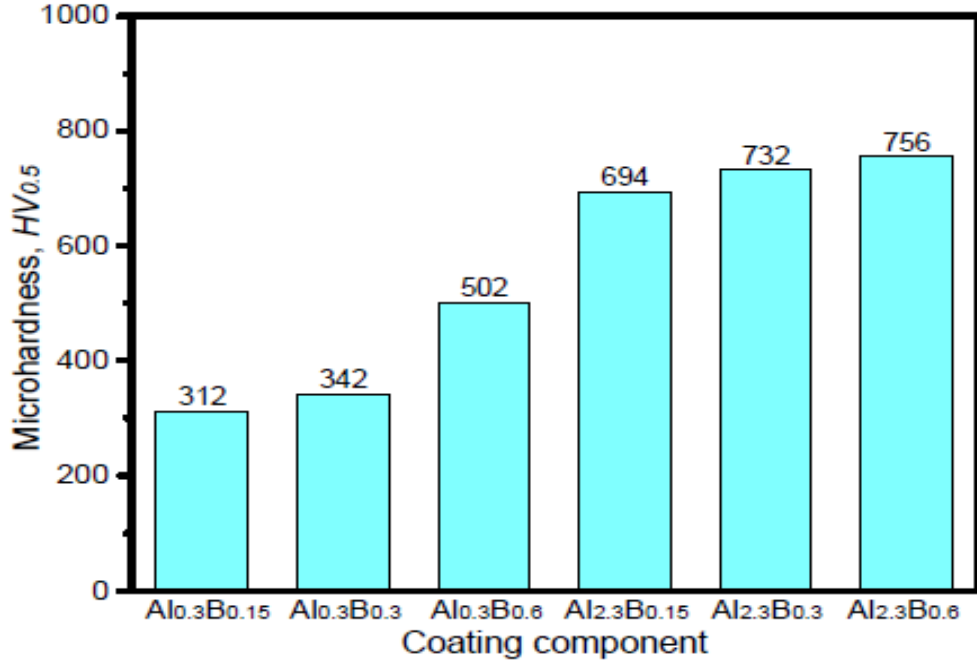


Şekil 5.4. Al_{2.3}By YEA dendritik (DR) ve interdendritik (ID) mikroyapı: (a, b) Al_{2.3}B_{0.15} kaplama; (c, d) Al_{2.3}B_{0.3} kaplama; (e, f) Al_{2.3}B_{0.6} kaplama [21].

Şekil 5.3'de gerçekleştirilmiş olunan yorumlar, Şekil 5.4 için de yapmak mümkündür.

Tablo 5.1' de Al ve B miktarlarına bağlı olarak oluşturularak sertlik değişim tablosu yer almaktadır.

Tablo 5.1. Al ve B miktarlarına göre sertlik değişim tablosu [21]



Al değeri 0,3 olan ve bor miktarlarının yükseldiği yüksek entropili alaşımlarda Al miktarları aynı olup B oranının fazla olduğu yüksek entropili alaşımlı malzemelerin sertlik değeri 342 HV iken B miktarlarının daha düşük olduğu yüksek entropili alaşımlar 312 HV sertlik değerine sahiptir. Al miktarlarının 2.3 olduğu Yüksek entropili alaşımlarda bor ilavesinin yükselmesi ile sertlik değeri artmıştır. Al miktarlarına göre kıyaslandığın Al değeri yüksek olan YEA'lar daha yüksek sertlik değerlerine sahiptirler.

Tayvan'da Lee ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada bor ilaveli Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x YEA'na 1N sülfürik asitte korozyon direncini incelemiştir [5]. Gerçekleştirilen çalışmalarda sonuç olarak:

- Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x YEA aynı koşullarda, 304 paslanmaz çeliklerden daha iyi bir korozyon direncine sahip olduklarını ifade etmişlerdir.
- Borsuz Al_{0.5}CoCrCuFeNi YEA'ın borlu Al_{0.5}CoCrCuFeNi YEA'ya göre daha iyi korozyon direncine sahip olup, daha düşük korozyon akma yoğunluğuna sahip olduğunu söylemişlerdir.
- Lokal korozyonlara karşı duyarlı olmadıkları kesinleşmiştir.

- Yapılan EDS analizlerinden sonra, oluşan alaşım çökeltilerinin Cr, Fe ve B bakımından zengindir.
- Korozyona uğrama bakımından $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$ YEA'nın, 304 paslanmaz çeliklerine göre daha zayıftır.
- Borsuz olarak elde edilen YEA'ya ilave edilen bor miktarlarının artması ile birlikte korozyon dirençlerinde düşüş görülmektedir [5].

Gerçekleştirilmiş olan bor ilaveli YEA'larda borun etkisi oldukça anlaşılır olup, hem mikroyapı hem de mekanik anlamda yeni malzeme doğuşunu hem de var olan malzemelerin özelliklerini geliştirip, iyileştirdiği görülmektedir. İlerleyen yıllarda YEA'lara bor ilavesi daha çok kullanılacak olup, bu alanda ki gelişimleri, değişimleri farklı birçok akademik bilimsel çalışmada görmemiz mümkün olacaktır.

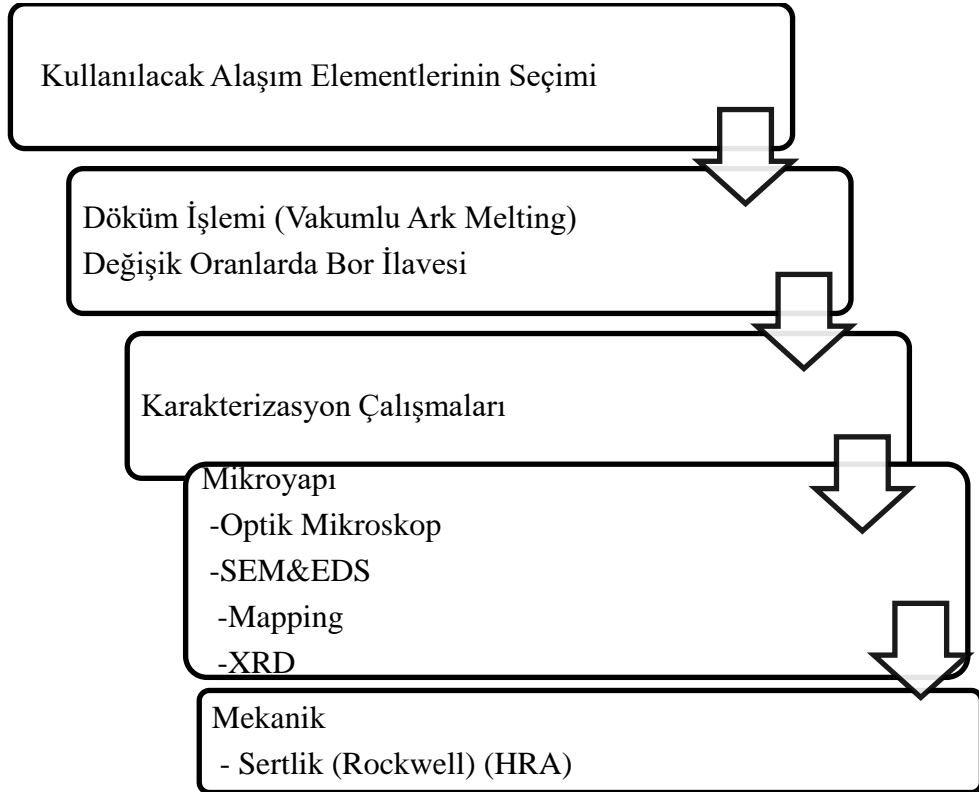
BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Malzeme ve Deneysel Çalışma Sistematığı

Yapılan deneysel çalışmalar için, ülkemizde özgünlük değeri yüksek olan bir alaşım türü tercih edilmiş olup, alaşım elementi olarak ise farklı oranlarda bor kullanılmıştır. Bor, kullanıldığı her malzeme üzerinde genel anlamda mikroyapı ve mekanik özellikler bakımından bir takım değişiklikler meydana getirmektedir. Bu değişiklikler, tane sınırlarının belirginleşmesi, faz geçişlerinde faz noktalarının büyümesi, mekanik özelliklerde sertlik değerlerinin yükselmesi, korozyon direnci ve aşınma dayanımlarını yükseltmesi, darbe dayanımlarını ve yorulma dayanımlarını artırma gibi birçok etkisi göz önünde bulundurularak borun etkisi araştırılmıştır.

Tez süresi boyunca gerçekleştirilmiş olunan çalışma ve analizlerin sıralama sistematığı Şekil 6.1’ de gösterilmektedir.



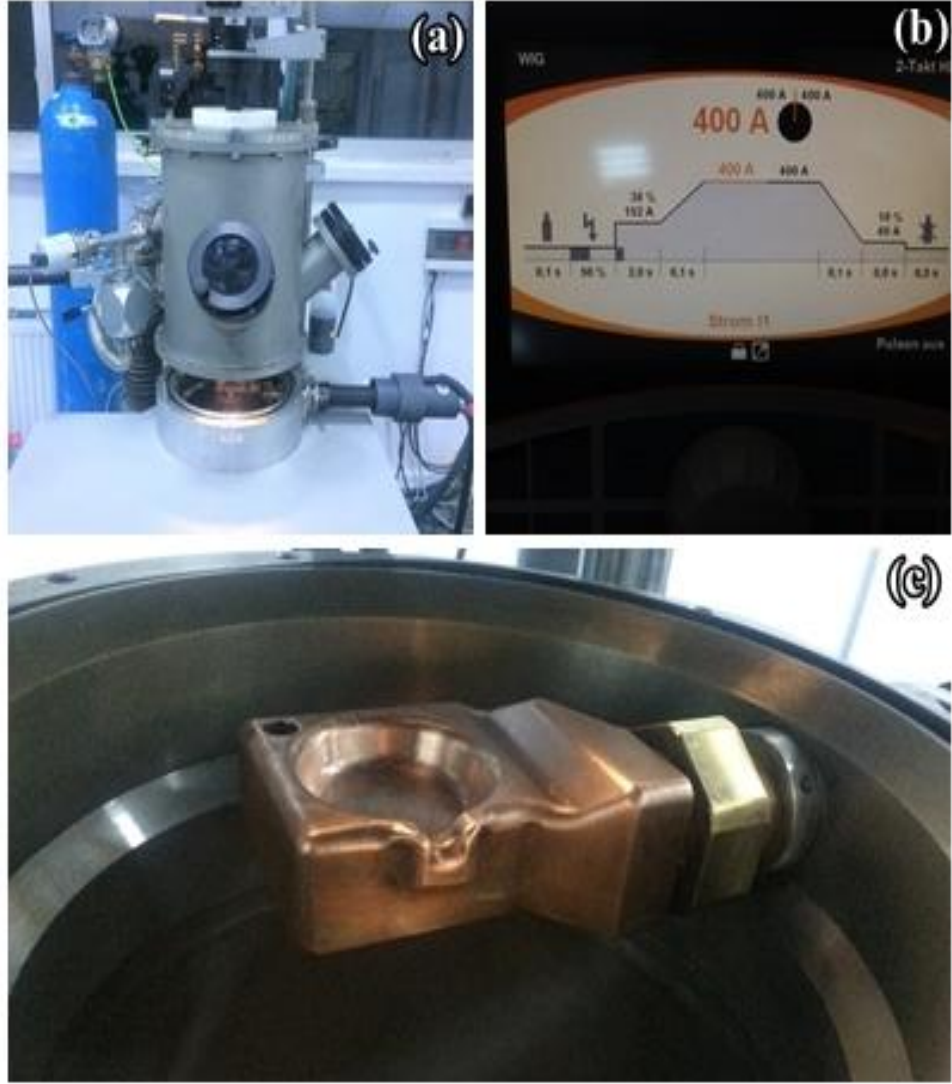
Şekil 6.1. Deneysel çalışma sistematığı

6.2. Alaşım Elementlerinin Seçimi

Yüksek entropili alaşımlarda kullanılacak olan elementlerin periyodik cetvelde birbiri içerisinde karakteristik özellikleri uyumlu olan ve genel anlamda tercih edilen, temin edilebilirliği yüksek olan alaşım elementleri tercih edilmiştir. Yüksek entropili alaşımlarda genel olarak kullanılan elementler: Al, Fe, Ni, Co, Cr, Ti ve Cu olarak bilinmektedir. Bu elementler tarafından meydana gelen oluşumlar genelde: Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-B, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-V, Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti, Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti olarak bilinmektedir. Kullanılan alaşım elementleri, elde edilecek olan kristal yapı için oldukça önemlidir. Çalışmamızda tercih ettiğimiz Cr- Mn- Fe- Co- Ni- Al ve B yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapı oluşurmaya daha yakın olduğu görülmektedir. Kristal yapı hesapları için Valans Elektron Konsantrasyon değerleri her bir bileşim için hesaplanmıştır.

6.3. Döküm İşlemi

Yüksek entropili alaşımları (YEA), üretimleri vakum arc melting, döküm, fiziksel buhar biriktirme ve kaplama gibi üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Literatürde, homojenlik, katılaşma açısından en uygun ve en çok kullanılan yöntemin vakum ark melting olduğu görülmüştür. Bu alışmada YEA'ların üretimleri, BOREN (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü)'de bulunan Arc Melter 500 markalı vakum ark melting cihazı ile döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Vakumlu arc melting cihazı 400 amperde argon beslemesi ile çalıştırılmıştır. Şekil 6.2(a)'da vakum arc melter cihazının Şekli gösterilmektedir. Şekil 6.2(b)'de, ergitmede kullanılan akımın değişim sürelerindeki davranışlarını göstermektedir. Şekil 6.2(c)'de ise, Arc Melter cihazının ergitme haznesi göstermektedir. Ergitme hazne potası Cu bileşimine sahiptir. Ergitme işlemi yapılacak olan alaşım elementleri partikül halinde pota içerisinde konularak ergitme işlemi burada gerçekleştirilmektedir.



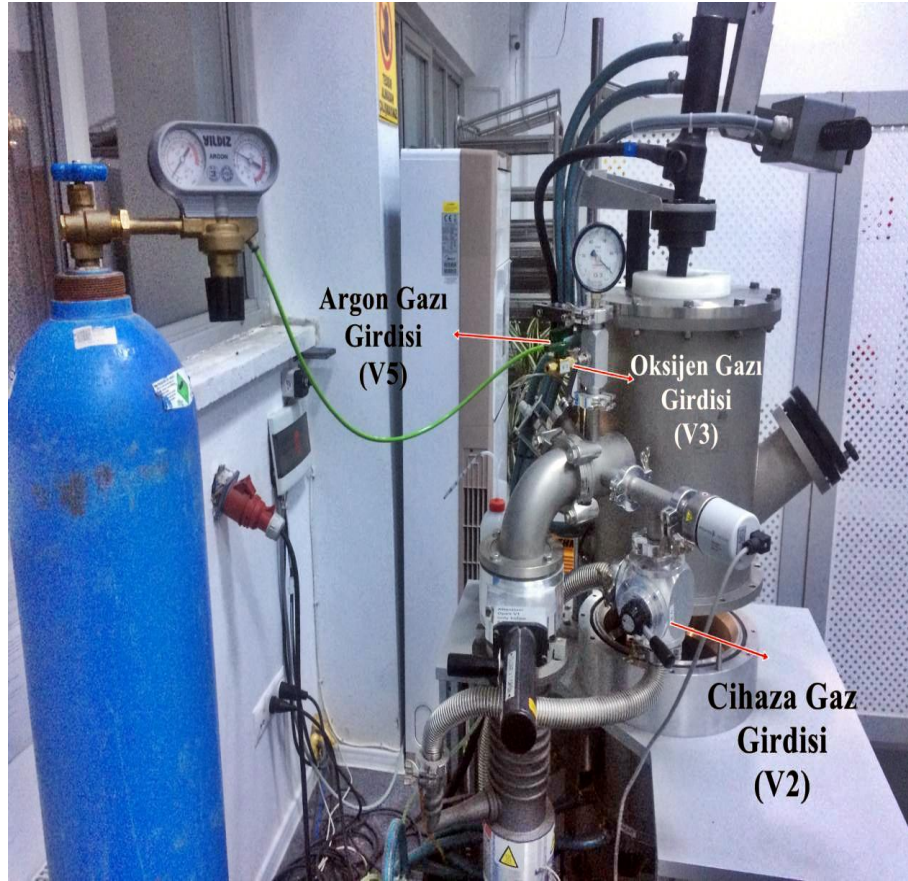
Şekil 6.2. Arc Melter 500 markalı cihaz ile ilgili görüntüler. a)Vacum arc melter cihazı, b)Ergitmede kullanılan akımın değişim sürelerindeki davranışı, c)Arc melting cihazının ergitme haznesi

Arc melter cihazını çalıştırdıktan sonra yapmamız gereken proses sıralaması aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

1. V3 ve V5 kapatılıp, V2'yi 1 numaraya getirip cihaza vakumlama işlemi gerçekleştirilmiştir. (5×10^{-2})
2. V2'yi 2 numaraya getirip argon gazını (V5) açık pozisyonuna getirip barometre 1000 mbar'a kadar bekletme sağlayıp, 1000 mbar'ı gördükten sonra, V5'i kapatma pozisyonuna alıp, V2'yi 1 numaraya getirip cihaz içerisine argon beslemesi yapılmıştır. ($2,5 \times 10^{-2}$).

3. Yukarı gerçekleştirdiğimiz işlemler 3 kere tekrarlanarak cihaz ergitebilir pozisyona getirilmiştir.
4. Ergitilebilir durumuna getirilen cihaza, son olarak V2'yi 2 numaraya getirip, cihaz içerisine 800 mbar argon beslemesi yapılarak ergime işlemi gerçekleştirilmeye başlanılmıştır.

Arc melter cihazının gaz girdilerinin proses görünümü Şekil 6.3'de verilmektedir.



Şekil 6.3. Arc Melter cihazına gaz girdi prosesinin gösterimi

Bakır modelleme içerisine 25 gr şarj edilen alaşım elementlerini homojen dağılım sağlayabilmek için 3 kere ergitme işlemi 400 amperde argon beslemesi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4(a)'da gösterilen bakır modellemenin içerisine elementler şekildeki gibi yerleştirilmiştir. Teorik olarak 3000°C'ye çıkan vakum ark melter cihazında gerçekleştirilen ergitme işlemlerinden sonraki bir numunenin şekli, Şekil

6.4(b)'de gösterilmektedir. Şekil 6.4(c-d)'de, 3 kere tekrar tekrar ergitme işlemlerinden sonra numunenin şeklini göstermektedir. Dökümü gerçekleştirilmiş olan numunelerinin üzerinde oksitlenmeler meydana gelmiş olup, bu oksitlenmeler zımparalama ve parlatma ile giderilmiştir.



Şekil 6.4. Ergime işlemi öncesi ve sonrasının gösterimleri

Elde edilen 5 farklı parametrelerdeki borsuz ve bor ilaveli YEA'ların kütlece ağırlıkları Tablo 6.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 6.1. Elde edilen numunelerin kütlece ağırlıkları (gr)

1	2	3	4	5
24,63	24,76	24,78	24,77	24,59

Vakum arc melting cihazına 25 gr şarj edilen elementler, ergitme sonrasında yaklaşık olarak 0,40–0,50 gr kayıp olduğu görülmüştür. Bu kayıpların buharlaşmalardan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.

Elde edilen 5 farklı parametredeki YEA'nın kimyasal bileşim analizleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM)'da bulunan spektrometre ile ölçülmüştür. Spektrometre analizi sonucu elde edilen değerler Tablo 6.2'de gösterilmektedir.

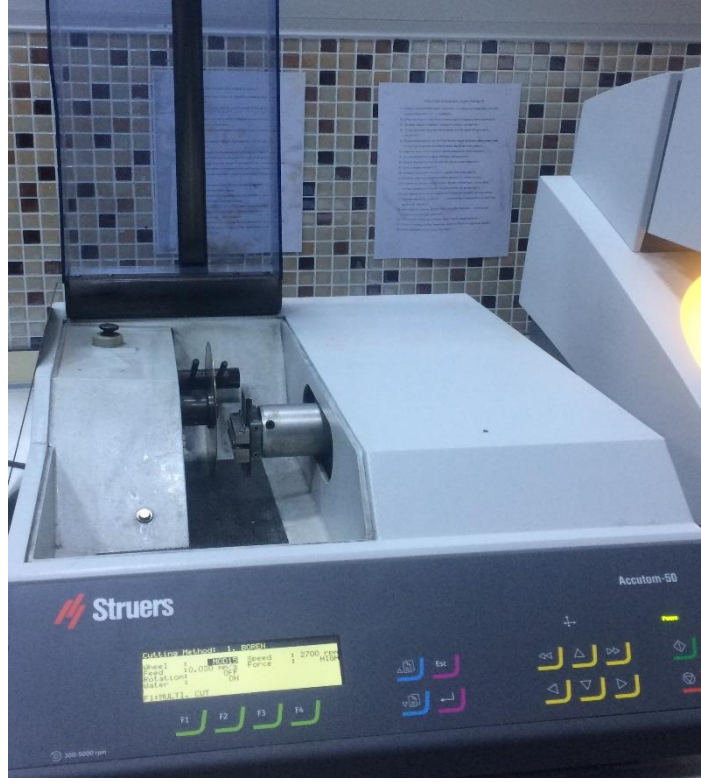
Tablo 6.2. Dökümü gerçekleştirilen YEA'ların Kimyasal Bileşimi (%)

KOD	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Al	B (ppm)
1	27,08	17,09	18,68	18,36	15,95	1	-
2	25,73	18,72	20,47	17,07	15,86	1,036	24
3	25,43	19	20,05	17,72	15,60	1,036	387
4	25,54	19,29	19,07	18,12	15,75	1	947
5	25,06	19,70	18,74	18,08	15,97	1,188	1100

6.4. Metalografik İşlemler

6.4.1. Kesme İşlemi

Numuneler mikroyapı ve mekanik çalışmaları öncesinde mikroyapı ve mikrosertlik analizleri için bakalitlere alınmıştır. Numune kesme işlemleri, BOREN (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü)'nde bulunan *Struers Accutom-50* (Şekil 6.5.) markalı otomatik kesme cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.5. Otomatik Kesme Cihazı

6.4.2. Bakalite Alma

Otomatik kesme cihazı ile kesilmiş olunan numunelerimizi borsuz ve bor ilaveli numunelerin gerçekleştirilecek olan analizleri için BOREN (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü)'de bulunan Şekil 6.6'da gösterilen *Struers CitoPress-1* markalı otomatik bakalite alma cihazı ile bakalite alma işlemi yapılmıştır.

Bakalite alma işlemi, 180⁰C'de yapılmıştır ve soğutulmuştur. Basınç değeri 250 bar olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.6. Otomatik Bakalite Alma Cihazı

6.4.3. Zımparalama ve Parlatma İşlemleri

Zımparalama ve parlatma işlemleri Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalografi Laboratuvarı'nda bulunan *Mikrotest Multipol Advanced* (Şekil 6.7) tipli otomatik zımparalama ve parlatma cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.7. Otomatik Zımparalama ve Parlatma Cihazı

Otomatik zımparalama ve parlatma cihazının, dönüş ve baskı basınçları ayarlayabilen cihaz olduğundan dolayı, 1,5 bar zımparalama esnasında kullanılırken, 0,6 bar ise parlatma esnasında kullanılmıştır. Numunelerin zımparalama işlemleri HV100-150'den daha sert bütün malzemeleri, *Aka-Piatto* adı verilen zımpara diskleri ile

zımparalanmıştır.



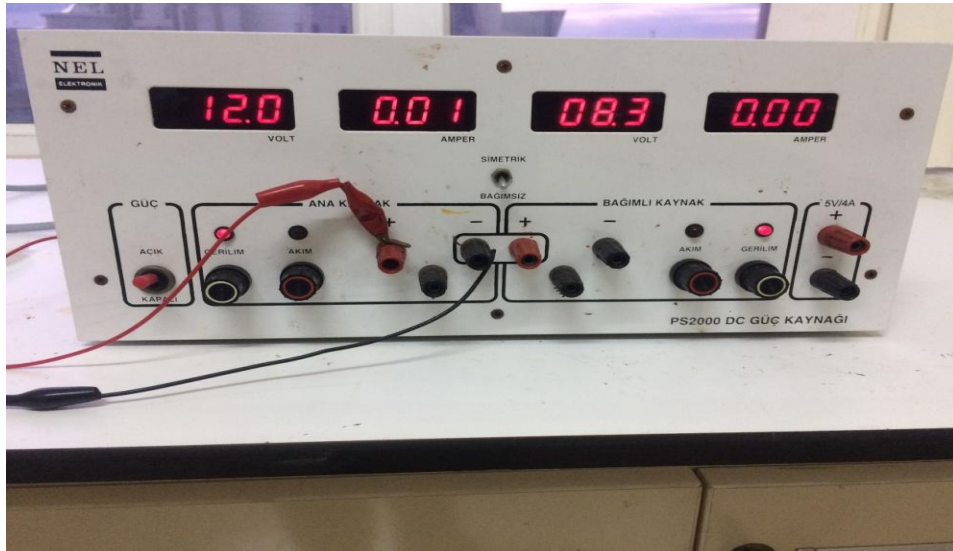
Şekil 6.8. Aka-Piatto markalı zımpara diskleri

Numunelerin zımparalama işlemleri sırasında zımparalanan yüzeylerin ısınmaması ve üzerinde ekstra kirliliklerin olmaması ve homojen bir temas sağlamak amacı ile su modları açık tutularak su ile zımparalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Görüntü alabilme odaklık kolaylığı sağlamak için, numuneler itina ile düzgün bir şekilde zımparalama işlemi yapılması gerekmektedir. Bundan dolayı zımparalama işlemlerinden sonra numunenin yüzeyinde düz ve derin çizik izlerinin yok edilmiş olmasına dikkat edilmiştir.

Zımparalama işlemlerinden sonra, parlatma yapılacak olan numuneler için, otomatik zımparalama ve parlatma cihazının parlatma bölümüne parlatma kumaşları takılmış ve ilk olarak Aka- Allegran parlatma disklerine DiaMaxx Mono 9 μm elmas süspansiyon, bu işlemden sonra DiaDouble Mono 1 μm süspansiyon yardımı ile 375 sn. süre ile parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir.

6.4.4. YEA'ın Dağlama İşlemi

Elde etmiş olduğumuz YEA'ın yüzey kısımları zımparalama ve parlatma tekniği ile düzgün, pürüzsüz hale getirildikten sonra mikroyapı analizleri için yüzey üzerinde belirli bir kontrast meydana getirmek gerekmektedir. Dağlama işleminde, metalografide yer alan elektrolitik ve kimyasal dağlayıcı çeşitlerinden elektrolitik dağlama işlemi yüzeye uygulanmıştır. %25 Nitrik Asit (HNO_3), %25 Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), %50 saf sulu dağlayıcı içeriğine sahip olan karışım hazırlanarak (100ml için), daldırma tekniği kullanılarak 60 saniye, 12 voltluk elektrik akımı ayarlaması ile elektrolitik dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.9. Elektrolitik dağlama işlemi için kullanılan güç kaynağı

6.5.5. Optik Mikroskop Analizi

Metalografik işlemlerden sonra elektrolitik dağlama yöntemi ile dağlanan YEA'lar, mikroyapı analizleri için Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Mikroskopi Laboratuvarı'nda 2,5X-10X-20X-50X-100X büyüklükte objektifleri bulunan bilgisayar bağlantılı Clemex tipi dijital kamera monte edilmiş Nikon Eclipse MA 100 tipi ışık mikroskobundan meydana gelen cihaz ile çekim işlemi gerçekleştirilmiştir. YEA'ın çekimleri, 20X ve 100X büyütme ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ışık mikroskobun sistemi Şekil 6.10'de gösterilmektedir.



Şekil 6.10. Optik mikroskop sistemi

6.5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Borsuz ve bor ilaveli (24ppm-387ppm-947ppm-1100ppm) yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlar metalografik işlemlerden geçirilmiş ve son olarak ise elektroilik dağlamada uygun dağlayıcılar (%25 Nitrik Asit (HNO_3), %25 Ethanol (C_2H_6O), %50 saf sulu çözeltisi) ile dağlanmış. Optimum hale getirilen numunelerin optik mikroyapı görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. YEA'ların SEM görüntülerinin alınmasında Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan *ZEISS LS-10 Life Science* modelli bilgisayar bağlantılı dijital taramalı elektron mikroskobu (SEM) tercih edilmiştir. Görüntü alma işlemine başlanılmadan önce, zımparalama, parlatma ve dağlama işlemi gerçekleştirilmiş olunan numuneler, kaplama işlemi için kaplama alanına yerleştirilmiş ve vakum ortamına alınmıştır. Kaplayıcı malzemeler olarak tercihen altın, altınpaladyum, karbon rod, karbon fiber, kırık yüzey ve toz kullanılmaktadır. Bu işlemin sebebi ise, meydana gelecek olan elektron demetlerinin mükemmel bir şekilde etrafa saçılabilmesi ve alınacak olan görüntülerin mükemmel netliğe ve iyi bir kontrast değerine sahip olmasıdır. YEA'nın elementel bileşimlerini karakterize etmek amacı ile SEM-EDS tekniği kullanılarak, elektron demeti tarafından bombardımana uğramış YEA'lardan yayılan X ışınları yaklaşık $1\mu m$ kadar küçük yüzeyler ya da fazlar yarı-kantitatif olarak analiz edilebilir. Elementel haritalamalar da EDS ile elde edilebilmektedir. Elementel karakterize için, noktasal analiz ve Mapping (elementel dağılım haritası) analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



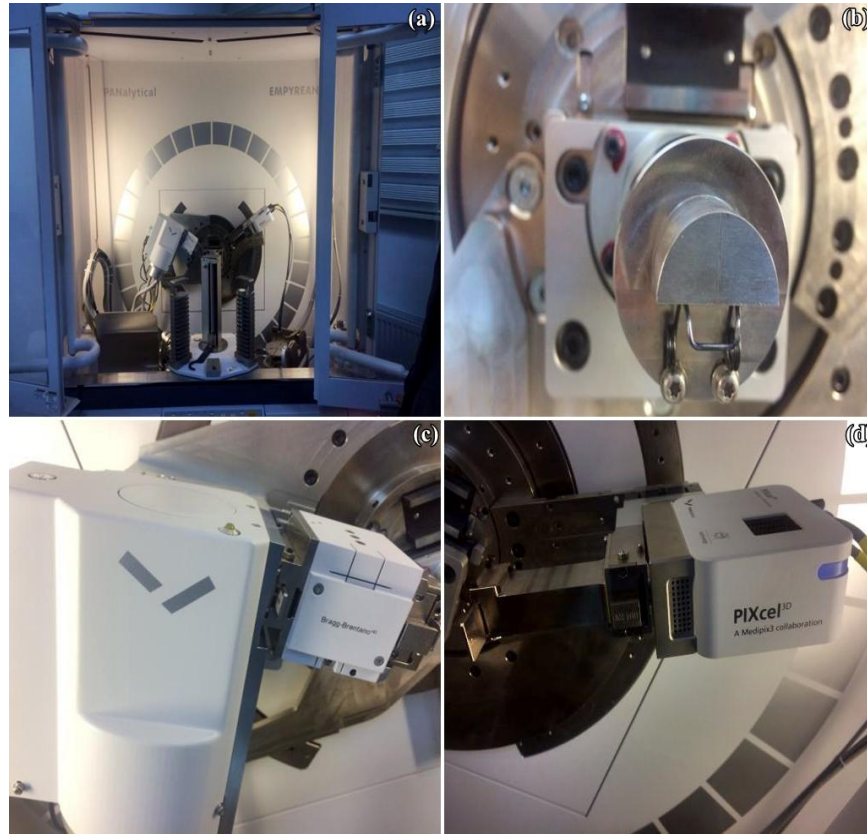
Şekil 6.12. Kaplama ünitesi

6.5.7. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X-ışını kırınım (XRD), her bir kristal fazın kendilerine ait atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen ortamında kırılmaları temeline dayanmaktadır. Yüksek entropi alaşımlarda kristal fazların oluşumu, yapısı ve özellikleri üzerine bilgileri artırmak için X-ışını kırınım çalışmaları çok önemlidir. 5 farklı parametreye sahip olunan YEA'ların elementel tayini, Ulusal Bor Araştırma

Enstitüsü (BOREN)'de bulunan ‘‘Panalytical Empyrean’’ markalı 3.nesil XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazın, X-ray ışıkları açık tutulup, 45kV ve 40mA değerlerinde çalıştırılmıştır.

Şekil 6.13’ da cihaz ile ilgili görüntüler verilmektedir. Şekil 6.9 (a)’ da XRD cihazının genel görüntüsü yer almaktadır. (b)’de cihaza yerleştirilecek olan numunelerin tutucu kısmı gösterilmektedir. (c)’de *Bragg Brentano* markalı filmler gösterilmekte olup, (d)’ de ise 0D-1D-2D-3D özelliğine sahip olunan *PIXcel* markalı dedektörler yer almaktadır.



Şekil 6.13. XRD cihazı

6.5.8. Sertlik Analizi

YEA’ın mikroyapı görüntüleri, optik görüntü sistemi ile alındıktan sonra sertlik ölçümlerine geçilmiştir. Sertlik ölçümleri, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)’ de bulunan, ‘‘DuraJet G5’’ markalı dijital sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Rockwell sertlik ölçümlerinde batma derinlikleri ölçümü yapılacağından dolayı yüzey pürüzlülüğü

sonuçları etkilemektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak için ilk önce batıcı u az bir yük ile numuneye daldırılarak alet sıfır düzeyine ayarlanmaktadır. Daha sonraki işlemde ise toplam yüke tamamlanacak Şekilde ana yk uygulaması yapılmaktadır. Son olarak ise ana yük kaldırılmaktadır. Meydana gelen kalıcı izlerdeki derinliğin artışı tespit edilerek mevcut gösterge ekranından Rockwell sertlik analiz sonucu okunmaktadır. DuraJet G5 markalı cihaz, 1-250 kg yük altında analizi gerçekleŐtirmektedir. YEA numunelerimizin her birinde farklı 5 bölgeden 250 kg yük uygulanarak sertlik analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.14. Rockwell sertlik cihazı

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Karakterizasyon Çalışmaları

7.1.1. Mikroyapı İncelemeleri

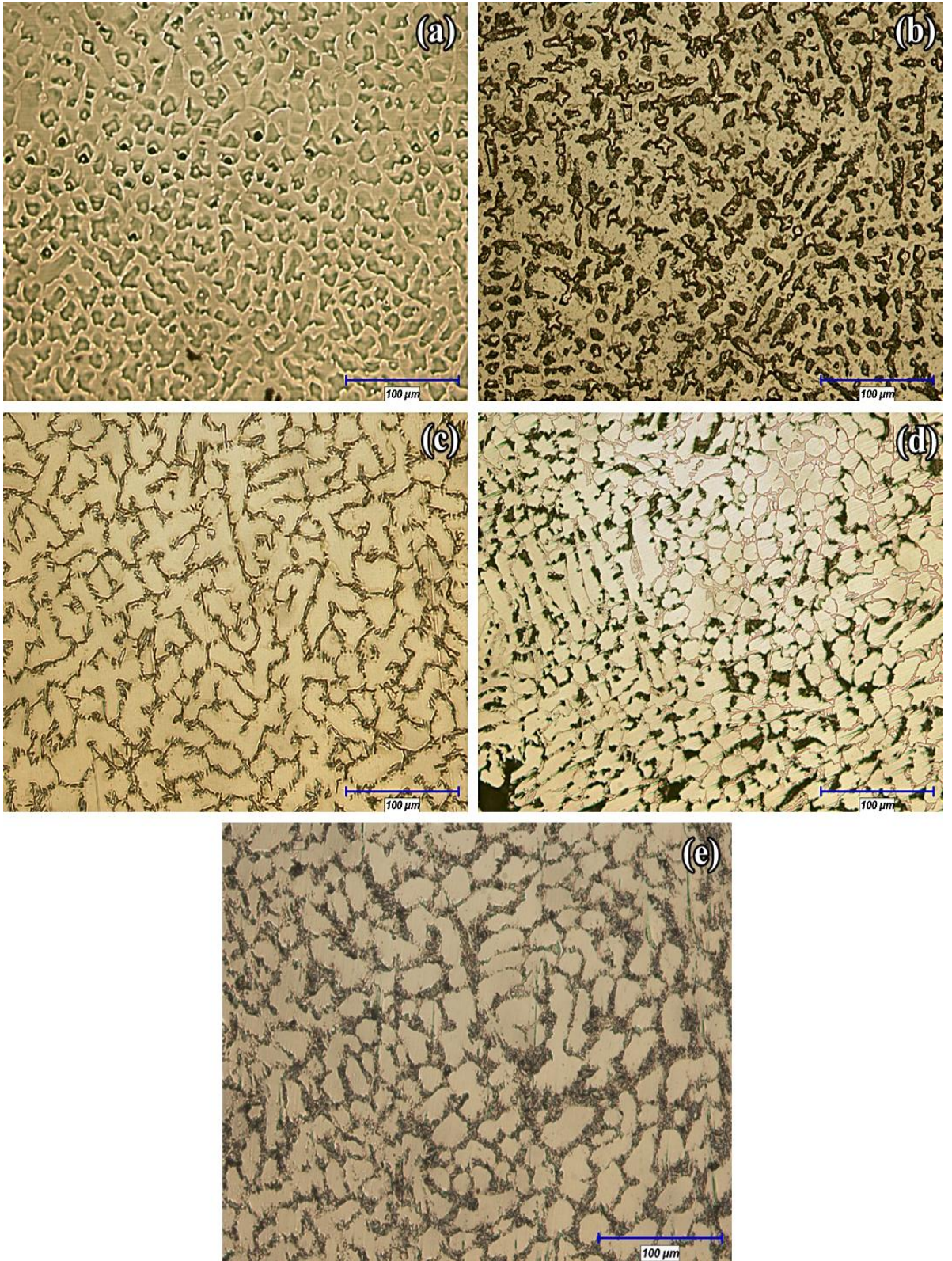
7.1.1.1. Optik Mikroskop Sonuçları Ve Tartışma

YEA'nın mikroyapıları, 5 farklı parametrenin her birinden farklı bölgelerinde optik mikroskop ile gözlemlenmiştir. Farklı oranlarda bor içeriğine sahip olan YEA'nın optik mikroyapı görüntüleri Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de gösterilmektedir.

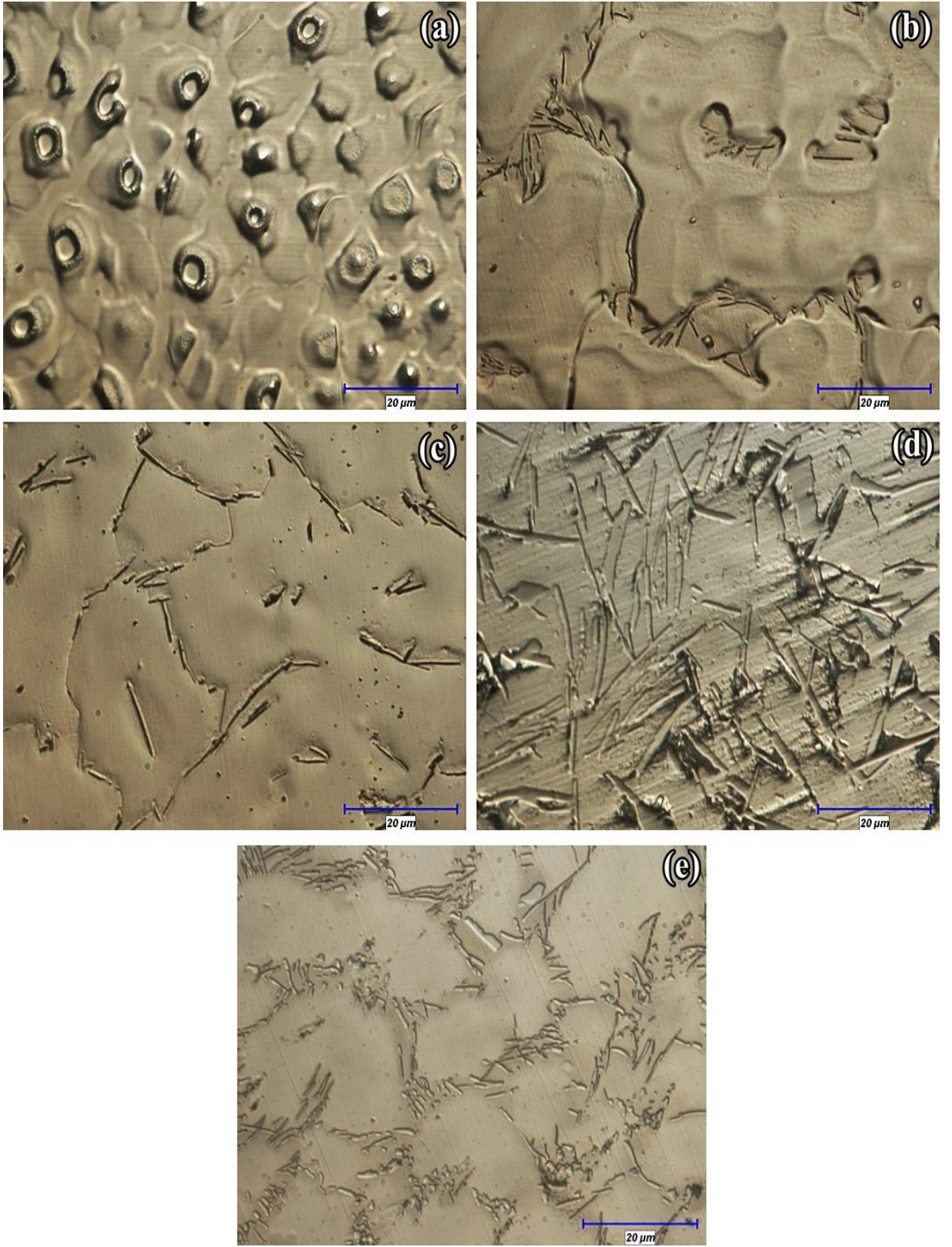
Farklı yaklaşımlar ile alınan mikroyapılardaki görüntülere bakıldığında, dendrit ve interdendrit yapılar olduğu düşünülmektedir. Hemphill M.A. ve arkadaşlarının 2012 yılında gerçekleştirmiş olduğu yüksek entropili $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ alaşımlarının mikroyapı görüntülerinde dendritik ve interdendritik yapılar olduğu görülmüştür [51]. 2016 yılında Liu X. ve arkadaşlarının yapmış olduğu bilimsel bir çalışmada, bor ilaveli yüksek entropili $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ alaşımlarının mikroyapılarında dendritik ve interdendritik yapılar görülmüştür [20].

Yüksek Entropili $CrMnFeCoNiAl$ alaşımlarına farklı oranlarda bor ilavesinin, mikroyapılarda etkisi oldukça görünür şekilde olmuştur. Bor ilavesi yapılan YEA'ların tane boyutlarında, yapılarında ve geçiş noktalarında büyüme ve belirginlik olduğu gözlenmiştir.

İncelenen mikroyapı görüntülerinde, dendritik ve interdendritik yapılar dışında, numune yüzeylerin de çökelti meydana geldiği düşünülmüş olup, bu çökeltilerin kullanılan alaşım elementlerinden dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.



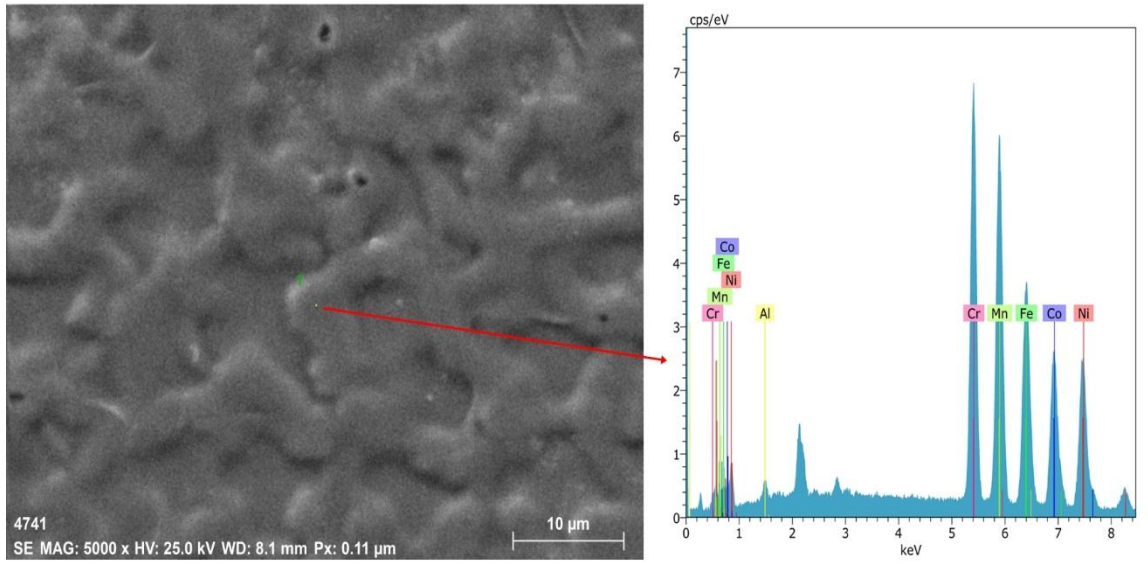
Şekil 7.1. 20X büyütme ile alınan farklı oranlarda bor ilaveli YEA optik mikroyapıları (a) 24 ppm, (b) 387 ppm, (c) 947 ppm, (d) 1100 ppm



Şekil 7.2. 100X büyütme ile alınan farklı oranlarda bor ilaveli YEA optik mikroyapıları (a) 24 ppm, (b) 387 ppm, (c) 947 ppm, (d) 1100 ppm

7.1.1.2. SEM-EDS Sonuçları ve Tartışma

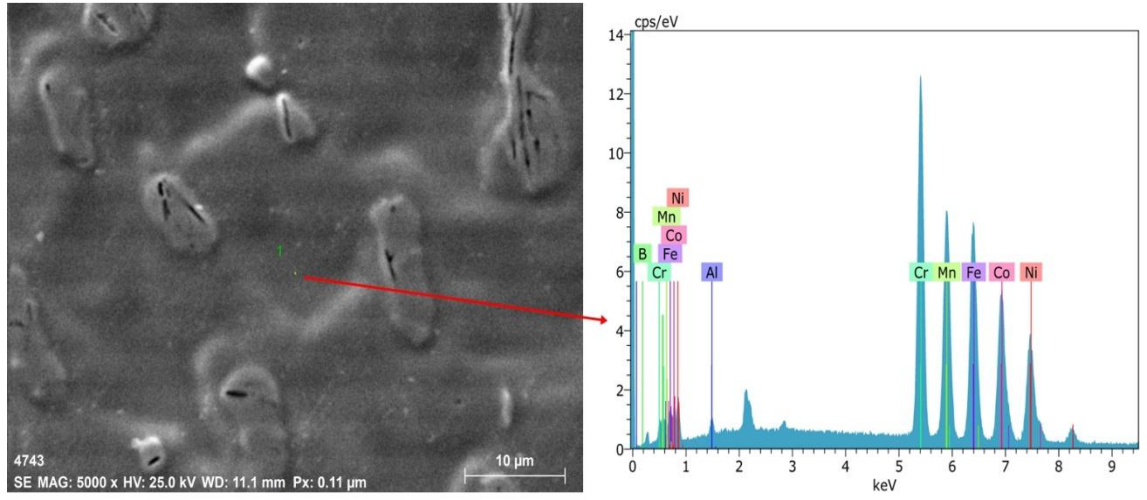
Borsuz ve farklı oranlarda (24 ppm, 387 ppm, 947 ppm, 1100 ppm) bor ilavesi yapılmış YEA'nın SEM cihazında EDS analizi yapılarak mikroyapı analizi sonucunda borsuz ve bor ilaveli YEA'nın mikroyapı ve noktasal analizler değerlendirilmiştir. Borsuz olan YEA'nın SEM-EDS sonucu Şekil 7.3' de gösterilirken, farklı oranlarda bor ilaveli YEA analiz sonuçları Şekil 7.4, Şekil 7.5, Şekil 7.6, Şekil 7.7, Şekil 7.8, Şekil 7.9, Şekil 7.10, Şekil 7.11'de gösterilmektedir.



Spectrum: 1

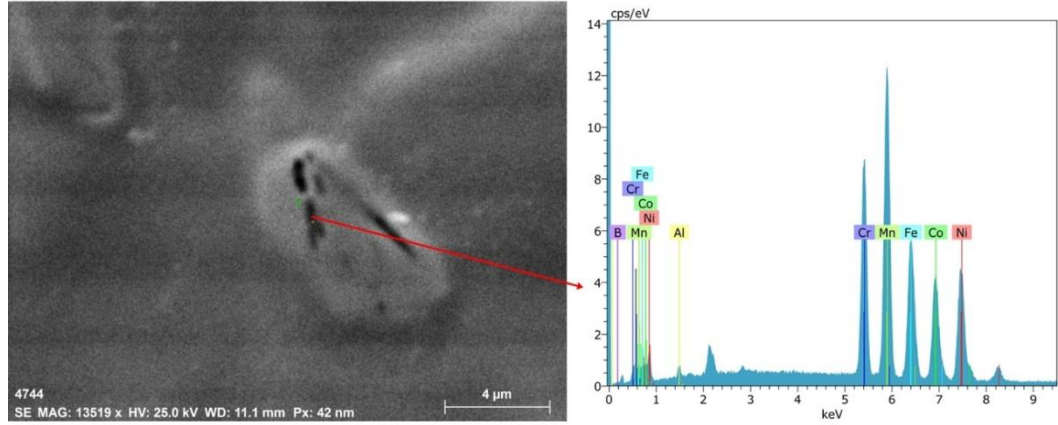
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	22.67	22.67	23.75	0.17
Mn	25	K-series	21.57	21.57	21.38	0.15
Ni	28	K-series	19.30	19.30	17.91	0.13
Fe	26	K-series	17.70	17.70	17.26	0.12
Co	27	K-series	16.61	16.61	15.35	0.11
Al	13	K-series	2.15	2.15	4.35	0.09
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 7.3. Borsuz YEA'nın SEM-EDS görüntüsü



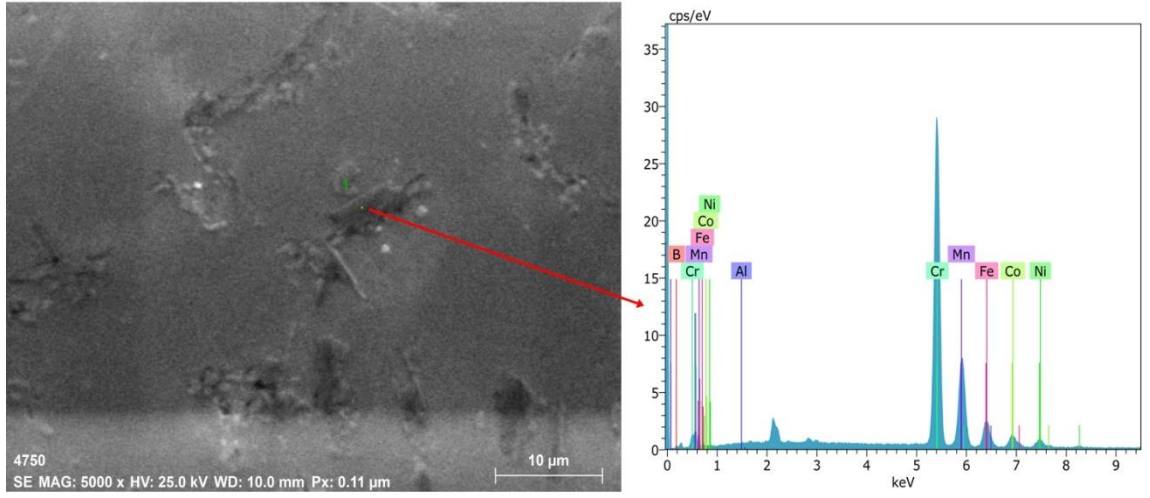
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	22.71	22.71	18.67	0.17
Fe	26	K-series	19.82	19.82	15.17	0.13
Co	27	K-series	17.95	17.95	13.02	0.12
Ni	28	K-series	15.53	15.53	11.31	0.11
Mn	25	K-series	15.32	15.32	11.92	0.11
B	5	K-series	6.83	6.83	27.00	2.72
Al	13	K-series	1.84	1.84	2.91	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 7.4. 24 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü



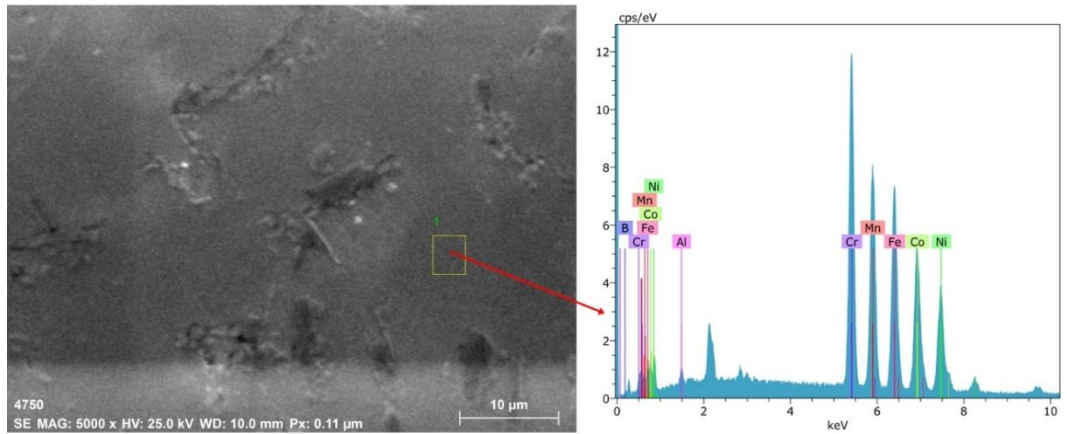
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Mn	25	K-series	25.87	25.87	20.63	0.18
Ni	28	K-series	19.60	19.60	14.63	0.13
Cr	24	K-series	16.88	16.88	14.22	0.13
Co	27	K-series	15.27	15.27	11.35	0.11
Fe	26	K-series	14.66	14.66	11.50	0.11
B	5	K-series	6.24	6.24	25.28	2.53
Al	13	K-series	1.47	1.47	2.39	0.07
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 7.5. 24 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü



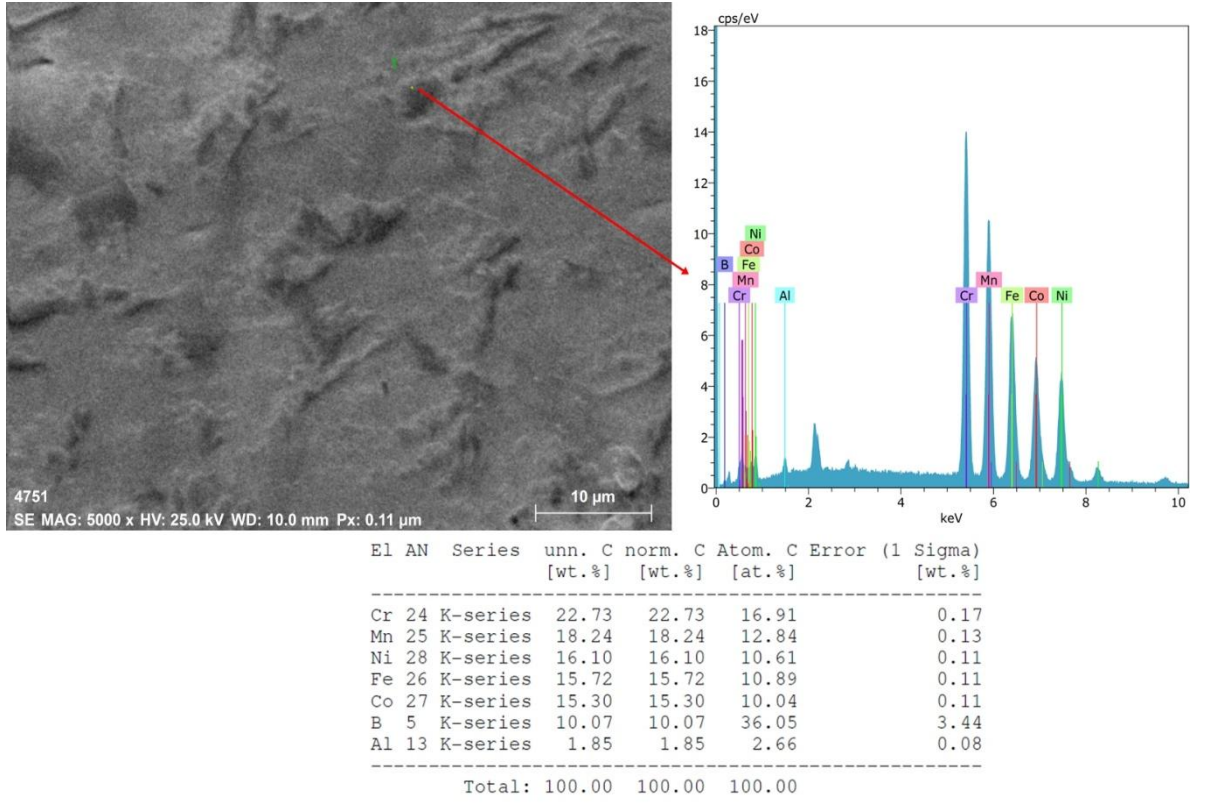
El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	55.32	55.32	36.56	0.37
B	5	K-series	13.80	13.80	43.87	4.23
Mn	25	K-series	12.46	12.46	7.80	0.10
Fe	26	K-series	7.57	7.57	4.66	0.07
Co	27	K-series	5.19	5.19	3.03	0.05
Ni	28	K-series	4.53	4.53	2.65	0.05
Al	13	K-series	1.13	1.13	1.43	0.06
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 7.6. 387 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü

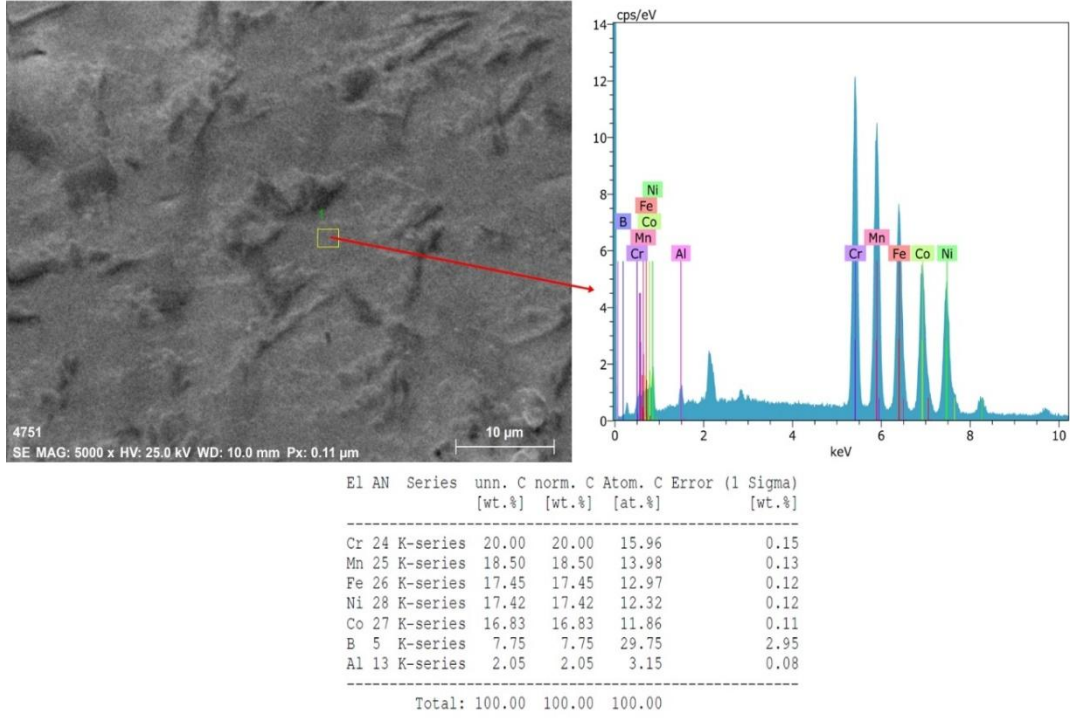


El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	21.93	21.93	17.14	0.16
Fe	26	K-series	19.09	19.09	13.89	0.13
Co	27	K-series	17.66	17.66	12.18	0.12
Ni	28	K-series	15.55	15.55	10.76	0.11
Mn	25	K-series	15.44	15.44	11.42	0.11
B	5	K-series	8.47	8.47	31.83	3.12
Al	13	K-series	1.85	1.85	2.79	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00	

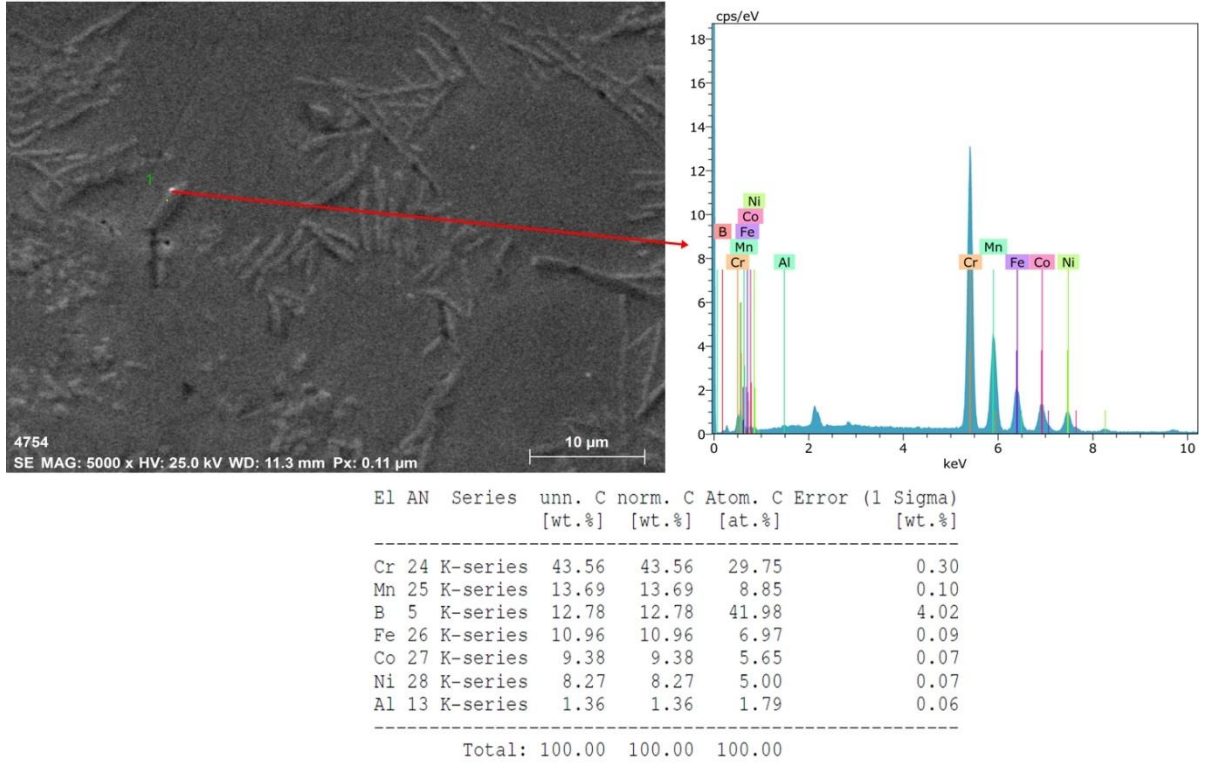
Şekil 7.7. 387 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü



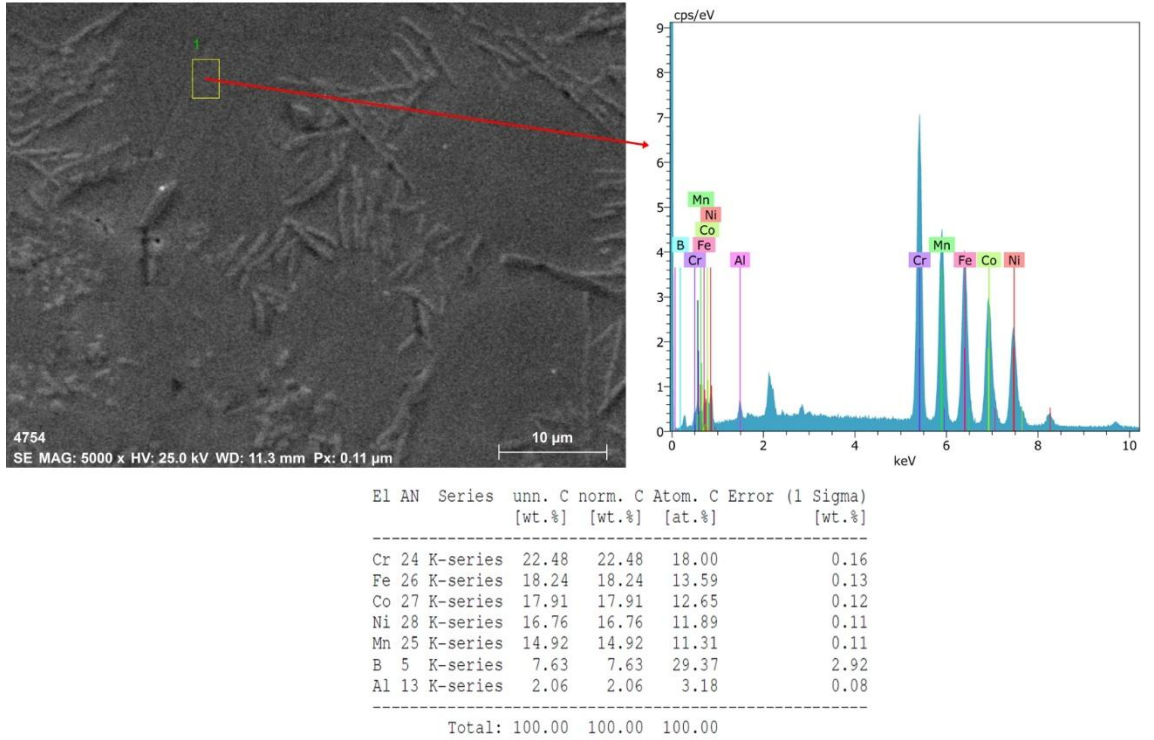
Şekil 7.8. 947 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü



Şekil 7.9. 947 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü



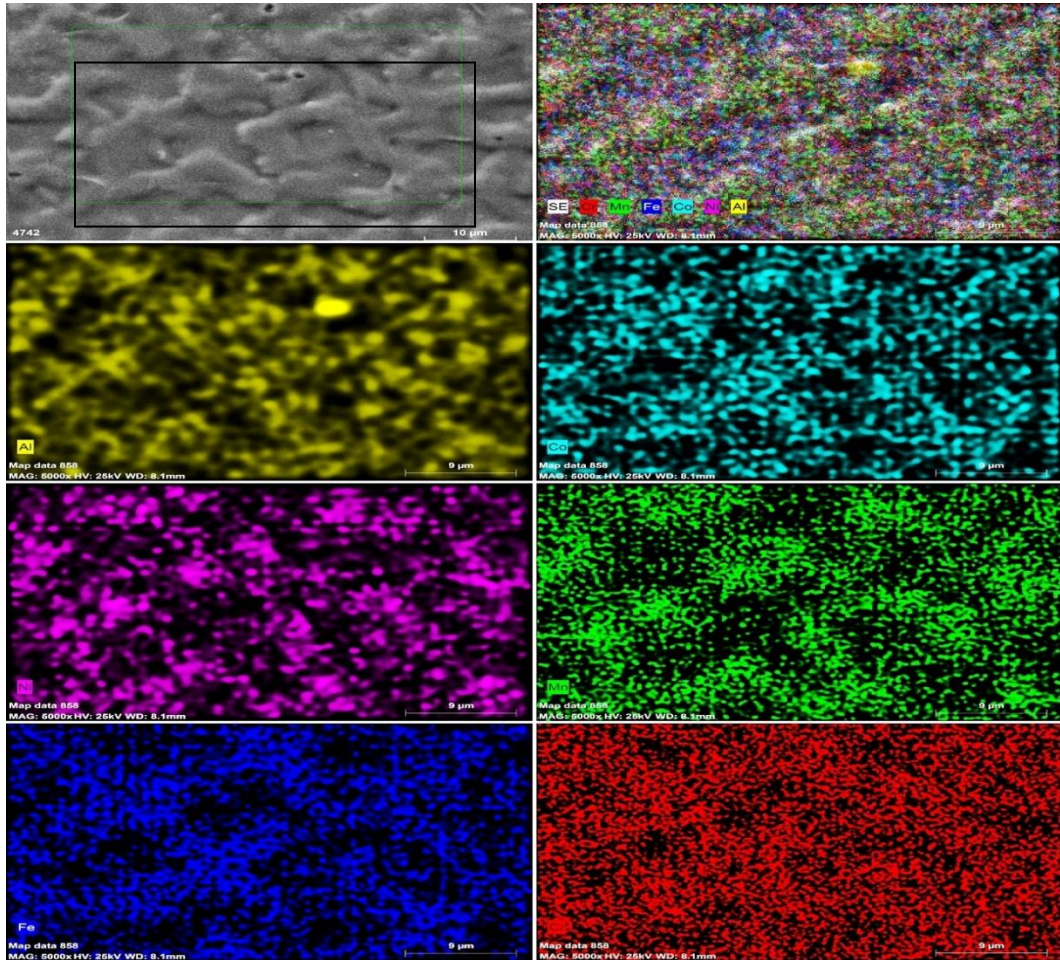
Şekil 7.10. 1100 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü



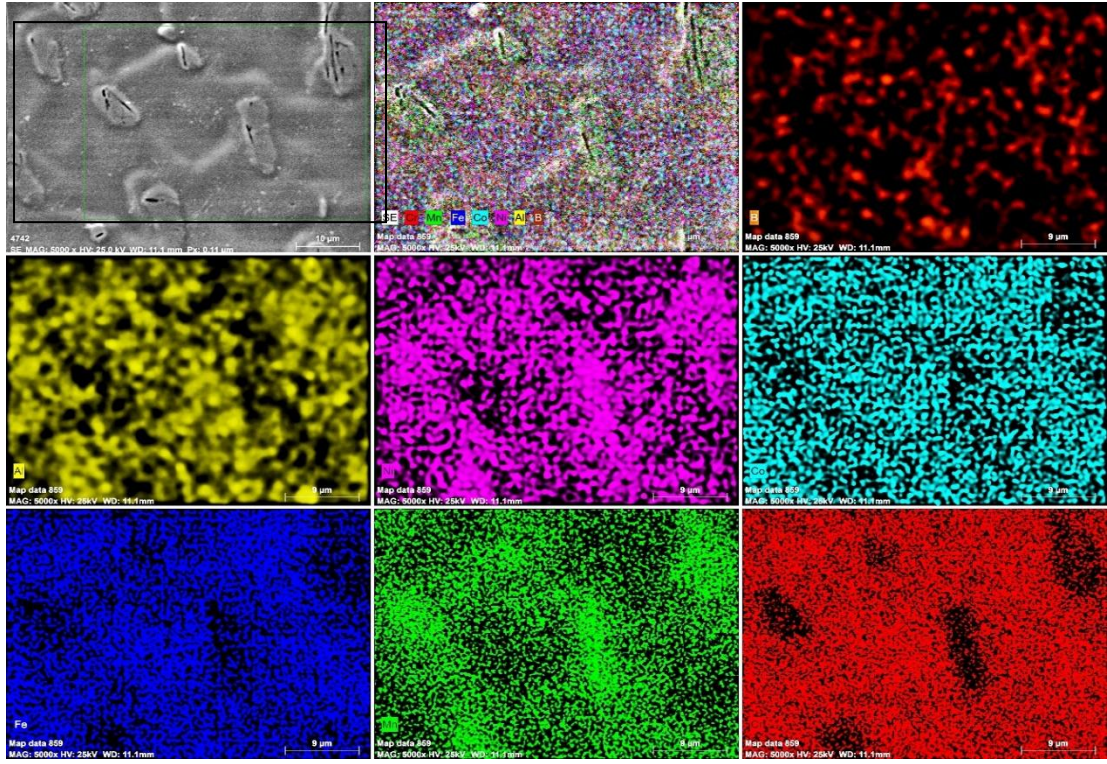
Şekil 7.11. 1100 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS görüntüsü

Borsuz, 24,387,947 ve 1100 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS analizlerinde, element oranlarının kendi grubu içerisinde farklı noktalarda birbirlerine yakın olduğunu görülmüştür. Fakat 1100 ppm bor içeren YEA'da bir noktada Cr oranının yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 7.11). Lokal bir bölgeden EDS alındığından dolayı, genel spektrometre analizlerinden alınan sonuçlar arasında farklılıklar görülmektedir. Lee ve arkadaşları tarafından çalışılmış olunan yüksek entropili AlCoCrCuFeNiBx alaşımlarının SEM-EDS analiz sonuçlarında, alaşım çökeltilerinin bazı bölgelerde Cr, Fe ve B bakımından zengin olduğu sonuçlarına varmışlardır [5].

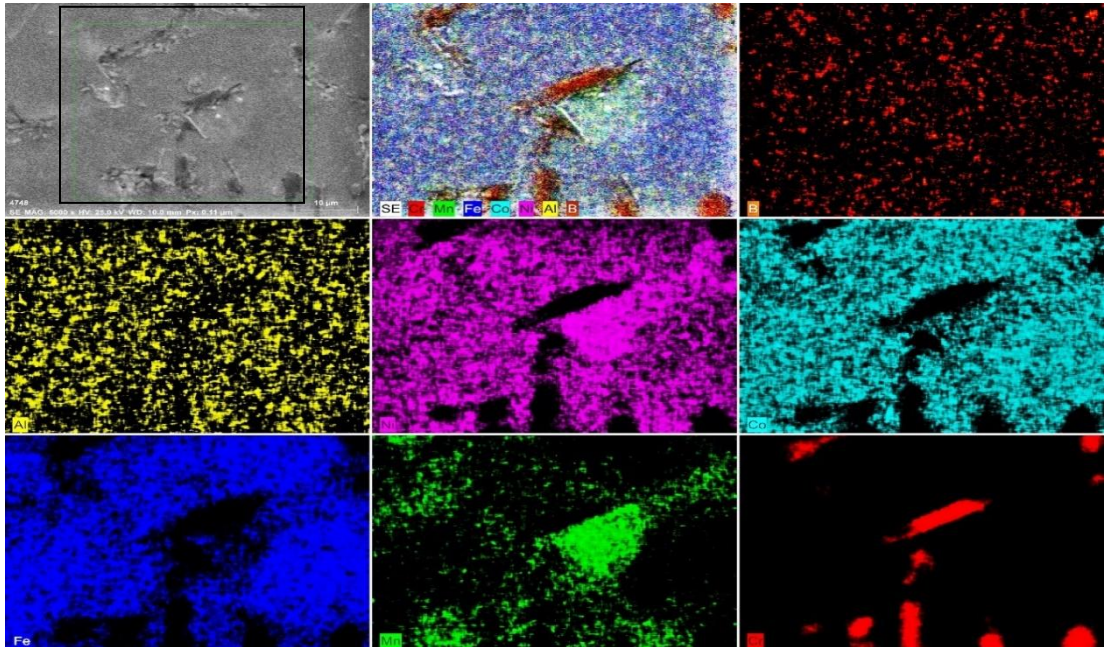
Üretimini gerçekleştirdiğimiz YEA'nın homojenlik durumları Şekil 7.12-7.13-7.14-7.15-7.16' de Mapping analizlerinde gösterilmektedir.



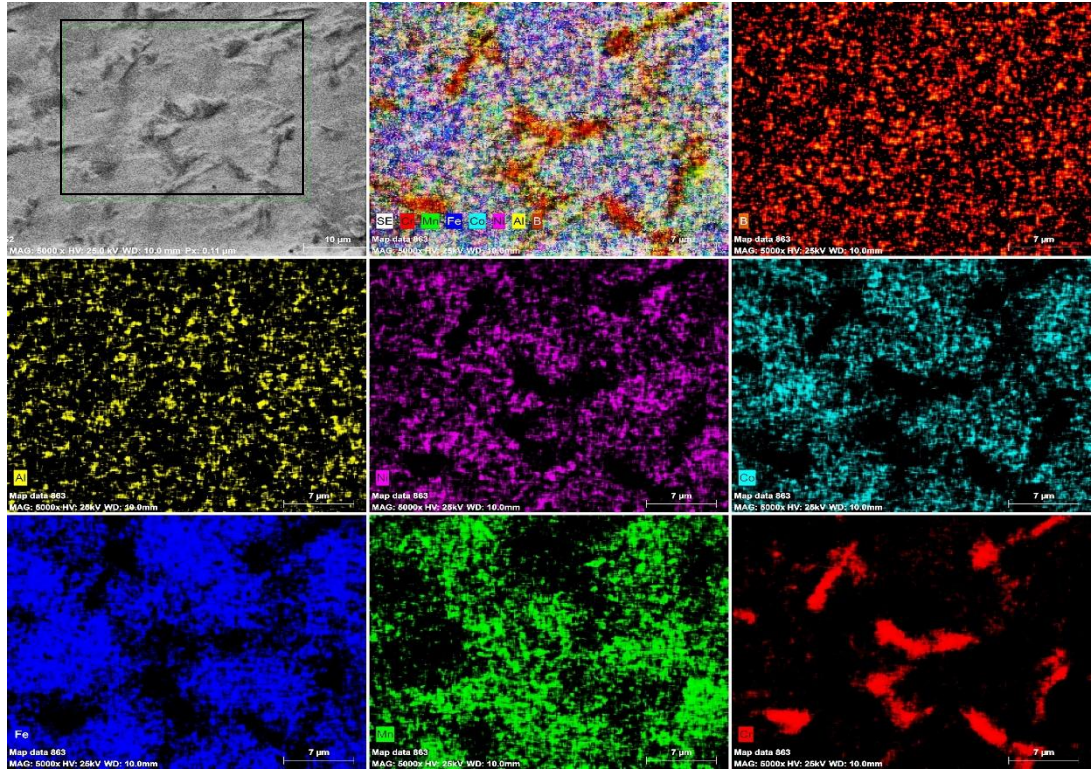
Şekil 7.12. Borsuz Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası



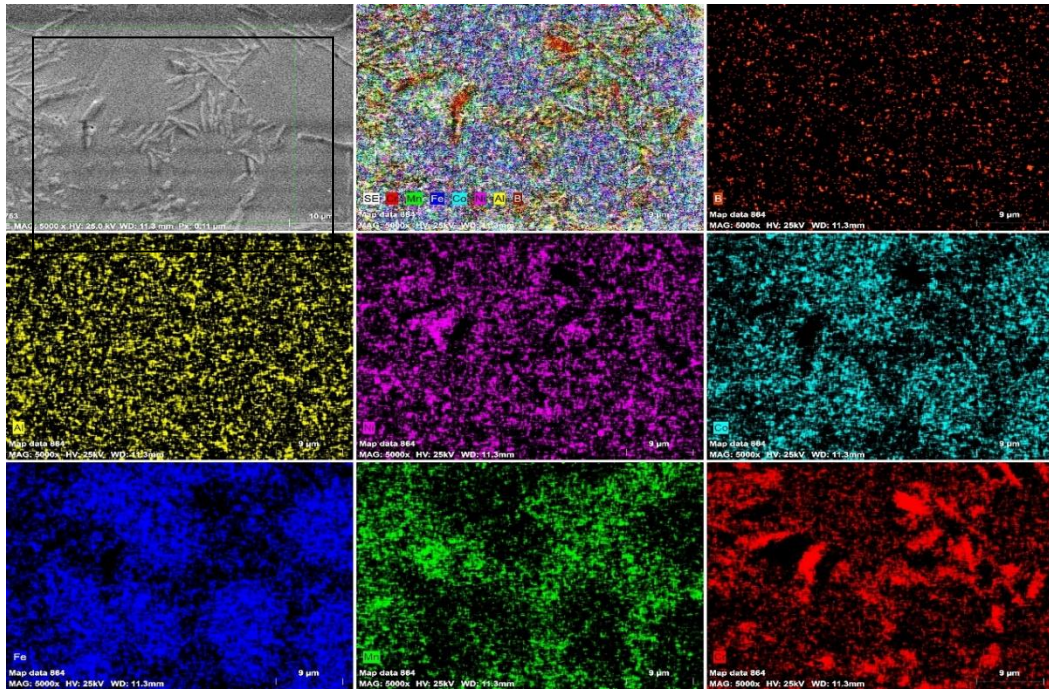
Şekil 7.13. 24 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası



Şekil 7.14. 387 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası



Şekil 7.15. 947 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası



Şekil 7.16. 1100 ppm bor ilaveli Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası

Arc Melting yöntemi ile ard arda 3 defa ergitme işlemi gerçekleştirilen YEA'nın Mapping analizlerine bakıldığında alaşım elementlerinin homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Chen ve arkadaşları tarafından çalışılmış olunan bor ilaveli yüksek entropili Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x alaşımı arc melting ile üretilmiş olup 3 defa ergitme işlemi yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmanın homojen bir dağılım sergilediği sonucuna varmışlardır [5]. Ayrıca Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'da görüldüğü gibi aynı periyotta yer alan, ergime sıcaklıkları birbirlerine yakın olan ve kendi aralarında güçlü bağlar kuran Co, Ni ve Fe elementlerinin yer yer zayıf olduğu dikkat çekmektedir. Bu zayıf olan kısmın ise, Al'den yoğun olduğu görülmektedir.

7.1.2. X-Işını Kırınımı Analiz (XRD) Sonuçları Ve Tartışma

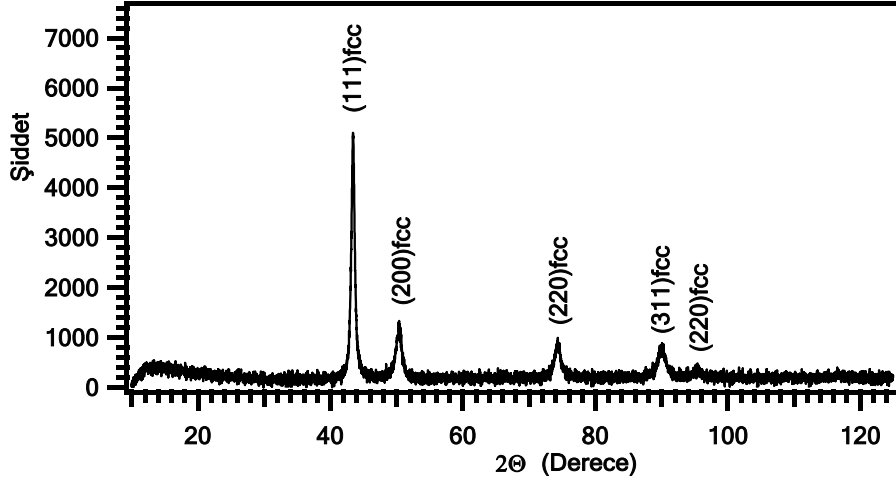
Gerçekleştirmiş olduğumuz 5 farklı parametredeki numunelerin, disk şekli gibi parçalama işlemleri yapılarak, elde edilmiş olunan YEA'nın XRD sonucu elde edilmiştir. Analizi yapılan borsuz ve bor ilaveli yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımların, XRD desen yapılarının genel anlamda değişmediğinin fakat kısmi farklılıklar olduğu gözlenmiştir.

YEA dökümden alındıktan sonra, XRD analiz sonuç verileri kullanılarak;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (7.1)$$

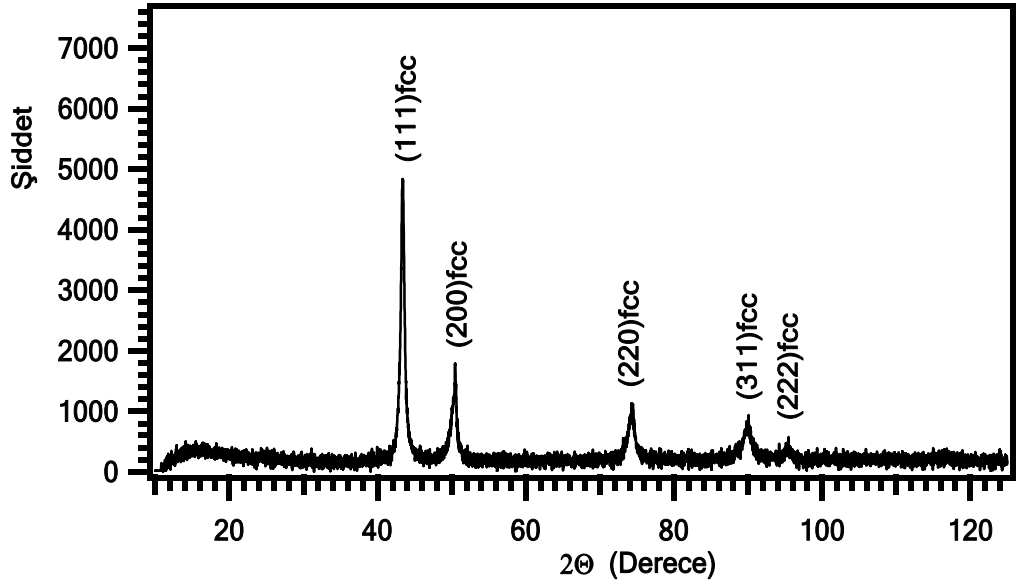
Denklemler ile çözülmüş olup, kristal yapılarının 5 numune için de yüzey merkezli kübik (YMK) olduğu görülmektedir.

Borsuz olan YEA'dan alınmış olunan X-ışını difraktoğramı indislenerek son hali Şekil 7.17' de gösterilmektedir. Borsuz olan YEA numunenin X-ışını difraktoğramı içerisinde bir fazın bulunduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen bu fazın, YMK kristal kafes yapısına sahip olduğu ve Şekil 7.17'de X-ışını difraktoğramının (111)_{ymk} pikinden, örgü parametresi $a_{ymk}=3,608\text{Å}$ olduğu görülmüştür.



Şekil 7.17. Borsuz YEA'dan alınan X-ışını difraktogramı

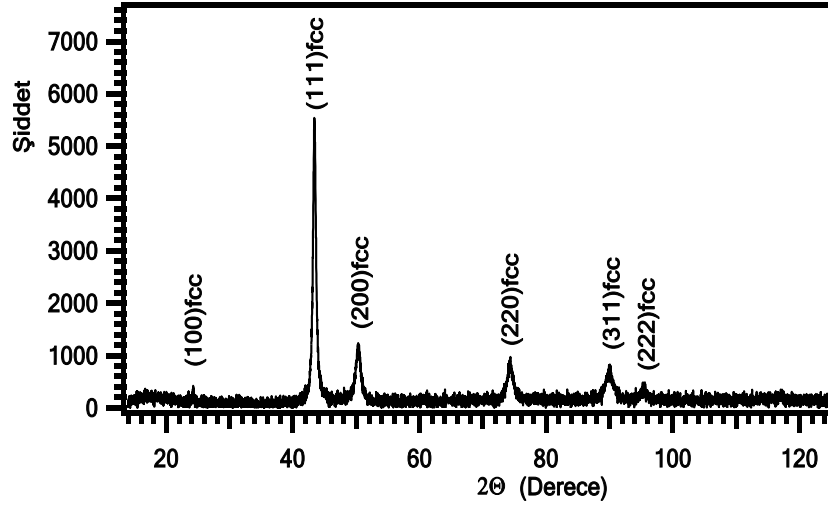
24 ppm bor ilaveli YEA'dan alınmış X-ışını difraktogramı indislenmiş durumda, Şekil 7.18.'de gösterilmektedir. İşlem sonucunda ve yapılan hesaplamalarda elde edilen X- ışını difraktogramında yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısına sahip olduğu rastlanmıştır. Şekil 7.18'de, meydana gelen desenlerin $(111)_{ymk}$ pikinden, örgü parametresi $a_{ymk}=3,609\text{Å}$ olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.18. 24 ppm bor ilaveli YEA'dan alınan X-ışını difraktogramı

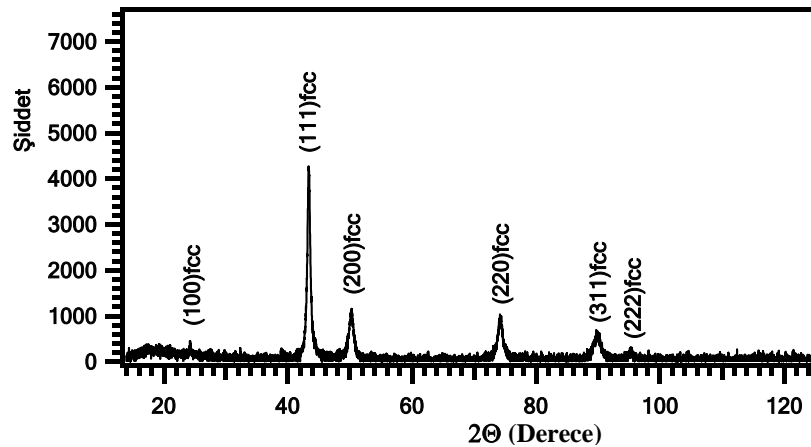
387 ppm bor ilaveli YEA'dan alınmış X-ışını difraktogramı indislenmiş durumda, Şekil 7.19.'de gösterilmektedir. İşlem sonucunda ve yapılan hesaplamalarda elde edilen X- ışını difraktogramında yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapı olduğu

görülmüştür. Şekil 7.19’de, meydana gelen X-ışını difraktogramı desenlerin $(111)_{ymk}$ pikinden, örgü parametresi $a_{ymk}=3,611 \text{ \AA}$ olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.19. 387 ppm bor ilaveli YEA’ dan alınan X-ışını difraktogramı

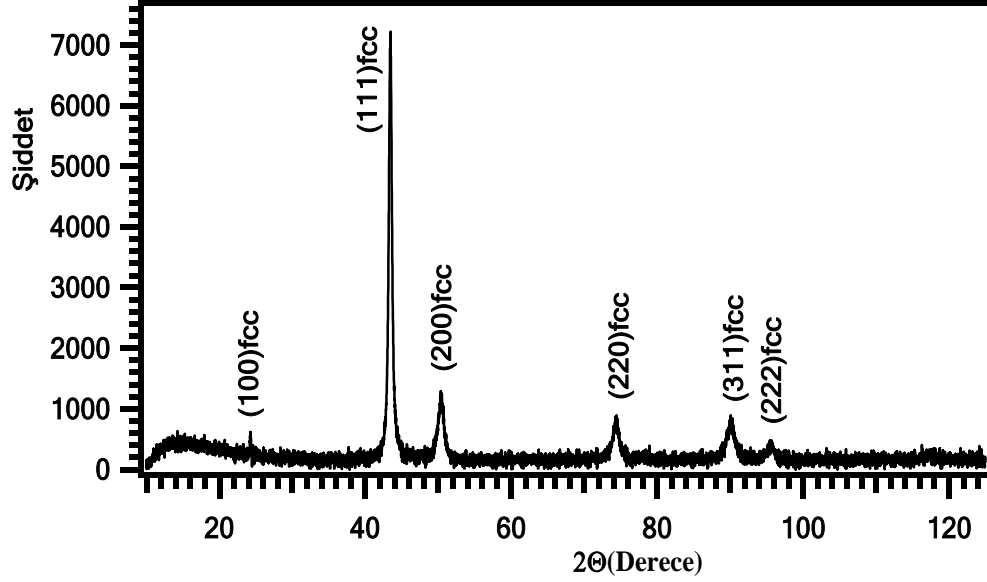
947 ppm bor ilaveli YEA’ dan alınmış X-ışını difraktogramı indislenmiş durumda, Şekil 7.20.’de gösterilmektedir. İşlem sonucunda ve yapılan hesaplamalarda elde edilen X- ışını difraktogramında yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısı görülmüştür. Şekil 7.22’de, meydana gelen X-ışını difraktogramı desenlerin $(111)_{ymk}$ pikinden, örgü parametresi $a_{ymk}=3,617 \text{ \AA}$ olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 7.20. 947 ppm bor ilaveli YEA’ dan alınan X-ışını difraktogramı

1100 ppm bor ilaveli YEA’ dan alınmış X-ışını difraktogramı indislenmiş durumu, Şekil 7.21.’de yer almaktadır. İşlem sonucunda ve yapılan hesaplamalarda elde edilen X- ışını

difraktogramında yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısına rastlanmıştır. Şekil 7.21’de, oluşan X-ışını difraktogramı desenlerin $(111)_{ymk}$ pikinden, örgü parametreleri $a_{ymk}=3,604 \text{ \AA}$ olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 7.21. 1100 ppm bor ilaveli YEA’ dan alınan X-ışını difraktogramı

Yukarıdaki şekillerde yer alan X-ışını difraktogramlarından bulunan örgü parametreleri Tablo 7.1’ de gösterilmektedir.

Tablo 7.1. YEA ait YMK fazları için hesabı yapılmış ymk örgü sabitleri

Numune Kodları	1	2	3	4	5
Örgü Sabitleri	3,608Å	3,609Å	3,611 Å	3,617 Å	3,604 Å

7.1.3. Sertlik Analiz Sonuçları

Borsuz ve farklı oranlarda bor ilavesi yapılmış olan, yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının farklı bölgelelerden alınan sertlik değerleri Tablo 7.2’de gösterilmektedir. Yüksek entropili alaşımlara, 200 kg’lık yükler ile 10 sn. süre ile her numune için 5 ayrı bölgeden ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.2. Rockwell sertlik analiz sonuçları

Borsuz	24 ppm	387 ppm	947 ppm	1100 ppm
45,98	48,75	54,16	54,95	58,20
45,65	50,64	52,24	57,40	54,83
47,11	51,42	53,35	56,60	57,82
47,54	52,07	54,37	51,96	55,54
48,50	50,85	56,50	57,52	58,01
ORTALAMA SONUÇLAR				
46,96 HRA	50,75 HRA	54,12 HRA	55,69 HRA	56,88 HRA

Bor ilavesine göre sertlik değişimlerine bakıldığında, bor ilave oranlarının artması ile beraberinde sertlik değerlerinde de artış görülmektedir. Bor ilaveli yüksek entropili numuneler bor oranı ile birlikte sertlik değerlerinin artmış olduğu görülmektedir. Borun literatürde arayer olarak bulunduğundan dolayı sertleştirme mekanizma aracılığıyla arttırdığı düşünülmektedir. Borsuz olan numunenin sertlik değerinden , 1100 ppm bor ilaveli numuneye doğru sertlik değeri %20'lik bir artış gözlemlenmiştir. Yizhu ve arkadaşlarının gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, elde edilen yüksek entropili $\text{CoCrFeNiAlxCu}_{0.7}\text{Si}_{0.1}\text{By}$ alaşımının sertlik değerleri bor oranının artması ile doğru orantılı olarak artış görülmüştür [21].

BÖLÜM 8

SONUÇ-TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Borsuz ve bor ilaveli yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının üretimleri gerçekleştirilmiş olup mikroyapısal ve mekaniksel analizler gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

1. Borsuz ve bor ilaveli olarak üretilen YEA'nın mikroyapı görüntülerinde dendritik ve interdendritik yapılar gözlemlenmiştir.
2. Bor ilave oranının artması ile beraberinde tane sınır noktalarında büyüme ve faz geçişleri daha belirgin ve homojen bir hale geldiği ortaya çıkmıştır.
3. Borsuz ve bor ilaveli YEA'nın XRD analiz sonuçlarına bakıldığında elde edilen kafes yapılarının yüzey merkezli kübik (YMK) olduğu görülmektedir.
4. Her numunenin, XRD analiz sonuçlarında örgü sabiti değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmüştür.
5. Borsuz, 24, 387, 947 ve 1100 ppm bor ilaveli YEA'nın SEM-EDS analizinde, element oranlarının kendi grubu içerisinde farklı noktalarda birbirlerine yakın olduğunu görülmüştür.
6. Mapping analizinde, homojen bir dağılım olduğu görülmektedir.
7. Rockwell sertlik analiz (HRA) sonuçlarında, borsuz olan numunenin sertlik değeri, 1100 ppm bor ilaveli numuneye kadar %20'lik bir artış olduğu görülmüştür.

Öneriler;

Gerçekleştirilen SEM ve optik analizlerinde, ppm bazında bor elementinin yaptığı etkileri görebilmek için yeterli olmayıp, hafif elementler için daha hassas olan EPMA gibi cihazlar ile analiz kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. ve Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61(October 2013), 1-93. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
2. Miracle, D. ve Senkov, O. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448-511.
3. <https://mme.iitm.ac.in/murty/hea> Son Erişim Tarihi: 30.12.2018
4. Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H. ve Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299-303.
5. C. P. Lee, Y. Y. Chen, C. H. Wu, C. Y. Hsu, J. W. Yeh, H. C. Shih (2007). Effect of boron on the corrosion properties of Al_{0,5}CoCrCuFeNiB_x high entropy alloys in 1N sulfuric acid. *ECS Transactions*, 2(26), 15-33.
6. Tang, W.-Y. ve Yeh, J.-W. (2009). Effect of aluminum content on plasma-nitrided Al x CoCrCuFeNi high-entropy alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(6), 1479-1486.
7. Zhang, K., Fu, Z., Zhang, J., Shi, J., Wang, W., Wang, H., Wang, Y. ve Zhang, Q. (2010). Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 502(2), 295-299
8. Singh, S., Wanderka, N., Kiefer, K., Siemensmeyer, K. ve Banhart, J. (2011). Effect of decomposition of the Cr–Fe–Co rich phase of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on magnetic properties. *Ultramicroscopy*, 111(6), 619-622.
9. Tsai, M.-H., Tsai, K.-Y., Tsai, C.-W., Lee, C., Juan, C.-C. ve Yeh, J.-W. (2013). Criterion for sigma phase formation in Cr-and V-containing high-entropy alloys. *Materials Research Letters*, 1(4), 207-212.
10. Zhang, K. ve Fu, Z. (2012). Effects of annealing treatment on phase composition

and microstructure of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys. *Intermetallics*, 22, 24-32.

11. Tsai, M.-H., Yuan, H., Cheng, G., Xu, W., Tsai, K.-Y., Tsai, C.-W., Jian, W. W., Juan, C.-C., Shen, W.-J. ve Chuang, M.-H. (2013). Morphology, structure and composition of precipitates in Al_{0.3}CoCrCu_{0.5}FeNi high-entropy alloy. *Intermetallics*, 32, 329-336.
12. Middleburgh, S., King, D., Lumpkin, G., Cortie, M. ve Edwards, L. (2014). Segregation and migration of species in the CrCoFeNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 599, 179-182.
13. Ma, S., Zhang, S., Gao, M., Liaw, P. ve Zhang, Y. (2013). A successful synthesis of the CoCrFeNiAl_{0.3} single-crystal, high-entropy alloy by Bridgman solidification. *Jom*, 65(12), 1751-1758.
14. Novak, T. G., Vora, H. D., Mishra, R. S., Young, M. L. ve Dahotre, N. B. (2014). Synthesis of Al_{0.5}CoCrCuFeNi and Al_{0.5}CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys by Laser Melting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 45(5), 1603-1607.
15. Huo, W.-y., Shi, H.-f., Ren, X. ve Zhang, J.-y. (2015). Microstructure and wear behavior of CoCrFeMnNbNi high-entropy alloy coating by TIG cladding. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015
16. Yu, Y., Liu, W., Zhang, T., Li, J., Wang, J., Kou, H. ve Li, J. (2014). Microstructure and tribological properties of AlCoCrFeNiTi_{0.5} high-entropy alloy in hydrogen peroxide solution. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(1), 201-207.
17. Shun, T.-T., Hung, C.-H. ve Lee, C.-F. (2010). Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1-2), 105-109.
18. Zhang, F., Zhang, C., Chen, S.-L., Zhu, J., Cao, W.-S. ve Kattner, U. R. (2014). An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad*, 45, 1-10.

19. Xu, X., Liu, P., Guo, S., Hirata, A., Fujita, T., Nieh, T., Liu, C. ve Chen, M. (2015). Nanoscale phase separation in a fcc-based CoCrCuFeNiAl 0.5 high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 84, 145-152.
20. Liu Xiaotao, Lei Wenbin, Ma Lijuan, Liu Jinling, Liu Jing, Cui Jianzhong (2016). Effect of Boron on the Microstructure , Phase Assemblage and Wear Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(9): 2201-2207.
21. Yizhu He, Jialiang Zhang, Hui Zhang, Guangsheng Song (2017). Effects of Different Levels of Boron on Microstructure and Hardness of CoCrFeNiAl_xCu_{0.7}Si_{0.1}By High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding. *Coatings*, 7(1): 7.
22. İlhan M.. (2013), Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle BaTa₂O₆ üretimi, Fe Giderimi, Lüminesans ve Termodinamik Özellikler, Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 197 s.
23. Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, Chen GL, Liaw PK. (2008), Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv Eng. Mater*, 10(6):534-8
24. Alotaibi S., (2017), Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy, M.Sc. Thesis, University of California, 115 p.
25. Ashby M.F.. (2011), *Materials Selection in Mechanical Design*, fourth ed. Butterworth- Heinemann, Elsevier, Oxford, UK.
26. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S.,(2014), *High Entropy Alloys*
27. Smith, C.S.. (1963), *Four Outstanding Researchers in Metallurgical History*. American Society for Testing and Materials, Baltimore MD.
28. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B., (2004), Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng.*
29. Ranganathan, S., (2003), Alloyed pleasures: multimetallic cocktails, *Curr. Sci.*, 85.

30. Yong Zhang, Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Vd., 2014, Microstructures and properties of high-entropy alloys.
31. Chikumba S. ve Rao V., 2015, High Entropy Alloys: Development and Applications, ICLTET'2015, South Africa, 15 p.
32. Miracle D.B., Miller J. D., Senko, O.N., Woodward C., Uchic M.D., Tiley J., 2014, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, Entropy
33. Yeh, J.W., 2013a, Alloy design strategies and future trends in high- entropy alloys, J. Met., 65, 1759-1771.
34. Yeh J. W., 2006, Recent progress in high-entropy alloys, J. Annales De Chimie- Science Des Materiaux, 31, 633-648.
35. Yeh, J.W., Chen, Y.L., Lin, S.J., Chen, S.K., 2007b., High-entropy-alloys- A new era of exploitation Mater. Sci. Forum, 560, 1-9.
36. Cantor, B. (2014). Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*, 16(9), 4749-4768. doi:10.3390/e16094749.
37. Yeh JW.2011, Recent progress in high-entropy alloys, Presentation at Changsha meeting.
38. Yeh, J.-W., Chang, S.-Y., Hong, Y.-D., Chen, S.-K. ve Lin, S.-J. (2007). Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1), 41-46.
39. Zhou, Y., Zhang, Y., Wang, Y. ve Chen, G. (2007). Solid solution alloys of Al Co Cr Fe Ni Ti x with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied physics letters*, 90(18), 181904.
40. Zhang, Y., Yang, X. ve Liaw, P. (2012). Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *Jom*, 64(7), 830-838.
41. Yeh, J.-W., Lin, S.-J., Chin, T.-S., Gan, J.-Y., Chen, S.-K., Shun, T.-T., Tsau, C.-H. ve Chou, S.-Y. (2004). Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-

Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(8), 2533-2536.

42. Zhang, Y., Zuo, T., Cheng, Y. ve Liaw, P. K. (2013). High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Scientific reports*, 3, 1455.
43. Kao YF, Chen TJ, Chen SK, Yeh JW. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and edeformed $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 < x < 2$) high-entropy alloys. *J Alloys Comp* 2009;488:57e64.
44. Chou, H.P. , Chang, Y.S. , Chen, S.K. , Yeh, J.W. , 2009, Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys. *Mater. Sci. Eng. B* 163, 184-189.
45. Lucas, M.S., Belyea, D., Bauer, C., Bryant, N., Michel, E., Turgut, Z., et al., 2013. Thermomagnetic analysis of FeCoCr_xNi alloys: magnetic entropy of high-entropy alloys. *J. Appl. Phys.* 113, 17A923-1-17A923-4.
46. International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009.
47. Tsai, M.H., Yeh, J.W., Gan, J.Y., 2008b. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon. *Thin Solid Films* 516, 55275530.
48. Tsai, M.H., Wang, C.W., Tsai, C.W., Shen, W.J., Yeh, J.W., Gan, J.W., et al., 2011. Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization. *J. Electrochem. Soc.* 158, H1161-H1165.
49. Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K., Zhang Y., 2016, High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications, Springer, 524 p.
50. Benjamin J.S., 1970, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Mater. Trans.*, B1, 2943-2944
51. Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y., Yeh J.W., Tsai C.W., Chuanh A., vd., 2012, Fatigue behaviour of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloys, *Acta Mater.*,

60, 5723-5734.

52. Tüzüenalp K.K., Ünalın İ., Öksüz Y. T., Kocatepe K., 2010, Ticari Saf Alüminyumun Yönlü Katılaştırılması İçin Düzenek Geliştirilmesi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 321-329
53. Wang F.J., Zhang Y., 2008, Effect of Co Addition on crystal structure and mechanical properties of Ti_{0,5}CrFeNiAlCo high entropy alloy. Mater. Sci. Eng., A 496, 214-216.
54. Mishra A.K., Samal S., Biswas K., 2012, Solidification behaviour of TiCuFeCoNi high entropy alloys, Trans. Indian Inst. Met., 725-730.
55. Mridha S., Samal S., Khan P.Y., Biswas K., Govind 2013, Processing and Consolidation of nanocrystalline Cu_aZn_aTi_aFe_aCr high-entropy alloys via mechanical alloying, Metall. Mater. Trans., A44, 4532-4541.
56. Juan C.C., Hsu C.Y., Tsai C.W., Wang W.R., Sheu T.S., Yeh J.W., et al., 2013, on microstructure and mechanical performance of AlCoCrFeMo_{0,5}Ni_x high entropy alloys, Intermetallics, 32, 401-407.
57. Chuang, M.H., Tsai, M.H., Tsai, C.W., Yang, N.H., Chang, S.Y., Yeh, J.W., et al., 2013. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5} multicomponent alloy. J.Alloys Compd. 551, 12-18

ÖZGEÇMİŞ

Yusuf KARACA 1995 yılında Adana Ceyhan'da doğdu. İlköğrenimini ve Ortaöğrenimlerini Ceyhan'da tamamlarken, lise eğitimini Ceyhan'da bulunan Heydar Aliyev Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi'nde, Kimya dalında tamamladı. Lisans eğitimini Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde, 2017 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl içerisinde Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

Adres: Fatih Sultan Mehmet Mahallesi. Pamukeli Caddesi. Belediye Memur Evleri
A/2 Blok. Kat:4 No:15. Ceyhan/ADANA

Telefon: 0543 509 50 55

E-posta: yusufkaraca50@gmail.com

Akademik Çalışmalar

1. Furkan GÖKÇE, Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL, Yusuf KARACA, ‘‘**Investigation On Weldability Of 304l Stainless Steel**’’, 2nd International Conference On Material Science and Technology in Cappadocia., ss. 509. October 11-13 2017.
2. Yusuf KARACA, Cemal ÇARBOĞA, Murat ESKİL., ‘‘**Overview Of High Entropy Alloys: A Review**’’, 3rd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia., ss. 202-208., September 17-19 2018.
3. Necla UNSALAN, Yusuf KARACA, Cemal CARBOGA, Bilal DEMIREL., Esen DAĞAŞAN BULUCU., ‘‘**1.2379 Heat Treatment in Cold Work Tool Steels**’’, The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology in ÇEŞME., ss.597., April 10-12 2018.
4. Mohammad Amin ARMAN, Cemal ÇARBOĞA, Yusuf KARACA., ‘‘**Investigation of Wear Behaviour of Different Mikroalloying Boron Added AISI 4140 Stell**’’, The Internatinonal Conference on Materials Science,

Mechanical and Automotive Engineerings and Technology in ÇEŞME., ss. 609., April 10-12 2018.

5. Cemal ÇARBOĞA, Yusuf KARACA, Nezihe ERZİN, Serkan DAL, Khangardash ASKEROV., ‘‘**Microstructure and Mechanical Properties of 304 Stainless Steel With Different Proportions of Boron Added**’’, The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology in ÇEŞME., ss. 610., April 10-12 2018.
6. Yusuf KARACA, Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT., ‘‘ **CrMnFeCoNiAl Yüksek Entropili Alaşımının Vakum Arc Melting Yöntemi ile Üretimi**’’, Fourth International Iron & Steel Symposium., ss.491-493., April 4-6 2019.
7. Yusuf KARACA, Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT., ‘‘**Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl Alaşımlara Bor İlavesinin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi** ’’, International Symposium on Boron., ss.258-264., April 17-19 2019.

