T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARDA MİKROYAPI OLUŞUMU VE ALAŞIM ELEMENTLERİNİN YAPIYA ETKİLERİ

DOKTORA TEZİ Azmi ERDOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı

Tez Danışmanı

- : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
- : Prof. Dr. Sakin ZEYTİN

T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARDA MİKROYAPI OLUŞUMU VE ALAŞIM ELEMENTLERİNİN YAPIYA ETKİLERİ

DOKTORA TEZİ

Azmi ERDOĞAN

:

Enstitü Anabilim Dalı

### METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 31 / 01 / 2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/eyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Prof. Dr. Doç. Dr. Fevzi YILMAZ Sakin ZEYTİN **Ş. Hakan ATAPEK** Jüri Başkanı Üye Üye Yrd. Doc. Dr. Yrd. Doc. Dr. Yıldız YARALI ÖZBEK Erdal KARADENİZ Üye

### BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Azmi ERDOĞAN 31.01.2018

### TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Sakin ZEYTİN'e teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamda tez izleme jürisinde görev alarak yönlendirmeleriyle destek ve katkı sağlayan hocalarım Yrd. Doç. Dr. Yıldız YARALI ÖZBEK'e ve Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADENİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü imkanlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı başta olmak üzere bölüm öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Doktora eğitimim boyunca tecrübeleri ile hem bilimsel hem de manevi olarak yol gösteren Arş. Gör. Dr. Tuba YENER'e, çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen tekniker Erkut TAŞ'a ve herzaman her konuda desteği ve yardımları sebebiyle Doç. Dr. M. Sabri GÖK'e teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2015-50-02-037) müteşekkirim.

Herzaman yanımda olan, sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen babam Kazım ERDOĞAN'a, annem Zuhal ERDOĞAN'a, çalışma yoğunluğumda yeterince ilgilenemediğim kızlarım Zeynep ve Zehra ERDOĞAN'a, doktoram boyunca sabrını ve desteğini esirgemeyen eşim Merve ERDOĞAN'a minnet ve sevgi borçluyum.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLOLAR LİSTESİ	xii
ÖZET	XV
SUMMARY	xvi

## BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1

## BÖLÜM 2.

ALAŞIMIN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Demir Esaslı Alaşımlar	5
2.1.1. Çelikler	5
2.1.2. Dökme demirler	5
2.2. Demir Dışı Alaşımlar	6
2.2.1. Alüminyum alaşımları	6
2.2.2. Bakır alaşımları	7
2.2.3. Magnezyum alaşımları	7
2.2.4. Titanyum alaşımları	8
2.3. Yüksek, Orta ve Düşük Entropili Alaşımlar	8

BÖLÜM 3.	
YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR	9
3.1. Giriş	9

3.2. Yüksek Entropili Alaşımlar	. 11
3.3. Yüksek Entropili Alaşımların Notasyonu	. 12
3.4. Yüksek Entropili Alaşımlar Kavramı	13
3.5. Çoklu Ana Element Etkisi (Çekirdek Etkileri)	. 16
3.5.1. Yüksek entropi etkisi	. 17
3.5.2. Kafes distorsiyon etkisi	22
3.5.3. Yavaş difüzyon etkisi	25
3.5.4. Kokteyl etkisi	. 26
3.6. Yüksek Entropili Alaşımların Tasarımı	. 29
3.7. Yüksek Entropili Alaşımların Katı Eriyikler	. 33
3.8. Yüksek Entropili Alaşımlarda İntermetalikler, Arayer Bileşikleri	. 35
3.8.1. İntermetalik fazlar	. 36
3.8.1.1. B2 fazı	. 35
3.8.1.2. L1 <sub>2</sub> faz1	. 36
3.8.1.3. Sigma fazı	36
3.8.1.4. Laves faz1	. 37
3.8.2. Arayer bileşikleri (Hägg fazları)	37
3.9. Mekanik Özellikler	38
3.10. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi	40
3.10.1. Ergitme ve döküm yöntemleri	41
3.10.2. Katı hal üretim yöntemleri	. 44
3.10.3. HEA ve HEA-esaslı kaplamalar	45
3.11. Literatür Özeti	. 46
3.12. Potansiyel Kullanım Alanları	63
3.13. Gelecek Beklentileri	64

### BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
4.1. Amaç	67
4.2. Numunelerin Hazırlanması	69
4.3. Numunelerin ECAS ile sinterlenmesi	70
4.4. Sinter Parametreleri	72

4.5. Döküm İşlemi	73
4.6. Homojenizasyon İşlemi	74
4.7. Oksidasyon İşlemi	75
4.8. Yüksek Entropili Alaşımların Fiziksel Karakterizasyonu	
4.8.1. Taramalı elektron mikroskobu analizi	76
4.8.2. X-ışını kırınım analizleri	76
4.9. Mikrosertlik Ölçümü	77

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	78
5.1. Döküm Sonrası Mikroyapı Karakterizasyonu	78
5.1.1. T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	78
5.1.2. T3 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	80
5.1.3. T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımı yapısı	83
5.1.4. T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	85
5.1.5. T7 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	88
5.2. ECAS Sinterleme Sonrası Mikroyapı Karakterizasyonu	90
5.2.1. T1 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	90
5.2.2. T2 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,25</sub> ) alaşımı yapısı	92
5.2.3. T3 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	94
5.2.4. T4 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımı yapısı	96
5.2.5. T5 (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	98
5.2.6. T6 (FeCrCoNiAl <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	100
5.2.7. T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı yapısı	102
5.2.8. T8 (FeCrCoNi) alaşımı yapısı	104
5.3. Sinterleme ve Döküm Sonrası Mikro Sertlik Sonuçları	106
5.4. Homojenizasyon Sonrası Mikroyapı Karakterizasyonu	109
5.5. Homojenizasyon Sonrası Mikro Sertlik Sonuçları	120
5.6. Alüminyun ve Titanyum Elementlerinin Faz Oluşumuna Etkileri	122
5.7. Oksidasyon Testi Sonuçları	128

### BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	134
6.1. Sonuçlar	134
6.2. Öneriler	138

KAYNAKLAR	139
EKLER	148
ÖZGEÇMİŞ	176

# SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

А	: Amper
d	: Düzlemler arası mesafe
ECAS	: Elektrik Akım Destekli Sinterleme
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi
G	: Gibbs Serbest Enerjisi
GPa	: Giga Paskal
Н	: Entalpi
HEA	: Yüksek Entropili Alaşımlar
HMK	: Hacim merkezli kübik
HV	: Vickers sertlik
MPa	: Mega Paskal
S	: Entropi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
R	: Üniversal gaz sabiti
YMK	: Yüzey merkezli kübik
XRD	: X-Işınları difraksiyonu
VEC	: Valans elektron konsantrasyonu
δ	: Atomsal boyut farkı
σ	: Sigma fazı
θ	: Bragg açısı
20	: Saçılım açısı
λ	: Kullanılan X-ışınının dalga boyu
Å	: Angström
$\Delta H_{kr \$}$	: Karışım entalpisi
$\Delta S_{krş}$	: Karışım entropisi

# ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. İkili alaşımlarda karışım entropisin değişimi	14
Şekil 3.2. Eşmolar alaşımlarda karışım entropisinin element sayısının bir	
fonksiyonu olarak değişimi	15
Şekil 3.3. A) Alaşımların sınıflandırılması B) Dünyadaki malzemelerin $\Delta S_{krs}$ 'e	
göre sınıflandırılması	19
Şekil 3.4. Üç farklı hal için ortalama karışım serbest enerji eğrileri	21
Şekil 3.5. İkiden yedi elemente eşmolar alaşımların XRD paternleri. CuNi:	
YMK, CuNiAl: YMK + düzenli HMK, CuNiAlCo: YMK +	
HMK, CuNiAlCoCr: YMK + HMK, CuNiAlCoCrFe: YMK +	
HMK, CuNiAlCoCrFeSi: YMK + HMK	22
Şekil 3.6. (a) HMK ve (b) YMK kristal kafes yapıları 5 temel elementli	23
Şekil 3.7. Bragg difraksiyonunda kafes distorsiyonunun etkisi. a)aynı atomlara	
sahip mükemmel kafes, b) farklı boyutlarda atomlara sahip katı	
eriyiğin oluşturduğu kafes distorsiyonu, c) sıcaklık ve kafes	
distorsiyonunun XRD piklerine etkisi	24
Şekil 3.8. CoCrCuNiFeAlx alaşımında sertlik ve kafes parametresinin farklı x	
değerlerine göre değişimi. A) CoCrCuNiFeAlx alaşımı sertliği,	
B) YMK fazın kafes parametresi, C) HMK fazın kafes	
parametresi	27
Şekil 3.9. CoCrFeNiAlx alaşımında farklı x değerlerine bağlı olarak sertlik ve	
yapı değişimi	28
Şekil 3.10. Çeşitli HEA'ların 17-4 paslanmaz çelik,Hastelloy ve 316 paslanmaz	
çelik ile birlikte sertlik grafiği	28
Şekil 3.11. Tekli katı eriyik yapıya sahip HEA'larda VEC parametresine göre	
kristal yapı	32
Şekil 3.12. Valans elektron konsantrasyonuna bağlı olarak sertlik değişimi	32

Şekil	3.13. Atomik boyut farklılığına bağlı olarak sertlik değişimi 3
Şekil	3.14. Ark ergitme ile üretilen $Al_{0.5}$ CoCrCuFeNi alaşımının mikroyapısı . 4
Şekil	3.15. Bridgman katılaşma yönteminin şematik görüntüsü 4
Şekil	3.16. LENS yönteminin şematik diyagramı 4
Şekil	3.17. Şematik olarak mekanik alaşımlama işlemi (Bilyalar ile tozlar
	arasındaki etkileşime bağlı olarak kırılma ve kaynak ikilemi 4
Şekil	3.18. DC ve RF püskürtme yöntemlerinin şematik diyagramı 4
Şekil	3.19. CoCrFeNiNbx alaşımı XRD patternleri 4
Şekil	3.20. CoCrFeNiNbx alaşımı SEM görüntüleri A) x=0 B) x=0.103 C)
	x=0.155 D) x=0.206 E) x= 0.309 F) x=0.412
Şekil	3.21. CoCrFeNiNbx alaşımı mühendislik çekme gerilmesi-uzama eğrisi 4
Şekil	3.22. Homojenize edilen CoCrFeMnNiVx alaşımlarında basma testi
	eğrileri 5
Şekil	3.23. CoCrFeNiMn yüksek entropili alaşımın farklı sürelerde mekanik
	alaşımlandırma ve SPS sonrası XRD paternleri 5
Şekil	3.24. (FeCrNiCo) $Al_xCu_y$ alaşımın basma testi eğrileri
Şekil	4.1. Çalışmanın akış şeması6
Şekil	4.2. Elektrik akım destekli sinterleme şematik görüntüsü 7
Şekil	4.3. a) Sinterleme işleminde kullanılan kalıp şekli ve boyutları b) Sinter
	numunelerin makro görselleri 7
Şekil	4.4. Döküm sistemi şematik görüntüsü 7
Şekil	4.5. Protherm PTF 16/80/610 model tüp firin
Şekil	4.6. Protherm PLF 130/15 model kamara tipi fırın 7
Şekil	4.7. TESCAN MAIA3 XMU model taramalı elektron mikroskobu 7
Şekil	4.8. RIGAKU® XRD D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi . 7
Şekil	4.9. QNESS Q10M model Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı 7
Şekil	5.1. T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a)
	X1000 b) X20000
Şekil	5.2. T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü 7
Şekil	5.3. T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD paterni
Şekil	5.4. T3 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a)
	X1000 b) X10000

Şekil 5.5. T3 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	81
Şekil 5.6. T3 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD paterni.	82
Şekil 5.7. T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a)	
X1000 b) X10000	83
Şekil 5.8. T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımına ait SEM görüntüsü	84
Şekil 5.9. T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) numunesi XRD paterni.	85
Şekil 5.10. T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a)	
X1000 b) X10000	86
Şekil 5.11. T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	86
Şekil 5.12. T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD paterni	87
Şekil 5.13. T7 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a)	
X1000 b) X10000	88
Şekil 5.14. T7 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	88
Şekil 5.15. T7 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD paterni	89
Şekil 5.16. T1 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	90
Şekil 5.17. T1 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD paterni.	92
Şekil 5.18. T2 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,25</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	93
Şekil 5.19. T2 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,25</sub> ) numunesi XRD paterni	94
Şekil 5.20. T3 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	95
Şekil 5.21. T3 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD paterni.	96
Şekil 5.22. T4 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımına ait SEM görüntüsü	97
Şekil 5.23. T4 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) numunesi XRD paterni	98
Şekil 5.24. T5 (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	99
Şekil 5.25. T5 (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) sinter numunesi XRD paterni	100
Şekil 5.26. T6 (FeCrCoNiAl <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	101
Şekil 5.27. T6 (FeCrCoNiAl <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) sinter numunesi XRD paterni	102
Şekil 5.28. T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) alaşımına ait SEM görüntüsü	103
Şekil 5.29. T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) sinter numunesi XRD paterni	104
Şekil 5.30. T8 (FeCrCoNi) alaşımına ait SEM görüntüsü.	105
Şekil 5.31. T8 (FeCrCoNi) sinter numunesi XRD paterni	106
Şekil 5.32. Sinter ve döküm sonrası numunelerin mikrosertlikleri (HV <sub>0,1</sub> )	107

Şekil 5.33. T $1_{d\"okum}$ (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) alaşımı homojenizasyon sonras	1
mikroyapısı a) X2000 b) X5000	. 109
Şekil 5.34. T3 $_{d\"okum}$ (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ Ti $_{0,5}$ ) alaşımı homojenizasyon sonras	1
mikroyapısı a) X2000 b) X5000	. 110
Şekil 5.35. T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımı homojenizasyon sonras	1
mikroyapısı a) X2000 b) X5000	. 111
Şekil 5.36. T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı homojenizasyon sonras	1
mikroyapısı a) X2000 b) X5000	. 112
Şekil 5.37. T7 $_{d\"okum}$ (FeCrCoNiAlTi $_{0,5}$ ) alaşımı homojenizasyon sonras	1
mikroyapısı a) X2000 b) X5000	. 113
Şekil 5.38. T1 (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ ) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapıs	1
a) X1000 b) X2000	. 114
Şekil 5.39. T2 (FeCrCoNiAl_{0,5}Ti_{0,25}) alaşımı homojenizasyon sonras	1
mikroyapısı a) X1000 b) X2000	. 115
Şekil 5.40. T3 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) alaşımı homojenizasyon sonras	1
mikroyapısı a) X1000 b) X2000	. 115
Şekil 5.41. T4 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapıs	1
a) X1000 b) X2000	. 116
Şekil 5.42. T5 (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapıs	1
a) X1000 b) X2000	. 117
Şekil 5.43. T6 (FeCrCoNiAl_{0,25}Ti_{0,5}) alaşımı homojenizasyon sonrası	
mikroyapısı a) X1000 b) X2000	. 118
Şekil 5.44. T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapıs	1
a) X1000 b) X2000	. 119
Şekil 5.45. T8 (FeCrCoNi) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a	)
X1000 b) X2000	. 119
Şekil 5.46. Homojenizasyon sonrası numunelerin mikrosertlikleri ( $HV_{0,1}$ )	. 121
Şekil 5.47. T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) alaşımı oksit mikroyapısı ve elemente	1
dağılım haritası	. 129
Şekil 5.48. T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) alaşımı oksit mikroyapısı ve elemente	1
dağılım haritası	. 130

Şekil 5.49. T5 $_{d\"okum}$ (FeCrCoNiTi $_{0,5}$ ) alaşımı oksit mikroyapısı ve elementel	
dağılım haritası	130
Şekil 5.50. T1 <sub>döküm</sub> ve T5 <sub>döküm</sub> alaşımların 1000°C 50 saat oksidasyon testi	
sonucu XRD paterni	131
Şekil 5.51. T5 ve T7 alaşımların 1000°C 50 saat oksidasyon testi sonucu XRD	
paterni	132
Şekil 5.52. 1000°C'de yapılan oksidasyon testlerinde numunelerde meydana	
gelen ağırlık değişimi	133

# TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Eşmolar alaşımlarda bileşen element sayısına göre karışım	
entropisinin değişimi	19
Tablo 3.2. Tipik geleneksel alaşımların hesaplanmış ergiyik haldeki karışım	
entropileri	20
Tablo 3.3. Nikel için farklı YMK matrislerde difüzyon parametreleri	26
Tablo 3.4. Bazı elementlerin Miedema modeline göre hesaplanmış aralarında	
karışım entalpisi değerleri ΔHkrş (kj/mol)	31
Tablo 3.5. Bazı elementlerin atomik yarıçap değerleri	31
Tablo 3.6. AlNbTiV alaşımı basma testi mekanik özellikleri	52
Tablo 4.1. Tezde kullanılan tozların özellikleri.	69
Tablo 4.2. Tezde kullanılacak numunelerin kimyasal içerikleri	69
Tablo 4.3. T1, T2, T3 ve T4 alaşımları için sinterleme sırasında ölçülen voltaj	
ve sıcaklık değerleri	72
Tablo 4.4. T5, T6, T7 ve T8 alaşımları için sinterleme sırasında ölçülen voltaj	
ve sıcaklık değerleri.	73
Tablo 5.1. Şekil 5.2.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait	
EDS verileri	79
Tablo 5.2. T $1_{d\"okum}$ (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen	
veriler	80
Tablo 5.3. Şekil 5.5.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait	
EDS verileri	81
Tablo 5.4. $T3_{d\ddot{o}k\ddot{u}m}$ (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) numunesi XRD sonuçlarında elde	
edilen veriler	83
Tablo 5.5. Şekil 5.8.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait	
EDS verileri	84

Tablo 5.6. T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen
veriler
Tablo 5.7. Şekil 5.11.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri
Tablo 5.8. T5 $_{d\"okum}$ (FeCrCoNiTi $_{0,5}$ ) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen
veriler
Tablo 5.9. Şekil 5.14.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri
Tablo 5.10. T7 $_{d\"okum}$ (FeCrCoNiAlTi $_{0,5}$ ) numunesi XRD sonuçlarında elde
edilen veriler
Tablo 5.11. Şekil 5.16.'da verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri
Tablo 5.12. T1 (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ ) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen
veriler
Tablo 5.13. Şekil 5.18.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri
Tablo 5.14. T2 (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ Ti $_{0,25}$ ) sinter numunesi XRD sonuçlarında elde
edilen veriler
Tablo 5.15. Şekil 5.20.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri
Tablo 5.16. T3 (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ Ti $_{0,5}$ ) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen
veriler
Tablo 5.17. Şekil 5.22.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri
Tablo 5.18. T4 (FeCrCoNiAl_{0,5}Ti) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen
veriler
Tablo 5.19. Şekil 5.24.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri
Tablo 5.20. T5 (FeCrCoNiTi $_{0,5}$ ) sinter numunesi XRD sonuçlarında elde edilen
veriler
Tablo 5.21. Şekil 5.26.'da verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait
EDS verileri

Tablo 5.22. T6 (FeCrCoNiAl <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,5</sub> ) sinter numunesi XRD sonuçlarında elde	
edilen veriler	102
Tablo 5.23. Şekil 5.28.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait	
EDS verileri	103
Tablo 5.24. T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> ) sinter numunesi XRD sonuçlarında elde	
edilen veriler	104
Tablo 5.25. Şekil 5.30.'da verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait	
EDS verileri	105
Tablo 5.26. T8 (FeCrCoNi) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler	106
Tablo 5.27. Alaşımların ilk üretim sonrası ortalama mikrosertlik değerleri	
(HV <sub>0,1</sub> )	107
Tablo 5.28. Alaşımların homojenizasyon ısıl işlemi sonrası ortalama	
mikrosertlik değerleri (HV <sub>0,1</sub> )	121
Tablo 5.29. Alüminyum ve Titanyum elementlerinin döküm numunelerin	
mikroyapı oluşumuna etkileri	123
Tablo 5.30. Alüminyum ve Titanyum elementlerinin ECAS numunelerin	
mikroyapı oluşumuna etkileri	125

### ÖZET

Anahtar kelimeler: Yüksek entropili alaşımlar, katı eriyik, alaşım, çok bileşenli alaşımlar, entalpi, entropi

Araştırmacılar son yıllarda en az 5 elementten eşit veya eşite yakın oranlarda oluşan ve daha tok, daha dayanıklı, düşük sıcaklıklarda bile daha sünek yeni bir metal alaşımı meydana getirmişlerdir. Çok bileşenli veya yüksek entropili olarak adlandırılan bu alaşımlar krom, mangan, demir, kobalt ve nikel gibi elementler içererek sıradan alaşımlara benzemekle beraber baskın bir element varlığı söz konusu değildir. Bu alaşımlar çok yeni olmamakla birlikte ancak daha yeni yeni test edilebilir özellikler elde edecek şekilde üretilmişlerdir. Bu alaşımlara yüksek entropili alaşımlar denmiştir çünkü alaşımlardaki karışım entropisi yüksektir. Alaşımlardaki karışımın entropisinin artması basit yapıda katı eriyik fazların oluşumunu kolaylaştırarak yapıdaki faz sayısını azaltmaktadır.

Bu çalışmada, çok bileşenli alaşımlar olarak adlandırılan yüksek entropili alaşımların (HEA) literatürde uygulanan yöntemlerden farklı olarak elektrik akım destekli sinterleme (ECAS) ile çok kısa sürelerde üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla farklı bileşimlerde alaşım konsantrasyonları belirlenerek hem sıvı hal prosesi (ergitme ve döküm) hem de katı hal prosesi (mekanik alaşımlama ve ECAS sinterleme) ile numunelerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. FeCrNiCoAl<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub> (x=0,5, y= 0, 0,25, 0,5 ve 1, y=0,5, x= 0, 0,25, 0,5, 1) olacak şekilde bütün alaşımlarda Fe, Cr, Ni ve Co sabit elementler olarak kullanılırken Al ve Ti elementleri farklı oranlarda katılarak alaşımın mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İlk üretim sonrası alaşımlara homojenizasyon ısıl işlemi uygulanarak mikroyapısal ve mikrosertlik bazında değişimler incelenmiştir. Son olarak homojenize edilen numuneler oksidasyon testine tabi tutularak alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon direnci belirlemiştir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen bulgulara göre ECAS sinterleme ile diğer yöntemlere nazaran çok kısa sürelerde döküm yapıya benzer alaşımların üretilebildiği görülmüştür. Bununla beraber değişken elementlerin alaşımın mikrosertlik değerlerine önemli ölçüde etki ettiği belirlenmiştir. Yine homojenizasyon ısıl işlemi ile daha homojen yapılar meydana gelmiş olup mikroyapısal ve mikrosertlik bazında değişimler elde edilmiştir. Son olarak gerçekleştirilen oksidasyon testleri ile alaşımlarda yüksek oksidasyon direnci belirlenmiştir.

### MICROSTRUCTURE FORMATION IN HIGH ENTROPY ALLOYS AND THE EFFECTS OF ALLOY ELEMENTS ON STRUCTURE

### SUMMARY

Keywords: High entropy alloys, solid solution, alloy, multicomponent alloys, enthalpy, entropy

In recent years, researchers have created a new metal alloy that is constituted at least five elements equal or nearly equal rate and more tough, more strength, more ductile even at low temperatures. These alloys are called as multi compenent or high entropy and they are similar to ordinary alloys containing chrome, manganese, iron, cobalt and nickel but, there is no presence of a dominant element. These alloys were called high entropy alloys since the mixture entropy of alloys is high. Enhancement of mixture entropy of alloys decreases the phase number in structure to make easy occurrence of simple solid solution.

In this study, production of high entropy alloys (HEA) called as multi compenent alloys in very short time ranges was investigated with method of electric current assisted sintering (ECAS) which is different from the methods in the literature. For this purpose, production of specimens was performed by specifying different composition alloys with liquid state process (melting and casting) as well as solid state process (mechanic alloying and ECAS sintering). The elements in the alloys (FeCrNiCoAl<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub> (x=0,5, y= 0, 0,25, 0,5 ve 1, y=0,5, x= 0, 0,25, 0,5, 1)) Fe, Cr, Ni and Co were fixed while Al and Ti were added at different compositions. The effects of adding Al and Ti on microstructure and mechanical properties were investigated. Changes were observed on the basis of microstructural and micro hardness by applying homogenization heat treatment after the first synthesis. Finally, homogenate specimens were exposed to oxidation test in order to determine high temperature oxidation resistance of alloys.

According to findings of this study, it was observed that alloys similar to casting structure could be synthesized in very short time ranges with ECAS sintering compared to other methods. Therewithal, values of micro hardness of alloys were affected significantly with variable elements in the alloys. More homogeneous structures were obtained with homogenization heat treatment and variations on the basis of microstructure and micro hardness were obtained. In conclusion, higher oxidation resistance in alloys was determined with oxidation tests.

### **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Alaşımlar bugüne kadar insanlık beceri, kabiliyet ve ihtiyacına göre basitten karmaşık hale kadar büyük gelişim göstermişlerdir. İnsan hayatında yeni metallerin ve alaşımların keşfedilmesi oldukça önemli bir rol oynamıştır. Alaşımların perfomansının ve fonksiyonelliğinin gelişmesi sonucu medeniyetler ilerleme sağlamıştır. Son yüzyılda insanlığın gereksinimlerine göre paslanmaz çelikler, yüksek hız takım çelikleri ve süper alaşımlar gibi önemli alaşımlar geliştirilmiştir.

Bronz çağından bu yana alaşımlar geleneksel olarak tek bir element üzerine kurulmaktadır. Genel olarak tek veya bazen iki element üzerine kurulan çelik veya nikel bazlı alaşımlar gibi alaşımlara yeni özellikleri kazandırmak için küçük oranlarda alaşım elementleri katılmaktadır. Fakat bundan yaklaşık 10 yıl önce bir grup araştımacı tarafından çok sayıda element bir araya getirilerek ana element kavramı dışına çıkılmıştır. Çok bileşenli bu alaşımlar ergiyik veya katı eriyik halde geleneksel alaşımlara göre önemli oranda yüksek karışım entropisi değerlerine sahip oldukları için Yüksek Entropili Alaşımlar (HEA) olarak adlandırılmaktadırlar (Michael ve ark., 2016; Ye ve ark., 2016; Miracle ve ark., 2017).

Yüksek Entropili Alaşımlar genel olarak 5 veya daha fazla sayıda eşit veya eşite yakın oranlarda element ile küçük oranlarda minör elementler içermektedirler. HEA'ların temel prensibi önemli oranda yüksek karışım entropisine sahip oldukları için yüksek sıcaklıklarda bile katı eriyik fazların intermetaliklere nazaran kararlı hale gelmesidir. Bu özellikleri sayesinde kolayca sentezlenebilirler, üretilebilirler ve analiz edilebilirler. Yeni bir malzeme türü olan yüksek entropili alaşımlar mühendislik uygulamaları için benzersiz ve dikkat çekici özellikler vadetmektedir. HEA'lar sundukları geniş yelpazedeki özellikleri ile aşınmaya maruz kalan parçalarda, refrakter özellikleri ile termal bariyer kaplamalarda, radyasyon ve

korozyon özellikleri ile nükleer endüstride, düşük ağırlıkları ile mobil uygulamalarda ve taşıma endüstrisinde ve çok daha geniş uygulamalarında istenen her koşula göre ayarlanabilen özellikleri ile birçok malzeme problemine çözüm olmaya aday bir alaşım türüdür (Daniel, 2014; Ionnis ve Maria, 2016; Michalel ve ark., 2016).

Çok bileşenli veya diğer adıyla Yüksek Entropili Alaşımların bulunması alaşımların gelişiminde önemli bir kilometretaşıdır. Son yıllarda dünya genelinde yüksek entropili alaşımlar üzerinde geniş çaplı araştımalar yapılmış olup bu araştırmalar artarak devam etmektedir. Bu tez çalışmasında literatürden farklı olarak Yüksek Entropili Alaşımlar mekanik karıştırma ve sonrasında Elektrik Akım Destekli Sinterleme (ECAS) ile üretilmiştir. Yöntem sinterleme ve diğer malzeme üretim tekniklerine nazaran çok kısa sürelerde üretim yapılabilme özelliğine sahiptir. Bu kapsamda Fe, Cr, Ni, Co, Ti ve Al'den oluşan alaşım 8 farklı konsantrasyonda ECAS ile üretilirken, 5 farklı konstrasyonda ergitme ve döküm yoluyla üretilmiştir. Üretilen numuneler gerekli analizler yapılarak karşılaştırıldıktan sonra homojenizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında yine analizler ile yöntemler kıyaslanmış ve son olarak oksidasyon performansları belirlenmiştir. Numunelerin test ve analizleri ile diğer yöntemlere nazaran çok kısa sürelerde üretim yapılan Elektrik Akım Destekli Sinterleme yönteminin yüksek entropili alaşım üretiminde yeterliği araştırılmıştır.

### BÖLÜM 2. ALAŞIMIN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

En az biri metal olmak üzere iki veya daha fazla kimyasal elementten oluşan ve metal özelliği gösteren maddeye alaşım denir. Bir alaşım sistemi, mümkün olan bütün kimyasal bileşimlere sahip alaşımları içerir. İki elementten oluşan sisteme iki bileşenli veya ikili alaşım sistemi, üç elementten oluşan sisteme ise üçlü alaşım sistemi adı verilir. Doğada en yaygın olarak bulunan 45 adet metal 990 adet ikili ve 14000 adet de üçlü sistem oluşturur. Kimyasal bileşim %1 oranında değiştirildiğinde her bir ikili sistemden 100 adet farklı alaşım elde edilir. Ticari alaşımların çoğu çok sayıda element içerir. Bu hususlar dikkate alındığında mevcut elementlerle sonsuza yakın sayıda alaşım yapılabileceği sonucuna varılabilir. Alaşımlar yapılarına, alaşım sistemleri de denge ya da faz diyagramlarına göre sınıflandırlabilir (Savaşkan, 2009).

Endüstride kullanılan metaller genellikle arı halde olmayıp alaşım şeklindedir. Metal üretiminin ergiyik faz aşamasında istenilen özelliklere bağlı olarak ana metalin yanında bir veya birden fazla alaşım elementinin katılması ile gerçekleştirilen katılaşma sonucunda ana metalin arı durumundan farklı bir yapı elde edilmesi sağlanır (Karaaslan, 2010).

Bir alaşımın durumunu belirlemek için hangi fazların bulunduğunu fazların miktarının ne kadar olduğunu, fazlardaki bileşen oranlarını, fazların özeliklerini ve alaşım içindeki geometrik dağılımlarını tetkik etmek gerekir. Söz konusu durumların bilinmesi ile metalin özellikleri hakkında fikir yürütülebilir. Alaşımlar ergiyik durumda genellikle homojendirler yani sadece sıvı çözeltiden oluşurlar. Katı durumda ise yalnız bir katı çözelti içererek homojen veya çok sayıda katı çözelti, ara bileşik ve saf metal kristali içererek heterojen içyapıya sahip olabilirler. Bu bağlamda alaşımlar temel olarak iki krsital türü ile görülmektedirler; arı kristalli alaşımlar ve karışık kristalli alaşımlar (Karaaslan, 2010).

Alaşım yapmanın sağladığı faydalar aşağıda sıralanmıştır.

- 1. Çok sayıda ve değişik özellikte malzeme elde etmek.
- 2. Mekanik özellikleri değiştirmek.
- 3. Fiziksel özellikleri değiştirmek.
- 4. Isıl işlemlerine uygun hale getirmek.
- 5. Malzeme maliyetini düşürmek.
- 6. Korozyondan korunmak.

Alaşımın en büyük yararı; ilave edilen metallerin, ana metal özelliklerine nasıl tesir ettiğinin bilinmesi ile üstün özelliklere sahip yeni mamullerin elde edilmesidir. Elde edilen bu yeni mamuller, uygulama yerine en uygun seçim imkanı vermiştir. Alaşımlar, uygulamaların gerektirdiği fiziksel özelliklere sahip malzemelerin üretilmesini sağlar. Yüksek sıcaklık, aşınma, kimyasal ortam, yorulma vb. gibi her türlü etkilere saf metallerin yetersiz kaldığı durumlarda, gerekli olan özellikleri sağlayan niteliklerde alaşımlar kullanılır. Örneğin demirin sertliğinin yeterli olmadığı uygulamalarda, daha sert yapıdaki demir alaşımları olan çelikler kullanılır. Metallerin büyük çoğunluğu kafes yapısı içerisinde belirli sayıda yabancı atom barındırabilirler. Yabancı atom asıl metalin atomu yerine yerleşiyor ise yeralan katı çözeltisi, kafes içindeki boşluklara yerleşiyor ise arayer katı çözeltisi oluşur (Megep, 2007).

Metalik malzemeler asıl olarak demir esaslı ve demir dışı olmak üzere sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma temel olarak dünya üzerinde kullanılan malzemelerin tonajına göre yapılmaktadır. Demir esaslı malzemelerde demir ana bileşendir. Geri kalan bütün malzemeler demir dışı malzemeler olarak adlandırılırlar. Diğer bir sınıflandırma ise şekillenebilirlik özellikleri üzerinde yapılabilir. Eğer bir malzemeye şekil vermek zor ise bu malzeme döküm yoluyla şekillendirilir ve buna döküm alaşımı denir. Eğer malzeme deforme edilebiliyorsa bunlara da dövme alaşımları adı verilir. Malzemelerin dayanımı genellikle soğuk işlem ve ısıl işlem yöntemleri ile arttırılır (Erdoğan, 2000).

### 2.1. Demir Esaslı Alaşımlar

Demir esaslı malzemeler en yüksek oranda üretilen metalik malzeme türüdür. Buna sebep olarak demirin hammadde olarak bol miktarda bulunması ve ekonomik olarak elde edilebilmesi, kolay şekil alabilme kabiliyeti ve çok yönlü mekanik ve fiziksel özellikler sayılabilir. En önemli dezavantajı ise çevresel etkilere bağlı olarak zayıf korozyon dayanımıdır. Diğer dezavantajları olarak göreceli yüksek yoğunluk ve düşük elektrik iletkenliğidir. Demir esaslı alaşımlarda asıl alaşım elementi karbondur. Değişen karbon oranına bağlı olarak çok farklı özellikler gösterebilmektedirler. %2,14 altında karbon içeren demir alaşımları çelik, daha yüksek karbon içeren demir alaşımları ise dökme demir olarak adlandırılır (Satish, 2004).

#### 2.1.1. Çelikler

Genel olarak bileşimlerinde %2,0'ye kadar karbon içeren demir esaslı malzemelerin hepsi çelik olarak tanımlanır. Ancak teknikte kullanılan çeliklerde karbon miktarının üst sınır yaklaşık olarak %1,5 kadardır. Bu karbon yanında az miktarlda mangan, silisyum, kükürt ve fosfor bulunan demir-karbon alaşımlarının türü çelik adı altında toplanır. Çelikler kimyasal bileşimleri, kullanma alanları kaliteleri ve şekillendirme yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler. Genellikle çeliklerin sınıflandırılması karbon içeriklerine göre yapılır. Basitçe düşük karbonlu çelikler (%ağ C <0,3), orta karbonlu çelikler (0,3 <%ağ C< 0,6), yüksek karbonlu çelikler (%ağ C >0,6) olmak üzere 3 gruba ayrılabilirler (Satish, 2004; Gürü ve Yalçın, 2006).

#### 2.1.2. Dökme demirler

Dökme demirler sıcak veya soğuk şekillendirmeye elverişli olmayan ve döküldüğü gibi kullanılan, karbon oranı %2,06'dan büyük olan demir-sementit veya demir-grafit alaşımıdır. Alaşımlı dökme demirlerde karbon oranı %2,06'dan daha az olabilir. Dökme demirler, döküm kolaylığı ve içyapının homojenliğinden dolayı genellikle ötektik bileşimine yakın kompozisyondadır. Dökme demirlerin önemli alaşım

elementi silisyum, ötektik noktayı sola kaydırır. Dökme demirlerin karbon oranları %2,5...5 arasında, katı haldeki yoğunlukları 7,2-7,4 g/cm<sup>3</sup> civarındadır. Dökme demirler kırık yüzey görünümlerine ve mikroyapılarına göre sınıflandırılırlar. Kırık yüzey görünümlerine göre sınıflandırma: 1) beyaz dökme demirler, 2) kır dökme demirler iken mikroyapılarına göre sınıflandırma: 1) lamel grafitli 2) küresel grafitli 3) vermiküler grafitli ve 4) temper grafitli dökme demirler şeklidedir. Demir ile karbonun sementit oluşturması veya ayrışması alaşım elementlerine, parçanın soğuma hızına ve soğuma hızına etki eden parça kalınlığına bağlıdır. Karbonun ayrışmasını yani grafit oluşumunu sağlayan elementler karbon, silisyum, fosfor, bakır ve nikeldir. Buna karşılık sementit oluşumuna yardımcı olan en önemli elementler ise mangan ve krom elementleridir (Can, 2006).

#### 2.2. Demir Dışı Alaşımlar

Periyodik sistemde kararlı izotopu olan 92 elementin 70'i metalik yapıdadır. Ancak bunların 30 adedi endüstride kullanım alanı bulmuştur. Demirden sonra yıllık üretim miktarı bakımından üst sırada yer alan ilk 8 metal şunlardır: Alüminum, bakır, kurşun, çinko, krom, nikel, magnezyum ve kalay. Bazı metaller saf metal olarak değil de, daha çok alaşım yapımında ilave alaşım elementi olarak kullanılır. Bu bölümde bazı tipik demir dışı alaşımlar hakkında bilgi verilmiştir (Gürü ve Yalçın, 2006).

### 2.2.1. Alüminyum alaşımları

Alüminyum tabiatta en çok bulunan elementlerden biridir ve mühendislik yapılarında çelikten sonra en çok kullanılan metaldir. Alüminyumun yoğunluğu çeliğin yoğunluğunun üçte biri kadardır. Bu kadar hafif olmakla beraber bazı alüminyum alaşımlarının akma sınırı değeri 500 MPa değerini geçmektedir. Alüminyum alaşımları bu özelliğinden dolayı hafiflik istenen uçaklar ve taşıt araçlarında önemli olmaktadır. Bu alaşımlar genel olarak düşük yoğunlukları ile birlikte yüksek termal ve elektriksel iletkenlikleri ve yüksek korozyon dirençleri ile karakterize edilirler. Alüminyum YMK kafes yapısına sahiptir ve düşük sıcaklıklarda bile kolayca

şekillendirilir. Bu alaşımların en büyük sınırlandırıcısı ise düşük ergime sıcaklığıdır (660°C). Dayanımları soğuk işlem ve ısıl işlem ile arttırılabilir ve buna bağlı olarak döküm ve dövme olarak iki gruba ayrılabilir. Cu, Si, Mn, Mg, Zn başlıca alaşım elementleridir. Son zamanlarda Al gibi düşük yoğunluğa sahip Li, Mg ve Ti gibi metallerde özellikle araçların ağırlıklarını düşürme konusunda yüksek oranda dikkat çekmektedir (Can, 2006).

### 2.2.2. Bakır alaşımları

Bakır alaşımsız şartlarda ve de diğer metaller alaşımlarında yaygın olarak kullanıldığı için önemli bir mühendislik metalidir. Alaşımsız yapıda olağanüstü özellikler kombinasyonuna sahiptir. Bu özellikler bakırı elektrik endüstrisinin esas malzemesi haline getirmiştir. Bu özelliklerden bazıları yüksek elektrik iletkenliği, korozyon direnci, kolay fabrikasyon yeterli çekme dayanımı, kontrol edilebilir tavlama özellikleri ve genel lehimleme ve birleştirme özellikleridir. Diğer metallerle oluşturulan pirinç ve bronzun geniş çeşitliliği de bakırı pek çok mühendislik uygulaması için vazgeçilmez hale getirmektedir. Pirinç bir bakır çinko alaşımıdır. Bronz fazladan Sn, Al, Si ve Ni katkılarını da içerebilir ve pirince oranla daha dayanıklı ve daha iyi korozyon direnci gösterir (Erdoğan, 2001).

### 2.2.3. Magnezyum alaşımları

Alüminyum ve demirden sonra dünya yüzeyinde en çok bulunan üçüncü metal olan magnezyum gümüş grisinde bir metaldir. Endüstride kullanılan en hafif metaldir. İşlenmesi kolay olup dövülebilir. Bu üstünlüklerine rağmen genel konstrüksiyon malzemesi olarak pek az kullanılır. Çünkü üretimde enerji maliyetleri yüksektir ayrıca oksijene karşı afinitesi de yüksektir. HSP kristal yapıya sahiptir dolayısıyla oda sıcaklığında şekillendirilmesi zordur. Genellikle döküm veya sıcak işlem ile şekillendirilirler. Başlıca alaşım elementleri Al, Zn ve Mn'dır (Gürü ve Yalçın, 2006).

#### 2.2.4. Titanyum alaşımları

Titanyum ve alaşımları sadece 1952 yılında beri yapısal malzemeler olarak kullanımda olduğu için nispeten yeni mühendislik malzemeleridir. Titanyum alaşımları yüksek bir dayanım ağırlık oranına, yaklaşık 550°C'ye kadar yüksek sıcaklık özelliklerine ve özellikle oksitleyici asitlerde ve klorür maddelerinde ve çoğu tabii ortamlarda mükemmel korozyon dirençlerine sahiptirler. Ancak titanyum ve alaşımlarının maliyeti yaygın olarak kullanılan metallerden daha fazlardır. Bununla beraber titanyum ve alaşımları özel özelliklerin avantaj olarak kullanılabileceği pek çok yerde etkili bir şekilde kullanılır. Örneğin titanyum alaşımlarının yüksek dayanım ağırlık oranı ve yüksek sıcaklık özellikleri uçak endüstrisinde çok büyük öneme sahiptir (Erdoğan, 2001).

#### 2.3. Yüksek, Orta ve Düşük Entropili Alaşımlar

Son zamanlarda kayda değer oranda çok bileşenli eşmolar alaşımlar ve türevleri üzerinde ilgi gittikçe artmaktadır. Genel olarak literatürde bu alaşımlar yüksek entropili alaşımlar olarak adlandırılmaktadır. İdeal katı eriyiklerde karışım entropisi artan alaşım elemanı sayısı ile artış gösterir. Alaşım elemanı sayısının beş ve üstünde olması durumunda karışım entropisinin toplam serbest enerjiye katkısı daha önemli hale geleceği ve böylece bileşik oluşumu ve faz bölünmelerine karşı gelecek büyüklüğe ulaşacağı ve dolayısıyla da katı eriyikleri kararlı hale getireceği öne sürülmüştür. Buna dayanarak alaşımlar diğer sınıflandırmalardan farklı olarak entropi değerlerine göre de sınıflandırılabilir. Böylece 5 ve daha fazla sayıda elementten oluşan alaşımlar; her bir elementin alaşım içindeki oranının %5-35 olması kaydıyla yüksek entropili alaşımlar olarak adlandırılmaktadır. Tek bir ana element üzerinde oluşturulan alaşımlar düşük entropili ve 2-4 sayıda esas alaşım elementinden oluşan alaşımlar da orta entropili alaşımlar olarak adlandırılmaktadır. Bütün çoklu element içeren alaşımlarda karışım entropisi, element oranlarının eşit konsantrasyonlarda olması durumunda maksimuma ulaşmaktadır. Genel olarak çoğu yüksek entropili alaşım araştırmalarında eşit oranlarda elemanlardan oluşan alaşımlar ileçalışılmaktadır (Gali ve George, 2013).

### BÖLÜM 3. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR

### 3.1. Giriş

Bugüne kadar Fe, Al, Cu, Ti, Mg ve Ni esaslı olmak üzere yaklaşık 30 kadar pratik alaşım sistemi geliştirilmiştir. Bu alaşımlar tipik olarak bir ana element üzerine kurulur ve küçük miktarlarda olmak üzere diğer alaşım elementleri özellikleri modifiye etmek amacıyla eklenir. Bugün kullanılan yüksek performanslı alaşımların büyük bir kısmı 1970'lerde, geleneksel alaşımlar doygunluğa ulaştığında geliştirilmiştir. Gelişen özelliklere, ileri teknolojik uygulamalara bağlı olarak malzeme taleplerini karşılamak üzere çeşitli yollar aranmaktadır. Bu yollardan biri yeni üretim yöntemlerine başvurmak iken diğeri intermetalik bileşikler ve alaşımları, metal matrisli kompozitler, Al-Li alaşımları, metalik camlar, kurşunsuz lehimler ve nano boyutlu malzemeler gibi alaşımların kompozisyonlarıyla oynamaktır (Yeh, 2006).

Alaşım araştırmalarında asıl amaçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1. Dayanım ve tokluk
- 2. Aşınma dayanımı
- 3. Yüksek sıcaklık dayanımı
- 4. Farklı ortamlara karşı dayanım
- 5. Düşük ağırlık
- 6. Şekillenebilirlik
- 7. Manyetiklik
- 8. Doğa dostu malzemeler
- 9. Bunların kombinasyonu

Yukarıda sayılan amaçlar yeterli görünse de hala bazı uygulamalar için malzemelerde ilerlemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin;

- Motor malzemeleri daha iyi yüksek sıcaklık, oksidasyon ve sıcak korozyon dayanımı
- Nükleer malzemeler daha iyi yüksek sıcaklık dayanımı ve düşük nötron absorbsiyonu
- Takım malzemeleri daha iyi yüksek sıcaklık, aşınma, darbe dayanımı, düşük sürtünme, korozyon ve oksidasyon dayanımı
- Atık yakma daha iyi yüksek sıcaklık, aşınma, korozyon ve oksidasyon dayanımı
- 5. Refrakter bina kaplama yangın sırasında daha iyi yüksek sıcaklık dayanımı
- 6. Hafif nakliye malzemeleri iyi dayanım, tokluk, sürünme dayanımı ve işlenebilirlik
- Yüksek frekans iletişim malzemeleri yüksek elektriksel dayanım ve manyetik geçirgenlik (3GHz üzerinde)
- 8. Fonksiyonel kaplamalar daha iyi aşınma dayanımı, yapışmaz, parmak izi bırakmaz, anti-bakteriyel
- Hidrojen depolama malzemeleri düşük maliyet, hidrojenin yüksek tersinir hacimsel ve gravimetrik yoğunluğu
- 10. Süper iletkenler yüksek kritik sıcaklık ve kritik akım (Yeh, 2006).

Tipik olarak bir veya en fazla iki element üzerine kurulan geleneksel alaşımlardan azalan tatmin sebebiyle araştırmacılar "yüksek entropili alaşımlar" olarak adlandırılan çoklu ana elemente sahip alaşımlar üzerinde çalışmaya başlamışlardır. Önceleri bu yeni çoklu ana elemente sahip alaşımlar bileşimsel ve mikroyapısal olarak kompleks, analiz etmesi zor olarak görülmüştür. Bununla beraber biraz araştırmadan sonra bu alaşımların sentezlenmesinin, prosesinin ve analizinin mümkün olduğu anlaşılmış ve bu alaşımlar, yeni alaşım dizaynı için araştırmacılar ve ticari uygulamalar için yeni bir kapı açmıştır (Yeh, 2006).

### 3.2. Yüksek Entropili Alaşımlar

Son zamanlarda yüksek entropili alaşımlar veya çok bileşenli alaşımlar benzersiz kompozisyonları, mikro yapıları ve ayarlanabilir özellikleri ile yüksek oranda dikkat çekmektedir. Bunlar en az 5 temel elementin eşit veya eşite yakın atomik oranlarda katı eriyik şeklinde oluşturduğu alaşımlar olarak tanımlanmaktadır (Yong ve ark., 2014) Bu; yüksek karışım entropisini meydana getirmekte ve intermetalik fazların oluşumuna engel olup yerine basit yüzey merkezli kübik (YMK) veya hacim merkezli kübik (HMK) ya da karışım katı eriyikler oluşumuna sebep olmaktadır. HEA'lar geleneksel alaşımlara göre özellikle yüksek dayanım değeri gibi mekanik özellikler açısından yakın geçmişte araştırmacıların dikkatini önemli oranda çekmiştir. (Hsuan ve ark., 2009; Dolique ve ark., 2010; Yong ve ark., 2013; Nayan ve ark., 2014).

HEA'larda her ana alaşım elementi %5 ila %35 arasında konsantrasyona sahiptir. Ana elementlerin yanında HEA'lar küçük oranlarda %5'in altında olmak üzere diğer elementleri de içerebilir. Bu alaşımlar HEA adını alır çünkü ergiyik veya katı eriyik durumları geleneksel alaşımlara göre önemli oranda yüksek karışım entropisine sahiptir. Entropinin etkisi HEA'larda daha çok telaffuz edilir. Var olan fiziksel metalurji bilgisi ve ikili/üçlü faz diyagramları böyle çoklu elementlerin; karmaşık ve kırılgan mikroyapıya sahip, analiz etmesi zor, pratik uygulama değeri sınırlı çok sayıda fazın ve intermetalik bileşiğin meydana gelebileceğini göstermektedir. Bu beklentinin aksine deneysel çalışmalarda yüksek karışım entropisinin olması göstermiştir ki bu alaşımlar (HEA) katı eriyik fazların oluşumunu kolaylaştırmakla birlikte basit yapılar oluşturur ve bu da fazların sayısını azaltır (Braic ve ark., 2012; Tsai ve Yeh, 2014; Bhattacharjee ve ark, 2014).

Çoklu ana element kompozisyonuna sahip olması sebebiyle HEA'lar çok önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikler yüksek dayanım/sertlik, üstün aşınma dayanımı, sıradışı yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek yapı kararlılığı, iyi korozyon ve oksidasyon dayanımı olarak sıralanabilir. Bu özelliklerin bazılarının aynı anda geleneksel alaşımlarda elde edilemiyor olması HEA'ları çoğu alanda ilgi çekici kılmaktadır. Bunlara ek olarak HEA'ların üretiminde çok özel teknikler veya araçlara gerek olmayıp mevcut ekipman ve teknoloji ile HEA'lar seri üretilebilir. 30'dan fazla elementin 300 den fazla HEA'nın hazırlanmasında kullanıldığı rapor edilmiştir (Dolique ve ark., 2009; Cheng ve ark., 2013; Chuang ve ark., 2013; Tsai ve Yeh, 2014; Cheng ve ark., 2014).

Yaklaşık 30 geleneksel alaşım sistemi pratik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu alaşımlar demir esaslı, alüminyum esaslı ve titanyum esaslı alaşımlar olduğu gibi tek bir temel elemente dayanmaktadır. Yapılan araştırmalar sonrasında HEA'lara; yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek sıcaklık yumuşama direnci, anti-oksidasyon, anti-korozyon gibi özellikler kazandırmak amacıyla çeşitli alaşım kompozisyonları geliştirilmiştir (Wu ve ark., 2006; Chen ve ark., 2010; Chou ve ark., 2010;Chuang ve ark.,2011; Grosso ve ark., 2012; Chen ve ark., 2013b).

HEA'lar çok sayıda fonksiyonel ve yapısal uygulamalarda kullanılabilir alaşımlardır. Taşımacılık (uzaycılık dahil) ve enerji sektörleri düşünülecek olursa, bu uygulamalarda yüksek dayanım, yüksek çalışma sıcaklıkları ve düşük yoğunluk özellikleri gerekmektedir. Üç alaşım ailesi bu özellikleri karşılamak için ortak olarak kullanılmaktadır. Alüminyum alaşımları düşük yoğunluğa sahip olmasına karşın düşük çalışma sıcaklıklarına sahiptir, titanyum alaşımları ortalama yoğunluğa sahip olup yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir ve nikel esaslı süper alaşımlar yüksek sıcaklıklarda çalışabilir fakat yüksek yoğunluğa sahiptirler. HEA'lar ile istenen özelliklere göre alaşım istenen şekilde ayarlanabilir ve birden fazla özellik tek bir alaşım ile elde edilebilir (Miracle ve ark., 2014).

### 3.3. Yüksek Entropili Alaşımların Notasyonu

Yüksek entropili alaşımlar tek bir ana element üzerine kurulmadığı için bileşen elementlerin kimyasal formül olarak gösteriminde farklılıklar vardır. Kolay tanımlamak amacıyla ve aynı veya farklı sistemlere ait alaşımların karşılaştırılması için, ortak yöntem olarak önce birincil elementleri alfabetik sıışınla yazmak ve sonra yine alfabetik sıışınla minör elementleri yazmak sayılabilir. Bu yöntem uygundur

ama daha fazla bilgi sağlamaz. Mendeleev numarası veya atomik numaraya göre de elementler sıralanabilir böylece daha fazla önem taşıyabilir ancak bu da kolaylıktan yoksun kalır. Konsantrasyon atomik orana veya atomik yüzdeye bağlı olarak alt simge olarak ifade edilebilir. Örneğin iki eşatomik alaşım için AlCoCrFeNiTi ve CoCrCuFeMnMoNiZr gösterimi bu kurala uvgundur. Al<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub> ve CoCr<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.3</sub>NiZr<sub>0.4</sub> eşatomik olmayan alaşımlar için de aynı gösterim uygundur. Bu iki alaşım için yüzde atomik oranlara göre gösterim ise  $Al_{8.3}Co_{25}Cr_{16.7}Fe_{16.7}Ni_{25}Ti_{8.3}$ Co<sub>17.5</sub>Cr<sub>8.8</sub>Cu<sub>8.8</sub>Fe<sub>26.3</sub>Mn<sub>8.8</sub>Mo<sub>5.3</sub>Ni<sub>17.5</sub>Zr<sub>7.0</sub> ve seklindedir. Molar oran da, yüksek entropili alaşımlar için kolayca literatürde kullanılmaktadır çünkü molar oran atomik orana eşittir (HEA'larda bir mol atomda Avagadro sayısı kadar atom vardır). Ancak, bazı kompozisyon özelliklerinin vurgulanması gerekiyorsa, bu kurala kesinlikle uyulması gerekmez. Özelliği ortaya çıkarmak için uygun bir ifade kullanılabilir. Örneğin Al<sub>0.5</sub>Co<sub>x</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>B<sub>0.1</sub>C<sub>0.2</sub> (x=0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5) alaşımının gösterimi Co içeriğinin 0,5 ile 1,5 arasında değiştiğini ifade etmektedir (Murty ve ark., 2014).

#### 3.4. Yüksek Entropili Alaşımlar Kavramı

Çözen ve çözünenin karşılıklı çözünelebilirlikleri Hume-Rothery kuralları ile belirlenmiştir. Bu kurallar kristal yapısı, atomik boyut farkı, valans ve elektronegatifliktir. Farklı elementlerin birbiri ile etkileşimlerini bu faktörler etkiler ve karışım entalpisinin negatif (intermetalik oluşumunu kolaylaştırır), pozitif (segregasyonu ve ayrışmayı kolaylaştırır) veya yaklaşık sıfır (düzensiz katı eriyiklerin oluşumunu kolaylaştırır) olmasını sağlar. Karışım entalpisi ve karışım entropisi değerleri arasındaki rekabet iki bileşenin karşılıklı çözünebilirliğini etkilemektedir. Çözünürlük sınırlı olduğunda, faz diyagramında her bileşene dayalı terminal katı çözeltiler elde edilebilir. Her kompozisyonda katı eriyik oluşması durumunda bu izomorf sistem olarak adlandırılır. Ancak sürekli katı eriyikler ikili sistemlerde çok yaygın değillerdir çünkü oluşmaları için gerekli şartları yerine getirmek çok sınırlayıcıdır (Murty ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016).

Bu terminal çözeltiler, ikili, üçlü ve dörtlü alaşım sistemlerinde iyi bilinirken, asıl merak edilen yüksek dereceli faz diyagramlarının merkezinde katı çözelti fazları edinip edinemeyeceğimizi bilmektir. Aslında faz diyagramının merkezinde böyle katı eriyiklerin oluşumu pek arastırılmamıştır. Geleneksel alaşım olușturma yöntemlerinden farklı olarak, Cantor ve ark. ve Yeh ve ark. bağımsız olarak eşit ya da eşite yakın çok bileşenli alaşımlar hazırlama fikrini ortaya atmışlardır. Yeh ve ark. bu alaşımları termodinamik bir gerçek olan "ikili alaşımlarda elementlerin eşmolar oranlarda katıldığında karışım entropisi maksimum değerini alır (Şekil 3.1.) ve bileşen element sayısı arttıkça entropi artar" noktasından hareketle HEA olarak ünlendirmişlerdir. Yüksek entropinin; faz oluşum kinetiği, bileşen fazlar, kafes gerinimi ve özellikler üzerinde önemli bir etkisi olduğunu vurgulamışlardır. Özellikle yüksek karışım entropisi, bileşenler arasındaki karşılıklı çözünürlüğü arttırır ve beklenmeyen basit fazlar ve mikroyapıların oluşumuna neden olur (Murty ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016).



Şekil 3.1. İkili alaşımlarda karışım entropisin değişimi (Murty ve ark., 2014).

Bir termodinamik sistemde sistem izotermal ve izobarik koşullar altında Gibbs serbest enerjisini (G) minimize etmeye çalışır. Denge, "G" en düşük değerine ulaştığında sağlanır. Bu sebeple bir sistemin serbest enerjisi aşağıdaki ilişki ile verilir:

$$G = H - TS \tag{3.1}$$

Burada "H" entalpiyi, "S" entropiyi, "G" serbest enerjiyi ve "T" sıcaklığı temsil etmektedir. Görülmektedir ki verilen bir sıcaklık için sistemin entalpisi ve entropisi denge durumunu belirlemede doğrudan ilişkilidir. Bir alaşımın denge fazını önceden belirlemek için elementel halden diğer hallere geçiş sırasındaki serbest enerji değişimi karşılaştırılarak düşük karışım serbest enerjisine sahip faz belirlenebilir. 3.1'nolu eşitlik serbest enerjideki, entalpideki ve entropideki değişikliklere bağlı olarak elementel ve karışım haller arasında aşağıdaki gibi ilişkilendirilir:

$$\Delta G_{\rm krs} = \Delta H_{\rm krs} - T \Delta S_{\rm krs} \tag{3.2}$$

Belirtilen Boltzman hipotezine göre elementel halden eriyik hale değişim durumunda bir n-elementli eşmolar alaşımının karışım entropisi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$\Delta S_{\rm krş} = R \ln(n) \tag{3.3}$$

Eşitlik 3.3.'deki "R" (8,31 J/K mol) gaz sabitidir. Şekil 3.2., 3.2.'nolu eşitliğe göre karışım entropisinin eşmolar alaşımlarda elementlerin sayısının bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. İki ve beş element içeren eşmolar alaşımda eriyiğin karışım entropisi sırasıyla 5,76 ve 13,37 J/K mol'dür (Yeh, 2006).



Şekil 3.2. Eşmolar alaşımlarda karışım entropisinin element sayısının bir fonksiyonu olarak değişimi (Yeh, 2006).

En düşük limit olarak 5 element önerilmektedir. Çoğu alaşım sisteminde katı eriyik fazların oluşumu için karışım entropisinin karışım entalpisini dengelemede yeterli bir değer olduğu hesap edilmektedir. Şekilde 13 elementten sonra eğrinin düzleştiği ve daha fazla sayıdaki element ile düşük fayda sağlanacağı görülmektedir. Her elementin konsantrasyonun eşmolar oranda olması gerekmektedir fakat HEA'ların genişlemesi için %5 ile %35 arasında da olabilir. Bununla beraber HEA'larda geleneksel alaşımlardaki gibi hiçbir elementin konsantrasyonu %50'den daha fazla olamaz. Çok sayıda alaşım bu HEA kriterine göre oluşturulabilir. Örneğin 13 rastgele element seçilmesi durumunda beşliden onüçlüye kadar 7099 farklı alaşım sistemi oluşturulabilir. Yine mümkün olan alaşım sistemi sayısı alaşımın eşmolar olması ya da olmamasına göre ve diğer küçük elementlerin bazı özellikleri modifiye etmek amacıyla katılmasına göre daha da artabilir. Yukarıda da bahsedilen tanımlamalara göre alaşımlar üç farklı gruba ayrılabilir: (i) düşük entropili alaşımlar (geleneksel alaşımlar) bir ya da iki ana elementli, (ii) orta entropili alaşımlar ikiden dörde kadar ana element içerenler ve (iii) yüksek entropili alaşımlar en az beş ana element içerenler. Bununla beraber şuda unutulmamalıdır ki katı eriyik fazlar, sıvı eriyikler ve yüksek sıcaklık katı eriyik fazlar olarak tanımlanır ki bunlar da termal enerji farklı elementlerin yapı içerisinde rastgele pozisyon alması için yeterlidir. Bu sebeple; çoklu ana elementli alaşımlar rastgele eriyik fazların yüksek entropisi sebebiyle yüksek entropili alaşımlar olarak tanımlanırlar (Yeh, 2006).

#### 3.5. Çoklu Ana Element Etkisi (Çekirdek Etkileri)

Önceki çalışmalara göre HEA'larda çekirdek etkileri 1) yüksek entropi, 2) kafes distorsiyonu, 3) yavaş difüzyon ve 4) kokteyl etkileri olarak tanımlanabilir. Özetle yüksek entropi mikroyapıyı basitleştirmekte bu sebeple prensip olarak YMK ve HMK katı eriyikleri oluşturmakta en önemli rolü oynamaktadır. Kafes distorsiyonu mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilemektedir. Yavaş difüzyon etkisi amorf veya nanokristalin yapıların oluşumunu geliştirmektedir. Son olarak kokteyl etkisi farklı elementlerin etkileşimleri ile kompozit etkisi oluşturmada önemli rol oynar. Bahsedilen faktörlerin tümü HEA'ların sayısız özellikte olmasına ve birçok uygulama için uygun olmasını sağlamaktadır (Yeh, 2006; Zhang ve ark., 2014).

### 3.5.1. Yüksek entropi etkisi

Çoklu ana elemente sahip olan alaşımların karışık ve kırılgan mikroyapılar olusturacağı düşüncesi bu alaşımların sınırlı oranda çalışılmasına sebep olmuştur. Askine HEA'lar kimyasal olarak uyumlu elementlerden oluşur veya az sayıda hatta bazen tek fazdan oluşurlar ve bu durum yüksek karışım entropisine atfedilir. Fazların sayısı Gibbs fazlar kuralında önceden belirlenen maksimum faz sayısından epey düşüktür. Yüksek karışım entropisi karşılıklı çözünmeyi geliştirerek fazların bölünmesine ve intermetalik bileşiklerin oluşmasına engel olur. HEA'larda bazı elementler arasında kuvvetli bağlanmanın sonucu olarak intermetalik fazlar oluşsa da; bu fazlar diğer elementlerden bol miktarda içerirler ve düzen derecesinde önemli oranda azalmaya sahiptirler. Katı hal termodinamiğinde; karışım entropisi, sıcaklık etkisi ile artan boşluk konsantrasyonu oluşumu ve zayıf bağlı çözünen atomların artan çözünürlüğünün hesaplanmasında iyi bilinen bir faktördür. Dahası intermetalik bileşikler için karışım entropisi, diğer elementlerin çözünürlüğünü genişletmesi ile bilinir. Bütün bu oluşumlar karışım entalpisi - karışım entropisi rekabeti ile yani 3.2 numaralı eşitlik ile açıklanabilir.  $T \Delta S_{krş}$  terimi, sıcaklık ile karışım entropisi baskın faktör olur anlamına gelir. Bu sebeple HEA'ların yüksek entropisi eriyik haller için hem terminal eriyiklerin hem de intermetalik bileşiklerin çözünürlüğünü arttırır ve özellikle yüksek sıcaklıklarda basit çoklu element eriyik fazları oluşturur. Karışım entalpisi ile karışım entropisi arasındaki bu rekabet karşılıklı çözünebilirlik ve katı eriyik fazların önceden tasarımı için iyi bir parametredir (Yeh, 2006; Zhang ve ark., 2014).

Yüksek entropili ve katı eriyik fazları kararlı hale getiren yüksek entropi etkisi ilk olarak Yeh tarafından ortaya atılmıştır (Yeh, 2011). Bu etki biraz karmaşıktır çünkü daha çok faz diyagramının merkezinde yer alan eşmolar veya eşmolara yakın intermetalik bileşiklerin oluşumu beklenmektedir. Gibbs faz kuralına göre sabit basınçta verilen bir alaşım için fazların sayısı (P);

$$P = C + 1 - F$$
 (3.4)
şeklinde ifade edilir. "C" bileşen sayısını ve "F" ise serbest değişkenlerin sayısını vermektedir. Altı bileşenli bir sistemde sabit basınç altında maksimum yedi denge fazı oluşması beklenebilir. İşte burada şaşırtıcı olan HEA'ların intermetalik fazlar yerine katı eriyik fazlar oluşturmasıdır. Bu demek değildir ki bütün eşmolar oranlı bileşenler katı eriyik oluşturacak. Genel olarak dikkatli seçilen kompozisyonlarda intermetalik fazlar yerine katı eriyik fazlar oluşturacak. Genel olarak dikkatli seçilen kompozisyonlarda intermetalik fazlar yerine katı eriyik fazların oluşumu beklenebilir. Katı eriyik faz aslında normalde bir element üzerine bina edilir. Yani bir çözücü ve diğer çözünen elementleri içerir. HEA'larda bu ayrımı yapmak eşmolar oranlar sebebiyle pek mümkün değildir (Zhang ve ark., 2014).

Bununla beraber burada şunu belirtmek önemlidir ki; HEA'larda oluşan fazların sayısı fazlar kuralından belirlenen maksimum faz sayısından önemli oranda düşüktür. Çünkü yüksek karışım entropisi karşılıklı çözünürlüğü destekleyerek katı eriyiklerin oluşmasını güçlendirir ve çok sayıda fazın oluşmasını sınırlandırır. Dahası HEA'ların çok ana elementli oluşu atomların difüzivitelerini azaltır ve bu da bu alaşımlarda fazların oluşumunu kinetik olarak kısıtlar. Yani HEA'larda az sayıda faz oluşumu sadece yüksek karışım entropisi ile değil aynı zamanda atomların düşük difüziviteleri ile sağlanır. Bu esaslar pratik uygulamalar için mikroyapı ve özelliklerin kontrol edilmesinde kullanışlıdır (Murty ve ark., 2014).

Karışım entropisinin biçimsel, manyetik dipol, titreşimsel ve elektronik rastgelelik gibi dört elemanı olmasına rağmen diğer üçüne göre biçimsel entropinin katkısı daha baskındır. Diğer üçü arasında, aşırı titreşimsel entropi yüksek sıcaklıklarda karışım nedeniyle Debye sıcaklıklarından hesaplanabilir. Aşırı titreşimsel entropinin toplam karışım entropisine negatif katkısı oluşabilir ancak birbirine benzemeyen atomlar arasındaki etkileşim ile bu geliştirilebilir. Entropi artan element sayısıyla artış gösterir. Richard kuralına göre  $\Delta H_f /Tm = \Delta S_f \sim R$  mol başına entropi değişimi,  $\Delta S_f$ katıdan sıvıya geçişte ergime sırasındaki bir gaz sabiti, mol başına entalpi değişimi ya da gizli ısı,  $\Delta H_f$ , ise  $RT_m$ 'den hesaplanabilir.  $\Delta H_f$  katıdaki bütün bağları koparmak için gerekli enerji olduğu düşünülebilir ve rasgele katı eriyik içindeki mol başına R'nin karışım entropisi, karışım serbest enerjisini düşürmek için oldukça büyüktür. Böyle bir karışım serbest enerjisi düşüşü intermetalik bileşiklerle karşılaştırıldığında katı eriyik fazların yüksek oluşum yeteneğine sahip olmasını sağlar. Bu, bileşen elementlerin karışım durumunu oluşturma eğilimini, özellikle yüksek sıcaklıklarda artan karışım entropisi ile arttıracağı anlamına gelir. Tablo 3.1. eşmolar alaşımlarda artan element sayısına göre karışım entropisi ( $\Delta S_{krş}$ ) değerleri verilmiştir (Murty ve ark., 2014, Michael ve ark., 2016)

Tablo 3.1. Eşmolar alaşımlarda bileşen element sayısına göre karışım entropisinin değişimi (Murty ve ark., 2016).

Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{krs}$	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R	2,3R	2,4R	2,49R	2,57R

Tablo 3.1.'de görüleceği üzere üçlü eşmolar alaşımların karışım entropisi 1R'den biraz yüksek iken dörtlü eşmolar alaşımların karışım entropisi 1R'den %61 daha fazladır.  $\Delta S_{krs}$ 'in 1,5R değeri (önceden bahsedilen diğer karışım entropisi bileşenleri dışında) yüksek entropili ve orta entropili alaşımlar arasındaki sınır olarak önerilmektedir. 1R ve altı değerler ise kuvvetli bağlarla rekabet edebilecek yeterlikte olmadığından, orta entropili ve düşük entropili alaşımlar arasındaki sınır olarak belirlenmiştir.  $\Delta S_{krs}$ 'e bağlı olarak dünya üzerinde kullanılan alaşımların ve malzemelerin sınıflandırması Şekil 3.3.'de verilmiştir (Murty ve ark., 2014, Michael ve ark., 2016).



Şekil 3.3. A) Alaşımların sınıflandırılması B) Dünyadaki malzemelerin  $\Delta S_{krş}$ 'e göre sınıflandırılması (Yeh, 2013).

Tablo 3.2. tipik geleneksel alaşımların karışım entropilerini vermektedir. Bu tabloya bakıldığında çoğu alaşımın düşük entropiye sahip olduğu (1R'den küçük) görülmektedir. Bununla beraber bazı Ni-bazlı, Co-bazlı süper alaşımların ve metalik

camların orta entropiye sahip olduğu (1R ile 1,5R arasında) ancak hiçbir geleneksel alaşımın 1,5R'den daha yüksek karışım entropisine sahip olmadığı görülmektedir (Murty ve ark., 2014).

Sistem	Alaşımlar	Ergiyik halde $\Delta S_{krs}$
Düşük alaşımlı çelik	4340	0,22R
Paslanmaz çelik	304	0,96R
	316	1,15R
Yüksek hız takım çeliği	M2	0,73R
Mg alaşımı	AZ91D	0,35R
Al alaşımı	2024	0,29R
	7075	0,43R
Cu alaşımı	7-3 pirinç	0,61R
Ni bazlı süperalaşım	İnconel 718	1,31R
	Hastelloy X	1,37R
Co bazlı süperalaşım	Stellite 6	1,13R
BMG (metalik cam)	$Cu_{47}Zr_{11}Ti_{34}Ni_8$	1,17R
	$Zr_{53}Ti_5Cu_{16}Ni_{10}Al_{16}$	1,30R

Tablo 3.2. Tipik geleneksel alaşımların hesaplanmış ergiyik haldeki karışım entropileri (Yeh, 2013).

Karışım entropisi hesabından, %5'den az konsantrasyona sahip elementin karışım entropisine katkısının 0,05R ln0,05=0,15R olduğu yani yüksek entropili olmak için gerekli minimum değer olan 1,5R'nin sadece %10'unu karşıladığı hesaplanabilir. Bu sebeple %5 ve daha yüksek konsantrasyona sahip elementler esas elementler olarak düşünülebilir. %4, 3, 2, ve 1 konsantrasyona sahip elementler sırasıyla 0,129R, 0,105R, 0,078R ve 0,046R katkıda bulunurlar. Bu sebeple %5'in altında konsantrasyona sahip elementler minör element olarak sayılabilir (Murty ve ark., 2014).

Bu durumda bir soru daha ortaya çıkmaktadır. Metalik ana element sayısı için üst sınır nedir? 5, 10, 12, 13, 14, 15, 20 ve 40 bileşenli eşmolar alaşımlar için toplam karışım entropisi sırasıyla 1,61R, 2,3R, 2,49R, 2,57R, 2,64R, 2,71R 3,0R ve 3,69R'dir. 13 bileşenden sonra entropideki artış her eklenen element için sadece 0,07R'dir. Bu sebeple Yeh tarafından ana elementler için pratik sayı 5 ile 13 arasında önerilmiştir (Yeh ve ark., 2004). Bu çok fazla sayıdaki elementin yüksek entropili

alaşıma önemli bir katkısı olmayacağı bununla beraber kullanımda ve geri dönüşümde zorluklar çıkarabileceği anlamına gelir (Murty ve ark., 2014).

Yüksek entropi etkisi aslında çoklu ana elementli katı eriyikleri anlatmak için kullanılır. Maksimum entropi üretim prensibine göre yüksek entropi, yüksek entropili katı eriyik gibi fazları intermetalik fazlara göre kararlı hale getirme eğilimindedir. İntermetalikler genellikle düşük karışım entropili düzenli fazlardır. Stokiyometrik intermetalik bileşiklerin karışım entropileri sıfırdır (Zhang ve ark., 2014).

Şekil 3.4. intermetalik bileşiklerin, saf elementlerin ve 8 elementli eşmolar çok bileşenli eriyik fazların ortalama serbest enerji eğrilerini vermektedir. Serbest enerjiler 1473K için hesaplanmıştır ve atom çiftleri arasında karışım entalpisi değerleri -23kJ/Mol'dür. Sekiz elementli katı eriyikler için yüksek karışım entropisi değerleri sebebiyle serbest enerjiler en düşük değerdedir. Bu çok bileşenli katı eriyik fazların termodinamik olarak kararlı olmalarının sebebini açıklar. Diğer muhtemel üçlü ve dörtlü gibi hallerde; bu kadar açık değildir, çünkü sekiz bileşenli eriyiklere göre düşük karışım entropisi sebebiyle karışım serbest enerjileri daha yüksektir. Şekil 3.5. Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si içeren eşmolar alaşım serisi için döküm halde X-ışını difraksiyon analizlerini vermiştir. Görüleceği üzere yedi elementli alaşımda bile basit fazlar gelişmektedir (Yeh, 2006).



Şekil 3.4. Üç farklı hal için ortalama karışım serbest enerji eğrileri (Yeh, 2006).



Şekil 3.5. İkiden yedi elemente eşmolar alaşımların XRD paternleri. CuNi: YMK, CuNiAl: YMK + düzenli HMK, CuNiAlCo: YMK + HMK, CuNiAlCoCr: YMK + HMK, CuNiAlCoCrFe: YMK + HMK, CuNiAlCoCrFeSi: YMK + HMK (Yeh ve ark., 2007).

#### 3.5.2. Kafes distorsiyonu etkisi

Yüksek entropili alaşımlarda çok bileşenli katı eriyiklerin olması sebebiyle, geleneksel kristal yapı konsepti bir ya da iki elementli tanımlamasından çok elementli tanıma genişlemiştir. Şekil 3.6. YMK ve HMK kristal yapılar için 5 temel elementli örnekler vermektedir. Çok elementli kafes yüksek oranda distorsiyona uğramıştır çünkü çözünen tüm atomların boyutları diğerlerinden farklıdır. Aslında bu yüksek atomik boyut farklılığı sebebiyle distorsiye olan kafesin dağılması ve amorf yapıya geçiş, yüksek kafes distorsiyon enerjisi sebebiyle beklenebilir. Hem kristalin hemde amorf yapıların distorsiyonu malzemelerin mekanik, termal, elektrik, optik ve kimyasal davranışlarını etkiler ve bunlar kafes distorsiyon etkisi olarak adlandırılır. Örneğin kafes distorsiyon etkisi HEA'larda katı eriyik sertleşmesine, termal dayanıma, elektriksel dirence ve x-ışın dağılımına sebep olabilir (Yeh, 2006; Zhang ve ark., 2014).



Şekil 3.6. (a) HMK ve (b) YMK kristal kafes yapıları 5 temel elementli (Yeh, 2006).

Yeh ve arkadaşları CuNiAlCoCrFeSi alaşım sisteminde X-ışını difraksiyon yoğunluğundaki anormal düsüs üzerinde çalısmışlardır. Böyle bir alasım sisteminde XRD pik yoğunluklarının termal etkiye benzer şekilde değiştiği bununla beraber yoğunluğun sürekli olarak sıcaklık etkisinden daha fazla bir şekilde artan bileşen sayısıyla birlikte düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumda atomların rastgele dağılarak amorf yapılar oluşturması ihtimalini göz önünde bulundurmuşlardır ancak hem daha önceki çalışmalarında hem de CuNiAlCoCrFe alaşımı örneğinde yapılarda normal boyutlarda tanelerin ve tane sınırlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. XRD piklerinde meydana gelen düşüş daha çok yüksek sıcaklıklarda veya yüksek plastik deformasyon sonucunda meydana gelen düşüşe çok benzetilmiştir. Özellikle yüksek açılarda elde edilen piklerdeki düşüş daha yüksek oranda belirlenmiştir. Bu sebeple aynı şartlar altında yapılan XRD sonuçlarında meydana gelen bu pik düşüşü başka bir baskın faktöre bağlanmıştır. İstatistiksel bir ortalamaya dayanan kafes noktalarında farklı boyutlu atomların yer almasında yüksek derecede rastgelelik olduğu için, çok ana elementli bu alaşımların kristal yapıları pürüzlü atomik düzlemler oluşturmuştur. XRD kırınımı sırasında, sert X-ışını saçılması düzgün olmayan Bragg kırınım düzlemlerinde meydana geldiği için saptanabilir kırınım sinyallerini zayıflatmaktadır. Tıpkı atomların nötral konumlarından termal sapması gibi kafes bozulması da kristalleşme mükemmelliğinin kaybedilmesine sebep olurken dağınıklığın artmasına ve dolayısıyla XRD pik tepe yüksekliklerinin düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak kafes distorsiyon etkisi farklı atomik boyutlarda elementlerin eklenmesi sebebiyle oluşur ve XRD pik yoğunluklarında yüksek oranda düşüş meydana gelir. Distorsiyon etkisine bağlı olarak meydana gelen

XRD yapı faktörürünün modifikasyonu Şekil 3.7.'de verilmiştir. Atom düzlemlerinin yüksek pürüzlülüğü HEA'lar için XRD yoğunluklarının tek elementli katı eriyiklere oranla çok daha düşük oluşmasına sebep olur (Yeh ve ark., 2007).

Kafes distorsiyon etkisi, HEA'ların özellikle de HMK yapılı HEA'ların yüksek dayanımını açıklamada kullanılır. Bununla beraber YMK yapılı HEA'ların düşük dayanım gösterdiğine de araştırmacılar tarafından dikkat çekilmektedir. Bu konuda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır (Zhang ve ark., 2014).



Şekil 3.7. Bragg difraksiyonunda kafes distorsiyonunun etkisi. a) aynı atomlara sahip mükemmel kafes, b) farklı boyutlarda atomlara sahip katı eriyiğin oluşturduğu kafes distorsiyonu, c) sıcaklık ve kafes distorsiyonunun XRD piklerine etkisi (Yeh ve ark., 2007).

#### 3.5.3. Yavaş difüzyon etkisi

Faz dönüşümleri; faz boyunca elementlerin ortak difüzyon hareketi ile dengeli olarak dağılmalarına bağlıdır. Kafes distorsiyonunun atomik hareketleri engellemesi sebebiyle HEA'larda difüzyon kısıtlanır. HEA'ların geleneksel dökümünde; soğuma sırasında fazların ayrışması yüksek sıcaklıklarda engellenir ve bu sebeple düşük sıcaklıklara kadar ertelenir. HEA'ların bazen nano çökeltilere sahip olmasının sebebi budur. Yeh HEA'larda boşluk oluşumu ve kompozisyon bölünmesi üzerine çalışmış ve saf elementlerin, paslanmaz çeliğin ve HEA'ların difüzyon katsayılarını kıyaslamıştır. Sonuç olarak belirtilen üç tip alaşım sisteminde difüzyon oranları HEA'lar < paslanmaz çelikler < saf metaller olarak belirlenmiştir (Yeh, 2011; Zhang ve ark., 2014).

HEA'larda difüzyon ve faz dönüşüm kinetikleri geleneksel alaşımlara oranla daha yavaş olmaktadır. Bu durumu iki açıdan irdelemek gerekir. Öncelikle bütün kafes noktalarındaki atomların komşuları biraz farklıdır. Bu sebeple önceki ve sonraki komşu atomların boşluklara zıplaması farklıdır. Yerel atom konfigürasyonları arasındaki fark, her nokta için farklı bağlara ve farklı yerel enerjilere sebep olmaktadır. Bir atom düşük enerjili bir noktaya zıpladığı zaman tuzağa düşmektedir ve yerini bu noktadan dışarı başka bir yere taşıma şansı düşer. Aksine eğer nokta yüksek enerjili ise atomun orijinal noktaya zıplama şansı daha yüksektir. Bu senaryoların ikisi de difüzyon prosesini yavaşlatır (Tsai ve Yeh, 2014).

İkinci açı ise HEA'lardaki elementlerin difüzyon oranları farklıdır. Bazı elementler diğerlerinden düşük aktiviteye sahiptirler ve bu elementlerin boşluklara atlamada başarı oranları daha düşüktür. Bununla beraber faz dönüşümleri çeşitli elementlerin tipik olarak koordineli difüzyonunu gerektirmektedir. Örneğin yeni bir fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi elementlerin, arzulanan kompozisyona ulaşması için yeniden dağılımını gerektirmektedir. Yine tane büyümesi bütün elementlerin birleşerek tane sınırlarının başarılı bir şekilde göç etmesini gerektirmektedir. Bu senaryolarda da elementlerin yavaş hareket etmesi, dönüşüm için sınırlayıcı etki yapmaktadır (Tsai ve Yeh, 2014). Tablo 3.3.'de nikel atomunun farklı matrislerdeki difüzyon parametreleri verilmiştir.

HEA'ların bu yavaş kinetikleri kolaylıkla oluşabilen aşırı doygun ve nano boyutlu çökeltilerin dökümde bile oluşmasına izin verir. Bu da HEA kaplamaların difüzyon bariyeri olarak yüksek performansına katkıda bulunur. Dahası bu daha iyi yüksek sıcaklık dayanımına ve yapı kararlılığına izin verir. Yine aynı sebeple HEA'ların olağanüstü sürünme davranışına sahip olması beklenebilir (Tsai ve Yeh, 2014).

		1.1.111	ae analyon p		(1541)01	••••, =••••).
Cözünon	Sistem	$D_0$	Q	$\frac{T_m(T_s)}{(K)}$	Q/T <sub>m</sub>	$D_{Tm}$
Çozunen	Sistem	$(10^{-4} \text{m}^2/\text{s})$	(kj/mol)			$(10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$
Ni	CoCrFeMnNi	19,7	317,5	1607	1,1975	0,95
	YMK Fe	3	314	1812	0,1733	2,66
	Co	0,43	282,2	1768	0,1596	1,98
	Ni	1,77	285,3	1728	0,1651	4,21
	Fe-15Cr-20Ni	1,5	300	1731	0,1733	1,33
	Fe-15Cr-20Ni-Si	4,8	310	1705	0,1818	1,53

Tablo 3.3. Nikel için farklı YMK matrislerde difüzyon parametreleri (Tsai ve Yeh, 2014).

Yavaş difüzyon etkisi çekirdeklenmeyi, büyümeyi, dağılımı ve yeni faz morfolojisini difüzyon kontrollü faz dönüşümlerinde etkileyecektir. Bu durum; mikroyapının ve özelliklerin kontrolü, aşırı doygun ince çökeltilerin oluşumu, yüksek yeniden kristalleşme sıcaklığı, yavaş tane kabalaşması ile azaltılmış tane kabalaşması ve yüksek sürünme direnci gibi birçok avantajı sağlayacaktır. Sonuç olarak, yavaş difüzyon HEA'ların özelliklerine olumlu yönde etki etmektedir. Örneğin ince çökelme, tane yapısı ile dayanım ve tokluk kombinasyonu geliştirilebilir. Yüksek sürünme dayanımı ile yüksek sıcaklıkta çalışan parçaların ömrü arttırılabilir (Murty ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016).

## 3.5.4. Kokteyl etkisi

Metalik alaşımlar için kokteyl etkisi terimi herhangi bir elemente dayalı olarak elde edilemeyen özelliklerin çok sayıda elementi karıştırarak elde edilmesini tanımlamada kullanılır. Kokteyl etkisi; alaşımların kompozisyon değişimi ile alaşım özelliklerinin

önemli oranda ayarlanabileceğini vurgular. HEA'ların özellikleri elbette kendini oluşturan bileşen elementleriyle ilişkilidir. Örneğin hafif elementler alaşımın yoğunluğunu düşürür. Bununla beraber bileşen elementlerin tek tek özellikleriyle birlikte bunların birbirleriyle olan etkilesimleri de hesaba katılmalıdır. Örneğin alüminyum yumuşak ve düşük ergime sıcaklığına sahip bir elementtir. Buna ek alüminyum HEA'ların sertliğini arttırabilir. Örneğin Şekil olarak 3.8. CoCrCuNiFeAl<sub>x</sub> alaşımında Al oranına bağlı olarak sertlikteki önemli artışı göstermektedir. Artan Al konsantrasyonuna bağlı olarak YMK yapılı faz HMK + YMK yapılı yapıya ve son olarak da HMK yapıya dönüşmektedir. Sonucunda kafes parametresi hem HMK hemde YMK yapılar için artmakta ve sertlik de artmaktadır ( Zhang ve ark., 2014; Miracle ve ark., 2014).



Şekil 3.8. CoCrCuNiFeAlx alaşımında sertlik ve kafes parametresinin farklı x değerlerine göre değişimi. A) CoCrCuNiFeAlx alaşımı sertliği, B) YMK fazın kafes parametresi, C) HMK fazın kafes parametresi (Yeh ve ark; 2007).

Şekil 3.9. CoCrFeNiAl<sub>x</sub> alaşımında Al oranına bağlı olarak sertlik artışını vermektedir. YMK fazın sertliği Al oranının 0'dan 0,45'e kadar artmasıyla çok fazla etkilenmemekte yine HMK fazın sertliği Al oranının 0,88'den 2,0 artmasıyla 538 HV'den 480 HV'ye düşmektedir. İki fazlı bölge CoCrFeNiAl<sub>x</sub> alaşımı için CoCrCuNiFeAl<sub>x</sub> alaşımına oranla daha dar hale gelmektedir. Burada Cu YMK fazı kararlı hale getirmektedir. Ama bu durum Cu'nun bakırca zengin faz olarak ayrışmasına atfedilebilir. Bakır nikel ile birlikte izomorfik katı eriyik oluşturur ama

bu; Co, Cr ve Fe içinde çözünmezken %20 civarında Al çözebilir çünkü Al ile çeşitli intermetalik fazlar oluşturabilir (Zhang ve ark., 2014).

Şekil 3.10. Bazı HEA'ların paslanmaz çelik kriter alınarak sertlik değerlerini vermektedir. MoTiVFeNiZrCoCr alaşımı 800 HV gibi yüksek sertlik değerline sahipken CoCrFeNiCu alaşımı 200 HV gibi düşük sertlik değerlerine sahip olabilmektedir.



Şekil 3.9. CoCrFeNiAlx alaşımında farklı x değerlerine bağlı olarak sertlik ve yapı değişimi (Kao ve ark., 2009).



Şekil 3.10. Çeşitli HEA'ların 17-4 paslanmaz çelik, Hastelloy ve 316 paslanmaz çelik ile birlikte sertlik grafiği (Zhang ve ark., 2014).

HEA'larda kokteyl etkisi; en az 5 esas element tarafından geliştirilen özellikleri vurgulamak için kullanılır. Çünkü HEA'lar; kompozisyona veya prosese bağlı olarak bir, iki, üç yada daha fazla fazdan oluşabilirler ve özellikler bütün bileşenlerin toplamından gelir. Bu faz büyüklüğü ve şekli, dağılımı, faz sınırları ve her fazın özellikleri ile bağlantılıdır. Dahası her faz çok bileşenli katı eriyiktir ve atomik ölçekte kompozit olarak değerlendirilir. Bu kompozitin özellikleri; sadece karışım kuralından gelmez aynı zamanda bütün elementlerin kafes distorsiyonuna bağlı olarak birbirleri arasındaki ilişki ile oluşturulan özelliklerden de gelir. Karşılıklı etkileşim ve kafes distorsiyonu karışım kuralına bağlı olarak sağlanan özelliklere ek olarak fazladan katkı sağlar. Bir bütün olarak, "kokteyl etkisi", atomik ölçekli çok bileşenli kompozit etkisi ile mikro ölçekli çok fazlı kompozit etkisi arasında değişir (Murty ve ark., 2014).

#### 3.6. Yüksek Entropili Alaşımların Tasarımı

Yüksek entropili alaşımlar Yeh ve arkadaşları (Yeh ve ark., 2004) tarafından ilk ortaya atıldığından beri yoğun olarak araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır. Çok sayıda bileşen karışım entropisi ( $\Delta S_{krş}$ ) sayesinde tek fazlı katı eriyikler oluşturmaktadır. Uygun mikroyapılar ve özel performanslar için umut veren yeni mühendislik malzemelerinde basit katı eriyiklerin kararlı hale getirilmesi büyük önem taşımaktadır (Tian ve ark.,2015).

Klasik Hume-Rothery kurallarına göre ikili katı eriyik oluşumunu kristal yapıların aynı olması, atomik boyut farklılığı, elektron konsantrasyonu ve elektronegatiflik değerleri arasındaki fark belirlemektedir (Liu ve ark., 2015). Bunlardan sonra HEA'larda faz oluşumunda diğer önemli parametreler karışım entalpisi ve karışım entropisi faktörleridir. Zhang ve ark. (Zhang ve ark., 2008) ve Gua ve Liu (Guo ve Liu, 2011) yaptıkları çalışmalarda benzer bir düşünce ile intermetalik yerine katı eriyiklerin oluşumunda özetle karışım entalpisi ( $\Delta H_{krş}$ ), karışım entropisi ( $\Delta S_{krş}$ ) ve atomik boyut farklılığı ( $\delta$ ) değerlerinin asıl önemli etkenler olduğunu belirtmişlerdir. Buradan hareketle oluşabilecek fazları önceden belirlemede belirtilen değerlerin kullanılabileceği de açıktır. Basit katı eriyiklerin (Düzenli / düzensiz yapılar içeren FCC, BCC veya karışım fazları) oluşumu için aynı anda  $-22 \le \Delta H_{krş} \le 7$  kj/mol,  $\delta \le 8,5$  ve  $11 \le \Delta S_{krş} \le 19,5$  j/K mol şartlarının sağlanması gerekir. Bu şartlar altında  $\Delta H_{krş}$  çok yüksek pozitif değerlerde olmamalıdır. Bu fazların ayrışmasına sebep olur, çok yüksek negatif değerlerde de olmamalıdır. Bu durumda da intermetalik fazların oluşum ihtimali artar.  $\delta$  olabildiğince düşük olmalıdır çünkü basit yapıların oluşumuna engel olur.  $\Delta S_{krş}$  ise yüksek değerlerde olmalı çünkü asıl basit eriyik fazın kararlı hale gelmesinde en önemli etkendir. Karışım entalpisi ve karışım entropisi dışında valans elektron konsantrasyonu (VEC) veya  $\delta$  gibi parametrelerin HEA'ların oluşumundaki etkileri üzerinde çok da durulmamıştır. Tian ve ark. (Tian ve ark., 2015) basit parametreleri toplayarak yapı ve sertlik üzerindeki etkilerini ampirik bağıntılar bulmak amacıyla araştırmışlardır.  $\Delta S_{krş}$ ;

$$\Delta S_{kr_{s}} = -R \sum_{i}^{n} c_{i} \ln c_{i}$$
(3.5)

denklemine göre hesaplanır. Burada "R" gaz sabiti (8,3144 j/k mol), c<sub>i</sub> "i" elementinin atomik oranıdır.  $\Delta S_{krş}$  bileşenlerin molar oranları eşit olduğu zaman en yüksek değerini alır (Tian ve ark.,2015).  $\Delta H_{krs}$ ;

$$\Delta \mathbf{H}_{\mathrm{kr}_{\$}} = \sum_{i=1, i \neq i}^{n} \Omega_{ij} c_i c_j \tag{3.6}$$

denklemine göre hesaplanır. Burada  $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}$ 'dir ve  $\Delta H_{AB}$  ikili alaşımlar için Takeuchi ve ark. (Takeuchi ve Inoue, 2005) tarafından tablo (Tablo 3.4.) haline getirilmiştir ve buradan hesaplanır (Tian ve ark.,2015).

Ortalama valans elektron konsantrasyonu ise 3.7. nolu denklem ile hesaplanır.

$$VEC = \sum_{i}^{n} c_{i} (VEC)_{i}$$
(3.7)

(VEC)<sub>i</sub> "i" elementinin valans elektron konsantrasyonudur ve bu değer geçiş elementlerindeki d-elektronlarını da içerecek şekilde toplam elektron sayısına göre hesaplanır (Tian ve ark., 2015).

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\check{r}}\right)^2}$$
(3.8)

Tablo 3.4. Bazı elementlerin Miedema modeline göre hesaplanmış aralarında karışım entalpisi değerleri ΔHkrş (kj/mol) (Takeuchi ve Inoue, 2005).

	Fe	Ni	Cr	Со	Al	Ti	Cu	Mn	V	Nb
Fe	Fe	-2	-1	-1	-11	-17	13	0	-7	-16
Ni	-2	Ni	-7	0	-22	-35	4	-8	-18	-30
Cr	-1	-7	Cr	-4	-10	-7	12	2	-2	-7
Co	-1	0	-4	Co	-19	-28	6	-5	-14	-25
Al	-11	-22	-10	-19	Al	-30	-1	-19	-16	-18
Ti	-17	-35	-7	-28	-30	Ti	-9	-8	-2	2
Cu	13	4	12	6	-1	-9	Cu	4	5	-4
Mn	0	-8	2	-5	-19	-8	4	Mn	-1	-4
V	-7	-18	-2	-14	-16	-2	5	-1	V	-1
Nb	-16	-30	-7	-25	-18	2	-4	-4	-1	Nb

ile hesaplanır ve burada  $\check{r} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i$  'dir. "c<sub>i</sub>" ve "r<sub>i</sub>" sırasıyla belirtilen alaşım bileşenlerinin atomik yüzdesi ve atomik yarıçapıdır (Tian ve ark., 2015). Bazı elementlerin atomik yarıçapları Tablo 3.5.'de verilmiştir.

		-			
Element	Yarıçap (nm)	Element	Yarıçap (nm)	Element	Yarıçap (nm)
0	0,07300	Co	0,12510	Au	0,14420
Ν	0,07500	Cu	0,12780	Ag	0,14447
С	0,07730	V	0,13160	Ti	0,14615
Fe	0,12412	Mn	0,13500	Mg	0,16013
Ni	0,12459	Nb	0,14290	Sn	0,16200
Cr	0,12491	Al	0,14317	Pb	0,17497

Tablo 3.5. Bazı elementlerin atomik yarıçap değerleri (Senkov ve Miracle, 2001).

Şekil 3.11.'de VEC parametresine bağlı olarak kafes yapısının değişimi görülmektedir. Tian ve ark. (Tian ve ark.,2015) 100 den fazla HEA'ya göre oluşturdukları grafikte (Şekil 3.11.) YMK yapının VEC değerlerinin HMK yapıya göre daha yüksek olduğu görülmektedir. HMK yapı için en yüksek değer 7,55 iken

en düşük değer 4,33'dür. YMK yapılı alaşımlar için ise en düşük değer 7,8 iken en yüksek değer 9,5'dir. VEC parametresine bağlı olarak makro sertlik değerlerindeki değişimde Şekil 3.12.'de verilmiştir. En yüksek sertlik değeri yaklaşık olarak VEC≈6,8'de elde edilmiştir (Tian ve ark.,2015).



Şekil 3.11. Tekli katı eriyik yapıya sahip HEA'larda VEC parametresine göre kristal yapı (Tian ve ark., 2015).



Şekil 3.12. Valans elektron konsantrasyonuna bağlı olarak sertlik değişimi (Tian ve ark., 2015).

Katı eriyik sertleşmesi mekanizması asıl olarak kristal kafes distorsiyonu ile dislokasyonların hareketinin engellenmesine dayanmaktadır. HEA'larda kafes distorsiyonu farklı atomik boyutlara sahip atomların kafes içinde bulunmaları ile elde edilmektedir.

Şekil 3.13.'de atomik boyut farkına bağlı olarak sertlikteki değişim verilmiştir. Atomik boyut farklılığı arttıkça sertlikte yüksek oranda artış meydana geldiği görülmektedir (Tian ve ark., 2015).



Şekil 3.13. Atomik boyut farklılığına bağlı olarak sertlik değişimi (Tian ve ark., 2015).

#### 3.7. Yüksek Entropili Alaşımlarda Katı Eriyikler

HEA'lar intermetaliklerin yerine düzensiz ve kısmen düzenli HMK, YMK veya HSP katı eriyikler oluşturma eğilimindedirler. Bu; karışım entropisine atfedilmektedir. Eşatomik alaşımlarda karışım entropisi  $\Delta S_{krş} = R \ln(n)$  formülünce belirlenir ve n element sayısı iken "R" ise gaz sabitidir. Yüksek karışım entropisi katı eriyiğin  $\Delta G_{krş}$  $= \Delta H_{krş} - T\Delta S_{krş}$  uyarınca serbest enerjisini düşürerek özellikle yüksek sıcaklıklarda katı eriyiklerin kararlı hale gelmesini sağlar (Murty ve ark., 2014). HMK HEA'lar yüksek dayanım isteyen uygulamalar için YMK yapılı HEA'lara oranla yüksek akma dayanımı gibi daha iyi mekanik özellik gösterirler. HMK yapısının oluşumu, alaşımda bulunan ikili çiftlerin çoğunun HMK kafesinde kristalleştiği zaman tercih edilir. AlCoCrFeNi alaşımı birçok araştırmada çalışılmıştır (Wang ve ark., 2008; Manzoni ve ark., 2013; Li ve ark., 2013). Alaşımda sadece Cr ve Fe HMK yapıda olmasına rağmen ilginç bir şekilde proses yönteminden bağımsız olarak HMK yapı göstermektedir. Diğer bir ilginç çalışma ise AlCoCuNiTiZn alaşımının bileşenlerinden hiçbirinin HMK yapılı olmamasına rağmen oda sıcaklığında tek fazlı HMK yapıdan oluşmasıdır (Varalakshmi ve ark., 2010). CoCrFeNiMnAl alaşımı 30 saatlik mekanik alaşımlama ve sonrasında SPS ile üretilmiş olup HMK+YMK yapıya sahiptir (Wang ve ark., 2014). YMK HEA'lar sıkı paket yapıları sayesinde daha düşük difüzyon kinetiklerine sahiptirler ve böylece yüksek sıcaklıklarda HMK yapılı HEA'lara göre daha uygun olabilirler. YMK yapının oluşumu ikili bileşenlerin YMK yapıda kristalleşmesi durumunda teşvik edilmektedir. Örneğin AlCoCrFeNi alaşımı A2+B2 yapısı gösterirken Al yerine alaşımda Cu bulunduğunda YMK yapı oluşmaktadır (Li ve ark., 2009; Cui ve ark., 2011b). Bu alaşımda CoNi, CoFe, CuNi, CuCO ve FeNi ikililerinin hepsi YMK yapıdadır ve böylece YMK fazı kararlı hale getirir. Ark ergitme ile üretimi yapılan CoCrFeNi ve CoCrFeNiMn alaşımları ise YMK kafes yapısı gösterirken, CoCrFeNiV ve CoCrFeNiMnV alaşımlarında V katkısı ile birlikte matris tetragonal yapılı sigma fazından oluşurken içinde YMK kristal kafese sahip ikincil partiküller bulunmaktadır (Salishchev ve ark., 2014; Murty ve ark., 2014).

Katı eriyikler için kısaca Al, Cr, Fe, Ti Mo, Nb, Ta, V ve W HMK oluşturucu elementler olarak söylenebilir. Al bu elementler içinde farklı olarak gösterilebilir çünkü YMK yapılıdır. Alüminyum bugüne kadar çalışılan çoğu HEAda alaşım elemanı olarak kullanılmıştır. Alüminyum düşük konsantrasyonlarda YMK yapıyı kararlı hale getirirken yüksek miktarlarda alaşım içinde bulunduğunda HMK yapıyı kararlı hale getirmektedir. Bu yüksek miktarlarda katıldığında alüminyumun AlNi, AlFe, AlCo vb. kararlı HMK yapıda bileşikler oluşturmasına atfedilmektedir. Co, Cu ve Ni YMK yapılı elementlerdir ve YMK yapıyı stabilize edici yönde davranış gösterirler. Bakır ise diğer elementlerle arasında pozitif karışım entalpisi değerlerine

sahip olduğu için genel olarak dendritler arası bölgelerde segrege olmaktadır. Bakır miktarı yapı içindeki segregasyon mekanizmasına karar vermektedir. Düşük oranlarda yapıda bulunduğunda dendritler arası bölgede segrege olurken yüksek oranlarda bulunması durumunda bakırca zengin faz olarak gözlenebilmektedir (Mishra ve ark., 2012; Mridha ve ark., 2013). Nikel, kobalta göre daha güçlü bir YMK kararlaştırıcıdır. Asıl olarak Ni YMK kararlaştırıcılar arasında en güçlü olanıdır. Juan ve arkadaşları (Juan ve ark., 2013) AlCoCrFeMo<sub>0,5</sub>Ni<sub>x</sub> alaşımında nikelin yüksek oranlarda olmasıyla YMK yapının ortaya çıktığını belirlemişdir. Mo, HMK fazı stabilize edici yönde eğilime sahiptir veya sigma fazı oluşumuna yardım eder. Cr, yine HMK stabilize edici bir elementtir ve Fe, Co ve Ni varlığında sigma fazı oluşumunu teşvik eder. Ti oda sıcaklığında HSP yapı gösterirken yüksek sıcaklıklarda HMK yapıya dönüşür. Ti genel olarak HMK kararlaştırıcı bir elementtir ve alaşıma korozyon dayanımını arttırmak ve katı eriyik sertleşmesi ile alaşımın dayanımını arttırmak amacıyla katılır (Murty ve ark., 2014).

# 3.8. Yüksek Entropili Alaşımlarda İntermetalikler, Arayer Bileşikleri

Son 10 yıldır HEA'lar üzerinde yapılan araştırmalar göstermiştir ki yüksek atomik boyut farkı ve bileşen elementler arasındaki yüksek atomik ilgi olduğu durumlarda karışım entropisi tek başına basit katı eriyiklerin oluşumunu anlatmakta yeterli olmamaktadır. Böyle hallerde çeşitli intermetalik fazlar ya da proses şartlarına bağlı olarak bazı amorf fazlar görülebilmektedir. Bu intermetalik fazlara B2, sigma ( $\sigma$ ), Laves fazı örnek verilebilir (Murty ve ark., 2014).

# **3.8.1.** İntermetalik fazlar

## 3.8.1.1. B2 fazı

B2 fazı düzenli yapıda HMK esaslı bir fazdır (Pearson sembolü:cP2). Kübik kafes yapısının merkezinde bir tür atom bulunurken köşe kafes noktalarında başka bir tür atom bulunur. Bu yapıya verilen en genel örnekler CsCl, CuZn ve NiAl'dir (Murty ve ark., 2014).

Çok sayıda HEAda B2 fazı minör ya da majör faz olarak görülmektedir. Bazı hallerde ısıl işlem sırasında HMK fazdan çökelme şeklinde de görülebilmektedir. B2 fazının gözlemlendiği hemen hemen tüm durumlarda, alaşımlar Al ile birlikte Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu gibi 3d geçiş elementleri içermektedir. Bu 3d geçiş elementleri arasında Al ile Fe, Co ve Ni B2 fazı oluşturmak için güçlü afiniteye sahiptirler. B2 fazı gösteren alaşımların bileşenleri dikkatli bir şekilde gözlendiğinde, bunların hepsinin Al ile birlikte bu üç elementten birine (Fe, Co ve Ni) sahip olduğu görülmektedir. HEA literatüründe bugüne kadar bu elementlerin yukarıdaki kombinasyonunun bulunmaması koşuluyla B2 fazını gösteren tek bir alaşım bile bildirilmemiştir. Bu nedenle, bu alaşımlarda gözlenen B2 fazı Al'ın bu üç elementten biriyle etkileşime girmesine bağlanabilirken Al ile kuvvetli bağa sahip olan diğer elementler esasen karışım entropisi etkisinden dolayı B2 fazına karışır. Bununla birlikte çok sayıda element olması sebebiyle düzen parametresinin düşük olması beklenmektedir ve çoğu durumda süperkafes kırınımları yoğunluğu düşüktür ve bu da araştırmacıları düzenli B2 fazı olarak düşünmek yerine, HMK katı eriyik oluştuğuna varsaymaya itmektedir (Murty ve ark., 2014).

## 3.8.1.2. L1<sub>2</sub> fazı

L1<sub>2</sub> fazı düzenli YMK esaslı bir fazdır (Pearson sembolü: cP4). Yüzey merkezli yapının yüzeylerinin merkezinde bir tür atom bulunurken kafesin köşe noktalarında başka tür bir atom bulunur. Az sayıdaki HEAda bu fazın varlığı görülmüştür. Bu alaşımların hepsi Al ve Ni içerirler, YMK yapıdadırlar ve L1<sub>2</sub> fazı matriste görülür. Yukarıda belirtildiği gibi Al içeriği yüksek olmamalıdır, aksi takdirde HMK ve B2 fazları oluşacaktır (Murty ve ark., 2014).

### **3.8.1.3.** Sigma fazı

Sigma fazı ( $\sigma$ ) genellikle Cr içeren çeliklerde görülür ve eşit atomlu FeCr tetragonal yapıdadır. Ayrıca  $\sigma$  fazı eşit atomlu CoCr veya FeMo olarak Co-Cr ve Fe-Mo ikili alaşımlarında da görülebilmektedir (Murty ve ark., 2014).

Fe ve/veya Co ile birlikte yüksek miktarda Cr ve/veya Mo içeren çok sayıda HEA proseslerinin çeşitli aşamalarında  $\sigma$  fazı içerirler. HEA'larda  $\sigma$  fazı çok bileşenli bir katı eriyiktir.  $\sigma$  fazının oluşumu, HEA'larda sadece karışım entropisine bağlı olarak değil aynı zamanda elementlerin atomik boyut farkına ve birbirleri ile olan etkileşimlerine bağlı olarak farklı tiplerde katı eriyiklerin oluşabileceğinin bir göstergesidir. Cr HEA'ların önemli bir bileşenidir ve HMK fazı kararlı hale getirir ve Fe, Co ve Ni varlığında  $\sigma$  fazın oluşumunu kolaylaştırır (Murty ve ark., 2014).

## 3.8.1.4. Laves fazı

Laves fazı intermetalik bir bileşik olup AB<sub>2</sub> stokiyometrik oranında oluşur ve atomik boyut farklılığı 1,05 ve 1,67 aralığında olduğunda meydana gelir. Üç tür Laves fazı vardır bunlar; kübik MgCu<sub>2</sub> (C15), hekzagonal MgZn<sub>2</sub> (C14) ve hekzagonal MgNi<sub>2</sub> (C36)'dır. Bu bileşiklerdeki A atomları, elmas, altıgen elmas veya ilgili yapıdaki gibi sıralı pozisyonlar alırken, B atomları A atomları çevresinde tetrahedral pozisyon alır. A ve B atomlarının atomik boyut oranının 1.225 civarında olması durumunda, topolojik olarak tetrahedral sıkı-paket yapılar oluştururlar ve atomik paketlenme faktörü 0.71'dir (Murty ve ark., 2014).

### 3.8.2. Arayer bileşikleri (Hägg fazları)

Arayer bileşikleri yeterince küçük atomların metal kafesi içinde özel arayer boşluklarını doldurması ile oluşur. Aynı zamanda Hägg fazı olarak da adlandırılırlar. Örneğin geçiş metalleri genel olarak hekzagonal sıkı paket ya da yüzey merkezli kübik yapıya sahiptirler ve farklı noktalarda tetrahedral ve oktahedral boşluklar bulundururlar. Bu bileşiklerin tipik stokiyometrik oranları MX,  $M_2X$ ,  $MX_2$ ,  $M_3X$  ve  $M_6X$  olmakla birlikte M burda Zr, Ti, V, Cr, Fe gibi elementler olabilirken "X" ise H, B, C, N elementleri olabilir (Murty ve ark., 2014).

HEA kavramı nitrürler, karbürler, oksitler ve kombinasyonları olmak üzere yüksek entropili seramikler olmak üzere genişletilebilir. Yeni arayer bileşikleri çok bileşenli kafeslerle reaktif püskürtme yöntemleri ile sentezlenmiştir. 2004'te ilk olarak HEA nitrür filmi FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub> yüksek entropili alaşımı üzerine reaktif magnetron püskürtme yöntemi ile biriktirilmiştir. (Chen ve ark., 2004). HEA filmi YMK kafes yapılı olup sertlik değeri azot ile reaksiyon olmadan 4,4 GPa olarak belirlenmiştir. Azot akışı arttırıldığında film içindeki nitrit oranı %41'e arttırılmıştır. Yapı nanokristalli HE nitrür ve amorf fazın karışımına dönüşmüştür. Dolayısıyla Al-N, Cr-N ve Fe-N arasında oluşan kuvvetli bağlar sebebiyle sertlik 10,4 GPa'ya kadar artmıştır (Murty ve ark., 2014).

# 3.9. Mekanik Özellikler

Geleneksel alaşımlarda mekanik davranış baskın element tarafından belirlenmektedir. Diğer düşük miktarlarda bulunan alaşım elementleri belirli özelliklere geliştirmekle görevlidirler. Örneğin düşük karbonlu ferritik çeliklerde ana mekanik özellikler Fe tarafından belirlenir. Arayer elementi olan karbon martenzit su verme yeteneğini geliştirerek katı eriyik dayanım arttırma mekanizması için kullanılır. Asıl özellikler hala Fe tarafından sağlanır. Bu diğer geleneksel alaşımlar içinde söylenebilir (Zhang ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016).

İntermetalik bileşikler genel olarak iki element tabanlıdır (Ti-Al, Fe<sub>3</sub>Al ve Fe<sub>3</sub>Si). İntermetalik bileşikler tipik olarak düzenli fazlardır ve bazıları sınırlayıcı kompozisyon aralığına sahiptir. Düzenli fazların Burgers vektörleri dislokasyonların hareketi için çok büyüktür ve bu da intermetalik fazların genellikle gevrek olmasının sebebidir. Bununla beraber intermetalik bileşiklerin sünekliğini arttırmak için çok sayıda başarılı çalışma da vardır (Zhang ve ark., 2014).

HEA'larda özellikler herhangi bileşen element özelliklerinden çok daha farklı olabilir. HEA'ların dayanım ve sertlik özellikleri asıl olarak yapı türü tarafından belirlenir. Genel olarak HMK yapılı HEA'lar yüksek akma dayanımı ve sertlik gösterirken, YMK yapılı HEA'lar düşük akma dayanımı ve yüksek plastiklik gösterirler (Zhang ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016).

Mekanik özellikler sertlik, elastiklik modülü, akma dayanımı, çekme dayanımı, uzama, yorulma ve sürünme özelliklerini kapsar. Yapısal uygulamalar bu özelliklerin yeterli kombinasyonunu gerektirir. Yüksek sıcaklık uygulamaları için sürünme dayanımı, oksidasyon ve sıcak korozyon dayanımı özellikleri hesaba katılarak malzeme seçimi yapılır. Sonuç olarak HEA'ların mekanik özellikleri üzerindeki çalışmalar bu yeni alaşımların geleneksel alaşımlara göre özel uygulamalarda daha iyi performansa sahip olduklarını göstermesi açısından önemlidir (Murty ve ark., 2014; Miracle ve Senkov, 2017).

Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi alaşım sistemi geniş olarak çalışılmıştır. Sistemin sertliği x değerine bağlı olarak 133 HV ile 655 HV arasında değişmektedir (Tong ve ark., 2005a; Tong ve ark., 2005b; Tung ve ark., 2007). Bu bileşen elementler içinde en büyük atom olan Al'nin kafeste oluşturduğu distorsiyona atfedilmektedir. Buna ek olarak Al diğer elementler ile karışım entalpisi değerleri sebebiyle güçlü bağlar oluşturmaktadır. Bu sebeple katı eriyik sertleşmesi Al artışı ile etkilenmektedir. Çalışmalarda görülmüştür ki artan Al oranı ile birlikte fazlar YMK yapıdan HMK yapıya değişim göstermiştir. Bunların dışında yavaş difüzyon etkisinden kaynaklı oluşan nano boyutlu çökeltiler de malzemenin dayanım artışına yardımcı olmaktadır. Yüksek atomik boyutlu elementler ikincil faz oluşumuna ve çökelti sertleşmesine sebep olabilmektedir. Örneğin Li ve arkadaşları (Li ve ark., 2013) yaptıkları bir çalışmada 10 farklı bileşim sistemini incelemiş ve en yüksek sertliği en büyük atomik yarıçapa sahip Zr eklentisi ile ikincil faz çökelmesine sebep olması ile elde etmişlerdir. Ma ve Zang Nb eklentisinin 0 dan 0,5'e arttırılması ile sertliğin 520 HV'den 747 HV'ye arttığını rapor etmişlerdir (Ma ve Zhang, 2012). Bu çalışmalara paralel olarak AlCoCrFe<sub>x</sub>Mo<sub>0.5</sub>Ni alaşımında artan Fe oranı ile sertlikte düşüş meydana gelmiştir. Çünkü yapıda HMK ile birlikte  $\sigma$  fazı bulunmaktadır ve Fe oranının artması ile HMK faz oranı artış gösterirken daha yüksek sertliğe sahip  $\sigma$  fazı oranının düşmesine sebep olmuş ve bu da alaşımın sertliğinin ve aşınma dayanımının düşmesine mal olmuştur (Hsu ve ark., 2010a). AlCoCrFeNiTix alaşımının mekanik özellikleri Zhou ve arkadaşları (Zhou ve ark., 2007) tarafından incelenmiş ve optimum basma dayanımı x=0,5 oranında HMK yapılı alaşımda elde edilmiştir. Akma dayanımı 2,26 GPa olarak belirlenirken alaşım %23 plastik uzama göstermiştir. Yüksek dayanım mikroyapıdaki dendritik fazlarda spinodal ayrışma ve dendiritler arası bölgelerde HMK cökeltiler bulunmasına atfedilmiştir. Bu nedenle katı cözeltinin sertleştirmesinin yanı sıra, nanopartikül ve çökelti sertleştirmesi de önemli bir rol oynamaktadır. Literatürdeki çoğu çalışma başma özelliklerini incelerken az sayıda çalışmada alaşımların çekme özellikleri araştırılmıştır. %80 soğuk haddelenmiş Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi (Tsai ve ark., 2010) alaşımının oda sıcaklığı akma dayanımı 1292 MPa iken maksimum çekme dayanımı 1406 MPa ve uzaması %6 olarak belirlenmiştir. Aynı alaşım 900°C tavlandıktan sonra çekme testinde 656 MPa akma, 796 MPa cekme dayanımı ve %29 uzama sonuçları elde edilmiştir. Burada bahsedilen çalışmalar hep döküm ve dövme alaşımların oda sıcaklığı özellikleridir. Alaşımlar mekanik alaşımlama ve sinterleme ile üretildiğinde genellikle daha iyi dayanım ve sertlik özellikleri göstermektedirler. Yavaş difüzyon etkisi ve ikincil faz sertleşmesi sayesinde HEA'lar yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım gösterebilirler. Örneğin AlCo<sub>x</sub>CrFeMo<sub>0.5</sub>Ni alaşımı (Hsu ve ark., 2010b) 1273 K'de 347 HV sertlik göstermiş olup bu değer nikel bazlı süper alaşımlar olan IN718/IN718H için 220HV civarındadır (Murty ve ark., 2014).

# 3.10. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi

HEA'ların üretimi için çeşitli üretim yöntemleri kullanılmaktadır. HEA'lar döküm, toz metalurjisi ve film şeklinde farklı formlarda sentezlenebilmektedir. Proses işlemleri asıl olarak üç ana gruba ayrılabilir; ergitme ve döküm, toz metalurjik yöntem ve biriktirme teknikleri (Murty ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016).

Ergitme ve döküm teknikleri dengeli ve dengesiz soğutma koşullarında farklı şekillerde HEA'lar üretmek için kullanılmaktadır. En popüler ergitme prosesleri vakum ark ergitme ve vakum indüksiyon ergitmedir. Mekanik alaşımlama ve sonrasında sinterlemede asıl katı hal üretim yöntemidir. Püskürtme, plazma nitrürleme ve kaplama ise çeşitli altlıklarda HEA ince filmleri üretmek için kullanılan yüzey modifikasyon teknikleridir (Murty ve ark., 2014).

#### 3.10.1. Ergitme ve döküm yöntemleri

HEA üretimi için en çok kullanılan yöntem ergitme ve döküm yöntemidir. Literatürde yayımlanan çalışmaların yaklaşık %75'i ergitme ve döküm yöntemi ile yapılmıştır. Ergitme yöntemlerinden de en çok kullanılanı vakum ark ergitmedir. Sıcaklığın 3000°C sıcaklıklara kadar ulaşabilmesi sayesinde çok yüksek ergime noktasına sahip metaller bile ergitilebilmektedir. Bununla beraber yöntemin en büyük dezavantajı bazı düşük ergime ve kaynama noktalı metallerin buharlaşmaya uğramasıdır. Bu sebeple alaşım hazırlama sırasında kompozisyon kontrolünün iyi yapılması gerekir. Bu gibi durumlarda indüksiyon ve direnç ısıtma fırınları alaşım hazırlama için benimsenen yöntem olabilir (Murty ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016).

Ergitme ve döküm yönteminde karşılaşılan başlıca sınırlama katılaşma hızının yavaş olması sebebiyle segragasyon mekanizmaları oluşmakta bu da heterojen mikroyapının meydana gelmesi ile sonuçlanabilmektedir. Ark ergitme ile ergitilen ve dökülen bir HEA'nın katılaşma sonrası tipik dendritik ve dendritler arası segregasyonu Şekil 3.14.'de verilmiştir. Benzer dendritik mikroyapılar indüksiyon ergitme ile üretilen AlCoCrCuFeNi alaşımında da görülmektedir (Singh ve ark., 2011). Bu alaşımda bir miktar düzenli çökelti fazları (B2 ve L1<sub>2</sub>) ile birlikte dendritik ve dendritler arası bölgeler görülmektedir. Aynı alaşım yüksek hızda soğutma işlemine tabi tutulduğunda düzenli B2 fazı ile birlikte HMK yapı göstermektedir. Bu hızlı soğutmanın ikincil fazların çökelmesini bastırarak tek fazlı alaşımların oluşumuna sebep olduğunu göstermektedir. Ergitme ve döküm yöntemlerinde daha hızlı soğumayı sağlayan teknikler benzer şekilde tek fazlı mikroyapıların oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Bu HEA'larda tek fazlı yapıların eldesinde kinetik olarak tercih edilebileceği veya termodinamik olarak stabilize edilebileceği odağında önemli bir noktadır (Hsu ve ark., 2007; Guo ve ark., 2013; He ve ark., 2014; Ji ve ark., 2014; Murty ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2014).

Diğer bir sıvı hal üretim tekniği ise Bridgman-Stockbarger yöntemi olarak da bilinen Bridgman katılaşma yöntemidir (Şekil 3.15.). Bu yöntem öncelikle büyüyen tek kristal ingotların üretiminde kullanılır. Çok kristalli malzemelerin ergime sıcaklığına kadar ısıtılması ve konteynerin sonu olan çekirdek kristalin bulunduğu taraftan yavaş olarak soğutulmasını içerir. Aynı kristolografik yönlenmenin tek kristali, çekirdek malzemesi gibi çekirdek üzerinde gelişir ve kademeli olarak hazne boyunca uzayarak şekil alır. Bu proses dikey veya yatay yönde olabilir. Bridgman yöntemi yarı iletken kristallerin üretiminde Czochralski yönteminin zor olduğu durumlarda kullanılan popüler bir yöntemdir (Ma ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2014).



Şekil 3.14. Ark ergitme ile üretilen Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi alaşımının mikroyapısı (Hemphill ve ark., 2012).



Şekil 3.15. Bridgman katılaşma yönteminin şematik görüntüsü (Suryanarayana, 2001).

Cui ve arkadaşları AlCoCrFeNi ve CoCrCuFeNi yüksek entropili alaşımlarını Bridgman yöntemi ile dikey yönlü olarak katılaştırmışlardır. Çalışmada görmüşlerdir ki büyüme hızı arttıkça alaşımın mikroyapısı düzlemselden hücresele değişmektedir. Çalışmanın sonucunda yönlü katılaştırmanın iri dendritik yapıya sebep olduğu ve dendritik ve dendritler arası bölgelerde konsantrasyon farkının azaldığı görülmüştür (Cui ve ark., 2011a; Cui ve ark., 2011b). Zhang ve arkadaşları Bridgman yöntemi ile üretilen AlCoCrFeNi alaşımında bakır kalıba dökümün aksine mikroyapının denritik yapıdan eşeksenli yapıya dönüştüğünü belirlemişlerdir (Zhang ve ark 2012).

Kütlesel olarak HEA üretiminde kullanılan diğer bir yöntem de güçlü lazer demeti ile hızlı üretim yöntemi olan Laser-engineered net shaping (LENS)'dir. Yöntem katı metalik parçaları yüksek güce sahip lazer demeti ile tozdan, bilgisayar destekli tasarım yardımıyla üretmektedir. Şekil 3.16.'da LENS yönteminin şematik görünümü verilmiştir. Bu teknikte metal tozu odaklanmış bir lazer ışınına eşeksenli olarak yerleştirilen bir biriktirme başlığı ile beslenir. X-Y tablası ve birikim kafası, gerekli şekil ve boyuta sahip bileşeni oluşturmak için bir dizi serbestlik derecesinde hareket eder. İşlem sırasında oluşan tozun ve eriyik havuzun oksidasyonunu önlemek için koruyucu bir gaz kullanılır. HEA'ların gelişiminde bu teknik değişen bileşimlere sahip katmanlı HEA'ların üretiminde kullanılmaya devam etmektedir (Kunce ve ark., 2013; Michael ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2014).



Şekil 3.16. LENS yönteminin şematik diyagramı (Zhao ve ark., 2009).

#### 3.10.2. Katı hal üretim yöntemleri

Rapor edilen HEA'ların küçük bir bölümü olan %5 civarı üretimi katı hal prosesleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak mekanik alaşımlama ve element karışımının yoğunlaştırılması ile anlatılabilir. Mekanik alaşımlama prosesi farklı türdeki elementel tozların yüksek enerjili değirmenlerde işleme tabi tutularak difüzyon ile homojen bir yapı elde edilmesi işlemidir. Şekil 3.17.'de yöntemin şematik görüntüsü verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere bilyalar ve tozlar arasındaki yüksek enerjili etkileşim ile meydana gelen partiküllerin sürekli deformasyon, kırılma ve kaynağı sebebiyle nanokristalizasyon ve hatta amorfizasyon işlemlerini içermektedir (Murty ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2014).



Şekil 3.17. Şematik olarak mekanik alaşımlama işlemi (Bilyalar ile tozlar arasındaki etkileşime bağlı olarak kırılma ve kaynak ikilemi) (Murty ve ark., 2014).

Bu yolla elde edilen HEA'ların tümleşik yoğun parçacık haline gelmesi için sinterleme işlemine ihtiyaç vardır. Geleneksel sinterleme yöntemlerinde alaşım tozlarının yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalması sebebiyle nanokristalın alaşımlarda tane büyümesi meydana gelebilmektedir. Bu sorundan kaçınmak için mekanik alaşımlanmış nanokristalın alaşımlar spark plazma sinterleme (SPS) ile sinterlenmektedir. SPS yöntemi, genellikle bir grafit kalıp içinde tutulan örnek üzerinden yüksek amper darbeli akım (5000 A'a kadar) uygulamayı içerir, aynı anda yaklaşık 100 MPa'lık bir değere kadar da basınç uygulanabilir. Darbeli akım ile kısa partikül arayüzünde kıvılcım plazmasının oluşumuna ve toz parçacıklarının ani ısıtılmasına neden olur. Bu, benzer sinterleme yoğunluğuna ulaşmak için birkaç saat süren konvansiyonel sinterlemenin aksine sinterlemenin birkaç dakika gibi kısa bir

süre içinde tamamlanmasına neden olur. Aynı zamanda böylece tane kabalaşması için uygun zamanın azalması ve böylece mekanik alaşımlama ile elde edilen nanoyapıların mikroyapı içinde kalması sağlanabilmektedir (Fu ve ark., 2013a; Fu ve ark., 2013b; Fang ve ark., 2014; Murty ve ark., 2014).

## 3.10.3. HEA ve HEA-esaslı kaplamalar

Şu ana kadar rapor edilen HEA'ların %20'si ince film/kaplama yöntemleri ile elde edilmiştir. Gaz hal yüzey modifikasyon türünde magnetron püşkürtme ve plazma nitrürleme iki popüler yöntemdir. Püskürtme ile biriktirme ince filmlerin altlık üzerine atomların püskürtülmesiyle uygulanan standart bir yöntemdir. Doğru akım püskürtme en basit püskürtme yöntemi olup biriktirmeyi kolaylaştırmak için hedef ile altlık arasında uygulanır. Biriktirme oranı kontrol gücü, polarlama voltajı ve argon basıncı ile kontrol edilebilir. Radyo Frekans püskürtme yöntemi yalıtkan malzemelerin biriktirilmesinde kullanılır. DC püskürtme yönteminde yalıtkan film üretilmek istendiğinde 10<sup>12</sup> V gibi yüksek bir voltaj gerekmektedir. RF püskürtme ile bundan kaçınılabilinir. Sekil 3.18.'de DC ve RF püskürtme yöntemlerinin sematik diyagramı verilmiştir. Magnetron püskürtme yönteminde elektrik ve manyetik alanlar elektron iz uzunluğunu arttırmak için kullanılır ve bu yüksek oranda püskürtme ile biriktirme oranlarına düşük argon basınçlarında izin verir. Magnetron püskürtme yöntemi hem DC hem de RF püskürtme yöntemlerini kullanır. Magnetron püskürtme HEA'lar için en çok kullanılan kaplama yöntemidir. Plasma nitrürleme ise magnetron püskürtme yöntemine göre sertleştirilmiş yüzey oluşturmakta çok daha az kullanılır. Şimdiye kadar çok az sayıda çalışma rapor edilmiştir. Bununla beraber bu yöntem magnetron püskürtmeye oranla daha kalın tabakaların üretiminde kullanılır (Lai ve ark., 2006; Feng ve ark., 2013; Murty ve ark., 2014).



Şekil 3.18. DC ve RF püskürtme yöntemlerinin şematik diyagramı (Chen ve ark., 2013a).

## 3.11. Literatür Özeti

Liu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada CoCrFeNi alaşımını temel alaşım olarak ve Nb ise ek alaşım elementi olarak belirlemişlerdir. Nb seçilmesindeki amaçlar, Ti-Al-Nb yüksek sıcaklık ve düşük yoğunluklu intermetalik malzeme sentezlenmesinde kullanılması, Co, Cr, Fe ve Ni ile yüksek negatif karışım entalpisine sahip olması ve Nb'nin yüksek atomik boyutu sebebiyle ikincil fazların oluşmasına uygun olmasıdır. Bu sebeple CoCrFeNiNb<sub>x</sub> (x = 0, 0.103, 0.155, 0.206, 0.309 ve 0.412) alaşımı ark ergitme yöntemi ile yüksek saflıktaki argon atmosferinde üretilmiştir. İngotlar en az 5 kez ergitilmiş ve Cu kalıplara dökülmüştür (Liu ve ark., 2015).

Şekil 3.19.'daki CoCrFeNi temel alaşımı paternine bakıldığında tek olarak YMK fazın oluştuğu görülmektedir. Bununla beraber 0,103 Nb katkısı ile Laves fazı ortaya çıkmaya başlamıştır. Nb içeriğinin artışı ile birlikte Laves fazından sorumlu pikler belirgin şekilde artmıştır. Laves fazı (Co,Cr,Fe,Ni)<sub>2</sub>(Cr,Nb) şeklinde HSP kafes yapısı ve a=0,4801 nm, c=0,7817 nm parametreleri ile tanımlanmıştır. Nb artışı ile birlikte YMK pik yoğunluğunda düşüş ve Laves difraksiyon piklerinde ise artış meydana gelmiştir. Dahası Laves fazı pik ortalaması besbelli YMK fazın piklerinden daha düşüktür ve bu da alaşım sisteminde hala birincil faz olduğunu ortaya koymuştur. Bununla beraber YMK fazın kafes parametresi artan Nb içeriği ile sürekli olarak artmış sadece 0,412 Nb içeren alaşımda küçük bir düşüş meydana

gelmiştir. Şekil 3.20. SEM mikroyapılarına bakıldığında baz alaşım kristal yapısı hafifçe uzamış ortalama 150-200 µm boyutunda tipik kolonsal tanelerden oluşmaktadır. Nb'nin küçük oranlarda katılması ile çökeltiler oluşmaya başlamıştır. 0,155 Nb katkısı ile kolonsal kristal yapı dendritlere dönüşmeye başlamış ve Laves fazı tercihen dendritler arası bölgelerde oluşmaya başlamıştır. Daha fazla Nb katkısı ile tipik ötektik üstü yapı oluşmaya başlamış olmasına rağmen hala birincil faz YMK katı eriyiğidir. Ötektik faz YMK fazın ve Laves fazın karışımından oluşmuştur.



Şekil 3.19. CoCrFeNiNbx alaşımı XRD patternleri (Liu ve ark., 2015).

Mekanik özelliklerin belirlenmesi için oda sıcaklığında çekme testleri uygulanmıştır ve eğriler Şekil 3.21.'de verilmiştir. Kopma ve akma dayanımları Nb konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermiştir. Çekme uzaması ise artan Nb içeriği ile azalmıştır. Nb<sub>0,155</sub> alaşımı en umut verici çekme özelliklerini göstermiştir. Bu alaşımın bu derecede iyi özellik göstermesi katı eriyik ve ikincil faz dayanım arttırma mekanizmalarının kombinasyonuna atfedilmiştir. Alaşımda hem Nb atomlarının yüksek yarıçapları sebebiyle YMK matriste kafes distorsiyonu oluşmuş hem de Laves fazı sayesinde çökeltiler dayanım arttırıcı etkide bulunmuştur. Bununla beraber matrisin YMK fazı olması sebebiyle iyi plastik özellik de elde edilmiştir. Daha yüksek miktarlarda Nb içeren alaşımlardaki plastik özellikteki keskin düşüş Laves fazın birbiriyle bağlantılı olmasından kaynaklanmıştır. Çatlaklar bu

bölgelerden oluşmaya başlamış bu da alaşımın plastikliğini bozmuştur (Liu ve ark., 2015).



Şekil 3.20. CoCrFeNiNbx alaşımı SEM görüntüleri A) x=0 B) x=0.103 C) x=0.155 D) x=0.206 E) x= 0.309 F) x=0.412 (Liu ve ark., 2015).



Şekil 3.21. CoCrFeNiNbx alaşımı mühendislik çekme gerilmesi-uzama eğrisi (Liu ve ark., 2015).

Şimdiye kadar yapılan sınırlı HEA üzerindeki araştırmalarda tanımlandığına göre  $\Delta H_{krs}$  ve atomik boyut farkı fazların oluşumunda baskın rol oynamaktadır. Araştırma

sonuçlarına göre katı eriyikler  $-15 < \Delta H_{krs} < 5$  kJ/mol ve  $\delta < 6.6\%$  oluşurken, intermetalik bileşikler ise sadece  $\Delta H_{krs}$  <-15 kJ/ mol ve  $\delta$  > 6.6% durumunda oluşmaktadır. Yapılan bu çalışmada ise  $\Delta H_{krs}$ -5.48 ve -9.68 kJ/mol aralığındayken  $\delta$ değeri ise %2,3 ve %4,2 aralığında değişmiştir. Bütün bu değerler tek bir katı eriyik değer aralığı içinde olmasına rağmen Nb'ce zengin Laves fazı Nb'nin en düşük değerlerinde bile ortaya çıkmıştır.  $\Delta H_{krs}$  -  $\delta$  kriteri bu alaşım sistemi için geçersiz kalmıştır. VEC değerine bakıldığına bütün alaşımlar 8,25 ve 7,95 arasında değişmiştir. Nb<sub>0.412</sub> alaşımı YMK+HMK bölgesinde kalırken diğerleri YMK bölgesinde kalmaktadır. Sonuç olarak hem Pauling elektronegatiflik hem de VEC kriterleri Laves fazını önceden belirlemede yetersiz kalmıştır. Bu durumda sadece bu kriterlere bakmak yerine atom çiftlerinin aralarında karışım entalpilerine dikkat etmek gerekmektedir. Çünkü hızlı soğuyan alaşımlarda karışım entalpisi hala küçük olsa bile atom çiftlerinin aralarında entalpi değerleri eğer yeterliyse intermetalik bileşikler oluşabilmektedir. Ayrıca Nb'nin yüksek atom çapı kafeste distorsiyona sebep olmaktadır. Başka bir deyişle Nb'nin bulunması kafesi yüksek distorsiyona uğratarak YMK fazı kararsız hale getirebilir ve Laves fazın oluşumunu destekleyebilir. Bununla beraber Nb'nin diğer elementlerle ikili karışım entalpisi sıfırın epey altında olup özellikle NbNi ikilisi olmak üzere Laves fazı oluşumu tetiklenmiştir (Liu ve ark., 2015).

Sonuç olarak Nb katkısı ile Laves fazının oluştuğu ve arttığı görülmüştür.  $\Delta H_{krş}$  -  $\delta$  kriteri Laves fazın oluşumunu önceden belirleyememiştir. VEC faktörü ve Pauling elektronegatiflik kriterleri de yine aynı şekilde Laves fazını önceden belirleyememiştir. Bu sebeple ikili karışım entalpisi değerleri ve atomun kafeste oluşturduğu distorsiyonun göze alınması önemlidir. Temel alaşım Nb içermemektedir ve mükemmel süneklik göstermiştir bununla beraberde dayanım değerleri düşüktür. Nb katkısı ile beraber dayanım değerlerinde artış gözlenmiştir (Liu ve ark., 2015).

Stepanov ve arkadaşları CoCrFeMnNiV<sub>x</sub> (x= 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1) alaşımını vakum ark ergitme yöntemi ile kimyasal homojenlikten emin olmak için 5 kez ergiterek ürettikten sonra 1000°C'da 24 saat homojenizasyon işlemine tabi tutmuşlardır.

Döküm işlemi sonrasında CoCrFeMnNi ve V<sub>0,25</sub> alaşımları için XRD sonuçlarında yalnız YMK fazı tespit edilirken artan V oranı ile birlikte tetragonal yapılı yeni bir faz ortaya çıkmıştır. V oranına bağlı olarak YMK yapının kafes parametresi V<sub>0.5</sub>'e kadar artıp sonra sabit kalırken, tetragonal yapının kafes parametresi sürekli artış göstermiştir. V içermeyen ve V<sub>0.25</sub> olan numunelerde dendritik bir yapı oluşurken dendrit bölgeleri Co, Cr ve Fe açısından zengindir ve dendritler arası bölgelerde Ni ve Mn yüksek oranlarda bulunmaktadır. V oranının 0,5'e artmasıyla YMK yapılı matris ile birlikte açık kontrastlı bir faz ve bunun içinde koyu kontrast küçük partiküller ortaya çıkmıştır. Açık partiküller Cr, V açısından zenginken koyu partiküller ve matris Ni ve Cr açısından zengindir. V oranının 0,75 ve 1 olduğu numunelerde de aynı durum söz konusu iken sadece açık partiküllerin oranı artış göstermiştir. Homojenizasyon işlemi sonrasında tanelerde kabalaşma görülmüş olup genel olarak homojen dağılım yanında kimyasal kompozisyonlarda değişimler meydana gelmiştir. Tavlama ile de düşük V oranlarında sertlikte hafif bir düşüş olurken 0,5 V ve daha yüksek içeriklerde özellikle matris sertliklerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Şekil 3.22.'de basma testi sonuçları görülmektedir. Yine basma dayanım testlerinde düşük oranda V içeren alaşımlarda düşük dayanım yüksek uzama görülmüş olup artan V oranı ile birlikte dayanım değerlerinde de artış meydana gelmiştir. Alaşımlarda V atomlarının YMK faz içinde çözünmesi mekanik özellikler açısından önemli bir etki göstermezken oluşan tetragonal faz yani sigma fazı asıl olarak etki göstermiştir. CoCrFeMnNiV<sub>x</sub> alaşımlarında oluşan sigma fazı oranı arttıkça direkt olarak mekanik özellikleri artış göstermiştir (Stepanov ve ark., 2015a).



Şekil 3.22. Homojenize edilen CoCrFeMnNiVx alaşımlarında basma testi eğrileri (Stepanov ve ark., 2015a).

Wang ve ark. AlCoCrCuMn-x (x=Fe,Ti) alaşımını ark ergitme yöntemi ile üreterek mikroyapı ve basma özellikleri açısından incelemişlerdir. AlCoCrCuMnFe alaşımında YMK ve HMK fazlar birlikte görülmüş olup YMK yoğunluğu HMK yoğunluğuna oranla daha düşüktür. HMK faz iki farklı HMK yapıdan oluşmuş olup ikisi spinodal ayrışma fazı olarak tanımlanabilir. AlCoCrCuMnTi alaşımı ise iki farklı HMK faz, YMK faz ve AlCu<sub>2</sub>Mn-benzer fazından oluşmuştur. İki alaşımda da dendritler arası bölgelerin bakırca yüksek oranda zengin olduğu EDS analizlerinden belirlenmiştir. Bu katılaşma sırasında bakırın segrege olmasından kaynaklanmıştır ve elementlerin birbirleri ile aralarında karışım entalpisi değerlerine atfedilmiştir. Bakırın diğer elementlerle arasındaki karışım entalpisi yüksek değerlerde olması sebebiyle diğer elementleri dışlayıcı yönde rol oynar. Ti içeren alaşımın mekanik özellikleri daha yüksek olarak belirlenmiştir. AlCoCrCuMnTi alaşımını daha iyi

mekanik özellikler vermesi içerdiği  $AlCu_2Mn$ -benzer intermetalik fazına atfedilmiştir. İntermetalik fazlar genel olarak kırılgan olmakla beraber yüksek sertlik ve yüksek akma dayanımı özellikleri gösterirler (Wang ve ark., 2015).

Stepanov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada AlNbTiV alaşımını ark ergitme ile üreterek mikroyapısal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Hem döküm hem de homojenize edilen alaşımda tek fazlı HMK yapı görülmüştür. Döküm yapıda yapılan EDS analizlerinde dendritik alanlarda Nb zenginken dendrit arası bölgelerde Al oranı yüksektir. Homojenizasyon sonrası dendritik yapı ortadan kalkmıştır. Sertlik döküm numunede 4315 MPa iken homojenize edilen numunede çok fazla değişmeyerek 4394 MPa'a çıkmıştır. Homojenize edilen numuneye farklı sıcaklıklarda basma testi uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen basma mekanik özellikleri Tablo 3.6.'da verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda dahi iyi dayanım değerleri elde edilmiş olup bu durum yüksek Al içeriğine atfedilmiştir. Daha önce rapor edilen birçok refrakter HEA'dan daha düşük yoğunluğa sahip AlNbTiV alaşımında aynı zamanda daha iyi yüksek sıcaklık dayanımı elde edilmiştir (Stepanov ve ark., 2015b).

T (C°)	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{p}$	ε (%)
20	1020	1318	5
600	810	1050	12
800	685	-	-
1000	158	-	-

Tablo 3.6. AlNbTiV alaşımı basma testi mekanik özellikleri (Stepanov ve ark., 2015b).

Başka bir çalışma da Yu ve arkadaşları AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> alaşımını (x= 0, 0,3 ve 0,5) olacak şekilde ark ergitme yöntemi ile üretip mikroyapısal ve oluşan fazlar açısından incelemişlerdir. XRD paternlerinde AlCoCrFeNiTi<sub>0,5</sub> alaşımında kafes parametresi 2,935Å ve 2,876Å olan iki HMK fazın oluştuğu belirlenmiştir. Bir HMK faz Al-Ni-Ti açısından zengin iken diğeri Fe-Cr açısından zengindir. Co ise her iki fazda uniform olarak dağılmıştır. Bu dağılım elementlerin aralarındaki karışım entalpisi değerlerine bağlanmıştır. Ti içermeyen alaşımda iki HMK faz kafes parametrelerinin çok yakın olması sebebiyle XRD ile belirlenemeniştir. Artan Ti oranı ile kafes parametreleri arasındaki fark artmıştır ve dolayısıyla difraksiyon pikleri de ayrılmaya başlamıştır. Al-Ni-Ti açısından zengin HMK fazın kafes parametresi artan Ti oranı ile 2,877Å, 2,921Å ve 2,935Å değerlerini almıştır (Yu ve ark., 2015).

Ji ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada CoCrFeNiMn alaşımını mekanik alaşımlama ve sonrasında spark plasma sinterleme yöntemi ile üretip mekanik alaşımlama süresinin etkilerini incelemişlerdir. Yüksek saflıktaki ve 45 µm altı boyutta tozlar eşit oranlarda bir araya getirildikten sonra 60 saate kadar argon atmosferinde 250 rpm devirde gezegensel bilyalı değirmende mekanik alaşımlama işlemine tabi tutmuşlardır. Sonrasında SPS yönteminde 800°C'de 10 dakika 50MPa basınç altında sinterlemişlerdir. Şekil 3.23.'de verilen grafikten de görüleceği üzere kısa mekanik alaşımlama sürelerinde saf metallere ait pikler görülmekte iken 30 saatlik alaşımlamadan sonra pik yoğunlukları iyice azalmıştır. 60 saatten sonra ise saf metal pikleri tamamen kaybolmuş olup sadece YMK ve HMK yapılara ait pikler görülmüştür. Artan mekanik alaşımlama süresi ile kafes parametresi değerleri artış gösterirken, tane boyutu azalma göstermiştir. Sinterleme işlemi sonrasında ise yapıda sadece YMK yapı kalmıştır. Sinterlenen numuneye uygulanan basma testi sonucunda

basma dayanımı 1987 MPa olarak bulunmuştur. Sertliği ise 646 HV olarak ölçülmüştür (Ji ve ark., 2015).



Şekil 3.23. CoCrFeNiMn yüksek entropili alaşımın farklı sürelerde mekanik alaşımlandırma ve SPS sonrası XRD paternleri (Ji ve ark., 2015).

Baldenebro-Lopez ve arkadaşları AlCoFeMoNiTi yüksek entropili alaşımını 10 ve 20 saat sürelerde yüksek enerjili bilyalı değirmende mekanik alaşımlamaya tabi tutmuşlardır. Daha sonra iki eksenli basınç altında kompakt hale getirilen numuneleri sinterleme ve ark ergitme olmak üzere iki farklı şekilde üretmişlerdir. 10 saatlik mekanik alasımlama sonrasında saf elementel pikleri küçülürken HMK pikleri görülmeye başlamıştır. 20 saat sonrası alaşımlamada oluşan piklerde daha fazla bir değişim olmadığı için sinterleme ve ark ergitme yöntemleri için 10 saatlik mekanik alaşımlamaya tabi tutulan numuneler kullanılmıştır. Sinterlenen numune mikroyapısında iki ana fazın yanında birde çökelti fazı belirlenmiştir. Açık kontrast fazlarda Mo ve Fe içeriği yüksek iken gri kontrastlı fazda Al, Ni ve Ti içeriği yüksektir ve Co her iki fazda homojen olarak dağılmıştır. Mikron altı çökeltilerde ise alüminyum oksit içeriği yüksektir. Ark ergitme yöntemi hem mekanik alaşımlanmış hemde mekanik alaşımlama uygulanmamış numuneler için yapılmıştır. Döküm işlemi sonrasında her iki türlü üretilen numunede de iki farklı açık kontrast faz, bir gri faz ve bir de koyu kontrast faz olduğu belirlenmistir. Döküm ile üretilen numunelerde sinterlenen numuneye göre daha büyük boyutlu taneler oluşurken çökelti fazı oluşmamıştır. Sertlik testi sonucunda ise en yüksek sertlik 887 HV, mekanik alaşımlanmış döküm numunede 767 HV ve mekanik alaşımlandırılmamış
döküm numunede ise 652 HV sertlik değerleri elde edilmiştir (Baldenebro-Lopez ve ark., 2015).

Fan ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada (FeCrNiCo)Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> alaşımını Al<sub>0.5</sub>Cu<sub>y</sub> (y= 0.5, 0.75, 1) ve Al<sub>x</sub>Cu<sub>0.5</sub> (x = 0.7, 0.75, 0.8, 0.9) olacak şekilde vakum ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. XRD analizleri sonucunda Al<sub>0.5</sub>Cu<sub>v</sub> alaşımlarında y=0,5 için sadece tek YMK faz pikleri görülürken artan Cu oranı ile Cu'ya ait pikler oluşmaya ve belirginleşmeye başlamıştır.  $Al_xCu_{0.5}$  alaşımlarında ise x'in her değerinde YMK ve HMK fazlar görülmüş olup artan x oranına bağlı olarak YMK faz piklerinde düşüş görülürken HMK faz piklerinde artış görülmüştür. SEM mikroyapılarına bakıldığına XRD sonuçlarına paralel olarak Al<sub>0.5</sub>Cu<sub>v</sub> alaşımında 0,5 Cu oranında tek faz görülürken artan Cu miktarı ile birlikte bakırca zengin yeni bir faz görülmüştür. YMK faz dendritik bölgelerde bulunurken Cu-zengin faz dendritler arası bölgelerde bulunmaktadır. Al<sub>x</sub>Cu<sub>0.5</sub> alaşımında da x=0,7 oranına kadar YMK faz tek görülürken artan Al oranıyla birlikte HMK yapılı spinodal ayrışma fazı görülmüştür. Mekanik özellikler açısından bakıldığında en yüksek basma mekanik özelliği Al<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.5</sub> alaşımında 630 MPa akma, 2270 MPa basma ve %42,7 plastik uzama olarak elde edilmiştir. Bu yüksek dayanım değeri katı eriyik dayanım arttırma mekanizması ile Al atomunun oluşturduğu NiAl intermetalik fazına ve yüksek uzama değeri ise YMK fazın mükemmel plastik özelliğine atfedilmiştir. Al aynı zamanda yüksek atomik boyutu sebebiyle kafeste oluşturduğu distorsiyon ile de dayanım arttırıcı yönde katkıda bulunmuştur. Al<sub>0.5</sub>Cu<sub>v</sub> alaşımlarında EDS sonuçlarından da görüleceği üzere artan Cu oranının YMK faz içinde çözünürlüğünü etkilememiş olup mekanik özelliklerde de kayda değer bir değişim oluşturmamıştır. Alaşımların mekanik özellikleri Şekil 3.24.'de görülmektedir. Sertlik değerlerinde ise en yüksek sonuçlar Al oranının en yüksek olduğu Al<sub>1</sub>Cu<sub>v</sub> alaşımlarında 580 HV civarında elde edilmiştir (Fan ve ark., 2014).



Şekil 3.24. (FeCrNiCo)Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> alaşımın basma testi eğrileri (Fan ve ark., 2014).

Kao ve arkadaşları Al<sub>x</sub>CoCrFeNi yüksek entropili alaşımını üreterek alüminyumun döküm ve homojenize hallerdeki mikroyapısal ve mekanik özelliklere etkilerini incelemişlerdir. Alaşımların homojenizasyon işlemleri 1100°C'de 24 saat olarak ve ardından suda hızlı soğutma ile yapılmıştır. Döküm numunenin XRD sonuçlarında x=0,5 oranına kadar yapıda sadece YMK fazın olduğu görülürken, bu orandan x=0,75 oranına kadar HMK ve YMK fazın birlikte bulunduğu belirlenmiştir. Daha yüksek Al oranlarında ise yapıda tek faz olarak HMK kaldığı görülmüştür. Sertlik değerlerine bakıldığında YMK yapı için en yüksek sertlik değeri olan 130 HV x=0,375 oranında elde edilirken HMK için en yüksek sertlik değeri 538 HV x=0,875 oranında elde edilmiştir. Homojenize edilen numunelere bakıldığında Al'nin 0,375 oranına kadar yapıda tek YMK bulunurken bu orandan itibaren Al ve Ni açısından zengin düzenli HMK faz görülmeye başlamıştır. x=1,25 ve üstü Al içeriklerinde de Al ve Ni açısından fakir başka bir HMK faz daha yapıda oluşmuştur. Homojenizasyon sonrasında döküm sonrası yapıya göre HMK fazın oranındaki değişime bağlı olarak sertlik değerleri değişkenlik göstermiştir. HMK faz oranının daha yüksek olduğu numunelerde sertlikte artış görülürken HMK fazın daha düsük olduğu numunelerde sertlik düşüş göstermiştir. Sadece YMK fazın bulunduğu numunelerde en yüksek sertlik 113 HV olurken tek HMK fazın bulunduğu numunelerde en yüksek sertlik 517 HV ölçülmüştür. Sonuç olarak Al artışının kafes yapısında YMK'dan HMK faza geçişi gerçekleştirdiği görülerek Al'nin HMK kararlaştırıcı olduğu anlaşılmıştır. Artan Al oranına bağlı olarak HMK oranı artış göstermiş bu da sertlikteki artışın temelini oluşturmuştur (Kao ve ark., 2009).

Chen ve arkadaşları Al<sub>0.75</sub>FeNiCr alaşımına Co ve Ti etkisinin mekanik alaşımlama ve spark plazma ile üreterek etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCo, Al<sub>0.75</sub>FeNiCr ve Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCoTi<sub>0.25</sub> alaşımları yüksek saflıktaki tozları bir araya getirerek 45 saat kuru 5 saat yaş olmak üzere mekanik alaşımlamaya tabi tutulmuştur. Mekanik alaşımlanan tozlar bir araya getirilmek amacıyla 1273 K sıcaklıkta 8 dakika süre ile sinterlenmiştir. Mekanik alaşımlama sonrası XRD sonuçlarına bakıldığında alaşımlarda benzer olarak Al piklerinin öncelikle kaybolduğu görülmüştür. Benzer şekilde 30 saatlik işlem süresinden sonra saf element piklerinin yok olduğu belirlenmiştir. Farklı olarak Al<sub>0.75</sub>FeNiCr alaşımında 30 saatlik sürede sadece Cr piklerinin olduğu ve Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCoTi<sub>0.25</sub> alaşımında da Ti piklerinin 15 saatlik sürede hala var olduğu belirlenmiştir. Sonucunda çalışılan elementlerin alaşımlanma oranları en yüksek kabiliyetten düşüğe doğru Al-Co-Ni-Fe-Ti-Cr şeklinde sıralanmıştır. Alaşımlanma kabiliyeti elementlerin ergime sıcaklıkları ve benzer ergime sıcaklıkları için süneklilik tarafından belirlenmektedir. Sinter sonrasında bütün alaşımlarda bir HMK ve bir YMK olmak üzere iki farklı yapı görülmüştür. Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCo alaşımından Co'ın çıkarılmasıyla HMK yapı oranında artış meydana gelmiştir, yine Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCo alaşımına Ti eklenmeşiyle HMK yapı oranında artış görülmüştür. Ti HMK yapıcı olarak görev yaparken Co YMK stabilize edici olarak rol almaktadır. Sinter sonrası SEM ve EDS sonuçları incelendiğinde iki farklı bölge belirlenmiştir. Alaşımlarda birbirine benzer olarak YMK yapıda Fe-Cr-Co zengin olarak bulunurken HMK fazda Al-Ni elementleri zengin olarak bulunmaktadır. Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCoTi<sub>0.25</sub> alaşımında farklı olarak HMK fazda Al ve Ti zenginleşirken Ni iki fazda da eşit oranlarda dağılmıştır. Bu dağılım öncelikle elementlerin aralarında karışım entalpisi değerlerinde sonra da atomik boyut farklılıklarına bağlanmıştır. Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCo, Al<sub>0.75</sub>FeNiCr ve Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCoTi<sub>0.25</sub> için mikro sertlik sonuçları sırasıyla 577 HV, 556 HV ve 609 HV olarak elde edilirken basma dayanımları 2221 MPa, 2184 MPa ve 2376 MPa olarak bulunmuştur. Alaşımların yüksek dayanım ve sertlik değerleri Al ve Ti ile elde edilen katı eriyik dayanım artışı, ikiz sınırı dayanım artışı ve çok ince taneli olmaları sebebiyle tane sınırı dayanım artışı mekanizmalarına atfedilmiştir. Co'ın alaşımdan çıkarılması dayanımı biraz düşürürken Ti eklentisi dayanımda artışı getirmiştir (Chen ve ark., 2015).

Fu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Al<sub>0.6</sub>NiFeCrCo ve Al<sub>0.6</sub>NiFeCr alaşımlarını mekanik alaşımlama ve spark plazma sinterleme ve sıcak pres (HP) yöntemleriyle üreterek hem kobaltın etkisini hem de üretim yönteminin etkisini mikroyapısal ve mekanik özellikler açısından incelemişlerdir. Tozlar 38 saat kuru ve 4 saat yaş mekanik alaşımlama işleminden sonra 2 farklı şekilde sinterlenmiştir. Bir yöntemde 1 saat 1273 K 30 MPa sıcak presleme uygulanırken diğer yöntemde 1273 K 30 MPa 8 dakika süre ile spark plazma sinterleme uygulanınştır. Alaşımlarda kuru mekanik alaşımlama işleminden sonra saf element pikleri kaybolmuş olup yaş öğütme işleminden sonra fazlarda kayda değer bir değişim olmazken partikül boyutlarında düşüş görülmüştür. Alaşımlarda öncelikle düşük ergime sıcaklığı ve konsantrasyonu sebebiyle öncelikle Al tozlarının çözündüğü belirlenmiştir. Her iki alaşımda da mekanik alaşımlama işlemi sonunda bir HMK ve bir YMK fazın oluştuğu görülmüştür. İki sinterleme işlemi sonunda her iki alaşımda da yüksek oranda YMK fazı oluşmuştur. Mekanik özellikler açısından bakıldığına her iki alaşımda da yüksek basma dayanımı ve sertlik değerleri elde edilmiştir. SPS ile üretilen Al<sub>0.6</sub>NiFeCrCo alaşımında 1870 MPa akma dayanımı, 2150 MPa basma

her iki alaşımda da yüksek basma dayanımı ve sertlik değerleri elde edilmiştir. SPS ile üretilen Al<sub>0.6</sub>NiFeCrCo alaşımında 1870 MPa akma dayanımı, 2150 MPa basma dayanımı ve 594 HV sertlik elde edilmiştir. HP ile üretilen aynı alaşımda ise 1830 MPa akma, 2298 MPa basma dayanımı ve 570 HV sertlik elde edilmiştir. Co alaşım dışında bırakıldığında ise alaşımın mekanik özelliklerinde bir miktar düşüş olduğu belirlenmiştir. Bu durumu Co içeren alaşımların daha küçük olmasına ve içerdikleri HMK faz oranının miktarca daha fazla olmasına bağlanmıştır (Fu ve ark., 2015).

Zhiqiang Fu ve arkadaşları yaptıkları başka bir çalışmada Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımı üzerine Ti eklentisinin etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla Al<sub>0.6</sub>CoNiFe ve Ti<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımları önce mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımı hem SPS ve HP yöntemiyle Ti<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımı ise HP yöntemiyle sinterlemiştir. Mekanik alaşımlama işlemini 38 saat kuru ve 4 saat yaş olarak uygulamışlardır. Bir yöntemde 1 saat 1273 K 30MPa sıcak presleme uygulanırken diğer yöntemde 1273 K 30 MPa 8 dakika süre ile spark plazma sinterleme uygulanmıştır. XRD sonuçlarına bakıldığına Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımında mekanik alaşımlama işleminden sonra öncelikle Al ve Co piklerinin kaybolduğu Ni ve Fe en son yok olduğu görülmüştür. 38 saatlik milling işlemi sonunda YMK ve HMK fazların oluştuğu görülmüştür. 42 saat sonunda ise piklerde değişim olmazken kristal boyutlarında düşüş gözlemlenmiştir. Ti<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımında farklı olarak mekanik alaşımlama işlemi sonunda HMK fazın oluşmadığı Ti eklentisinin YMK oluşumunu kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımında her iki yöntemle de sinterleme sonunda oranca daha fazla olan bir HMK faz ve bir YMK faz oluştuğu belirlenmiştir. HP ile sinterlenen Ti<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımında ise bir YMK faz ile iki farklı HMK faz ve birde bilinmeyen faz belirlenmiştir. Mekanik özelliklerine bakıldığında HP ile sinterlenen Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımında 2913 MPa basma dayanımı, 865 HV sertlik; Ti<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımında ise 2737 MPa basma dayanımı ve 816 HV sertlik elde edilmiştir. SPS ile üretilen Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alaşımında ise 2386 MPa basma dayanımı ve 667 HV sertlik elde edilmiştir. HP ile üretilen numunelerdeki yüksek sertlik basma dayanımı değerleri Al ve Ti atomlarının meydana getirdiği katı eriyik sertleşme mekanizmasına ve tane sınırı sertlik arttırma mekanizmasına atfedilmiştir. Ti eklenen alaşımdaki mekanik özelliklerin düşük olması ise bu alaşımdaki HMK faz oranının düşük olmasına bağlanmıştır. SPS ile sinterlenen Al<sub>0.6</sub>CoNiFe yüksek entropili alaşımının HP ile üretilene göre daha düşük mekanik özellikler göstermesi de vine HMK faz oranının SPS ile sinterlenen alasımdan daha düşük olmasına bağlanmıştır (Fu ve ark., 2014).

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada CoCrFeNiTiAl alaşımını farklı mekanik alaşımlama sürelerinde ve tavlama işleminde oluşan fazları incelemişlerdir. XRD paternlerinde 6 saatlik mekanik alaşımlama işlemi sonunda piklerde düşüş gözlenmeye başlanmıştır. 18 saat sonunda piklerde genişleme görülmüş ve bazı piklerin kaybolduğu belirlenmiştir. 18 saatlik mekanik alaşımlama işlemi ile birlikte katı eriyiklerin oluşmaya başladığı görülmüş olup piklerin kaybolması da kristal incelmesi, kafes distorsiyonu ve katı eriyikler sebebiyle meydana gelmiştir. Katı eriyiklerin oluşumu yüksek karışım entropisi ve mekanik alaşımlama işleminin denge dışı haline atfedilmiştir. Bileşen sayısının artması karışım entropisinin artmasını sağlayacak bu da elementler arasında rastgele difüzyonu kolaylaştıracak ve bu şekilde katı eriyik oluşumu artabilecektir. Farklı sürelerde mekanik alaşımlanan tozların SEM mikroyapılarına bakıldığında ilk tane boyutlarının 50 µm altında olduğu görülmüştür. Tozların 6 saatlik mekanik alaşımlama işleminden sonra

aralarında soğuk kaynaklanması ile tane boyutlarında artış meydana gelmiştir. İşlem süresinin artmasıyla soğuk kaynaklanmış aglomere parçaların daha küçük parçalara bölünmeye başladığı görülmüştür. 30 saat sonunda toz boyutları ortalama 5µm'ye kadar düşmüştür. 60 saat sonunda 30 saatte oranla partikül boyutlarında daha fazla düşüş görülmezken partikül şekillerinin daha küresel ve pürüzsüz olduğu belirlenmiştir. 18, 30 ve 60 saat mekanik alaşımlanmış tozların DSC eğrilerine bakıldığında 25-1500°C aralığında benzer ekzotermik ve endotermik eğilimler görülmektedir. Daha uzun mekanik alaşımlama işlemi uygulanan tozlarda daha yüksek ekzotermik enerji görülmüstür. Bu iç gerilmelerin serbest kalmasına bağlanmıştır. 18 ve 30 saat mekanik alaşımlama uygulanan alaşımlarda 520 ve 525 °C sıcaklıklarda endotermik pikler görülmüştür. Bu enerji absorbsiyonu diğer HMK faza dönüşümle ilişkilendirilmiştir. Bunun dışında 800°C civarında bütün alaşımlarda ekzotermik yükseliş son bulmuş ve sonrasında uzun endotermik eğriler oluşmuştur. Bu durumda yüksek sıcaklıklar altında kristal yapısının yıkılmasına bağlanmıştır. Eğrilerin sonunda da endotermik pikler görülmüş bu da alaşımların ergime sıcaklıklarına ulaşıldığını göstermiştir. 30 saat mekanik alaşımlanan alaşım 1 saat süreyle farklı sıcaklıklarda tavlanmıştır. 500°C'ye kadar XRD sonuçlarında bir fark görülmemiş olup ilk faz dönüşümü 520°C olacağı için farklı HMK'lara ait pikleri ilk olarak 600°C'de tavlanan alaşımda görülmesi beklenmektedir. 700°C'de yapılan tavlamadan sonra bir miktar YMK çökeltilerin oluştuğu belirlenmiştir. 800°C'den sonra yapı tamamen basit katı eriyiklerden oluşurken difraksiyon pik yoğunluklarında artış görülmüştür. Son olarak 30 saatlik mekanik alaşımlanan tozlar SPS ile yoğun hale getirmek amacıyla 800°C'de 10 dakika süreyle sinterlenmiştir. Sinter sonrası XRD sonuçlarında 800°C'de tavlanan alaşım ile aynı oluşumlar görülmüştür. Sertlik ölçümünde de 432 HV sertlik değerine ulaşılmıştır (Zhang ve ark., 2010).

Dong ve arkadaşları AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımı üzerine yaptıkları bir çalışma da V katkısının mikroyapı ve özelliklere etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla AlCoCrFeNiV<sub>x</sub> x = 0, 0.2, 0.5, 0.8 ve 1.0 olacak şekilde vakum ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Döküm sonrası XRD sonuçlarına bakıldığında bütün alaşımlarda HMK fazın ana faz olduğu görülmüştür. Bununla beraber x=0,5 alaşımında farklı olarak az miktarda düzenli bir HMK faz görülmüştür. En yüksek pik olan (110) piki incelendiğinde artan V oranı ile birlikte 20 açısının düşme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Yine bu değişime bağlı olarak kafes parametresi değeri artış göstermiştir. SEM mikroyapılarında x=0 ve x=0,2 alaşımlarında taneler arası dendritik segregasyon görülmüştür. Bu alaşımlarda iki farklı faz görülmüş olup açık kontrast fazda Al ve Ni zengin elementlerken koyu kontrast fazda Fe ve Cr zengin elementler olarak EDS analizlerinde belirlenmiştir. Daha yüksek V içeriklerinde ise x=0,5'ten itibaren dendritik segregasyon görülmeyip farklı olarak nano boyutlu küresel çökeltiler belirlenmiştir. Mikroyapılarda açık kontrast ve koyu kontrast olarak iki faz görülsede XRD ve EDS sonuçlarında bunların aynı fazlar olduğu görülmüştür. V katkısı ile segregasyon azalmış olup mikroyapıyı homojenize edici yönde etki göstermiştir. Alaşımların mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla basma testi ve sertlik ölçümü yapılmıştır. V oranı artışıyla akma ve basma dayanım değerleri artarken plastik uzama değerleri düşüş göstermiştir. En yüksek basma dayanımı değeri 3297 MPa ile x=0,2 alaşımında elde edilmiştir. Sertlik ölçümleri sonucunda da V içermeyen alaşımda sertlik 534 HV iken artan V oranı ile birlikte 648 HV'ye kadar artış göstermiştir. Mekanik özelliklerdeki bu artış V artışı ile birlikte katı eriyik sertleşmesine atfedilmiştir. x=0,2 alaşımı hem yüksek sertlik ve dayanım hem de yüksek plastik uzama göstermiştir. Bu alaşımda spinodal ayrışma fazı görülmüştür. Bu sayede alaşım katı eriyik sertleşmesi ve dağılım dayanım arttırıcı mekanizmaları ile yüksek mekanik özellikler göstermiştir. Çalışmada ayrıca alaşımların manyetik özellikleri incelenmiş olup x=0,5'e kadar alaşımlar tipik ferromanyetik özellik gösterirken x=0,8 ve 1 olan alaşımlarda tipik olarak paramanyetik davranış göstermiştir. Paramanyetik bir element olan vanadyum oranı artışı ile manyetik özellik ferromanyetik özellikten paramanyetik özelliğe doğru değişim göstermiştir (Dong ve ark., 2014).

Lee ve Shun yaptıkları bir çalışmada  $Al_{0.5}$ CoCrNiTi<sub>0.5</sub> yüksek entropili alaşımını ark ergitme yöntemi ile üretip 773 K'den 1473 K sıcaklığa kadar her 100 K aralıkta 24 saat tutarak yaşlandırma davranışını XRD, SEM ve sertlik sonuçları açısından değerlendirmişlerdir. XRD sonuçlarında döküm numune ve 1273K'e kadar yaşlandırma işlemi uygulanan numunelerde düzenli HMK, HMK, YMK ve  $\sigma$  fazı olmak üzere 4 faz görülmüştür. 1373K'de yaşlandırılan alaşımda düzenli HMK, YMK ve  $\sigma$  fazı olmak üzere 3 faz belirlenmiştir. 1473 K'de yaşlandırılan numunede ise düzenli HMK, HMK ve YMK fazları görülmüştür. σ fazı 1473 K altındaki sıcaklıklarda kararlı iken bu sıcaklıktan itibaren HMK faz tekrar bulunmaktadır. SEM mikroyapı görüntülerinde döküm numune ve 1273 K'e kadar yaşlandırılan numunelerde dendritik yapı bulunurken daha yüksek sıcaklıklarda yaşlandırılan numunelerde dendritik yapı kaybolmuş olup taneli mikroyapıya dönüşmüştür. Dendritik bölgeler HMK, YMK ve o fazlarını içerirken, dendritler arası bölgelerde ötektik yapının bileşenleri olan HMK ve düzenli HMK fazlarından oluşmaktadır. Dendritlerde ve dendritler arası bölgelerde 873 K'den 1273 K'e kadar HMK faz  $\sigma$ faza transfer olurken bu transfer 1373 K'de tamamlanmıştır. Sertlik sonuçlarına bakıldığında artan yaşlandırma sıcaklığı ile önce sertliğin arttığı 973 K'den sonra ise aksine düşüş gösterdiği görülmüştür. Bu durum düşük yaşlandırma sıcaklıklarında HMK fazın  $\sigma$  fazına dönüşmesine ve sonra yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla dendritik bölgenin genişlemesi ve dolayısıyla sigma fazın yok olması ve YMK faz oranının artmasıyla açıklanmıştır. En yüksek sertlik 820 HV ile 1073 K'de sinterlenen numunede elde edilmiştir. Döküm numunenin sertliği ise 743 HV'dir (Lee ve Shun, 2014).

Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada AlCrFeCoNiCu yüksek entropili alaşımında oluşan fazların detaylı olarak inceleyip mekanik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Alaşım ark ergitme yöntemi ile homojenliği sağlamak amacıyla 4 tekrar ile üretilmiştir. TEM görüntülerine ve paternlerine bakıldığında düzenli HMK, HMK ve çökelti halinde YMK fazları görülmüştür. Çökeltilerin mikroyapı görüntüsünde düzenli HMK faz üzerinde dağıldığı belirlenmiştir. EDS analizlerinde HMK fazın Fe ve Cr açısından; düzenli HMK fazın ise Ni ve Al açısından zengin olduğu görülmüştür. Co dağılımı üniform iken çökeltilerin de Cu açısından zengin olduğu tespit edilmiştir. Düzenli HMK faz bileşenlerinden farklı olarak ama NiAl intermetaliğine benzer olarak HMK yapıya sahip. Co'ında NiAl intermetaliklerinde çözünme yeteneğinin yüksek olduğu düşünüldüğünde bu düzenli HMK fazın intermetalik olduğu sonucuna varılmıştır. CrFeCoNiCu alaşımına eşmolar oranda Al katılması halinde NiAl intermetaliği oluşabileceğini tespit etmişlerdir. Al yüksek atomik yarıçapı ve yüksek bağlanma kuvveti sebebiyle katı eriyikleri kararsız hale getirebilmektedir. Yine diğer elementlerle yüksek negatif karışım entalpisi sebebiyle kuvvetli bileşik yapma eğilimi yüksektir. Katı eriyik oluşumu için yüksek karışım entropisi gerekirken intermetalik oluşumu için yüksek negatif karışım entalpisi gerekmektedir. Ancak AlCrFeCoNiCu alaşımında karışım entropisi Gibbs Serbest Enerjisini düşüren karışım entalpisi değerinin üstesinden gelmek için yeterli değildir. Basma testi sonucunda bakıldığında Al içeren alaşımın basma dayanımı 1147 MPa iken CrFeCoNiCu alaşımının 237 MPa olduğu görülmüştür. Yüksek dayanım Al ile oluşan intermetalik fazın dağılım dayanım arttırma mekanizmasına sebep olması ve yine Al atomunun oluşturduğu katı eriyik dayanım arttırma mekanizması ile meydana geldiği sonucuna varılmıştır (Wang ve ark., 2009)

Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışma da (Fe<sub>36</sub>Ni<sub>18</sub>Mn<sub>33</sub>Al<sub>13</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> alaşımında titanyumum mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla x=%0, %2, %4, %6 olacak şekilde ark ergitme ile üretip daha sonrasında 823 K'de 24 saat ve 1173 K'de 20 saat olacak şekilde tavlama işlemi yapmışlardır. Döküm numunelerin SEM mikroyapılarına bakıldığında Ti içermeyen alaşımda açık gri YMK ve koyu gri B2 olmak üzere iki farklı faz görülmüştür Ti oranının %4'e kadar artmasıyla alaşımlar lamelli yapı göstermiş olup Ti oranının %6 olmasıyla lamelli yapı kaybolmuştur. %2 ve %4 Ti içeren alaşımların tavlama sonrası mikroyapılarına bakıldığında 823 K 24 saat için belirgin bir değişim yokken, 1173 K 20 saat tavlanan numunelerde lamel kabalaşması görülmüştür. Azalan Ti oranı ile birlikte lameller arası mesafe azalmıştır. XRD patternlerinde de tüm alaşımlarda bir YMK ve bir B2 fazı olmak üzere iki faz belirlenmiştir. EDS analizlerinde YMK fazda Fe ve Mn zengin olarak görülürken, B2 fazında Al ve Ni elementleri daha zengindir. Gerilme gerinim eğrilerine bakıldığında oda sıcaklığı akma çekme ve sertlik özellikleri Ti artışı ile belirgin artış göstermiştir. Ti içermeyen alaşımda 270 MPa olan akma dayanımı %4 Ti eklentisiyle 953 MPa'ya artış göstermiştir. Uzama değerlerinde ise tam tersine bir durum söz konusudur. %2 ve %4 Ti içeren alaşımların 823 K tavlama sonrası akma dayanımı ve sertlik değerlerinde bir miktar artış görülmüş olup 1173 K de yapılan tavlama sonrasında Fe<sub>36</sub>Ni<sub>18</sub>Mn<sub>33</sub>Al<sub>13</sub>Ti<sub>4</sub> alaşımında dayanım ve sertlik

değerlerinde fazların kabalaşması sonucu kayda değer miktarda düşüş görülmüştür (Wang ve ark., 2016).

#### 3.12. Potansiyel Kullanım Alanları

Günümüzde çoğu ileri teknoloji uygulamalarda geleneksel alaşımlar kullanılsa da her zaman daha yüksek performansa sahip malzeme ihtiyacı hissedilmektedir. Rekabet, merak odaklı araştırmalar, minyatürleşme, çok işlevlilik, çevresel problemler, pazar çekme yarışı ve artan ürün sorumluluğu gibi birçok itici güçle yeni tür malzemelerin gelişmesi sürmektedir. Örneğin uzun ömürlü parçalar ve sistem demek düşük değişim maliyeti ve kaynak kullanımı demektir. Buna ek olarak yüksek enerji koruma etkisi ile yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda çalışan parçalar enerji tüketimi, maliyet ve kirliliği düşürebilirler (Murty ve ark., 2014).

Üstün özellikler beklenen yüksek entropili alaşımlar birçok uygulama için iyi bir aday malzemedir. Düşük yoğunluk ve yüksek dayanım isteyen parçalar taşıma ve enerji sektörlerinde kullanılabilir. Sürtünme ile ısınma; süpersonik uçakların yüzey sıcaklığını 300 °C'nin çok üstüne çıkarabilir ve türbin fanlı jet motorlarının birinci ve ikinci kademe türbin bölümlerindeki sıcaklıklar 400°C'yi aşabilir. Bu uygulamalar aşırı çalışma koşullarında performans, güvenilirlik ve dayanıklılık gerektirir. Uçak motorlarında genel olarak Ti-bazlı alaşımlar kullanılmaktadır. HEA'lar çelik ve titanyum alaşımlarının yerini almak için iyi bir adaydır (Steadyman ve Rao, 2015).

HEA'lar, yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta yumuşama direnci, anti korozyon ve bu özelliklerin kombinasyonları nedeniyle makine bileşenlerini ve parçaların yüzeyini korumak için kullanılabilir. Yüksek radyasyon dirençleri ve yüksek korozyon dirençleri sebebiyle HEA'lar nükleer yakıtların ve yüksek basınç tanklarının giydirilmesinde potansiyel adaydırlar (Zhang ve ark., 2014; Steadyman ve Rao, 2015).

Yüksek entropili alaşımlarının tel haline ve tozlara dönüştürülmesi ve daha sonra parça yüzeyine plazma ark veya termal olarak püskürtülmesi şeklinde kullanılabilir.

Bununla birlikte HEA'lar refrakter metal olarak termal bariyer kaplamalarda kullanılabilir (Zhang ve ark., 2014; Steadyman ve Rao, 2015).

HEA'lar yüksek korozyon, anti oksidasyon ve aşınma direnci özellikleri nedeniyle gıda muhafaza ve pişirme ürünlerinde kullanılan kaplamalarda kullanılabilir. E-coli gibi bakterilerin ve kolonilerin çoğalması ve inşası önlenebilir (Steadyman ve Rao, 2015).

HEA'lar mükemmel paramanyetik, ferromanyetik ve yumuşak manyetik özellikler gösterebilir. HEA'ların özel fiziksel özellikleri, nerdeyse sabit dirençleri onları elektronik uygulamalar için kullanışlı hale getirmektedir. Özellikle elektronikte elektromanyetik paraziti önlemek için kullanılabilirler. Örneğin, 13000MHz'de 1 µm'lik bir kaplama, ekran olarak ticari uygulamalarda etkili olabilir. Yüksek frekanslı iletişim malzemelerinde kullanılabilir. CrMnFeCoNi alaşımı, sıvılaştırılmış gaz deposu gibi kriyojenik uygulamalarda kullanılabilir ve 77K kadar düşük sıcaklıklarda mekanik özellikleri koruyabilir (Zhang ve ark., 2014; Steadyman ve Rao, 2015).

Bunlarla birlikte yüksek dayanımları sayesinde takım malzemeleri üretiminde, yüksek korozyon direnci sayesinde kimyasal tesislerde ve deniz malzemeleri üretiminde, yüksek sıcaklık dayanımı sayesinde yangından kaçınmak için çok katlı yapı elemanlarında, süper iletken üretiminde, termoelektrik malzeme üretiminde, fonksiyonel kaplamalarda, otomobiller için hidrojen depolarında ve daha birçok alanda yüksek entropili alaşımlar yerine göre istenen özelliklerde üretilmesiyle kullanılabilir (Murty ve ark., 2014).

# 3.13. Gelecek Beklentileri

Son 10 yılda HEA'larla ilgili 500 den fazla dergi ve konferans makalesi basıldı. Bununla birlikte, tüm HEA dünyasının anlayışı henüz emekleme aşamasındadır. Malzeme bilimi ve katı hal fiziği temel olarak bir ya da iki ana unsuru olan geleneksel malzemeler üzerine kurulduğundan, HEA'lardaki oluşumlar malzemelerin daha iyi anlaşılması için ilginç olacaktır. Tüm çözünen matris, karışım entropisinin değişik katkıları, benzemeyen atom çiftleri arasındaki etkileşim, kısa mesafe düzenleri, kafes distorsiyonu, elektriksel ve termal iletkenlik, termal genleşme, boşluk konsantrasyonu, difüzyon katsayıları, faz dönüşümleri, Young Modül'leri, dislokasyon enerjisi, istifleme hatası enerjisi, tane sınırı enerjisi, kayma ikizlenmesi, dayanım arttırma, toklaştırma, kırılma, yorulma, sürünme, aşınma, korozyon ve oksidasyon gibi özellik ve davranışların mekanizmalarıyla birlikte tam olarak anlaşılması gerekmektedir (Murty ve ark., 2014).

Seramik katkılı kompozit HEA'ların yani yüksek entropili seramiklerin daha fazla araştırılmaya ihtiyacı vardır. Böyle bir kombinasyonla, geleneksel kompozitler tarafından kolaylıkla elde edilemeyen kritik uygulamalar için pek çok fırsatın bulunabileceği çok sayıda kompozit üretirebilir (Murty ve ark., 2014).

Orta-entropi alaşımları (MEA'lar) üzerine daha fazla araştırma yapılması da gereklidir. MEA'larda hala geniş bir alan bulunduğu bilinmektedir. Bu makul bir yaklaşımdır. Hem yüksek entropi tarafından bakılınca hem de düşük entropi tarafından bakıldığında MEA'ların gelişmemiş alanlarına yeni kıvılcımlar oluşturulabilir (Murty ve ark., 2014).

Olası uygulamaları bulmak için mevcut veritabanlarının değerlendirilmesi gerekmektedir. HEA'ların, HEClerin veya bunların bileşiklerinin geleneksel malzemelerin karşılaştığı birçok darboğazı çözebileceğine inanılmaktadır. Veritabanı hala sınırlı olmasına rağmen, potansiyel uygulamalarının pek çok önerisi literatürden görülmektedir. Bu, alaşımların hazırlanmasına ek olarak geniş bir aralıkta özelliklerin ölçülebilmesini sağlar. İstenen özelliklere bağlı olarak optimum kompozisyonun bulunmasında daha etkili olunabilir. Ayrıca yapıları ve mikroyapıları etkili bir şekilde incelenebilir. Örneğin, birden çok çözeltinin aynı anda varlığından kaynaklanan kafes distorsiyonu ölçülmelidir. Distorsiyonun dislokasyonun hareketi üzerindeki etkisi anlaşılmalıdır. Modelleme ve simülasyonlar ile daha fazla araştırma gereklidir. Yeni hesaplama araçları olarak, entegre hesaplamalı malzeme

mühendisliği ve materyal genomu yaklaşımı ile olağanüstü bir ilerleme beklenebilir (Murty ve ark., 2014).

Sonuç olarak HEA'lar ve HE-bağıntılı malzemelerin farklı uygulama alanlarında potansiyeli vardır ve çoğu sektörde geleneksel malzemelerin yerini alması beklenmektedir. Sadece son 10 yılda bile olağanüstü ilerleme kaydedilmiştir. Bu araştırma konusu küresel olarak dikkati üzerinde toplamıştır ve parlak bir gelecek görülmektedir (Murty ve ark., 2014).

# **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### 4.1. Amaç

Yüksek entropili alaşımlar veya diğer adıyla çok bileşenli alaşımlar son on yıldır bilinen ancak ciddi anlamda son yıllarda araştırılmaya başlanan bir alaşım türüdür. Bu alaşım türü basit sade yapıları ile yüksek sıcaklık direnci, yüksek dayanım ve yüksek oksidasyon direnci gibi önemli mekanik ve yapısal özelliklere sahip olabilmektedir. Henüz endüstriyel olarak uygulanmasına rastlanmasa bile istenen özelliklere göre ayarlanabilen bileşimi ve yapısı ile bilimsel çalışmalarda son yıllarda en çok araştırılan konulardandır.

Bu alaşımlar, genel olarak eşit veya eşite yakın oranlarda 5 veya daha fazla sayıda element içeren katı eriyik alaşımları olarak tanımlanmaktadır. Yüksek entropi tasarımı; benzersiz özellikler için baskın elemente bağlı veya mikro alaşım elemanları ile oluşturulan alaşımların gelişen ileri teknolojik malzemelerin ihtiyacını karşılamakta yetersiz kalması ile ortaya çıkmıştır. Geleneksel alaşım geliştirme stratejisi, bir veya iki bileşene dayanan alaşımlar hakkında muazzam miktarda bilgi sağlar. Hemen hemen eşit oranlarda birkaç ana bileşen içeren alaşımlar hakkında ise çok az veya hiç bilgi yoktur. Kristal fazların oluşumu, yapısı ve özellikleri üzerine teorik ve deneysel çalışmalar, bir veya iki ana bileşene dayanan alaşımlar ile sınırlandırılmıştır. Bu nedenle bilgi ve anlayış, çok bileşenli bir faz diyagramının köşelerine ve kenarlarına yakın alaşımlar üzerinde oldukça gelişmiş ve faz diyagramının merkezinde bulunan alaşımlar hakkında daha az bilgi elde edilmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde 8 farklı konsantrasyona sahip yüksek entropili alaşımlar literatürde daha önce denenmemiş ECAS ile üretilmeye çalışılmıştır. Bu noktadaki amaç, döküm ve farklı sinterleme yöntemleriyle üretimi daha önce yapılmış olan yüksek entropili alaşımın çok kısa sürelerde farklı bir yöntemle üretiminin araştırılmasıdır. Ayrıca Fe, Cr, Ni, Co, Al ve Ti metallerinden oluşan alaşımda Al ve Ti konsantrasyonları değiştirilerek bu elementlerin sonuçlara etkisinin belirlenmesi de hedeflenmiştir. Al ve Ti'nin alaşımın mekanik özelliklerini iyileştireceği ve hatta bağlayıcı bir özellik katacağı düşünülmüştür. Çalışmanın akış şeması Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Çalışmanın akış şeması.

#### 4.2. Numunelerin Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılacak numuneler için öncelikle numune konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu amaçla özellikleri Tablo 4.1.'de verilen 6 farklı metal tozu Alfa Aerosol firmasından temin edilmiştir. Tez çalışmasından önce yapılan deneme üretimleri ile de uygun olacak şekilde Tablo 4.2.'de belirtilen bileşimler tez numunesi bileşimleri için belirlenmiştir.

Özellikler	Saflık(%)	Toz boyutu (µm)
Fe	98	35-40
Ni	99,8	35-40
Cr	99	35-40
Co	99,8	35-40
Ti	99,5	35-40
Al	99,5	35-40

Tablo 4.1. Tezde kullanılan tozların özellikleri.

Tablo 4.2. Tez de kullanılacak numunelerin kimyasal içerikleri.

		Element ağ.%						
Numune		Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	
T1, T1 <sub>döküm</sub>	FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub>	22,22	22,22	22,22	22,22	11,11	-	
T2	FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,25</sub>	21,05	21,05	21,05	21,05	10,50	5,25	
T3, T3 <sub>döküm</sub>	FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub>	20,00	20,00	20,00	20,00	10,00	10,00	
T4, T4 <sub>döküm</sub>	FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti	18,18	18,18	18,18	18,18	9,09	18,18	
T5, T5 <sub>döküm</sub>	FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub>	22,22	22,22	22,22	22,22	-	11,11	
<b>T6</b>	$FeCrCoNiAl_{0,25}Ti_{0,5} \\$	21,05	21,05	21,05	21,05	5,25	10,5	
T7, T7 <sub>döküm</sub>	FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub>	18,18	18,18	18,18	18,18	18,18	9,09	
<b>T8</b>	FeCrCoNi	25,00	25,00	25,00	25,00	-	-	

Tablo 4.2.'de belirtilen bileşimdeki numuneler hassas tartım aletleri ile toz halde bir araya getirilmiştir. Hazırlanan bileşimler kapalı hazneler içinde hafif dövme şartlarında bilyalı değirmen vasıtasıyla 4 saat süreyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karışım işlemi bitince numuneler pres yardımıyla 250 MPa basınç altında 18 mm çaplı dairesel şekilde pelet hale getirilmiştir. Sinterlenecek numunelerin her biri 3 gram ağırlıkta olacak şekilde preslenmiştir. Döküm ile üretilecek numuneler ise toplam ağırlığı 100 gram olacak şekilde pelet hale getirilmiştir.

#### 4.3. Numunelerin ECAS ile Sinterlenmesi

Elektrik akım destekli sinterleme yöntemi mekanik bir basınç altında elektrik akımının toz ya da kompakt numune üzerine uygulanmasıyla yoğun ürün elde etmek için kullanılan bir sinterleme yöntemidir. Elektrik akımı numune üzerine mekanik basınç ile birlikte uygulanır. Sıcaklık uygulanan elektrik akımının numune ya da toz üzerinden geçmesiyle Joule etkisi ile sağlanır. Yöntem yüksek ısıtma hızı, düşük sinterleme sıcaklığı, düşük işlem süresi, sinter katkılarını gidermesi gibi avantajlarıyla geleneksel sinter yöntemlerinden ayrılmaktadır. ECAS sisteminin şematik görüntüsü Şekil 4.2.'de verilmiştir (Orru ve ark., 2009; Cordier ve ark., 2012; Yener ve ark., 2014; Yener ve ark., 2015; Erdoğan ve Zeytin., 2016; Erdoğan ve ark., 2016).

Sinterleme işlemi için öncelikle her numunede farklı olarak kullanılacak kalıplar üretilmiştir. Kalıp şekli ve ölçüleri Şekil 4.3a.'da verilmiştir. Sinterleme işleminde kullanılacak kalıplarda alt pim sıkı geçme ile orta parçaya sabitlenirken üst pim hareketli olacak şekilde tasarlanmıştır. Numune kalıp içine yerleştirilirken kalıp içinde numuneye iletkenliği sağlamak amacıyla hem üstü hemde altı grafit tozu ile desteklenmiştir. Grafit tozu ile kaplanan numune kalıp içinde el ile sıkıştırıldıktan sonra üst pim yerleştirilmiştir. Her numune için ayrı oluşturulan kalıplar elektrik iletimini sağlayan bakır elektrot plakalar arasında yerleştirilmiştir. Bakır elektrotlar aynı zamanda hidrolik pres yardımıyla kalıba pres uygulayabilecek bir düzene sahiptir. Bu şekilde elektrotlar arasına yerleştirilen kalıba 50 MPa ilk basınç uygulanmıştır ve sinterleme süresince basınç serbest bırakılmıştır. Sinterleme işlemi sonucunda üretilen numunelerin makro görselleri Şekil 4.3b.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Elektrik akım destekli sinterleme şematik görüntüsü



Şekil 4.3. a) Sinterleme işleminde kullanılan kalıp şekli ve boyutları b) Sinter numunelerin makro görselleri.

Sinterleme işlemi için süre olarak 300 saniye ve akım olarak 2500 A işlem parametreleri belirlenmiştir. Akımın ilk uygulanma anıyla süre başlatılmış ve ilk 30 saniye içinde 2500 A akım değerine ulaşılmıştır. Akım sinterleme işlemi sona erene kadar sabit tutulmuştur. 300 saniye sonunda sinterleme işleminin bitişiyle kalıp dışı

sıcaklığın 250°C'ye düşmesi beklenmiş ve kalıp bu sıcaklıkta elektrotlar arasından alınmıştır. Daha sonra kalıbın oda sıcaklığına düşmesiyle numune kalıp içinden çıkartılmıştır.

# 4.4. Sinter Parametreleri

Elektrik akım destekleme ile sinterlemede, sinterleme işlemi kalıp ve numune üzerine uygulanan elektrik akımına karşı gösterilen dirence bağlı olarak sıcaklık artışı ile sağlanmaktadır. Kalıpların üniteye yerleştirilmesi ve akımın ilk uygulanmasıyla gösterilen yüksek dirence bağlı olarak işlemin ilk saniyelerinde hızlı bir sıcaklık artışı sağlanmıştır. Sinter işlem süresinin ilerlemesiyle gösterilen direnç azalmış ve böylece sıcaklık artışı yavaşlamış hatta bazı numunelerde işlem sonunda dengeye ulaşmıştır. 30. saniyeye ulaşılmasıyla akım 2500 A'de ulaşmış ve işlem sonuna kadar sabitlenmiştir. Sinterleme işlemi süresince voltaj ve lazer termometre yardımıyla kalıp dışında ulaşılan sıcaklık ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Elektrik akım destekli sinterleme işlemi sırasında ulaşılan voltaj ve sıcaklık değerleri Tablo 4.3. ve 4.4.'de verilmiştir.

	,	T1	,	Г2	,	ГЗ	,	Т4
Süre	Voltaj	Sıcaklık	Voltaj	Sıcaklık	Voltaj	Sıcaklık	Voltaj	Sıcaklık
(sn)	<b>(V</b> )	(°C)	<b>(V</b> )	(°C)	<b>(V</b> )	(°C)	<b>(V</b> )	(°C)
30	2,2	260	2	230	2,1	150	1,6	220
60	2,1	510	1,8	550	1,9	490	1,5	430
90	1,9	642	1,7	690	1,9	638	1,4	555
120	1,7	710	1,6	780	1,6	694	1,3	635
150	1,6	800	1,7	847	1,5	745	1,3	670
180	1,6	820	1,8	870	1,5	770	1,3	704
210	1,5	823	1,8	873	1,5	810	1,2	734
240	1,5	823	1,6	881	1,5	820	1,2	758
270	1,5	825	1,7	870	1,5	840	1,2	785
300	1,5	825	1,7	877	1,5	860	1,2	786

Tablo 4.3. T1, T2, T3 ve T4 alaşımları için sinterleme sırasında ölçülen voltaj ve sıcaklık değerleri.

	,	Т5	,	<b>T6</b>		Т7	,	Г8
Süre	Voltaj	Sıcaklık	Voltaj	Sıcaklık	Voltaj	Sıcaklık	Voltaj	Sıcaklık
(sn)	<b>(V</b> )	(°C)	<b>(V</b> )	(°C)	<b>(V</b> )	(°C)	<b>(V</b> )	(°C)
30	1,8	262	1,8	216	1,7	205	1,7	240
60	1,6	574	1,7	450	1,6	504	1,5	470
90	1,6	707	1,6	590	1,5	633	1,5	616
120	1,4	780	1,6	650	1,4	723	1,5	685
150	1,4	829	1,5	700	1,3	747	1,4	730
180	1,3	850	1,5	756	1,3	785	1,4	775
210	1,3	967	1,5	785	1,3	815	1,3	794
240	1,3	868	1,5	798	1,3	835	1,3	805
270	1,3	870	1,5	807	1,2	848	1,3	811
300	1,3	869	1,5	808	1,2	847	1,3	813

Tablo 4.4. T5, T6, T7 ve T8 alaşımları için sinterleme sırasında ölçülen voltaj ve sıcaklık değerleri.

# 4.5. Döküm İşlemi

T1, T3, T4, T5 ve T7 kompozisyonlu numuneler sinterden farklı olarak döküm yöntemiyle de üretilmiştir. Yüksek saflıktaki tozlar sinter işlemiyle aynı şekilde karıştırılmış ve pelet hale getirilmiştir. Hazırlanan alaşımların döküm işlemi Ambrell Easy Heat Li 8310 indüksiyon cihazında yapılmıştır. Pozitif argon basıncı altında yapılan döküm işleminde karışımlar ergime ve alaşımlama için 1550-1600°C sıcaklık aralığında minimum 2 dakika bekletilmiştir. Pota olarak yüksek yoğunluklu alümina pota kullanılmıştır. Homojen bir karışım elde edildikten sonra ergimiş alaşım bakır tabanlı paslanmaz çelik kalıba dökülmüştür. Kalıp boyutları 60 mm x 30 mm'dir. Döküm sisteminin şematik görüntüsü Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Döküm sistemi şematik görüntüsü.

# 4.6. Homojenizasyon İşlemi

Hem döküm hemde sinter alaşımlarda ilk üretim sonrası yapıdaki bileşim dengesizliklerini gidermek amacıyla homojenizasyon ısıl işlemi uygulanmıştır. Homojenizasyon işlemi Protherm marka PTF 16/80/610 tüp fırında (Şekil 4.5.) argon atmosferi altında uygulanmıştır.



Şekil 4.5. Protherm PTF 16/80/610 model tüp firin.

Tez çalışmasına konu olan bileşimdeki alaşımlara uygun homojenizasyon sıcaklığı ve süresi daha önce yapılan deneme üretimi numunelere farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan homojenizasyon işlemleri ile tespit edilmiştir. Bu sebeple en uygun işlem parametreleri olarak tüm alaşımlarda aynı şartları sağlamak adına 1200°C sıcaklık ve 18 saat süre olacak şekilde belirlenmiştir.

# 4.7. Oksidasyon İşlemi

Çok bileşenli, yüksek entropili alaşımlar; kristal yapıları, uygun mekanik özellikleri, yüksek sıcaklık fazı kararlılıkları ve oksitleyici / aşındırıcı ortamlarda bozunmaya karşı dirençleri nedeniyle, yüksek sıcaklık malzemeleri için potansiyel alternatifler olarak araştırılmaktadır (Butler ve Weaver, 2016). Bu amaçla bu tez çalışması kapsamında üretilen aynı bileşimdeki döküm ve sinter numuneleri homojenizasyon işlemi sonrasında oksidasyon testine tabi tutulmuştur. Oksidasyon testi için parametreleri için 1000°C sıcaklık ve 5, 50, 100 saat belirlenmiştir. Oksidasyon testi yapılacak numunelerin ağırlıkları işlem öncesinde ve sonrasında 0,0001 gr hassas terazide tartılarak ağırlık kazanımı belirlenmiştir. Ayrıca oksidasyon testinden geçen numunelerde oksit tabakasının karakterizasyonu için XRD, SEM+EDS çalışmaları yapılmıştır. Oksidasyon testleri Protherm PLF 130/15 model kamara tipi fırında (Şekil 4.6.) yapılmıştır.



Şekil 4.6. Protherm PLF 130/15 model kamara tipi firin.

### 4.8. Yüksek entropili alaşımların fiziksel karakterizasyonu

### 4.8.1. Taramalı elektron mikroskobu analizi

Yüksek entropili alaşımların üretiminde en önemli nokta mikroyapı kontrolüdür. Alaşımlardan beklenen özellikler genel olarak oluşan mikroyapılar ile elde edilmektedir. Bu çalışma da TESCAN MAIA3 XMU taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak üretilen yüksek entropili alaşımlar incelenmiştir. SEM analizleri ile sinterleme ve homojenizasyon sonrası oluşan mikroyapıların döküm yöntemine ve literatürdeki yapılara göre özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile çok bileşenli bir yapıya sahip alaşımın elementel dağılımı anlaşılmaya çalışılmıştır. SEM ve EDS analizleri TESCAN MAIA3 XMU model taramalı elektron mikroskobunda (Şekil 4.7.) yapılmıştır.



Şekil 4.7. TESCAN MAIA3 XMU model taramalı elektron mikroskobu.

#### 4.8.2. X-ışını kırınım analizleri

X-ışınları difraksiyon verilerinin en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Her bir kristalin malzeme kendine özel bir difraksiyon paterni ortaya çıkarır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan x-ışınları toz veri dosya kataloğundan (JCPDS) alınmış standart bir

patern kullanılarak gerçekleştirilir. Bu çalışmada farklı yöntemlerle ve farklı bileşimlerde üretilen yüksek entropili alaşımlarda meydana gelen faz dönüşümlerini saptamak amacıyla XRD analizi yapılmıştır. XRD çalışmalarında dalga boyu  $\lambda$ =1,54056 olan CuK<sub>a</sub> ışın demeti kullanılarak (20) 0-90° arasında olacak şekilde 2°/dk tarama hızında RIGAKU<sup>®</sup> XRD D/MAX/2200/PC model X-ışınları difraktometresi (Şekil 4.8.) kullanılmıştır.



Şekil 4.8. RIGAKU® XRD D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi.

# 4.9. Mikrosertlik Ölçümü

Sinterleme ve döküm ile üretilen numunelerin mikrosertlik değerlerini belirlemek amacıyla hem üretim işleminden sonra hem de homojenizasyon işlemleri sonrası QNESS Q10M model Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı (Şekil 4.9.) ile 0,1 kg yük altında mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Her numuneden 5 farklı noktadan sertlik ölçümü yapılarak bu değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 4.9. QNESS Q10M model Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı.

# **BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA**

Tez çalışmasının bu aşamasında döküm ve ECAS ile üretilen numunelerin mikroyapı karakterizasyonları detaylı bir şekilde incelenmiştir. SEM-EDS ve XRD analizleri hem numunelerin ilk üretiminden sonra hem de homojenizasyon ısıl işlemi sonrasında yapılmış olup dökümle ve sinter yöntemiyle üretilen numuneler karşılaştırmalı olarak karakterize edilmiştir. Son olarak oksidasyon testleri ile numunelerin oksidasyon direnci ve üretim yönteminin bu özellik üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar verilmiştir.

#### 5.1. Döküm Sonrası Mikroyapı Karakterizasyonu

# 5.1.1. T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub> alaşımının döküm sonrası SEM mikroyapısı ve EDS sonuçları Şekil 5.1.'de verilmiştir. Düşük büyütmedeki mikroyapıya bakıldığında eşeksenli tanelerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bununla beraber yüksek büyütmede bir açık ve bir koyu kontrast olmak üzere iki farklı faz yapı içinde bulunmaktadır.



Şekil 5.1. T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X20000.

T1<sub>döküm</sub> alaşımından elde edilen EDS analiz sonuçları Şekil 5.2. ve Tablo 5.1.'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında bütün analiz noktalarından benzer sonuçlar alındığı görülmektedir. Fakat mikroyapıda ince spinodal ayrışma şeklinde dağılmış iki farklı faz bulunmaktadır. Bu durumun muhtemel olarak EDS analizinin 1 $\mu$ m çapta yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.2. T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Analiz noktaları	Element ağ.%							
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0	
1	16	16	15,9	16,5	7,8	-	27,8	
2	16,5	17,1	15,7	15,4	7,5	-	27,8	
3	17,2	17,6	16	14,8	6,9	-	27,5	
4	16,4	16,8	15,8	15,8	7,5	-	27,7	

Tablo 5.1. Şekil 5.2.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Dong ve arkadaşları (Dong ve ark., 2014) AlCoCrFeNiV<sub>x</sub> alaşımında yaptıkları EDS analizlerinde koyu kontrast fazlarda Al ve Ni elementlerinin zengin olduğunu bununa beraber açık kontrast fazlarda Fe ve Cr içeriğinin yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Diğer numunelerdeki fazlara ve literatürdeki analizlere bakıldığında T1<sub>döküm</sub>

alaşımında koyu kontrastlı fazların Al ve Ni açısından zengin iken açık kontrast fazların Cr ve Fe açısından zengin olan fazlar olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.3. T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) numunesi XRD paterni.

Tablo 5.2. T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
Fe <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub>	HMK	2,876	2,876	2,876	(110)	2,035	44,47
FeCr	HMK	2.876	2.876	2.876	(200)	1,438	64,78
$Al_{0,9}Ni_{1,1}$	HMK	2.876	2.876	2.876	(211)	1,174	81,96
$Al(Co_{0,5}Ni_{0,5})$	HMK	2.876	2.876	2.876	(100)	2,874	31,09

### 5.1.2. T3<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

T3<sub>döküm</sub> alaşımında da özellikle yüksek büyütmede iki farklı faz olduğu kolayca görülmektedir (Şekil 5.4.). Yapıda matris taneleri ve tanelerin sınırlarında bulunan sürekli ağ şeklindeki ikinci faz vardır. Yine koyu kontrastlı matris tanelerinin içinde lameller şeklinde uzamış olarak bulunan açık kontrast faz görülmektedirBuna paralel olarak Şekil 5.5. ve Tablo 5.3.'deki EDS analizine bakıldığında açık kontrast faz Fe ve Cr açısından zengin halde iken koyu kontrast fazla Al-Ti-Ni elementlerinin miktarca yüksek oranda bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.4. T3döküm (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X10000.



Şekil 5.5. T3 $_{d\"okum}$  (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ Ti $_{0,5}$ ) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Tablo 5.3. Şekil 5.5.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Analiz noktaları		Element ağ.%							
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0		
1	11,9	9,7	15,2	17,3	8,7	7,6	29,6		
2	20,8	24,1	11,2	8,1	3,6	4	28,2		
3	12,2	9,8	15,6	17,1	8,4	7,5	29,4		
4	23,7	28	10,1	5,7	2,3	2,4	27,7		

Şekil 5.6.'da FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub> alaşımının döküm sonrası XRD paterni verilmiştir. Alaşımda bir YMK ve 2 HMK kristal kafes yapısı tespit edilmiştir. Oluşması muhtemel fazlar Tablo 5.4.'de verilmiştir. Bragg piklerinden yapılan hesaba göre HMK1'in kafes parametresi 2,877 Å iken HMK2'nin kafes parametresi 2,924 Å'dür. Bunlarla beraber oluşması muhtemel bir de YMK faz vardır ve kafes parametresi 5,85 Å'dür. Tl<sub>döküm</sub> numunesinden farklı olarak bu alaşımda iki farklı HMK yapı meydana gelmiştir. Yu ve arkadaşları (Yu ve ark., 2015) AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> alaşımında Ti eklenmesiyle HMK yapıdaki fazların birbirinden ayrıldığını belirlemişlerdir. Bu çalışmaya benzer olarak, tez çalışmasında T1<sub>döküm</sub> alaşımında iki fazlı mikroyapı SEM mikroyapısında görüldüğü halde XRD analizlerinde tek faz belirlenmiştir. Artan Ti oranı ile Al-Ni Ti zengin faz oluşmuştur ve kafes parametresinde artış meydana gelmiştir. Bu değişime bağlı olarak iki HMK fazın pikleri birbirinden ayrılmış ve Al-Ti-Ni zengin fazın pikleri düşük 20 değerlerine doğru ilerlemiştir. Böylece alaşımda T1<sub>döküm</sub> numunesinden farklı olarak iki farklı HMK yapı ortaya çıkmıştır. SEM ve EDS analizleri de bu durumu desteklemektedir. T1<sub>döküm</sub> numunesi tek fazlı iken T3<sub>döküm</sub> numunesinde iki farklı faz görülmektedir. Katılaşma sırasında Al, Ti ve Ni arasında yüksek negatif karısım entalpisine sahip olmaları sebebiyle Al-Ti-Ni zengin fazı oluşturmaktadır ve bu fazın etrafında Fe-Cr fazı yüksek konsantrasyonu sebebiyle çökelmektedir.



Şekil 5.6. T3<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) numunesi XRD paterni.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
AlCo <sub>2</sub> Ti	YMK	5,850	5,850	5,850	(111)	3,378	26,31
CrFe	HMK1	2.877	2.877	2.877	(110)	2,035	44,41
AlNi <sub>2</sub> Ti	HMK2	2,924	2,924	2,924	(110)	2,068	43,73

Tablo 5.4. T3<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

### 5.1.3. T4<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) alaşımı yapısı

FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti alaşımı SEM mikroyapısı Şekil 5.7.'de verilmiştir. Mikroyapıya bakıldığında koyu kontrastlı iri taneler ve etrafında ötektik bir yapı görülmektedir. Koyu kontrastlı iri taneler önceki alaşımlarda da belirtildiği gibi Fe ve Cr elementlerini düşük oranda içerirken diğer elementlerden yüksek miktarlarda içermektedir. Şekil 5.8. ve Tablo 5.5.'deki EDS analizlerine bakıldığında ayrıca bu iri boyutlu tanelerin etrafında görülen koyu kontrastlı dallantılar da tane içi ile aynı kompozisyona sahiptir. Mikroyapıda görülen diğer iki faz kompozisyonları birbirine yakın olup sadece içerdikleri Ti ve Fe miktarlarında birbirine bağlı değişim görülmektedir.



Şekil 5.7. T4<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X10000.



Şekil 5.8. T4<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Analiz noktaları	Element ağ.%							
i munz nokunun	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0	
1	7,8	4	16,5	17,4	7,8	15,7	30,8	
2	21,9	13,6	10	6,6	0,8	17,5	29,5	
3	22,8	22,8	8,6	6,1	1	10,1	28,7	
4	23,2	23,7	8,3	5,3	1,1	9,8	28,7	
5	21,7	13,6	10,1	7,1	0,8	17,3	29,4	
6	7,6	4,1	16,5	17,4	7,7	15,9	30,8	

Tablo 5.5. Şekil 5.8.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.9.'da FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti alaşımının döküm sonrası XRD paterni verilmiştir. Alaşımda oluşması muhtemel fazlar olarak hepsi HMK yapılı olmak üzere; CrFe, TiFe ve AlNi<sub>2</sub>Ti fazları tespit edilmiştir (Tablo 5.6.). Bragg piklerinden yapılan hesaba göre HMK fazların kafes parametresi sırasıyla 2,889Å, 2,982Å ve 2,941Å'dür. Bu alaşımda farklı olarak artan Ti oranıyla TiFe fazı oluştuğu tahmin edilmektedir. Artan Ti oranıyla birlikte CrFe fazın kafes parametresi de Ti elementinin yüksek atomik yarıçapı sebebiyle artış göstermiştir. Yine artan Ti oranı



ile CrFe ve AlNi<sub>2</sub>Ti fazlarına ait pikler daha düşük 2θ değerlerine doğru düşüş göstermiştir.

Şekil 5.9. T4<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) numunesi XRD paterni.

Tablo 5.6.  $T4_{d\ddot{o}k\ddot{u}m}$  (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeCr	HMK1	2,889	2,889	2,889	(110)	2,043	44,30
TiFe	HMK2	2,982	2,982	2,982	(110)	2,109	42,84
AlNi <sub>2</sub> Ti	HMK3	2,941	2,941	2,941	(110)	2,079	43,47

#### 5.1.4. T5<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub> alaşımı mikroyapıları Şekil 5.10.'da verilmiştir. Düşük büyütmede homojen dağılmış iki fazlı yapı koyu kontrastlı sürekli fazdan ve açık kontrastlı süreksiz fazdan oluşmaktadır. Yüksek büyütmede bakıldığında açık kontrast fazın sınırlarında iğnesel yapıda görülen daha açık kontrastlı bir faz daha bulunmaktadır. EDS analizleri (Şekil 5.11., Tablo 5.7.) ve Şekil 5.8.'deki XRD sonuçları da değerlendirildiğinde bu fazın tetragonal yapılı sigma fazı olması muhtemeldir.



Şekil 5.10. T5 $_{döküm}$  (FeCrCoNiTi $_{0,5}$ ) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X10000.



Şekil 5.11. T5 $_{d\"okum}$  (FeCrCoNiTi $_{0,5}$ ) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Tablo 5.7. Şekil 5.11.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Analiz noktaları	Element ağ.%							
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0	
1	11,9	10,7	16,1	23,6	-	11,2	26,6	
2	15,9	18,2	16,1	12,5	-	9,5	27,4	
3	17,8	17,8	16	16,3	-	5,6	26,2	

Şekil 5.12.'de FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub> alaşımının döküm sonrası XRD paterni verilmiştir. Döküm yapıda iki farklı YMK ve bir tetragonal olmak üzere iki farklı kristal kafes türüne ait pikler elde edilmiştir. YMK1 kristal kafesin FeNi fazına ait olduğu tahim edilmekte olup, Bragg piklerinden yapılan hesaba göre kafes parametresi 3,609 Å olarak belirlenmiştir. YMK2 kristal kafes türünün kafes parametresi 3,588 Å olup iki faza ait olma olasılığı vardır. Oluşması muhtemel fazlar Tablo 5.8.'de verilmiştir. Bu iki fazla birlikte bir de zayıf piklerden belirlenen az miktarda sigma fazı görülmüştür. Bu faz FeCr fazı olup tetragonal yapıdadır.



Şekil 5.12. T5<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub>) numunesi XRD paterni.

Tablo 5.8. T5 <sub>dök</sub>	um (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> )	numunesi XRD	sonuçlarında	elde edilen	veriler
------------------------------	---------------------------------	--------------	--------------	-------------	---------

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeNi	YMK1	3,609	3,609	3,609	(111)	2,084	43,38
Co <sub>3</sub> Ti	YMK2	3,588	3,588	3,588	(111)	2,072	43,67
CoCrTi	YMK2	3,588	3,588	3,588	(111)	2,072	43,67
Sigma	Tetragonal	8,700	8,700	4,513	(331)	1,888	48,15

#### 5.1.5. T7<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub> alaşımı mikroyapısı Şekil 5.13.'de verilmiştir. Hem düşük büyütme de hem de yüksek büyütmede mikroyapının tek fazdan oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.14. ve Tablo 5.9.'daki EDS sonuçları da bunu desteklemektedir.



Şekil 5.13. T7<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi<sub>0.5</sub>) alaşımı döküm sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X10000.



Şekil 5.14. T7<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Analiz noktaları	Element ağ.%							
T multz nokului i	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0	
1	14,8	19,4	10,1	9,1	9,9	5,7	31	
2	14,3	16,7	10,6	10,7	10,4	6,2	31	
3	14,1	16,1	11	10,9	10,6	6,3	31,1	
4	13,3	13	12	12,3	11,4	6,8	31,1	

Tablo 5.9. Şekil 5.14.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.15.'de FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub> alaşımının döküm sonrası XRD paterni verilmiştir. Alaşımda oluşması muhtemel fazlar olarak CrFe ve AlNi<sub>2</sub>Ti fazları tespit edilmiştir (Tablo 5.10.). Bragg piklerinden yapılan hesaba göre HMK fazın kafes parametresi 2,900 Å olarak belirlenmiştir. Alaşımda tek faz oluştuğu ve bu fazında AlNi<sub>2</sub>Ti fazı olduğu alaşımının sertliğinin de çok yüksek çıkması sebebiyle düşünülmektedir.



Şekil 5.15. T7 $_{d\"okum}$  (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) numunesi XRD paterni.

Tablo 5.10. T7<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
AlNi <sub>2</sub>	Гі НМК	2,900	2,900	2,900	(110)	2,050	44,12
CrFe	НМК	2,900	2,900	2,900	(110)	2,050	44,12
## 5.2. ECAS Sinterleme Sonrası Mikroyapı Karakterizasyonu

# 5.2.1. T1 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

Sinterleme işlemi daha önce de bahseldildiği gibi uygulanan akıma karşı gösterilen dirence bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla sağlanmaktadır. Bu alaşımda kalıp dışında 150. saniyede 800°C sıcaklığa ve en yüksek 825°C sıcaklığa kadar ulaşılmıştır. FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub> alaşımının sinterleme işlemi sonrası SEM mikroyapısı ve EDS sonuçları Şekil 5.16. ve Tablo 5.11.'de verilmiştir.



Şekil 5.16. T1 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Tablo 5.11. Şekil 5.16.'da verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0		
1	49,5	2,7	16,8	4,7	1,9	-	22,9		
2	16,1	1,1	17,8	26,7	11,2	-	27,2		
3	17,5	2,0	21,6	23,0	9,4	-	26,4		
4	10,1	1,6	10,9	17,7	25,5	-	34,1		
5	2,7	57,1	4,2	1,9	0,8	-	30,3		

Mikroyapıda saf tozların yapıdan kaybolduğu ve tozların etkileşime girerek difuzyona uğradığı görülmüştür. Elementel dağılım analizlerine bakıldığında Al'nin yüksek olduğu bölgelerde Ni elementinin de oransal olarak yüksek olduğu görülmektedir. İki element arasındaki karışım entalpisi değerlerinin yüksek negatif olması sebebiyle bu iki elementin bir arada toplanmaya istekli olduğu görülmektedir. Kobalt elementinin dağılımının her bölgede çok yüksek veya çok düşük değerler göstermemesi sebebiyle ortalama değerlerde dağıldığı söylenebilir. Bu alaşımda özellikle Cr dağılımında zorluk yaşandığı görülmektedir. Bu da Cr'un diğer elementlere oranla yüksek ergime sıcaklığı değerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5.17.'de FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub> alaşımının ECAS sinterleme sonrası XRD paterni verilmiştir. Alaşım bir YMK ve bir HMK olmak üzere iki farklı kristal kafes yapısından oluşmaktadır. Oluşması muhtemel 5 farklı faz tespit edilmiş olup bunların 4 tanesi HMK yapıdadır ve kafes parametreleri 2,876 Å olarak belirlenmiştir. Dökümle üretilen aynı bileşeme sahip numunede de aynı fazlar oluşması muhtemel olarak belirlenmiştir. Döküm yapıdan farklı olarak bir YMK yapılı faz belirlenmiş olup bu faz Fe ve Ni elementlerinden oluşmaktadır ve kafes parametresi 3,596 Å'dür. Oluşması muhtemel fazlar ve diğer veriler Tablo 5.12.'de verilmiştir.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeNi	YMK	3.603	3.603	3.603	(200)	1,801	50,62
FeCr	HMK	2.800	2.800	2.800	(110)	2,036	44,44
$Al_{0,9}Ni_{1,1}$	HMK	2.800	2.800	2.800	(110)	2,034	44,44
Al(Co <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> )	HMK	2.800	2.800	2.800	(110)	2,034	44,44
Fe <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub>	HMK	2.800	2.800	2.800	(110)	2,034	44,44

Tablo 5.12. T1 (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ ) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.



Şekil 5.17. T1 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) numunesi XRD paterni.

# 5.2.2. T2 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub>) alaşımı yapısı

FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub> alaşımında sinter sırasında 150. saniyede 847°C ve işlem bitinceye kadar en yüksek sıcaklık değeri olarak 881°C değeri okunmuştur. Şekil 5.18.'deki SEM mikroyapısına bakıldığında sıcaklığın yüksek değerlere ulaşması ile birlikte karışım meydana geldiği görülmektedir. Sinterlenmiş numunelerin karakteristik yapısı olan mikro boşluklar ve oksit fazlar dışında iki farklı gri tonda faz görülmektedir. Tablo 5.13.'deki EDS analizleri değerlendirildiğinde açık tondaki gri kontrastlı fazda elementlerin yüksek oranda karışım gösterdiği belirlenmiştir. Koyu gri fazın ise T1 alaşımına benzer şekilde Cr içeriğinin yüksek olduğu görülmüştür. Yine kromun ergime sıcaklığının diğer elementlere oranla yüksek ergime sıcaklığı değerine sahip olması sebebiyle daha geç karışıma uğradığı görülmektedir.



Şekil 5.18. T2 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0		
1	-	68,0	-	-	-	-	31,5		
2	16,3	24,3	14,1	15,3	3,2	-	26,7		
3	-	67,9	-	-	-	-	31,5		
4	13,9	14,5	15,9	22,4	5,9	0,6	26,8		

Tablo 5.13. Şekil 5.18.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.19.'da FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub> alaşımının sinter işlemi sonrası XRD paterni verilmiştir. Alaşımda oluşması muhtemel fazlar Tablo 5.14.'de verilmiştir. ECAS ile sinterleme sonrasında alaşımda iki YMK ve bir HMK olmak üzere iki kristal kafese ait pikler oluştuğu gözlenmiştir. YMK1 ve YMK2 fazların kafes parametresi sırasıyla 3,582 Å ve 3,596 Å olarak hesaplanmıştır. HMK için dört farklı faz oluşma ihtimali vardır. HMK'nın kafes parametresi 2,875 Å'dür.



Şekil 5.19. T2 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub>) numunesi XRD paterni.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeNi	YMK1	3,582	3,582	3,582	(220)	1,266	74,92
Co <sub>3</sub> Ti	YMK2	3,596	3,596	3,596	(220)	1,271	74,57
FeCr	HMK	2,875	2,875	2,875	(110)	2,033	44,52
Al <sub>0,9</sub> Ni <sub>1,1</sub>	HMK	2,875	2,875	2,875	(110)	2,033	44,52
Al(Co <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> )	HMK	2,875	2,875	2,875	(110)	2,033	44,52
Fe <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub>	HMK	2,875	2,875	2,875	(110)	2,033	44,52
Cr	HMK	2,875	2,875	2,875	(110)	2,033	44,52

Tablo 5.14. T2 (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ Ti $_{0,25}$ ) sinter numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

# 5.2.3. T3 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>) alaşımı yapısı

Şekil 5.20.'deki SEM mikroyapısına bakıldığında FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub> alaşımında mikro boşluklar ve oksit fazı dışında iki fazın oluştuğu görülmektedir. Sinter işlemi sırasında meydana gelen difüzyon ile saf elementlerin yeni fazlar oluşturduğu görülmektedir. Mikroyapıdaki koyu kontrast fazların diğer numunelerde de olduğu gibi Al-Ni-Ti açısından zengin olduğu açık kontrast fazların ise Fe-Cr açısından zengin olduğu Tablo 5.15.'deki EDS analizinde verilmiştir. Al; Ni ve Ti metalleri ile

arasında yüksek negatif entalpi değerleri (Tablo 3.4.) sebebiyle bu elementler ile bir araya gelmektedir. Fe ve Cr elementleri daha pozitif değerlerde karışım entalpisine sahip olmaları sebebiyle başka bir fazda yoğunlaşmaktadırlar. Co ise her iki grupla yakın entalpi değeri sebebiyle her iki fazda benzer oranlarda bulunmaktadır.



Şekil 5.20. T3 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
Thunz nontunit	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0		
1	21,5	22,6	13,4	10,1	2,2	3,2	27		
2	12,4	9,4	16,1	18,8	7,3	7,3	27,7		
3	15,5	16,4	14,8	14,3	5,2	5,6	28,3		
4	22,1	24,6	13,1	8,3	2,3	2,4	27,2		
5	5,6	7,8	3,5	2,2	33,6	6,3	40,9		

Tablo 5.15. Şekil 5.20.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.21.'de FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub> alaşımının ECAS sinterleme sonrası XRD paterni verilmiştir. Tablo 5.16.'da oluşması muhtemel fazlar ve diğer XRD verileri verilmiştir. Alaşımda 2 HMK kristal kafes yapısının yanında birde farklı olarak Cr ve Fe içeren sigma fazı belirlenmiştir. HMK fazlar aynı şekilde döküm yapıda da

görülmüşken sigma fazı farklı olarak sinter numunede belirlenmiştir. Sigma fazı tetragonal yapıda olup kafes parametreleri a:8,78 Å, c:4,55 Å'dur. Al-Ni.Ti açısından zengin HMK1 fazı kafes parametresi 2,91 Å ve Cr-Fe açısından zengin diğer HMK2 fazı kafes parametresi 2,88 Å'dür.



Şekil 5.21. T3 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) numunesi XRD paterni.

Tablo 5.16. T3 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
AlNi <sub>2</sub> Ti	HMK1	2,918	2,918	2,918	(100)	2,930	30,48
CrFe	HMK2	2.881	2.881	2.881	(110)	2,037	44,42
Sigma	Tetragonal	8.806	8.806	4.568	(411)	1,934	46,92

## 5.2.4. T4 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) alaşımı yapısı

Bu alaşımda Ti elementi en yüksek oranına yani Fe, Cr, Co ve Ni ana bileşenleriyle aynı orana sahiptir. Bu alaşımda da yüksek oranda karışım oluştuğu Şekil 5.22.'de görülmektedir. Bu numunede de elementlerin aralarındaki entalpi değerlerinin fazların oluşumunda etkili olduğu Tablo 5.17.'deki EDS analizlerinden

görülmektedir. Düşük oranda karışım gösteren "1" noktası etrafında ve yine benzer şekilde "5" ve "6" noktalarında Ti elementi ile Al ve Ni elementlerinin tercihli olarak biraraya geldiği görülmektedir.



Şekil 5.22. T4 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Tablo 5.17. Şekil 5.22.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
india nortani	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0		
1	0,3	-	0,4	0,3	-	59	39,8		
2	12,3	2,4	15,4	9,4	1,3	27,9	31,2		
3	28,9	15,8	13,4	8,0	2,1	5,1	26,7		
4	10,7	1,6	6,1	36,8	13,8	1,9	29,1		
5	5,8	1,0	8,3	9,8	5,0	35,1	35,0		
6	8,8	1,3	11,0	11,0	4,6	30,1	33,3		

Şekil 5.23.'de FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti alaşımının ECAS sonrası XRD paterni verilmiştir. Alaşımda oluşması muhtemel fazlar olarak bir YMK ve iki HMK faz belirlenmiştir. CrFe HMK1 fazın kafes parametresi 2,882 Å'dür. HMK2 yapılı diğer fazın intermetalik AlNi<sub>2</sub>Ti fazı olduğu tahmin edilmektedir ve kafes parametresi 2,93Å olarak hesaplanmıştır. Döküm numunede tespit edilen TiFe fazı sinter numunede görülmezden diğer HMK yapılı fazlar aynı şekilde sinter numunede de tespit edilmiştir. Yine oluşması muhtemel YMK fazın kafes parametresi 3,596 Å'dür ve bu faz döküm numunede görülmemiştir. T4 numunesinde elde edilen diğer XRD verileri Tablo 5.18.'de verilmiştir.



Şekil 5.23. T4 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) numunesi XRD paterni.

Tablo 5.18. T4 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
CrFe	HMK1	2,882	2,882	2,882	(110)	2,038	44,39
AlNi <sub>2</sub> Ti	HMK2	2,930	2,930	2,930	(110)	2,072	43,64
FeNi	YMK	3,596	3,596	3,596	(200)	1,798	50,54

## 5.2.5. T5 (FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub> alaşımı SEM mikroyapısı Şekil 5.24.'de verilmiştir. Mikroyapıya bakıldığında elementlerin saf halde kalmadığı bir ölçüde karışıma uğradığı görülmektedir. Ancak alüminyumun yokluğunda EDS analizi (Tablo 5.19.) de

dikkate alındığında diğer numunelere oranla daha düşük miktarlarda karışım oluştuğu görülmektedir. Al düşük ergime sıcaklığı, yüksek afinitesi ve oluşturduğu kuvvetli bağlar ile aynı zamanda numunelerde bağlayıcı bir rol de oynamaktadır. Bu numunede bulunmaması faz sayısının azalmasını zorlaştırmıştır.



Şekil 5.24. T5 (FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

	Element ağ.%								
Analiz noktaları	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0		
1	75,8	0,8	-	-	-	0,8	22,6		
2	10,8	2,9	5,5	48,3	-	7,9	24,5		
3	0,9	66,4	0,8	0,6	-	-	31,3		
4	2,6	1,8	2,6	2,6	-	52,3	38		
5	10,5	5,4	15,8	18,8	-	20,8	28,8		

Tablo 5.19. Şekil 5.24.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.25.'de FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub> alaşımının sinter sonrası XRD paterni verilmiştir. Sinter yapıda iki YMK, bir HMK ve bir sigma fazı olmak üzere üç farklı kristal kafesine ait pikler elde edilmiştir. Biri YMK türü kafes olup Bragg piklerinden yapılan hesaba göre kafes parametresi 3,587 Å olarak belirlenmiştir. Döküm ile üretilen FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub> alaşımından farklı olarak belirlenen HMK kafesin FeCr fazına ait olduğu değerlendirilmekte olup kafes parametresi 2,883 Å'dür. YMK2 için oluşması muhtemel fazlar Tablo 5.20.'de verilmiş olup kafes parametresi 3,587 Å'dür. Ve son olarak döküm yapıya da benzer olarak zayıf piklerden sigma fazının oluştuğu tahmin edilmektedir.



Şekil 5.25. T5 (FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub>) sinter numunesi XRD paterni.

Tablo 5.20. T5 (FeCrCoNi	iTi <sub>0,5</sub> ) sinter numunesi XRI	O sonuçlarında elde edilen ver	iler
--------------------------	--	--------------------------------	------

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeNi	YMK1	3,587	3,587	3,587	(111)	2,070	43,68
FeCr	HMK	2,883	2,883	2,883	(110)	2,038	44,39
Co <sub>3</sub> Ti	YMK2	3,587	3,587	3,587	(111)	2,070	43,68
Sigma	Tetragonal	8,802	8,802	4,548	(331)	1,932	46,98

# 5.2.6. T6 (FeCrCoNiAl<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

Şekil 5.26.'da FeCrCoNiAl<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,5</sub> alaşımının mikroyapısı verilmiştir. Bu alaşımda da T5 alaşımına benzer şekilde Cr ve Ti elementlerinin karışımında güçlük çekildiği

görülmektedir. Tablo 5.21.'deki EDS analizlerine bakıldığında en koyu kontrasttaki gri kontrastlı fazların ("3" noktası) karışımını tamamlayamamış Ti taneleri olduğu, "1" noktası ile işaretlenen fazın karışımını tamamlayamamış Cr taneleri olduğu, yine en açık tondaki gri kontrast fazda ise elementlerin karışım gösterdiği görülmektedir. Al oranının bu numunede de düşük olması sebebiyle bu tanelerin karışımını tamamlayamadığı tahmin edilmektedir.



Şekil 5.26. T6 (FeCrCoNiAl<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0		
1	0,5	65,8	1,4	1,1	-	-	65,8		
2	17,4	23	24,6	10,1	-	-	25,0		
3	-	3,1	-	-	0,6	56,5	39,7		

Tablo 5.21. Şekil 5.26.'da verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.27.'de FeCrCoNiAl<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,5</sub> alaşımının sonrası XRD paterni verilmiştir. Tablo 5.22.'de oluşması muhtemel fazlar verilmiştir. Sinter sonrası hala çözünmemiş halde kalan Cr fazına ait pikler görülmektedir. Bununla beraber  $T5_{döküm}$  ve sinter

numunelerine benzer fazlara ait pikler elde edilmiştir. Aynı şekilde bir YMK faz bir HMK faz ve bir de sigma fazı belirlenmiştir.



Şekil 5.27. T6 (FeCrCoNiAl<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.5</sub>) sinter numunesi XRD paterni.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeNi	YMK1	3,599	3,599	3,599	(111)	2,070	43,51
Cr	HMK	2,937	2,937	2,937	(110)	2,077	43,51
Co <sub>3</sub> Ti	YMK2	2,937	2,937	2,937	(111)	2,077	43,51
CoCrTi	YMK2	2,937	2,937	2,937	(111)	2,077	43,51
Sigma	Tetragonal	8.806	8.806	4.568	(411)	1,934	46,92

Tablo 5.22. T6 (FeCrCoNiAl<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,5</sub>) sinter numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

## 5.2.7. T7 (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) alaşımı yapısı

FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub> alaşımı bütün alaşımlar arasında en yüksek oranda Al içeriğine sahiptir. Alaşımın sinter sonrası SEM mikroyapısı Şekil 5.28.'de verilmiştir. Mikroyapıya bakıldığında elementlerin yüksek oranda etkileşime girdiği ve sinter işlemi ile birlikte saf halde kalmayıp yeni fazlar oluşturduğu görülmektedir. Al için düşük ergime sıcaklığı ve yüksek bağ yapma isteği ile bileşimde yeterli

konsantrasyonlarda bulunması durumunda bağlayıcı olarak rol aldığı söylenebilir. Tablo 5.23.'deki EDS analizi de alaşımda tozların yüksek oranda karışım meydana getirdiğini ve yine entalpi değerlerine bağlı olarak tercihli biraraya geldiğini göstermektedir.



Şekil 5.28. T7 (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Apoliz poktolori	Element ağ.%							
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0	
1	6,2	2,2	10,4	6,8	11,2	27,5	35,8	
2	7,2	0,7	6,4	7,2	19,7	21	37,7	
3	13,6	1,3	12,3	16,6	9,3	15,8	31,2	
4	16,9	5,6	15,5	12,2	13,2	5,9	30,6	
5	7	1,1	9	6,4	9,3	31,3	35,9	

Tablo 5.23. Şekil 5.28.'de verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.29.'da FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub> alaşımının ECAS sinter sonrası XRD paterni verilmiştir. Alaşımda iki farklı HMK kristal kafes oluşumu gözlenmiştir. HMK1 için oluşması muhtemel fazlar Tablo 5.24.'de verilmiştir. Oluşma ihtimali en yüksek olan faz FeCr fazıdır. HMK1 yapının kafes parametresi 2,879 Å olarak hesaplanmıştır.

Daha güçlü pikler HMK1'den alınmakla birlikte daha düşük yoğunluklu ve HMK2 yapıya ait olan pikler de XRD çalışmaları sonucunda belirlenmiştir. HMK2 için oluşması muhtemel fazın AlNi<sub>2</sub>Ti fazı olduğu değerlendirilmektedir. Bu fazın kafes parametresi de 2,073 Å olarak hesaplanmıştır. Döküm numuneden farklı olarak sinter alaşımda bir fazın daha oluştuğu görülmektedir. AlNi<sub>2</sub>Ti fazı hem döküm yapıda hem de sinter yapıda tespit edilmiştir.



Şekil 5.29. T7 (FeCrCoNiAlTi<sub>0.5</sub>) sinter numunesi XRD paterni.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeCr	HMK1	2,879	2,879	2,879	(110)	2,036	44,44
$Al_{0,9}Ni_{1,1} \\$	HMK1	2,879	2,879	2,879	(110)	2,036	44,44
Fe <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub>	HMK1	2,879	2,879	2,879	(110)	2,036	44,44
AlNi <sub>2</sub> Ti	HMK2	2,931	2,931	2,931	(110)	2,073	43,61

Tablo 5.24. T7 (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) sinter numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

## 5.2.8. T8 (FeCrCoNi) alaşımı yapısı

FeCrCoNi alaşımı sadece ana bileşenlerden oluşmaktadır. Alaşımda Al ve Ti eklentisi yoktur. SEM mikroyapı görüntüsü Şekil 5.30'da, EDS analizi Tablo 5.25.'de verilmiştir. Mikroyapı ve EDS analizleri birlikte değerlendirildiğinde yapıda

difüzyonunu tamamlayamamış koyu gri krom taneleri ve açık kontrastlı yüksek oranda karışıma uğramış diğer faz görülmektedir. Krom yüksek ergime sıcaklığı sebebiyle difüzyonu tamamlayamamış ve karışan diğer faz içinde de düşük miktarlarda görülmüştür. Bununla beraber alaşımda Al ve Ti elementlerinin bulunmaması da kromun diğer fazlar içinde karışımını zorlaştırmıştır. Oksijene afinitesi yüksek olan krom kendinden daha aktif bir elementin olmaması sebebiyle diğer fazlar içinde dağılmak yerine oksitlenmiştir.



Şekil 5.30. T8 (FeCrCoNi) alaşımına ait SEM görüntüsü.

Analiz noktaları	Element ağ.%							
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0	
1	-	68,4	-	-	-	-	31,6	
2	0,7	67,0	0,5	0,4	-	-	31,4	
3	36,4	5,3	17,2	18,4	-	-	22,6	
4	10,3	1,4	22,8	43,8	-	-	21,7	

Tablo 5.25. Şekil 5.30.'da verilen SEM görüntüsünde işaretlenmiş noktalara ait EDS verileri.

Şekil 5.31.'de FeCrCoNi alaşımının ECAS ile sinterlendikten sonraki XRD paterni verilmiştir. Alaşımda oluşması muhtemel iki farklı faz belirlenmiştir. Bunlardan

birincisi krom oksit fazı iken diğeri YMK yapılı FeNi fazıdır ve 3,571 Å kafes parametresidir. XRD çalışması ile elde edilen diğer veriler Tablo 5.26.'da verilmiştir.



Şekil 5.31. T8 (FeCrCoNi) sinter numunesi XRD paterni.

Tablo 5.26. T8 (FeCrCoNi) numunesi XRD sonuçlarında elde edilen veriler.

Fazlar	Kafes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	hkl	d(Å)	20
FeNi	YMK	3,571	3,571	3,571	(111)	2,062	43,86
$Cr_2O_3$	RHM	10,994	10,994	10,994	(104)	2,666	33,58

## 5.3. Sinterleme ve Döküm Sonrası Mikro Sertlik Sonuçları

HEA'ların dayanım ve sertlik özellikleri asıl olarak yapı türü tarafından belirlenir. Genel olarak HMK yapılı HEA'lar yüksek akma dayanımı ve sertlik gösterirken, YMK yapılı HEA'lar düşük akma dayanımı ve yüksek plastiklik gösterirler. Bununla beraber sertlik yapı içinde oluşan mikro boyutlu sert ikincil çökeltiler tarafından da etkilenmektedir. Şekil 5.32.'de ve Tablo 5.27.'de bu tez çalışmasında incelenen alaşımların mikrosertlik değerleri verilmiştir.



Şekil 5.32. Sinter ve döküm sonrası numunelerin mikrosertlikleri (HV<sub>0,1</sub>).

			( 0,1)
Alaşım	Mikrosertlik (HV)	Alaşım	Mikrosertlik (HV)
T1 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> )	401	T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> )	636
T2 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,25</sub> )	451	$\mathbf{T3}_{\mathbf{d}\mathbf{\ddot{o}}\mathbf{k}\mathbf{\ddot{u}}\mathbf{m}}$ (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	969
T3 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	638	$\mathbf{T4}_{\mathbf{d}\mathbf{\ddot{o}}\mathbf{k}\mathbf{\ddot{u}}\mathbf{m}}(\mathbf{FeCrCoNiAl}_{0,5}\mathbf{Ti})$	772
T4 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti)	700	T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> )	871
T5 (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> )	430	T7 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> )	1260
T6 (FeCrCoNiAl <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	613		
T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> )	441		
T8 (FeCrCoNi)	243		

Tablo 5.27. Alaşımların ilk üretim sonrası ortalama mikrosertlik değerleri (HV<sub>0.1</sub>)

Sertlik değerlerine bakıldığında öncelikle Al ve Ti elementlerinin alaşımlar içinde bulunması durumunda sertliği önemli ölçüde etkiledikleri görülmektedir. Kao ve arkadaşları (Kao ve ark., 2009) Al<sub>x</sub>CoCrFeNi yüksek entropili alaşımları üzerinde yaptıkları çalışmada Al oranının artmasının alaşım içinde bulunan fazların HMK yapıya değiştiğini ve bu sebeple de sertlik değerinin arttığını belirlemişlerdir. Bununla beraber Chen ve ark (Chen ve ark., 2015) Al<sub>0,75</sub>FeNiCr alaşımına 0,25

oranında Ti eklenmesiyle sertliğin artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu elementler yüksek atomik yarıçapları ile kafes içine yerleştiklerinde hem kafes içinde distorsiyon yaratarak hem de yapıyı YMK'dan HMK yapıya değiştirerek sertlik artışı sağlamaktadırlar. Bu sebeple beklendiği gibi en düşük sertlik Al ve Ti içermeyen T8 alaşımında görülmüştür. Diğer alaşımlarda ise düşük sertlik değerlerine sahip elementlerin üretim sonrası bir araya gelmesi ile alaşımlarda yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Al içeriğinin sabit olduğu T1, T2, T3, T4 numunelerinde artan Ti oranına bağlı olarak mikrosertlikte artış görülmüştür. Ti yüksek atomik yarıçapı sebebi ile kafes içinde yer aldığında kafeste distorsiyona sebep olmakta ve bu da sertliği ve dayanımı arttırmaktadır. T5 ve T6 numunelerinde ise sertliği önemli oranda ikincil faz olarak oluşan sigma fazı etkilemiştir. Daha yüksek oranda Al içermesine rağmen T7 alaşımının düşük ortalama sertliğe sahip olması ikincil faz sertleşmesinin meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda T3, T4, T5 ve T6 numunelerinde sertlik değerlerinin yüksek oranda dağılım göstermesi de bu durumdan kaynaklanmaktadır. Yüksek sertliğe sahip ikincil fazların ve/veya intermetalik fazların yapıda bulunması yüksek sertlik değerlerine sebep olurken, matris yapıların normal katı eriyikler olması ve sınırlı ölçüde sertliğe ulaşabilmeleri sebebiyle bazı numunelerin sertlik değerlerinde yüksek dağılım görülmüştür.

Döküm numunelerde sertlik dağılımının daha düşük olması da sinter numunelere oranla daha homojen numuneler elde edilmesinden kaynaklanmıştır. T1<sub>döküm</sub> numunesi ortalama 636 HV sertlik değerini katı eriyik sertleşmesi sayesinde elde etmiştir. T4<sub>döküm</sub> numunesinin T3<sub>döküm</sub> numunesinden daha yüksek oranda Ti içermesine rağmen sertliğinin daha düşük olması oluşan fazlara atfedilmiştir. XRD sonuçlarında görülen ve her iki numunede belirlenen AlNi<sub>2</sub>Ti intermetalik fazı sertliği arttırıcı yönde etkide bulunurken muhtemel olarak T3<sub>döküm</sub> numunesinde belirlenen AlCo<sub>2</sub>Ti sertliğe olumlu etkide bulunurken T4<sub>döküm</sub> numunesinin sertliğinin T1<sub>döküm</sub> numunesine oranla daha yüksek değerler vermesi de oluşan sert sigma fazına bağlanmıştır. Şekilde en dikkat çekici sertlik değeri veren T7<sub>döküm</sub> numunesinin yüksek sertliği de yapının tek fazlı olması ve bu fazında intermetalik bir faz olmasından kaynaklanmaktadır.

### 5.4. Homojenizasyon İşlemi Sonrası Mikroyapı Karakterizasyonu

T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrası SEM mikroyapısı Şekil 5.33.'de verilmiştir. Döküm yapıya göre mikroyapının değiştiği görülmektedir. Döküm yapıda ancak çok yüksek büyütmelerde iki farklı faz görülmekteyken homojenizasyon işlemi sonucunda fazların net bir şekilde birbirinden ayrıldığı görülmektedir. Homojenizasyon sonrası yapının yüksek büyütmedeki mikroyapısına bakıldığında sürekli açık kontrast ve süreksiz koyu kontrast olmak üzere iki farklı faz oluştuğu ve ayrıca koyu kontrastlı fazın içindeki bazı bölgelerinde de açık gri faz varlığı belirlenmiştir. Bu alaşımın EDS analizlerinde karışım entalpisi değerlerine bağlı olarak elementel dağılım belirlenmiştir. Homojenizasyon işlemi önceki oluşumlara benzer olarak koyu kontrast fazlar Al-Ni açısından zengin iken açık kontrast fazlar Fe-Cr açısından zengindir. T1<sub>döküm</sub> alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları Ek 1'de verilmiştir. XRD analizleri sonucunda dökümden sonra tek faza ait pikler belirlenen bu alaşımda, döküm yapıdan farklı olarak HMK, YMK ve Tetragonal kafes yapılarına sahip 3 farklı faza ait pikler belirlenmiştir. Numunenin XRD difraksiyon paterni ve oluşmaşı muhtemel fazlar Ek 2'de verilmiştir.



Şekil 5.33. T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X2000 b) X5000.

Dökümle üretilen T3<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımının homojenizasyon işlemi sonrası SEM mikroyapısı Şekil 5.34.'de verilmiştir. Döküm sonrası mikroyapı ile benzer bir form gösteren alaşımda matrisi oluşturan koyu kontrastlı süreksiz tanelerin irileştiği görülmektedir. Bununla beraber yine döküm yapıya benzer şekilde matris tanelerinin sınırlarında var olan açık kontrast fazın da homojenizasyon sonrası mikroyapıda daha da kalınlaşarak kaldığı görülmektedir. T1<sub>döküm</sub> numunesine oranla koyu kontrast faz oranının alaşıma Ti elementinin eklenmesiyle arttığı belirlenmiştir. Homojenizasyon sonrası elementel dağılım döküm yapıya benzer olmakla beraber karışım entalpisinin etkisi yine görülmektedir. Döküm yapıdan farklı olarak fazlar arasındaki bileşim farklılığı daha da belirgin hale gelmiştir. Koyu kontrast fazdaki Ni ve Ti oranı daha da artarken benzer şekilde açık kontrast fazdaki Fe ve Cr oranı da göstermiştir. Alaşımın EDS analizi sonuçları Ek 3'de verilmiştir. artıs Homojenizasyon sonrası XRD analizlerinde döküm yapıdaki oluşması muhtemel YMK faz piki görülmemiş olup bir HMK ve bir Sigma fazına ait pikler elde edilmiştir. Yine T1<sub>döküm</sub> numunesinde YMK faz bulunurken bu alaşımda bulunmaması Ti elementinin alaşıma eklenmesine atfedilmiştir. Büyük atomik çaplı Ti elementi alaşım içinde bulunduğunda kafes içinde distorsiyona sebep olmakta bu da kafes türünün YMK yapıdan HMK yapıya değişim göstermesine sebep olmaktadır. Sigma fazına ait pikler döküm yapıda bulunmazken homojenizasyon sonrası elde edilmiştir. Homojenizasyon sonrası özellikle tetragonal yapılı sigma fazının FeCr fazı yerine yapıda ayrıstığı gözlemlenmiştir. Alasımın XRD paterni ve oluşması muhtemel fazlar ve diğer veriler Ek 4'te verilmiştir.



Şekil 5.34. T3<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X2000 b) X5000.

Dökümle üretilen T4<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) alaşımının homojenizasyon işlemi sonrası SEM mikroyapısı Şekil 5.35.'de verilmiştir. Alaşım mikroyapısı döküm sonrası mikroyapıya benzer yapılar gösterirken tanelerde irileşme olduğu görülmektedir. T3<sub>döküm</sub> numunesinden farklı olarak koyu gri, gri ve açık gri olmak üzere sınıflandırlabilecek üç faz mikroyapıda görülmektedir. Yine koyu kontrast fazların T3<sub>döküm</sub> alaşımına oranla arttığı görülmektedir. Koyu gri kontrast fazda aralarında karışım entalpisi değerleri yüksek negatif olan Al-Ni-Ti elementleri zengindir. Gri kontrast fazın elementel dağılımında özellikle krom olmak üzere demirle birlikte yüksek oranda bulunmaktadırlar. Açık gri faz, gri faza benzer şekilde Fe-Cr ikilisi açısından zengin faz olmakla beraber, özellikle Cr içeriği biraz daha düşük olup Ti açısından daha yüksek orana sahiptir. Alaşıma ait EDS sonuçları Ek 5'te verilmiştir. XRD analizlerinde SEM mikroyapısına benzer şekilde 3 farklı faza ait pikler elde edilmiştir. Yüksek Ti oranına bağlı olarak yapıda HMK yapılı TiFe fazı oluştuğu belirlenmiştir. Bu fazla birlikte yine HMK yapılı AlNi<sub>2</sub>Ti fazı ve FeCr fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. XRD difraksiyon paterni ve oluşması muhtemel fazlara ait veriler Ek 6'da verilmiştir.



Şekil 5.35. T4<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X2000 b) X5000.

Dökümle üretilen T5<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti) alaşımının homojenizasyon işlemi sonrası SEM mikroyapısı Şekil 5.36.'da verilmiştir. Döküm sonrasına benzer şekilde mikroyapıda koyu gri, gri ve açık gri olmak üzere üç farklı fazın bulunduğu görülmektedir. Ancak fazların irileştiği görülmektedir. EDS analizlerinde döküm yapıya benzer bir dağılım görülmüştür. Diğer alaşımlardan farklı olarak açık kontrast fazda Al-Ni ikilisi zengindir. Diğer fazlar FeCr açısından zengin olmakla beraber iki fazın birbirinden farkı asıl olarak krom içeriğinden kaynaklanmaktadır. Koyu gri kontrastlı fazdaki krom oranı yaklaşım %27 iken gri kontrastlı fazdaki krom oranı

yaklaşık %18,5'tir. Alaşıma ait EDS sonuçları Ek 7'de verilmiştir. Alaşımın XRD sonuçları da döküm yapıya benzer pikler vermiştir. YMK1, YMK2 ve tetragonal kafes sistemine sahip fazlar belirlenmiştir. Bu fazların YMK1 için FeNi, YMK2 için Co<sub>3</sub>Ti, tetragonal için Sigma fazları olması muhtemeldir. XRD difraksiyon paterni ve oluşması muhtemel fazlara ait veriler Ek 8'de verilmiştir.



Şekil 5.36. T5<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X2000 b) X5000.

Dökümle üretilen T7<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrası **SEM** mikroyapısı Sekil 5.37.'de verilmiştir. Mikroyapıya bakıldığında homojenizasyon işlemi öncesinde tek fazlı bir yapıya sahip olan alaşımın iki faza ayrıştığı görülmektedir. T7<sub>döküm</sub> alaşımı matrisi oluşturan koyu kontrastlı faz ile matris içinde dağılmış açık kontrastlı faz olmak üzere alaşım iki farklı fazdan oluşmaktadır. Diğer numunelere de benzer şekilde koyu kontrastlı faz Al-Ni-Ti açısından zengin faz iken açık kontrastlı faz Fe-Cr açısından zengin faz olarak oluşmuştur. Diğer numunelerden farklı sayılabilir olarak bu alaşımdaki Co tercihli olarak koyu kontrast fazda birikmiştir. Alaşıma ait EDS analizi sonuçları Ek 9'da verilmiştir. Homojenizasyon sonrası XRD analizlerinde mikroyapıya benzer şekilde iki farklı faza ait pikler elde edilmiştir. Döküm sonrası sadece tek HMK yapıya ait pikler veren alaşım homojenizasyon işlemi ile iki farklı faza ayrılmıştır ve bu iki faz da HMK yapılıdır. Bu fazlar HMK1 için AlNi<sub>2</sub>Ti fazı ve HMK2 için CrFe olduğu tahmin edilmektedir. Alaşımın homojenizasyon sonrası XRD paterni ve diğer veriler Ek 10'da verilmiştir.



Şekil 5.37. T7<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi<sub>0,5</sub>)alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X2000 b) X5000.

ECAS ile üretilen T1 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrası SEM mikroyapısı Şekil 5.38.'de verilmiştir. Homojenizasyon işlemi ile mikroyapının daha homojen bir hal aldığı görülmektedir. Sinterleme işlemi ile oluşan difüzyonun homojenizasyon işlemi ile tamamlandığı belirlenmiştir. Aynı bileşime sahip döküm yöntemiyle üretilen T1<sub>döküm</sub> alaşımının homojenizasyon sonrası yapısına benzer bir mikroyapı elde edilmiştir. Benzer şekilde koyu kontrast ve açık kontrast ana fazlar olmak üzere, koyu kontrast faz içinde oluşan ince açık kontrast faz ile 3 farklı faz meydana gelmiştir. Homojenizasyon sonrası elementel dağılım da döküm yapıya benzer şekilde meydana gelmiştir. Karışım entalpisine de bağlı olarak sinter işlemi sonrasında tercihli olarak bir araya gelen Al-Ni elementleri homojenizason sonrasında karışımını tamamlayarak koyu kontrast fazda zengin hale gelmiştir. Fe-Cr atomları bu fazın hem etrafında hemde tane içlerinde yüksek konsantrasyonları sebebiyle çökelmişlerdir. T1 alaşımına ait EDS analizi sonuçları Ek 11'de verilmiştir. T1 homojenizasyon numunesi XRD paterni incelendiğinde mikroyapı ve analizleri ile paralel olarak 3 farklı faza ait pikler belirlenmiştir. EDS Homojenizasyon işlemi sonunda, sinter sonrasında oluşan HMK ve YMK fazlar varlığını korurken bunlarla beraber sigma fazınında döküm numuneye benzer olarak alaşımda ayrıştığı belirlenmiştir. İlk üretim yöntemi olarak hem döküm ile hem de ECAS sinterleme ile üretilen FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub> alaşımının homojenizasyon işlemi sonunda yapılan analizlerde aynı mikroyapıları ve fazları meydana getirdiği belirlenmiştir. Alaşımın homojenizasyon sonrası XRD paterni ve diğer veriler Ek 12'de verilmiştir.



Şekil 5.38. T1 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

T2 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.25</sub>) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrasında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.39.'da verilmiştir. Oksit ve poroziteler dışında mikroyapıda iki faz oluştuğu görülmektedir. Sinter sonrası haline oranla mikroyapının homojen bir hal aldığı belirlenmiştir. ECAS ile üretilen T1 numunesi homojenizasyon sonrası mikroyapıya benzer şekilde koyu kontrast faz içinde ince dağılmış açık kontrast faz ve açık kontrast faz içinde ince olarak dağılmış koyu kontrast fazlar mikroyapıda görülmektedir. Homojenizasyon işlemi öncesinde görülen karışım zorluğu homojenizasyon işlemi ile giderilmiştir. Özellikle sinter sonrası kromda görülen karışım sıkıntısı homojenizasyon ile tamamen giderilmiştir. Diğer numunelere benzer bir elementel dağılım belirlenmiştir. T2 alaşımına ait EDS analizi sonuçları Ek 13'de verilmiştir. XRD analizlerinde sinter işlemi sonrasına göre oluşan fazlarda değişiklik belirlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında belirlenen YMK fazı yapıda hala varlığını korurken, farklı olarak AlNi<sub>2</sub>Ti fazına ait HMK yapı ve bir de tetragonal yapılı sigma fazı belirlenmiştir. Çoğu numunede görüldüğü üzere sigma fazı bu alaşımda da homojenizasyon işlemi sonrasında yapıda ayrışmıştır. Olusan HMK yapısına ait faz ise homojenizasyon işlemi öncesindeki fazlardan farklılık göstermiştir. T2 alaşımı homojenizasyon sonrası XRD paterni ve diğer veriler Ek 14'de verilmiştir.



Şekil 5.39. T2 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

T3 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrasında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.40.'da verilmiştir. Diğer ECAS numunelerine paralel şekilde bir oluşum gözlenmiştir. Homojenizasyon işlemi ile mikroyapı sinter sonrası yapıya göre biraz daha homojen hale gelmiştir. Elementel dağılım yine fazlar içinde diğer homojenize edilmiş numunelere benzer şekilde oluşmuştur.



Şekil 5.40. T3 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

T3 alaşımına ait EDS analizi sonuçları Ek 15'de verilmiştir. Alaşımın homojenizasyon sonrası XRD analizleri incelendiğinde sinterleme sonrası yapıda bulunan sigma fazı ile HMK yapılı AlNi<sub>2</sub>Ti fazının varlığını koruduğu belirlenmiştir. Farklı olarak sinter sonrasında görülen ikinci HMK faz yerine zayıf piklere sahip YMK fazın düşük miktarlarda oluştuğu tahmin edilmektedir. Dökümle üretilen aynı bileşime sahip T3<sub>döküm</sub> alaşımının homojenizasyon sonrası analizlerinde YMK tespit edilmezken diğer HMK fazı ve tetragonal yapılı sigma fazı aynı şekilde iki numunede de görülmüştür. T3 alaşımı homojenizasyon sonrası XRD paterni ve diğer veriler Ek 16'da verilmiştir.

T4 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrasında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.41.'de verilmiştir. Sinterleme işlemi ile oluşan mikroyapıya oranla daha homojen bir mikroyapı oluştuğu görülmektedir. T1, T2 ve T3 numunelerine oranla daha yüksek oranda Ti içeriği sebebiyle koyu kontrast fazın miktarının arttığı belirlenmiştir. Döküm ile üretilmiş T4<sub>döküm</sub> numunesi homojenizasyon sonrası mikroyapısıyla benzer mikroyapı görülmüştür. EDS analizlerinde de aynı şekilde elementel dağılım belirlenmiştir. EDS analizi sonuçları 17'de verilmistir. Numunenin XRD analizlerinde döküm numunenin Ek homojenizasyon sonrası sonuçlarından farklı olarak iki HMK diğeri Tetragonal olmak üzere üç farklı faza ait pikler belirlenmiştir. Sinter yapıda görülen oluşması muhtemel YMK yapılı FeNi fazı homojenizasyon sonrası görülmemiştir. Çoğu numunede görülen homojenizasyon sonrası sigma fazı ayrışması bu numunede de görülmüştür. XRD analizleri ile belirlenen oluşması muhtemel fazlar ve bu fazlara ait veriler Ek 18'de verilmiştir.



Şekil 5.41. T4 (FeCrCoNiAl<sub>0.5</sub>Ti) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

T5 (FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub>) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrasında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.42.'de verilmiştir. Sinter sonrası mikroyapıya oranla daha homojen hale gelmiş ve elementlerin difüzyonu tamamlanmıştır. T5<sub>döküm</sub>

homojenizasyon sonrası mikroyapısından biraz farklı olarak iki faz oluşmuş olup, koyu kontrastlı bir faz ve bu fazın etrafında ince ağ şekilde dağılmış açık kontrast bir faz görülmektedir. EDS analizlerinde bu fazların elementel dağılımları hemen hemen aynı olarak belirlenmiştir. EDS analiz sonuçları Ek 19'da verilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde sinter sonrasında oluşan fazlardan farklı olarak sadece HMK yapılı FeCr fazının oluşmadığı diğer fazların yapıda homojenizasyon sonrası hala var olduğu görülmüştür. Alaşıma ait XRD difraksiyon paterni ve diğer veriler Ek 20'de verilmiştir.



Şekil 5.42. T5 (FeCrCoNiTi<sub>0,5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

T6 (FeCrCoNiAl<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrasında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.43.'de verilmiştir. Sinter sonrasında alaşımda Al oranının düşük olması ile açıklanan karışım zayıflığı homojenizasyon işlemi sonrasında tamamen giderilmiştir. FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti ve FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub> alaşımlarına çok benzer olarak 3 fazlı bir mikroyapı görülmektedir. Fazlar yapı içinde homojen bir şekilde dağılmış olup EDS analizlerinde (Ek 21) de yine homojen sonuçlar elde edilmiştir. Elementel dağılım diğer numunelerde olduğu gibi karışım entalpisi değerlerine uygun olarak meydana gelmiştir. Yapılan XRD analizlerinde de yine bileşim açısından çok benzediği T2 (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,25</sub>) numunesine benzer fazlar tespit edilmiştir. Sinter sonrasında belirlenen yapılardan HMK yapı farklı olarak homojenizasyon sonrasında AlNi<sub>2</sub>Ti fazını temsil etmektedir. Sinter sonrasında belirlenen YMK ve tetragonal yapılı fazlar homojenizasyon sonrasında da

belirlenmiştir. Alaşımın XRD paterni ve oluşması muhtemel fazlara ait veriler Ek 22'de verilmiştir.



Şekil 5.43. T6 (FeCrCoNiAl<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

T7 (FeCrCoNiAlTi<sub>0.5</sub>) alasımı homojenizasyon islemi sonrasında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.44.'de verilmiştir. Sinter sonrası mikroyapıdan farklı olarak homojenizasyon islemi ile numune mikroyapısının neredeyse tek fazlı hale geldiği görülmektedir. Numune içeriğindeki Al+Ti miktarının yüksek olması bu oluşumun asıl nedenidir. Açık kontrast faz bazı bölgelerde ve koyu kontrast faz içinde ancak yüksek büyütmelerde görülebilen bir faz olarak yapıda oluşmuştur. Elementlerin birbirine karışımı da homojenizasyon ısıl işlemi ile sonuçlanmıştır. EDS analizleri incelendiğinde T7<sub>döküm</sub> numunesi homojenizasyon sonrası analizlerine benzer şekilde Al-Ni-Ti üçlüsü neredeyse tamamen koyu kontrast fazlar içinde dağılmış haldeyken açık kontrast faz içinde çok az miktarlarda bulunmaktadır. Benzer şekilde açık kontrast fazlar çok yüksek miktarda Fe-Cr içermektedir. Yine T7<sub>döküm</sub> numunesinde olduğu gibi Co tercihli olarak koyu kontrast fazlarda yüksek Ek oranda bulunmaktadır. Alaşımın EDS sonuçları 23'de verilmistir. Homojenizasyon işlemi sonrasında XRD sonuçlarında numunede oluşan fazlar ve yapılar hem sinter sonrası hemde döküm numunenin homojenizasyon işlemi sonrası sonuçlarına çok benzerlik göstermiştir. İki farklı HMK yapı tespit edilmiştir. Bu fazların AlNi<sub>2</sub>Ti ve FeCr fazları olması muhtemeldir. Homojenizasyon işlemi sonrası çoğu numunede ayrışan tetragonal yapılı sigma fazı T7<sub>döküm</sub> numunesinde olduğu gibi

bu numunede de tespit edilmemiştir. Alaşımın XRD paterni ve oluşması muhtemel fazlara ait veriler Ek 24'de verilmiştir.



Şekil 5.44. T7 (FeCrCoNiAlTi<sub>0.5</sub>) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

T8 (FeCrCoNi) alaşımı homojenizasyon işlemi sonrasında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.45.'de verilmiştir. Homojenizasyon işlemi sonrasında mikroyapı sinter sonrası mikroyapıya çok benzemektedir. Al ve Ti yokluğunda karışım zorluğu görülen yüksek ergime sıcaklığına sahip krom hala yapıda görülmektedir. Bu fazın dışında yüksek büyütmelerde de tek bir faz görülmektedir.



Şekil 5.45. T8 (FeCrCoNi) alaşımı homojenizasyon sonrası mikroyapısı a) X1000 b) X2000.

EDS çalışmalarında, krom oksit fazı dışındaki bölgelerde Fe-Ni-Co'ın nominal değerlerde bulunurken Cr'un oksit fazına kaybı sebebiyle diğer elementlerden yaklaşık %5 civarında daha az olduğu belirlenmiştir. Alaşımın EDS analizi Ek 25'de verilmiştir. XRD analizlerinde de yine sinter sonrası sonuçlara benzer oluşumlar

gözlenmiştir. YMK yapılı bir FeNi fazı ve bununla beraber Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına ait pikler tespit edilmiştir. Alaşımın XRD paterni ve oluşması muhtemel fazlara ait veriler Ek 26'da verilmiştir.

## 5.5. Homojenizasyon Sonrası Mikro Sertlik Sonuçları

Hem döküm yöntemiyle hemde ECAS sinterleme ile üretilen numunelerin homojenizasyon sonrasındaki ölçümlerine ait mikrosertlik grafiği Şekil 5.46.'da ortalama mikrosertlik değerleri Tablo 5.28.'de verilmiştir. Homojenizasyon işlemi ile fazların oluşumu ve difüzyon tamamlanmıştır ve bu sebeple özellikle sinter numunelerde görülen sertlik dağılımının düştüğü ve sertlik değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. ECAS ile üretilen numunelerde T8 haricinde homojenizasyon işlemi sonrasında sertlikte artış belirlenmiştir. Sinter numunelerde görülen sertlik artışı; fazların tam olarak oluşması ile beraber yüksek atomik çaplı Al ve Ti atomlarının yapı içinde dağılarak hem katı eriyik sertleşmesi hemde ikincil çökelti veya sert intermetalik yapılar oluşturması ile sağlanmıştır.

Homojenizasyon sonrası T7 ve T8 alaşımları haricindeki sinter alaşımların hepsinin XRD analizlerinde sigma fazı belirlenmiştir. Stepanov ve arkadaşları (Stepanov ve ark., 2015a) CoCrFeMnNiV<sub>x</sub> alaşımınının homojenizasyon işlemi sonrasında sertlik özelliklerinde tetragonal yapılı sigma fazının etkili olduğunu belirtmişlerdir. Artan sigma fazı oranıyla birlikte sertlik değerleri artış göstermiştir. Bu çalışmada homojenizasyon sonrası elde edilen sertlik sonuçlarında en önemli rolü oluşan sigma fazının oynadığı düşünülmektedir. Bu fazla beraber AlNi<sub>2</sub>Ti intermetaliğinin ve katı eriyiklerde oluşan distorsiyonların sertliğe önemli oranda katkısı bulunmaktadır. Genel beklentiye zıt olarak T7 numunesinde en yüksek sertlik değeri beklenirken benzer içerikteki T4 ve hatta daha düşük Al-Ti içerikli T3 ve T6 alaşımlarından daha sertlik alaşımda düşük göstermesi bu sigma fazının oluşmaması ile ilişkilendirilmiştir. T8 alaşımı sertlik artışında önemli rol oynayan Al ve Ti elementlerinden içermemesi sebebiyle sinter sonrasında olduğu gibi düşük sertlik değerlerinde kalmıştır.

Alaşım	Mikrosertlik (HV)	Alaşım	Mikrosertlik (HV)
T1 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> )	496	T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> )	744
T2 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,25</sub> )	729	$\mathbf{T3}_{\mathbf{d}\mathbf{\ddot{o}}\mathbf{k}\mathbf{\ddot{u}}\mathbf{m}}$ (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	932
T3 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	956	$T4_{d\ddot{o}k\ddot{u}m}$ (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti)	880
T4 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti)	916	T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> )	527
T5 (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> )	673	T7 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> )	837
T6 (FeCrCoNiAl <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	935		
T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> )	753		
T8 (FeCrCoNi)	138		

Tablo 5.28. Alaşımların homojenizasyon ısıl işlemi sonrası ortalama mikrosertlik değerleri (HV<sub>0,1</sub>)



Şekil 5.46. Homojenizasyon sonrası numunelerin mikrosertlikleri (HV<sub>0.1</sub>).

Döküm numunelerde görülen yüksek sertlik değerleri homojenizasyon sonrası da benzer şekilde belirlenmiştir. T1<sub>döküm</sub> alaşımında homojenizasyon işlemi ile tek fazlı yapıdan üç farklı faza değişim görülmüştür ve bu fazlardan biri olan sigma fazı sertliğin biraz daha artmasını sağlamıştır. T3<sub>döküm</sub> alaşımında homojenizasyon işlemi sonrasında yüksek sertliğin hala devam etmesi yine sigma ve intermetalik fazlar ile elde edilmiştir. T4<sub>döküm</sub> alaşımı sertliğinde; belirlenen fazlarda homojenizasyon işlemi ile değişim olmamasına rağmen bir miktar artış belirlenmiştir. Bu durumun oluşan fazlardaki distorsiyon artışından kaynaklanmış olması muhtemeldir. T5<sub>döküm</sub> numunesinde sertlikte düşüş belirlenmiştir. Homojenizasyon öncesiyle aynı fazlar oluşmasına rağmen meydana gelen bu düşüşün kafes parametrelerinde meydana gelen düşüşle alakalı olduğu tahmin edilmektedir. Ancak hala ortalama 527 HV mikrosertliğe sahiptir. T7<sub>döküm</sub> numunesi döküm işlemi sonrasında tüm alaşımlar içinde en yüksek sertlik gösteren alaşım iken homojenizasyon işlemi ile sertliği düşüş göstermiştir. Döküm işlemi sonrasında tek bir intermetalik fazdan oluşan alaşımda, homojenizasyon ile iki farklı faz meydana gelmiştir. Hala yüksek sertlik göstermesi yapının döküm sonrası intermetalik fazı hala bulundurmasından kaynaklanırken oluşan düşüşün homojenizasyon ile başka bir katı eriyik fazın yapıda oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

# 5.6. Alüminyum ve Titanyum Elementlerinin Faz Oluşumuna Etkileri

Homojenizasyon ısıl işlemi sonrasında Alüminyum ve Titanyum elementlerinin mikroyapı ve faz oluşumuna etkileri döküm ile üretilen numuneler için için Tablo 5.29.'da ECAS ile üretilen numuneler için Tablo 5.30.'da verilmiştir.

Alasım	Üretim Vöntemi	Mikrovani-SFM	XRD-Meycut fazlar	Faz Analizi-Yorum
7 Maşını	oretini rontenni	Mikroyupi SEM		
T1 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> )	Döküm	SEM HVI: 20.0 kV         VVI: 6.79 km         MAIAS TESCAN           SEM MAG: 6.00 kx         Det: BSE         10 µm         MAIAS TESCAN	<ol> <li>FeCr</li> <li>FeNi</li> <li>Sigma</li> </ol>	Fe, Cr, Co ve Ni elementlerine ilave olarak 0,5 oranında Al katılmasıyla mikroyapıda koyu kontrast ve açık kontrast iki fazla birlikte koyu kontrast içinde oluşmuş gri kontrastlı faz olmak üzere üç fazdan oluşmuştur. EDS analizlerinde koyu kontrast fazın Al+Ni (%35) açısından zengin, açık kontrast fazın Fe+Cr (%48) açısından zengin, gri kontrast fazın da Fe+Cr (%39) açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Üç fazlı mikroyapı XRD analizleri ile doğrulanmaktadır. Alaşımın ortalama sertliği 744HV'dir.
T3 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	Döküm	SEM HV2 20.6 kV         WD: 7.00 mm         MAIA3 TESCAN           SEM MAG: 6.00 kz         Det BSE         10 µm         MAIA3 TESCAN	<ol> <li>AlNi<sub>2</sub>Ti</li> <li>Sigma</li> </ol>	0,5 oranında Titanyum ilavesi ile iki fazlı mikroyapı oluşmuştur. Tane içerisi Al+Ni+Ti (%41) elementlerinden yüksek oranda içerirken tane sınırı fazı Fe+Cr (%49) elementlerinden yüksek oranda içermektedir. XRD paterni bu durumu (iki faz oluşumu) doğrulamaktadır. Tane içerisindeki faz AlNi <sub>2</sub> Ti ve tane sınırı faz Sigma'dır. Alaşımın ortalama sertliği 932 HV'dir.
T4 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti)	Döküm	SEEL HH: 200 W         WC: 0.78 m         MALLAS TESCAN	<ol> <li>CrFe</li> <li>AlNi<sub>2</sub>Ti</li> <li>TiFe</li> </ol>	Titanyum miktarı 1'e yükseltilince, mikroyapıda tane sınırı fazında yeni bir faz daha oluşmuştur. EDS analizlerinde açık kontrast faz bileşiminde ağırlıkça %50 Fe+Cr, gri kontrast fazın bileşiminde ağırlıkça %62 Fe+Cr ve koyu kontrast faz ise %43 Al+Ni+Ti içermektedir. XRD paterninde de 3 fazlı mikroyapı oluştuğu doğrulanmaktadır. Alaşımın ortalama sertliği 880 HV'dir.

Tablo 5.29. Alüminyum ve Titanyum elementlerinin döküm numunelerin mikroyapı oluşumuna etkileri.

Alaşım	Üretim Yöntemi	Mikroyapı-SEM	X	RD-Mevcut fazlar	Faz Analizi-Yorum
T5 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> )	Döküm	SEM HA2:0.0 M         WD: 611 mm         Image: MAIA3 TESCAM           BEM MAG: 5:00 1x         Det: BSE         10 µm	1. 2. 3.	FeNi Co <sub>3</sub> Ti Sigma	Al içermeyen alaşımda mikroyapıda üç faz görülmüştür. EDS analizlerinde kobalt tüm fazlarda yaklaşık ağırlıkça %15 oranında bulunurken, koyu kontrast fazda Fe+Cr %43, gri kontrast fazda Fe+Cr %36 ve açık kontrast fazda Ni+Ti %45 oranında zengin elementler olarak belirlenmiştir. Alaşımın XRD paterninde bu duruma paralel olarak 3 fazlı yapı belirlenmiştir. Alaşımın ortalama sertliği 527 HV'dir.
T7 <sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> )	Döküm	SEM INJG: 60 JK         WC: 48 Pmr         INJECTION         MAIAS TESCAN	1. 2.	CrFe AlNi <sub>2</sub> Ti	Alüminyum miktarı 1'e yükselince alaşımda, matrisi oluşturan koyu kontrast faz ile bu matris içinde ince dağılmış açık kontrast faz olmak üzere iki fazlı mikroyapı görülmüştür. Açık kontrast faz yüksek oranda Fe+Cr (%56) içerirken, koyu kontrast faz Al+Ni+Ti (%45) elementleri açısından zengindir. XRD paterni iki fazlı yapıyı doğrulamaktadır. Buna göre matris fazı AlNi <sub>2</sub> Ti ve matris içinde dağılan faz CrFe fazıdır (Yüksek pik çok olan matris fazını gösterir). Alaşımın ortalama sertliği 837 HV'dir.

#### Tablo 5.29 (Devamı)

Alaşım	Üretim Yöntemi	Mikroyapı-SEM	XRD-Mevcut fazlar	Faz Analizi-Yorum
T8 (FeCrCoNi)	ECAS	SEM HV: 20.0 SV         WO: 6.50 mm         MAIAJ TESCAN           SEM MAG: 2:00 SX         Det BSE         20 ym	1. FeNi 2. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al ve Ti içermeyen numunede bir matris fazı ve matris içinde görülen koyu kontrastlı faz görülmüştür. EDS analizlerinde matriste Fe-Co-Ni elementleri yaklaşık %20 oranında bulunurken, Cr yaklaşık %16 olarak belirlenmiştir. Koyu kontrast fazda yüksek oranda krom ve oksijen tespit edilmiştir. XRD analizi iki fazlı yapıyı doğrulamaktadır. Buna göre matris fazı FeNi ve koyu kontrast faz Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'dür (Yüksek pik çok olan matris fazını gösterir). Alaşımın ortalama sertliği 138 HV'dir.
T1 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> )	ECAS	SEE H10: 2:0 NJ         W2: 6.34 mm         MAUX3 TEXCAN           SEM MAG: 2:0 NJ         Doct BBE         Dipm	<ol> <li>FeCr</li> <li>FeNi</li> <li>Sigma</li> </ol>	0,5 oranında alüminyum katkısıyla alaşımda koyu kontrast ve açık kontrast iki ana faz ile birlikte koyu kontrast fazın içinde ve sınırlarında oluşmuş bir faz olmak üzere üç faz görülmüştür. EDS analizlerinde koyu kontrast fazın Al+Ni açısından açık kontast fazın ise Fe+Cr açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Üç fazlı yapı XRD paterni ile doğrulanmaktadır. Alaşımın ortalama sertliği 496 HV'dir.
T2 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,25</sub> )	ECAS		<ol> <li>AlNi<sub>2</sub>Ti</li> <li>FeNi</li> <li>Sigma</li> </ol>	0,5 alüminyum ve 0,25 titanyum içeren alaşım mikroyapısında koyu kontrast ve açık kontrast iki faz görülmüştür. Aynı zamanda bu fazların birbiri içinde dağıldığı da görülmüştür. Koyu kontrast faz Al+Ni+Ti elementlerinden ağırlıkça %36 oranında içerirken, açık kontrast faz %51 Fe+Cr elementlerinden içermektedir. XRD analizinde pik şiddetlerine bağlı olarak yüksek oranda AlNi <sub>2</sub> Ti ve sigma fazı ile birlikte düşük şiddette piklerden FeNi fazı belirlenmiştir. Alaşımın ortalama sertliği 729 HV'dir.

Tablo 5.30. Alüminyum ve Titanyum elementlerinin ECAS numunelerin mikroyapı oluşumuna etkileri.
Alaşım	Üretim Yöntemi	Mikroyapı-SEM	XRD	-Mevcut fazlar	Faz Analizi-Yorum
T3 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	ECAS	SM MV: 20 SV         W0 + 6.5 mm         Intelline         MAAS TERAN           SEM MAC: 2:00 IX         Dr: 2:05 mm         Intelline         MAAS TERAN	1. 2. 3.	AlNi <sub>2</sub> Ti FeNi Sigma	Alaşımdaki Ti oranının 0,5'e artmasıyla mikroyapıda T2 alaşımıyla aynı fazlar görülmüştür. Açık kontrast fazın ağırlıkça Fe+Cr içeriği %55 iken koyu kontrast fazın Al+Ni+Ti içeriği %51'dir. Koyu kontrast faz içindeki Ti oranı artış göstermiştir. XRD analizinde pik şiddetlerine bağlı olarak yüksek oranda AlNi <sub>2</sub> Ti ve sigma fazı ile birlikte çok düşük şiddette piklerden FeNi fazı belirlenmiştir. Alaşımın ortalama sertliği 956 HV'dir.
T4 (FeCrCoNiAl <sub>0,5</sub> Ti)	ECAS	SML HV: 20 AV         V/U A-51 mm         Interest         MALAS TESAN           SEM MAC: 2:00 IX         Dr: 205         Dr: 205         Dr: 205	1. 2. 3.	CrFe AlNi <sub>2</sub> Ti Sigma	Titanyum oranı en yüksek olan alaşımda mikroyapı da üç faz görülmüştür. Fazlar zengin oldukları elementler açısından, koyu kontrast faz %42 Al+Ni+Ti içerirken, gri kontrast faz %54 Fe+Cr ve açık kontrast faz % 50 Fe+Cr içermektedir. Artan titanyum oranı ile birlikte koyu kontrast faz içindeki Ti oranı daha da artmıştır. Üç fazlı yapı XRD paterni ile doğrulanmaktadır. Alaşımın ortalama sertliği 916 HV'dir.
T5 (FeCrCoNiTi <sub>0,5</sub> )	ECAS	SEM INV: 20.0 IV         WC: 55.4 mm         MAIA3 TESCAN           SEM MAC: 2.00 Ix         Det: BBE         20 µm         MAIA3 TESCAN	1. 2. 3.	FeNi Co <sub>3</sub> Ti Sigma	Alüminyum içermeyen alaşımda mikroyapıda matris fazı ve bu faz içinde iğnesel dağılmış bir faz görülmüştür. EDS sonuçlarında fazların kimyasal içerikleri ince dağılım sebebiyle yakın değerlerde bulunmuştur. XRD analizlerinde oluşması muhtemel üç faz belirlenmiştir. Alaşımın ortalama sertliği 673 HV'dir.

#### Tablo 5.30. (Devamı)

		Tuolo	5.50. (Bevuill)	
Alaşım	Üretim Yöntemi	Mikroyapı-SEM	XRD-Mevcut fazlar	Faz Analizi-Yorum
T6 (FeCrCoNiAl <sub>0.25</sub> Ti <sub>0,5</sub> )	ECAS	SEM MAG 2 00 M         MD 8 4.3 mm         SELENT         MARA TESCA	<ol> <li>FeNi</li> <li>AlNi<sub>2</sub>Ti</li> <li>Sigma</li> </ol>	0,25 Al, 0,5 Ti içeren alaşımın mikroyapısında üç faz görülmüştür. Zengin elementler açısından EDS dağılımı; koyu kontrast fazın Al+Ni+Ti içeriği %44, gri kontrast fazın Fe+Cr içeriği %37 ve açık kontrast fazın Fe+Cr %47'dir. XRD analizleri de üç fazlı mikroyapıyı doğrulamaktadır. Alaşımın ortalama sertliği 935HV'dir.
T7 (FeCrCoNiAlTi <sub>0,5</sub> )	ECAS	EMI MAG 2 00 X         MC 6 18 mm         MALAS TEXCAN	1. CrFe 2. AlNi <sub>2</sub> Ti	Alüminyum oranı 1 olan alaşımda mikroyapıda iki faz görülmüştür. Koyu kontrast faz %32 Al+Ni+Ti içerirken, açık kontrast faz %60 Fe+Cr içermektedir. XRD analizleri de iki fazlı mikroyapıyı doğrulamaktadır. EDS analizleri ve pik şiddetlerine bağlı olarak koyu kontrast faz AlNi <sub>2</sub> Ti açık kontrast faz CrFe'dir. Alaşımın ortalama sertliği 753 HV'dir.

Tablo 5.30. (Devamı)

#### 5.7. Oksidasyon Testi Sonuçları

Yüksek sıcaklıklarda kullanılacak alaşımların kullanılabilirliği dış yüzeyde oluşturdukları oksit tabakasının koruyuculuğuna bağlıdır. Geleneksel oksidasyon dirençli alaşımlar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya SiO<sub>2</sub> gibi yapıları oluşturmaları için tasarlanırlar. Örneğin paslanmaz çelikler koruyucu krom oksit oluşturacak şekilde dizayn edilirler. Hatta Ni-bazlı süper alaşımlarda yüksek sıcaklıklarda krom oksite oranla daha kararlı oksit olması sebebiyle alüminyum oksit oluşumu beklenmektedir. Yüksek entropili alaşımlarda yüksek konsantrasyonda koruyucu oksit oluşturan elementlerin bulunması oksidasyon direncini arttırmaktadır. Ancak bununla beraber oksidasyon direncine katkı sağlayan diğer önemli etken düşük difüzyon hızlarıdır. Yüksek entropili alaşımların dört çekirdek etkisinden birisi olan yavaş difüzyon etkisi oksijenin difüzyonunu düşürerek yüksek sıcaklıklarda oksidasyon dayanımını arttırmaktadır (Butler ve ark., 2015; Butler ve Weaver 2016; Raphel ve ark., 2017; Kai ve ark., 2017)

Bu çalışmada alaşımlar 1000°C sıcaklıkta 5, 50 ve 100 saat açık atmosfer sartlarında oksidasyon testine tabi tutulmuştur. T1<sub>döküm</sub> alaşımının 1000°C sıcaklıkta 50 saat oksidasyon işlemi sonrası oksit fazın mikroyapısı ve elementel dağılım haritası Şekil 5.47.'de verilmiştir. T1<sub>döküm</sub> alaşımında oksidasyon işlemi sonunda oksijen alüminyum ile birleşerek dış yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmuşur. Diğer elementler neredeyse hiç oksitlenmemiştir. Benzer şekilde T3<sub>döküm</sub> alaşımında da en dış yüzeyde yüksek oranda alüminyum ve oksijen olduğu görülmüştür. Bununla beraber T3<sub>döküm</sub> alaşımında farklı olarak alaşımda Ti olması ve Ti elementinin de yüksek oksijen ilgisi sebebiyle oksijenin bulunduğu bölgelerde az miktarda belirlenmiştir. T3<sub>döküm</sub> numunesi oksit mikroyapısı ve elementel dağılımı Ek 27'de verilmiştir. T4<sub>döküm</sub> alaşımı 1000°C sıcaklıkta 50 saat oksidasyon sonrası oksit mikroyapısı ve elementel dağılım haritası Şekil 5.48.'de verilmiştir. T4<sub>döküm</sub> alaşımında farklı olarak en dış tabakada krom oksitin oluştuğu görülmektedir. En dış tabakadaki sürekli krom oksitin altında yine alüminyumun oluşturduğu oksit fazı belirlenmiştir. Bununla beraber Ti elementi bu iki oksit fazın ortasında yoğunlaşmasına rağmen yoğun olduğu kısımda oksijenin oranının düştüğü elementel

dağılım haritasında görülmektedir. Ancak oksijen oranı düşse bile hala bir miktar olduğu görülmektedir ve bu kısımda bir miktar titanyum oksit fazı oluştuğu söylenebilir.

T5<sub>döküm</sub> alaşımında diğer numunelerden farklı bir oksitlenme eğilimi görülmüştür. Dış yüzeyde krom ile oksit aynı noktada birleşerek krom oksit fazını oluşturmuştur. Ancak oksijenin bu tabakanın altına da difüze olduğu Şekil 5.49'daki oksit tabakası mikroyapısından ve elementel dağılım haritasından görülmektedir. Yüzeyin hemen altında koyu kontrast bölgede Ti diğer elementlerden ayrışmış olarak görülmektedir. Ti'nin bulunduğu bölgelerde bir miktar oksijen bulunmaktadır. Bununla beraber diğer numunelere göre asıl fark oksitlenen tabakada Ti'nin bulunduğu kısımlarda az miktarda N elementinin görülmesidir. T7<sub>döküm</sub> alaşımı mikroyapısında da T1<sub>döküm</sub> alaşımına benzer şekilde en üst tabakada oksijen ve alüminyum bir arada görülmüştür. T7<sub>döküm</sub> oksit mikroyapısı ve elementel dağılım haritası Ek 28'de verilmiştir.



Şekil 5.47. T1<sub>döküm</sub> (FeCrCoNiAl<sub>0,5</sub>) alaşımı oksit mikroyapısı ve elementel dağılım haritası.



Şekil 5.48. T4 $_{d\"{o}k\"{u}m}$  (FeCrCoNiAl $_{0,5}$ Ti) alaşımı oksit mikroyapısı ve elementel dağılım haritası.





Şekil 5.49. T5 $_{dokum}$  (FeCrCoNiTi $_{0,5}$ ) alaşımı oksit mikroyapısı ve elementel dağılım haritası.

Şekil 5.50.'de T1<sub>döküm</sub> ve T5<sub>döküm</sub>, Şekil 5.51.'de T5 ve T7 alaşımlarının 1000°C'de 50 saat uygulanan oksidasyon işlemi sonucunda elde edilen XRD analizi grafikleri verilmiştir. XRD analizleri alaşımların bileşimini de bağlı olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> gibi oksitlerin oluştuğunu göstermektedir. T1<sub>döküm</sub> alaşımında Ti olmaması ve alüminyumun oksijene yüksek ilgisi sebebiyle matris fazı dışında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına ait pikler tespit edilmiştir. Yüzeye yakın kısımlarda alüminyumun oksit tabakasını oluşturması sebebiyle matris faz içinde Al miktarı azalmıştır. Bu sebeple HMK yapılı faz belirlenmemiş olup bunun yerine tek YMK fazı tespit edilmiştir. T5<sub>döküm</sub> alaşımı konsantrasyonunda farklı olarak Al yerine Ti olması oksidasyon davranışını değiştirmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yerine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> fazları baskın olmak üzere birde az miktarda NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oksiti belirlenmiştir. T1<sub>döküm</sub> alaşımına benzer şekilde yüksek atomik yarıçaplı Ti elementinin oksitlenmesine bağlı olarak yine HMK faz görülmemiş olup bunun yerine YMK faza ait pikler tespit edilmiştir. ECAS sinter ile üretilen alaşımların oksidasyon testi sonucunda da döküm numunelere benzer oluşumlar gözlenmiştir.



Şekil 5.50. T1<sub>döküm</sub> ve T5<sub>döküm</sub> alaşımların 1000°C 50 saat oksidasyon testi sonucu XRD paterni.

T5<sub>döküm</sub> ve T5 alaşımlarında benzer oksidasyon sonuçları elde edilmiştir. T7 alaşımında yüksek oranda bulunan Al sebebiyle oksit fazı olarak sadece Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksiti tespit edilmiştir. Diğer alaşımlarda görülen YMK faz bu alaşımda belirlenmemiştir. Buna sebep olarak yüksek atomik yarıçaplı Ti ve Al elementlerinin bu alaşımda yüksek konsantrasyonda olması gösterilebilir. Bu sonuçlarla beraber alaşımlarda konsantrasyonu yüksek olan Co, Ni ve Fe gibi elementlerin oksitlerine ait pikler görülmemiştir. Bu durum bu elementlerin Al, Cr ve Ti elementlerine oranla oksitlenme eğilimlerinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle krom ve alüminyum elemenlerinin oluşturduğu oksitler oksidasyon direncinin önemli oranda arttırmaktadır. Bu elementlerin dış yüzeyde oluşturdukları oksitler, oksijenin daha içerilere girmesini engelleyerek oksidasyon direncine katkı sağlamaktadır.



Şekil 5.51. T5 ve T7 alaşımların 1000°C 50 saat oksidasyon testi sonucu XRD paterni.

Şekil 5.52.'de oksidasyon işlemi sonunda tüm alaşımlarda meydana gelen yüzde ağırlık değişimleri verilmiştir. Alaşımlar içinde Al ve Cr gibi elementlerin yüksek oranlarda bulunması oksidasyon direncini arttırmıştır. Bu sebeple genel olarak tüm alaşımlarda düşük oranlarda ağırlık artışı belirlenmiştir. Özellikle T1, T1<sub>döküm</sub>, T7 ve

T7<sub>döküm</sub> alaşımlarında yüksek oranda Al ve Cr içerikleri sebebiyle çok düşük oranlarda ağırlık artışı belirlenmiştir. Döküm ve sinter numunelerin oksidasyon direnci karşılaştırıldığında sinter numunelerde bir miktar daha fazla ağırlık artışı görülmüştür. Bu durumun sinter numunelerin yüzey alanlarının daha büyük olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 5.52. 1000°C'de yapılan oksidasyon testlerinde numunelerde meydana gelen ağırlık değişimi.

## **BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

#### 6.1. Sonuçlar

Bu doktora çalışmasında, FeCrNiCoAl<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub> yüksek entropili alaşımlarının (çok bileşenli alaşımlar) elektrik akım destekli sinterleme ile kısa sürelerde üretilebilirliği ve aynı zamanda alaşım elementlerinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda 8 farklı konsantrasyonda sinter alaşımı (katı hal prosesi) ve bunların içinden seçilen 5 farklı konsantrasyonda döküm alaşımı (sıvı hal prosesi) üretilmiştir. SEM+EDS ve X-ışınları analizleri ile karakterizasyonu ve mikro sertlik ölçümü yapılan numuneler daha sonra 1200°C'da 18 saat homojenizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Homojenizasyon etkisi incelendikten sonra da numunelerin yüksek sıcaklık oksidasyon testleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- 1. T1<sub>döküm</sub> numunesinde dökümden sonra ancak yüksek büyütmelerde iki farklı faz olduğu belirlenmiş olup muhtemel olarak bu fazların aynı açılarda pik veren AlNi ve FeCr fazları olduğu tahmin edilmiştir. Alaşımın döküm sonrası mikrosertliği ortalama 636 HV olarak ölçülmüş olup bu sertlik katı eriyik fazda meydana gelen distorsiyon ile elde edilmiştir. Alaşımın homojenizasyon ısıl işlemi sonrası 3 faza ayrıştığı görülmüştür. HMK fazdan farklı olarak oluşan yumuşak yapılı YMK faza rağmen alaşımın sertliğinde artış meydana gelmiştir ve homojenizasyon sonrası ortalama sertlik 636 HV olarak belirlenmiştir. YMK faza rağmen meydana gelen bu artış alaşımda belirlenen tetragonal yapılı sigma fazına atfedilmiştir.
- 2. T3<sub>döküm</sub> alaşımında katılaşma sonrası mikroyapıda iki ana faz görülmüştür ve bunların AlNi<sub>2</sub>Ti ve FeCr fazları olduğu tahmin edilmiş olup bu fazlarla beraber YMK yapılı bir de AlCo<sub>2</sub>Ti fazına ait pikler elde edilmiştir. Alaşımda intermetalik fazlar sayesinde çok yüksek sertlik değeri olarak ortalama 969 HV

belirlenmiştir. Homojenizasyon sonrası mikroyapıda tanelerde irileşme görülürken AlNi<sub>2</sub>Ti intermetaliği varlığını korumuş olup bununla beraber bir de sigma fazı belirlenmiştir. Alaşım sertliği oluşan bu fazlar sayesinde hala yüksekliğini korumuş olup 932 HV olarak ölçülmüştür.

- 3. T4<sub>döküm</sub> numunesinde döküm sonrasında mikroyapıda 3 farklı faz görülmüş olup XRD incelemelerinde bu fazların HMK yapılı olduğu tespit edilmiştir. AlNi<sub>2</sub>Ti ve FeCr fazlarından kuvvetli pikler elde edilirken TiFe fazına ait pikler zayıf kalmıştır. Bu alaşımda da 772 HV ortalama sertlik ile yüksek bir değer elde edilmiştir. Homojenizasyon sonrası numunede yine aynı fazlar belirlenmiştir. Farklı olarak TiFe fazına ait fazların güçlendiği görülmüştür. Alaşım sertliği yine yüksek Ti ve Al içeriği sebebiyle 880 HV olarak ölçülmüştür.
- 4. T5<sub>döküm</sub> alaşımı 3 farklı fazdan oluşmuştur. Döküm sonrası mikroyapılarda bir tek bu numunede tetragonal yapılı sigma fazı görülmüştür. Alaşımın bileşimi T1<sub>döküm</sub> alaşımına benzer olmasına rağmen sertliği 871 HV olarak belirlenmiştir. İki alaşımda sabit element oranlarında bir değişiklik yokken T5<sub>döküm</sub> alaşımı bileşiminde Al yerine Ti bulunmaktadır. Elde edilen yüksek sertlik değeri bu alaşımda bulunan sigma fazına atfedilmiştir. Homojenizasyon işlemi sonunda da XRD sonuçlarında kafes paremetlerinde düşüşle beraber aynı fazlar elde edilmiştir. Alaşımın ortalama sertliği homojenizasyon işlemi sonunda 527 HV olarak belirlenmiştir.
- 5. T7<sub>döküm</sub> numunesinde döküm sonrası mikroyapının tek fazdan oluştuğu hem SEM hemde XRD analizlerinde belirlenmiştir. Bu fazında yüksek Al içeriği sebebiyle AlNi<sub>2</sub>Ti fazı olduğu tahmin edilmiştir. Yapının tamamen intermetalik fazdan oluşması sebebiyle tüm alaşımlar içinde en yüksek sertlik değeri olan 1260 HV sertlik ile bu numunede elde edilmiştir. Homojenizasyon ısıl işlemi ile hem SEM hemde XRD analizlerinde alaşımın iki faza ayrıştığı görülmüştür. AlNi<sub>2</sub>Ti fazı yapıda hala bulunurken bununla beraber FeCr fazı varlığı belirlenmiştir. Bu duruma bağlı olarak döküm sonrası çok yüksek değerlere sahip alaşımın sertliği 837 HV'ye düşmüştür.
- 6. T1 alaşımında sinterleme sonrasında elementlerin saflığını kaybettiği ve birbiri içinde karıştığı görülmüştür. Döküm numuneden farklı olarak HMK fazın yanında YMK faz oluşumu görülmüştür. Alaşım sinter sonrasında 401 HV

mikrosertlik vermiştir. Homojenizasyon işlemi sonrasında elementlerin tam olarak karışmasıyla daha homojen bir yapı elde edilmiş olup T1<sub>döküm</sub> alaşımıyla aynı fazların oluştuğu belirlenmiştir. Sinter sonrası bulunan fazlarla birlikte bir de sigma fazı ayrışmıştır. Alaşımın sertliği de buna bağlı olarak 496 HV'ye çıkmıştır.

- 7. T2 alaşımında yapılan analizlerde mikroyapıda krom haricinde elementel dağılım homojen bir şekilde meydana gelmiştir. Bu durum kromun yüksek ergime sıcaklığına atfedilmiştir. Sinter sonrası alaşım 451 HV sertliğe sahiptir. Homojenizasyon ile karışımda görülen güçlük giderilmiş olup alaşımdaki faz sayısı azalmıştır ve mikrosertlik 729 HV olarak belirlenmiştir. Homojenizasyon ile meydana gelen yüksek sertlik artışı yapıda oluşan sert yapılı AlNi<sub>2</sub>Ti ve sigma fazına bağlanmıştır.
- 8. T3 alaşımında sinter sonrası elementlerin tamamen karışım gösterdiği belirlenmiştir. Alaşımda 2 HMK ve 1 tetragonal yapılı faz tespit edilmiştir. Ortalama mikrosertlik değeri 638 HV olarak belirlenmiştir. Homojenizasyon işlemi ile dağılımın homojenliği artmış olup T3<sub>döküm</sub> numunesine çok yakın sonuç elde edilmiştir. Farklı olarak çok zayıf piklerle belirlenen YMK yapılı FeNi fazı görülmüştür. Homojenizasyon işlemi sonrasında alaşımın sertliği AlNi<sub>2</sub>Ti ve sigma fazları sayesinde 957 HV gibi yüksek bir değere ulaşmıştır.
- 9. T4 alaşımı sinter sonrası yapıda tozların yüksek orandan karışarak faz sayısını azalttığı görülmüştür. 2 farklı HMK yapı ile bir de zayıf piklerden oluşan YMK faz belirlenmiştir. Üretim sonunda alaşım sertliği 700 HV olarak belirlenmiştir. Homojenizasyon işlemi sonunda HMK fazlar yine yapıda belirlenirken YMK faz yerine sigma fazı tespit edilmiştir. Alaşımın homojenizasyon sonunda mikrosertliği 916 HV'dir.
- 10. T5 alaşımında üretim sonrasında karışımda güçlük çekildiği görülmüştür. Bu durum, alaşımlarda mekanik özellikleri güçlendirme ile birlikte bağlayıcılık görevi de gören Al'nin bu alaşımda olmamasına atfedilmiştir. Aynı zamanda alaşımın XRD sonuçlarında belirlenen faz sayısının fazla çıkması da bu sebebe bağlanmıştır. Yinede alaşımda görülen sigma fazı desteğiyle sertlik 430 HV olarak belirlenmiştir. Homojenizasyon işlemi ile birlikte karışım azlığı giderilmiştir. Numune mikroyapısı homojen bir hal almıştır. Sigma fazının

yapıda bulunması ve difüzyon artışı ile birlikte atomların oluşturduğu distorsiyona bağlı olarak mikrosertlik değeri 673 HV olarak belirlenmiştir.

- 11. T6 alaşımında T5 alaşımına benzer karışım problemi yaşanmıştır. Sinter sonrasında aynı fazlar belirlenmiştir. Yine Al'nin bu alaşımda düşük miktarda olması buna sebep gösterilmiştir. Alaşım sertliği sinterleme sonrasında 350 HV iken homojenizasyon işlemi ile karışım artmış ve 935 HV sertlik ölçülmüştür. Bu durum homojenizasyon işlemi sonunda çoğu numunede görülen sigma fazı ayrışmasına atfedilmiştir.
- 12. T7 alaşımında sinterleme işlemi sonunda yüksek Al oranının da yardımıyla düzgün bir dağılım elde edilmiştir. Döküm yapıdan farklı olarak fazladan bir HMK yapılı katı eriyik belirlenmiştir. Bu sebeple sertlik T7<sub>döküm</sub> alaşımından düşük olarak 772 HV ölçülmüştür. Homojenizasyon işlemi ile daha homojen dağılım belirlenmiş olup oluşan fazlarda değişiklik meydana gelmemiştir. T7<sub>döküm</sub> numunesi ile aynı fazlar görülmüştür. Alaşım sertliği homojenizasyon işlemi ile birlikte 753 HV olarak belirlenmiştir.
- 13. T8 alaşımında krom bileşeni dışında homojen dağılım belirlenmiştir. Krom yüksek ergime sıcaklığı sebebiyle difüzyonda zorlanmış ve alaşım bileşiminde Al olmaması sebebiyle oksitlenme eğilimi göstermiştir. Sertliğe etki eden elementlerin bulunmaması sebebiyle alaşım sertliği 243 HV olarak belirlenmiştir. Homojenizasyon sonunda mikroyapı dağılımı homojenleşmiştir ancak belirlenen fazlarda değişim görülmemiştir. Alaşımın homojenizasyon işlemi sonunda sertliği 138 HV olarak belirlenmiştir.
- 14. Alaşımların oksidasyon testleri sonucunda içeriklerine bağlı olarak yüksek oksidasyon direnci gösterdikleri belirlenmiştir. Özellikle krom ve alüminyum konsantrasyonu yüksek Ti konsantrasyonu düşük alaşımlarda yüzeylerde koruyucu oksit tabakaları tespit edilmiştir ve düşük ağırlık kazanımı belirlenmiştir.

Alaşımların döküm sonrası EDS analizlerinde faz oluşumunda elementlerin aralarındaki karışım entalpisi değerlerinin etkin olduğu görülmüştür. Genel olarak Al-Ni-Ti koyu kontrast fazlarda bulunurken açık kontrast fazlarda Fe-Cr zenginleşmiş ve Co her iki fazda benzer oranlarda dağılmıştır. Alaşımlarda atom yarıçapı yüksek olan Al ve Ti elementlerinin etkisi net olarak sertlik değerlerinin yüksek çıkması ile görülmüştür. Bu elementler hem kafes içinde bulunarak distorsiyon ile hemde sert yapılı fazlar oluşturarak mikrosertlik değerlerinin yüksek çıkmasını sağlamıştır.

Sonuç olarak hem sıvı hal prosesi, ergitme ve döküm ile hemde katı hal prosesi, toz metalurjisi ve sinterleme ile üretilen alaşımlarda başarılı üretim görülmüştür. Bazı sinter numunelerde görülen; düşük ergime sıcaklığı ve kuvvetli bağlar oluşturan alüminyum eksikliğine veya azlığına atfedilen karışım güçlüğü, homojenizasyon ısıl işlemi ile tamamen giderilmiştir. Homojenizasyon ısıl işlemi sonunda aynı bileşime sahip sinter ve döküm alaşımlar benzer mikroyapılar ve fazlarla birlikte yakın mikrosertlik değerleri göstermiştir.

### 6.2. Öneriler

- Çok bileşenli alaşımlarda ısıl işlem etkileri henüz tam olarak anlaşılmamıştır. Bu çalışmada homojenizasyon ısıl işleminin etkisi incelenmiştir. Bununla beraber çökelti sertleştirmesi gibi mekanik özelliklere etki eden ısıl işlem yöntemlerinin etkileri araştırılabilir.
- Bu tez çalışmasında ECAS ile kütlesel alaşımlar üretilmiştir. ECAS ile farklı çok bileşenli alaşımların kaplama olarak altlık üzerine nasıl özellikler sergileyeceği araştırılabilir.
- Çok bileşenli alaşımlar belirli kompozisyonlarda üretildiğinde yüksek sıcaklık dayanımının yüksek olması beklenmektedir. Bu doktora tezinde alaşımların yüksek sıcaklık oksidasyon dayanımı araştırılmıştır ancak bununla beraber özellikle yüksek sıcaklık aşınma dayanımını incelenebilir.
- Bu tür alaşımlarda genel olarak yeralan katı eriyik oluşturucu elementler kullanılmaktadır. Bu sebeple C, B, N gibi arayer atomlarının alaşımlarda oluşturacağı etkiler incelenebilir.

### KAYNAKLAR

- Baldenebro-Lopez F.J., Herrera-Ramírez J.M., Arredondo-Rea S.P., Gómez-Esparza C.D., Martínez-Sánchez R., 2015. Simultaneous effect of mechanical alloying and arc-melting processes in the microstructure and hardness of an AlCoFeMoNiTi high-entropy alloy, Journal of Alloys and Compounds 643 S250–S255.
- Bhattacharjee P.P., Sathiaraj G.D., Zaid M., Gatti J.R., Lee Chi, Tsai Che-Wei, Yeh Jien-Wei, 2014. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy, Journal of Alloys and Compounds 587, 544–552.
- Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A., 2012. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 10, 197 – 205.
- Butler T.M., Alfano J.P., Martens R.L., And Weaver M.L., High Temperature Oxidation Behavior of Al-Co-Cr-Ni-(Fe or Si) Multicomponent high-entropy alloys, JOM, Vol. 16, No. 1, 2015.
- Butler Todd M., Weaver Mark L. 2016. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 674 229-244.
- Chen, H.C., Jan, D.J., Chen, C.H., Huang, K.T., 2013a. Bond and electrochromic properties of WO3 films deposited with horizontal DC, pulsed DC, and RF sputtering. Electrochim. Acta 93, 307\_313.
- Chen, T.K., Shun, T.T., Yeh, J.W., Wong, M.S., 2004. Nanostructured nitride films of multielement high-entropy alloys by reactive DC sputtering. Surface and Coating Technology, 188\_189, 193-200.
- Chen Shin-Tsung Tang, Wei-Yeh, Kuo Yen-Fu, Chen Sheng-Yao, Tsau Chun-Huei, Shun Tao-Tsung, Yeh Jien-Wei, 2010. Microstructure and properties of agehardenable AlxCrFe1.5MnNi0.5 alloys, Materials Science and Engineering A 527, 5818–5825.
- Chen Weiping, Fu Zhiqiang, Fang Sicong, Xiao Huaqiang, Zhu Dezhi, 2013b. Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo0.3Al0.7 high entropy alloy, Materials and Design 51, 854–860.

- Chen Zhen, Chen Weiping, Wu Bingyong, Cao Xueyang, Liu Lusheng, Fu Zhiqiang, 2015. Effects of Co and Ti on microstructure and mechanical behavior of Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCo high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, Materials Science&Engineering A 648, 217–224.
- Cheng J.B., Liang X.B., Xu B.S., 2014. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings, Surface and Coatings Technology 240, 184–190.
- Cheng J.B., Liang X. B., Wang Z. H., Xu B. S., 2013. Formation and mechanical properties of CoNiCuFeCr high-entropy alloys coatings prepared by plasma transferred arc cladding process, Plasma Chem Plasma Process, 33:979–992.
- Chikumba Steadyman and Rao Veeredhi Vasudeva, 2015. High Entropy Alloys: Development and Applications, 7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology, Irene,13-17.
- Chou Y.L., Yeh J.W., Shih H.C., 2010. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co1.5CrFeNi1.5Ti0.5Mox in aqueous environments, Corrosion Science 52, 2571–2581.
- Chuang Ming-Hao, Tsai Ming-Hung, Wang Woei-Ren, Lin Su-Jien, Yeh Jien-Wei, 2011. Microstructure and wear behavior of AlxCo1.5CrFeNi1.5Tiy high-entropy alloys, Acta Materialia 59, 6308–6317.
- Chuang Ming-Hao, Tsai Ming-Hung, Tsai Che-Wei, Yang Nai-Hao, Chang Shou-Yi, Yeh Jien-Wei, Chen Swe-Kai, Lin Su-Jien, 2013. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al<sub>0.3</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> multi-component alloy, Journal of Alloys and Compounds 551 12–18.
- Cordier Anne, Kleitz Michel, Steil Marlu César, 2012. Welding of yttrium-doped zirconia granules by electric current activated sintering (ECAS): Protrusion formation as a possible intermediate step in the consolidation mechanism, Journal of the European Ceramic Society 32,1473–1479.
- Cui, H., Wang, H., Wang, J., Fu, H., 2011a. Microstructure and micro segregation in directionally solidified FeCoNiCrAl high entropy alloy, Advanced Materials Research, 189-193, 3840-3843.
- Cui, H., Zheng, L., Wang, J., 2011b. Microstructure evolution and corrosion behaviour of directionally solidified FeCoNiCrCu high entropy alloy. Appl. Mech. Mater. 66-68, 146-149.
- Can Ahmet Çetin, 2006. Tasarımcı Mühendisler İçin Malzeme Bilgisi, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1-318.
- Daniel O. Svensson 2014. High Entropy Alloys: Breakthrough materials for aero engine applications at department of materials and manufacturing technology Chalmers University of Technology, Yüksek Lisans Tezi.
- Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Pessier Y., Gillon T, 2010. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis, Surface and Coatings Technology 204, 1989–1992.

- Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P., 2009. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy, Materials Chemistry and Physics 117, 142–147.
- Dong Yong, Zhou Kaiyao, Lu Yiping, Gao Xiaoxia, Wang Tongmin, Li Tingju, 2014. Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy, Materials and Design 57, 67–72.
- Erdoğan Azmi, Zeytin Sakin, 2016. Influence of Al and Ti elements on the microstructure and properties of CrNiFeCoAlxTiy heas fabricated by ECAS, 2nd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'16), Budapest, Hungary.
- Erdoğan Azmi, Yener Tuba, Zeytin Sakin, 2016. Ecas Elektrik Akım Destekli Sinterleme İle Üretilen CrNiCoAl0,5Ti0,5Fex Çok Bileşenli Alaşımının Mikroyapı karakterizasyonu" 16th International Materials Symposium, Denizli Türkiye.
- Erdoğan Mehmet, 2000. Mühendislik alaşımlarının yapı ve özellikleri 1.cilt, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 1-338.
- Erdoğan Mehmet, 2001. Mühendislik alaşımlarının yapı ve özellikleri demir dışı alaşımlar cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 339-602.
- Fan Q.C., Li B.S., Zhang Y., 2014. Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> high-entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 614 203–210.
- Fang Sicong, Chen Weiping, Fu Zhiqiang, 2014. Microstructure and mechanical properties of twinned Al<sub>0.5</sub>CrFeNiCo<sub>0.3</sub>C<sub>0.2</sub> high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering, Materials and Design 54, 973–979.
- Feng Xingguo, Tang Guangze, Ma Xinxin, Sun Mingren, Wang Liqin, 2013. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 301, 29–35.
- Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Chen Zhen, Wen Haiming, Lavernia Enrique J., 2014. Influence of Ti addition and sintering method on micro structure and mechanical behavior of a medium-entropy Al0.6CoNiFe alloy, Materials Science and Engineering A 619, 137–145.
- Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Fang Sicong, Zhang Dayue, Xiao Huaqiang, Zhu Dezhi, 2013a. Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl0.6Ti0.4 high entropy alloy processed by spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds 553, 316–323.
- Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Xiao Huaqiang, Zhou Liwei, Zhu Dezhi, Yang Shaofeng, 2013b. Fabrication and properties of nanocrystalline Co0.5FeNiCrTi0.5 high entropy alloy by MA–SPS technique, Materials and Design 44, 535–539.

- Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Wen Haiming, Chen Zhen, Lavernia Enrique J., 2015. Effects of Co and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a high-entropy Al<sub>0.6</sub>NiFeCrCo alloy prepared by powder metallurgy, Journal of Alloys and Compounds 646, 175-182.
- Gali A., George E.P., 2013. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys, Intermetallics 39, 74-78
- Grosso Mariela F. del, Bozzolo Guillermo, Mosca Hugo O., 2012. Determination of the transition to the high entropy regime for alloys of refractory elements, Journal of Alloys and Compounds 534, 25–31.
- Guo S, Liu CT. 2011. Phase stability in high entropy alloys: formation of solidsolution phase or amorphous phase. Prog Nat Sci: Mater Int., 21:433–446.
- Guo Sheng, Ng Chun, Liu C.T., 2013. Anomalous solidification microstructures in Co-free AlxCrCuFeNi2 high-entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 557, 77–81.
- Gürü Metin ve Yalçın Hayri 2006. Malzeme Bilgisi, Palme Yayıncılık, Ankara, 1-492.
- He J.Y., Liu W.H., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., Lu Z.P. 2014. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system, Acta Materialia 62,105–113.
- Hemphill, M.A., Yuan, T., Wang, G.Y., Yeh, J.W., Tsai, C.W., Chuang, A., Liaw P.K, 2012. Fatigue behaviour of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi high entropy alloys. Acta Mater. 60, 5723-5734.
- Hsu, C.Y., Sheu, T.S., Yeh, J.W., Chen, S.K., 2010a. Effect of iron content on wear behaviour of AlCoCrFexMo0.5Ni high-entropy alloys. Wear 268, 653-659.
- Hsu, C.Y., Wang, W.R., Tang, W.Y., Chen, S.K., Yeh, J.W., 2010b. Microstructure and mechanical properties of new AlCo<sub>x</sub>CrFeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys. Adv. Eng. Mater. 12, 44-49.
- Hsu U.S., Hung U.D., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Yang C.C. 2007. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi-based equimolar high-entropy alloys, Materials Science and Engineering A 460–461, 403–408
- Hsuan-Ping Chou, Yee-Shyi Chang, Swe-Kai Chen, Jien-Wei Yeh, 2009. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (0≤x≤2) high-entropy alloys, Materials Science and Engineering B. 163, 184-189.
- Ioannis S.Aristeidakis, Maria-Ioanna T.Tzini, 2016. High Entropy Alloys, University of Thessaly Department of Mechanical Engineering Laboratory of Materials, Yüksek Lisans Tezi.
- Ji Wei, Fu Zhengyi, Wang Weimin, Wang Hao, Zhang Jinyong, Wang Yucheng, Zhang Fan, 2014. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy, Journal of Alloys and Compounds 589, 61–66.

- Ji Wei, Fu Zhengyi, Wang Weimin, Wang Hao, Zhang Jinyong, Wang Yucheng, Zhang Fan, 2015. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn highentropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, Intermetallics 56, 24-27.
- Juan, C.C., Hsu, C.Y., Tsai, C.W., Wang, W.R., Sheu, T.S., Yeh, J.W., 2013. On microstructure and mechanical performance of AlCoCrFeMo<sub>0.5</sub>Ni<sub>x</sub> high-entropy alloys. Intermetallics 32, 401-407.
- Kai Wu, Li C.C., Cheng F.P., Chu K.P., Huang R.T., Tsay L.W., Kai J.J., Airoxidation of FeCoNiCr-based quinary high-entropy alloys at 700–900°, Corrosion Science 121 (2017) 116–125.
- Kao YF, Chen TJ, Chen SK, Yeh JW, 2009. Microstructure and mechanical property of as-cast, homogenized and deformed AlxCoCrFeNi (06x62) high-entropy alloys, Journal of Alloy Compounds, 488, 57–64.
- Karaaslan A. 2010. Mühendislik Alaşımları İçin Faz Diyagramları, Literatür Yayınları, 1-343.
- Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J. 2013. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), International Journal Of Hydrogen Energy 38, 12180-12189.
- Lai Chia-Han, Lin Su-Jien, Yeh Jien-Wei, Chang Shou-Yi, 2006. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings, Surface and Coatings Technology 201, 3275–3280.
- Lee Che-Fu and Shun Tao-Tsung, 2014. Age hardening of the Al<sub>0.5</sub>CoCrNiTi<sub>0.5</sub> high entropy alloy, Metallurgical And Materials Transactions A, Volume 45A, 191.
- Li, C., Li, J.C., Zhao, M., Jiang, Q., 2009. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys. Journal of Alloys Compounds. 475, 752-757.
- Li, Q.H., Yue, T.M., Guo, Z.N., Lin, X., 2013. Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. Metall. Mater. Trans. A 44, 1767-1778.
- Liu W.H., He J.Y., Huang H.L., Wang H., Lu Z.P., Liu C.T., 2015. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi highentropy alloys, Intermetallics 60, 1-8.
- Ma S.G., Zhang S.F., Gao M.C., Liaw P.K., and Zhang Y. 2013. A successful synthesis of the CoCrFeNiAl0.3 single-crystal, high-entropy alloy by bridgman solidification, JOM, Vol. 65, No. 12, 1751-1758.
- Ma, S.G., Zhang, Y., 2012. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. Mater. Sci. Eng. A 532, 480-486.
- Manzoni, A., Daoud, H., Völkl, R., Glatzel, U., Wanderka, N., 2013. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy. Ultramicroscopy 132, 212-215.
- Megep, 2007. Alaşım Metalleri Ve Kimyasallar, T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara 1-35.

- Miracle D.B., Senkov O.N., 2017. A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Materialia 122, 448-511.
- Miracle Daniel B., Miller Jonathan D., Senkov Oleg N., 2014. Christopher Woodward, Michael D. Uchic and Jaimie Tiley, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, Entropy 16, 494-525.
- Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, Yong Zhang, 2016. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, Springer, 1-516.
- Mridha, S., Samal, S., Khan, P.Y., Biswas, K., Govind, 2013. Processing and consolidation of nanocrystalline CuaZnaTiaFeaCr high-entropy alloys via mechanical alloying. Metall. Mater. Trans. A 44, 4532-4541.
- Mishra, A.K., Samal, S., Biswas, K., 2012. Solidification behaviour of TiaCuaFeaCoaNi high entropy alloys. Trans. Indian Inst. Met., 725\_730.
- Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., 2014. High Entropy Alloys, Elsevier, 1-190.
- Niraj Nayan, Gaurav Singh, S.V.S.N. Murty, Abhay K. Jha, Bhanu Pant, Koshy M. George, Upadrasta Ramamurty, 2014. Hot deformation behaviour and microstructure control in AlCrCuNiFeCo high entropy alloy, Intermetallics 55 145-153.
- Raphela Arun, Kumaran S, K Kumar Vinoadh, Varghese Lovin, 2017. Oxidation and corrosion resistance of AlCoCrFeTi high entropy alloy, Materials Today: Proceedings 4, 195–202.
- Orru Roberto, Licheri Roberta, Locci Antonio Mario, Cincotti Alberto, Cao Giacomo, 2009. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted Sintering, Materials Science and Engineering R 63 127–287.
- Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N., 2014. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system, Journal of Alloys and Compounds 591, 11–21.
- Satish V. Kailas, 2004. Material Science, Dept. of Mechanical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, 402-426.
- Savaşkan T. 2009. Malzeme Bilimi ve Muayenesi, Genişletilmiş 5. Baskı, Derya Kitapevi, Trabzon, 1-376.
- Senkov O.N., Miracle D.B., 2001. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys, Materials Research Bulletin 36, 2183–2198.
- Singh, S., Wanderka, N., Murty, B.S., Glatzel, U., Banhart, J., 2011. Decomposition in multicomponent AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. Acta Mater. 59, 182-190.
- Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Oleynik E.E., Tortika A.S., Senkov O.N., 2015a. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiVx high entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 628, 170–185.

- Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., 2015b. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy, Materials Letters 142, 153–155.
- Suryanarayana C. 2001. Mechanical alloying and milling. Prog Mater Sci;46:1–184.
- Takeuchi Akira and Inoue Akihisa, 2005. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of krşing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, Materials Transactions, Vol. 46, No. 12, 2817-2829.
- Tian Fuyang, Varga Lajos K., Chen Nanxian, Shen Jiang, Vitos Levente, 2015. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness, Intermetallics 58 1-6.
- Tong, C.J., Chen, M.R., Chen, S.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., Lin, S.J., Chen S.K, Tao T.S., Chang S.Y, 2005a. Mechanical performance of the AlxCoCrCuFeNi highentropy alloy system with multiprincipal elements. Metall. Mater. Trans. A 36, 1263-1271.
- Tong, C.J., Chen, Y.L., Chen, S.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., Tsau, C.H., Chang S.Y, 2005b. Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 36-4, 881-893.
- Tsai, C.W., Tsai, M.H., Yeh, J.W., Yang, C.C., 2010. Effect of temperature on mechanical properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi wrought alloy. Journal of Alloys Compounds, 490, 160-165.
- Tsai Ming-Hung, Yeh Jien-Wei, 2014. High-Entropy Alloys: A Critical Review, Mater. Res. Lett., Vol. 2, No. 3, 107–123.
- Tung, C.C., Yeh, J.W., Shun, T.T., Chen, S.K., Huang, Y.S., Chen, H.C., 2007. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. Mater. Lett. 61, 1-5.
- Varalakshmi, S., Kamaraj, M., Murty, B.S., 2010. Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying. Metall. Mater. Trans. A 41, 2703-2709.
- Wang By Yan Ping, Li Bang Sheng and Fu Heng Zhi, 2009. Solid solution or intermetallics in a high-entropy alloy, Advanced Engineering Materials 11, No. 8.
- Wang Chao, Ji Wei, Fu Zhengyi, 2014. Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy, Advanced Powder Technology 25, 1334–1338.
- Wang, F.J., Zhang, Y., 2008. Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of Ti0.5CrFeNiAlCo high entropy alloy. Mater. Sci. Eng. A 496, 214\_216.
- Wang Zhaoqin, Wang Xiaorong, Yue Hui, Shi Guangtian, Wang Shunhua, 2015. Microstructure, thermodynamics and compressive properties of AlCoCrCuMn-x (x=Fe,Ti) high-entropy alloys, Materials Science and Engineering A 627, 391– 398.

- Wang Zhangwei, Wu Margaret, Cai Zhonghou, Chen Si, Baker Ian, 2016. Effect of Ti content on the microstructure and mechanical behavior of (Fe<sub>36</sub>Ni<sub>18</sub>Mn<sub>33</sub>Al<sub>13</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> high entropy alloys, Intermetallics 75, 79-87.
- Wu Wei-Hong, Yang Chih-Chao and Yeh Jien-Wei, 2006. Industrial development of high-entropy alloys, Annales De Chimie – Science des Materiaux, 31pp, 737-747.
- Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T. and Yang Y., 2016. High-entropy alloy: challenges and prospects, Materials Today, Volume 19, Number 6, 349-361.
- Yeh J. W. 2011. Recent progress in high-entropy alloys. Presentation at Changsha meeting.
- Yeh J.W., 2006. Recent Progress in High-Entropy Alloys, Annales De Chimie Science des Materiaux, 31pp. 633-648.
- Yeh Jien-Wei, Chang Shou-Yi, Hong Yu-Der, Chen Swe-Kai, Lin Su-Jien, 2007. Anomalous decrease in X-151n diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements, Materials Chemistry and Physics 103, 41–46.
- Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., 2004. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. Adv Eng Mater, (5):299–303.
- Yeh, J.W., 2013. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. J. Met. 65, 1759-1771.
- Yener Tuba, Zeytin Sakin, 2014. Synthesis and characterization of metallicintermetallic Ti-TiAl3, Nb-Ti-TiAl<sub>3</sub> composites produced with electric-currentactivated sintering (ECAS), Materials and Technology 48-6, 847–850.
- Yener Tuba, Siddique Shafaqat, Walther Frank, Zeytin Sakin, 2015. effect of electric current on the production of NiTi intermetallics via electric-current-activated sintering, Materials and Technology 49 -5, 721–724
- Yong Dong, Yiping Lu, Jiaorun Kong, Junjia Zhang, Tingju L, 2013. Microstructure and mechanical properties of multi-component AlCrFeNiMox high-entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 573, 96–101.
- Yu Yuan, Wang Jun, Li Jinshan, Kou Hongchao, Liu Weimin, 2015. Characterization of BCC phases in AlCoCrFeNiTix high entropy alloys, Materials Letters 138, 78–80.
- Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Wang W.M., Lee S.W., Niihara K., 2010. Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds 495, 33– 38.
- Zhang, Y., Ma, S.G., Qiao, J.W., 2012. Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and bridgman solidification. Metall. Mater. Trans. A 43, 2625-2630.

- Zhang Yong, Ting Zuo Ting, Tang Zhi, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu, 2014. Microstructures and properties of high-entropy alloys, Progress in Materials Science 61, 1–93.
- Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, Chen GL, Liaw PK. 2008. Solid solution phase formation rules for multi-component alloys. Adv Eng Mater.; 10:534–538.
- Zhao, F., Cao, W., Ge, C., Tan, Y., Zhang, Y., Fei, Q., 2009. Research on laser engineered net shaping of thick-wall nickel-based alloy parts. Rapid Prototyping J. 15, 24-28.
- Zhou, Y.J., Zhang, Y., Wang, Y.L., Chen, G.L., 2007. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with excellent room-temperature mechanical properties. Appl. Phys. Lett. 90, 181904-1-181904-3.

# EKLER



**EK 1:**  $T1_{dokum}$  alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları			Elen	nent ağ.	%	Ti - - -	
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0
1	21,6	30,8	14,7	4,7	1,4	-	26,9
2	23,3	20,2	18,9	9,8	2,1	-	25,7
3	11,8	7,2	16	23,5	12,7	-	28,8
4	13,3	8,7	16	20,9	12,4	-	28,8
5	17	18,7	15,6	14,3	6,8	-	27,6
6	20,3	26,3	15,3	8,6	2,7	-	26,9



**EK 2:** T1<sub>döküm</sub> numunesi homojenizasyon sonrası XRD paterni ve elde edilen veriler.



## **EK 3:** T3<sub>döküm</sub> alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%									
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti 12,3 12,2 3,2 0,8 12	0			
1	7,4	4,2	16,6	20,8	8,5	12,3	30,1			
2	7,1	3,8	17,1	21,2	8,7	12,2	30			
3	22	25,5	12,1	8,1	1,7	3,2	27,3			
4	25,1	30,4	10,3	5,2	1,1	0,8	27			
5	7,2	4,2	17,2	21,1	8,4	12	29,9			







**EK 5:** T4<sub>döküm</sub> alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti 1,6 2 16,4 15,9 7,4 8	0		
1	23,6	39,6	4,9	1,8	0,4	1,6	28,2		
2	23,9	38,3	5,2	2	0,4	2	28,2		
3	7,4	2,5	16	18,5	8,1	16,4	31		
4	8	3,5	15,7	18,1	8	15,9	30,8		
5	27,4	23,7	9,2	3,8	0,6	7,4	27,9		
6	26,1	23,5	9,2	4,4	0,8	8	28		



EK 6: T4<sub>döküm</sub> numunesi homojenizasyon sonrası XRD paterni ve elde edilen veriler.



## **EK 7:** T5<sub>döküm</sub> alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Element ağ.%								
Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti 14,7 12,9 5,2 9,7 8,9	0		
7	3	16,1	31,5	-	14,7	26,5		
7,9	6,5	15,5	29	-	12,9	26,6		
16,6	26,7	14,4	9,5	-	5,2	27,1		
17,2	18,2	16,6	10,8	-	9,7	27,4		
18,1	19,2	16,8	9,7	-	8,9	27,2		
	Fe 7 7,9 16,6 17,2 18,1	Fe         Cr           7         3           7,9         6,5           16,6         26,7           17,2         18,2           18,1         19,2	Elen           Fe         Cr         Co           7         3         16,1           7,9         6,5         15,5           16,6         26,7         14,4           17,2         18,2         16,6           18,1         19,2         16,8	Element ağ           Fe         Cr         Co         Ni           7         3         16,1         31,5           7,9         6,5         15,5         29           16,6         26,7         14,4         9,5           17,2         18,2         16,6         10,8           18,1         19,2         16,8         9,7	Element ağ.%           Fe         Cr         Co         Ni         Al           7         3         16,1         31,5         -           7,9         6,5         15,5         29         -           16,6         26,7         14,4         9,5         -           17,2         18,2         16,6         10,8         -           18,1         19,2         16,8         9,7         -	Element ağ.%           Fe         Cr         Co         Ni         Al         Ti           7         3         16,1         31,5         -         14,7           7,9         6,5         15,5         29         -         12,9           16,6         26,7         14,4         9,5         -         5,2           17,2         18,2         16,6         10,8         -         9,7           18,1         19,2         16,8         9,7         -         8,9		



EK 8: T5<sub>döküm</sub> numunesi homojenizasyon sonrası XRD paterni ve elde edilen veriler.



**EK 9:** T7<sub>döküm</sub> alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz naktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti 2,2 2,6 5 8 7 8 7 8,1	0		
1	17	39	3,6	2,6	5,1	2,2	30,5		
2	17	36,9	4,4	3,3	5,3	2,6	30,5		
3	12	6,8	14,2	15,2	12,6	8	31,1		
4	11,9	6,2	14,5	15,5	12,7	8	31,1		
5	11,9	5,9	14,6	15,6	12,7	8,1	31,1		







# **EK 11:** T1 alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0		
1	22	21,2	17,3	10,5	2,9	-	26,2		
2	20,4	14,2	18,2	15	5,7	-	26,5		
3	12,2	7,9	16	23,5	11,9	-	28,5		
4	19,2	27,8	14	7,6	3,8	-	27,6		

EK 12: T1 numunesi homojenizasyon sonrası XRD paterni ve elde edilen veriler.





# EK 13: T2 alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%									
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti 5,4 5,2 0,7 1,4 14,8	0			
1	10,7	6,8	16,8	22,4	9,2	5,4	28,7			
2	11	6,4	17,3	21,7	9,6	5,2	28,8			
3	21,8	31,7	12,6	4,8	1,2	0,7	27,1			
4	22,8	27,6	13,3	6,8	1,3	1,4	26,8			
5	5,1	7,9	3,2	1,8	25,8	14,8	39,9			



EK 14: T2 numunesi homojenizasyon sonrası XRD paterni ve elde edilen veriler.


**EK 15:** T3 alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%									
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0			
1	25,60	29,9	10,3	5	1,2	0,9	27,1			
2	26,1	29,1	10,7	5,2	1,5	0,5	26,9			
3	21,7	26	12,6	7,9	1,4	3,3	27,2			
4	9,5	6,9	16,2	20	8,4	9,3	29,5			
5	7,6	4,1	17,2	22	9	10,3	29,7			
6	9,1	6,8	16,1	19,6	9,1	9,3	29,8			



EK 16: T3 numunesi homojenizasyon sonrası XRD paterni ve elde edilen veriler.



## **EK 17:** T4 alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%										
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0				
1	7,3	2,6	16,6	18,5	7,5	16,8	30,7				
2	7,4	4	16,5	18,1	7,3	16,1	30,6				
3	24,3	39,4	5,5	1,7	0,3	0,9	27,9				
4	20,3	34,9	7,4	4,5	1,2	3,2	28,4				
5	26,7	24,4	9,7	4,2	0,6	6,8	27,7				
6	26,9	23,9	9,9	4	0,6	7	27,7				
7	26,8	24,1	9,7	4,1	0,7	6,7	27,8				







EK 19:	T5	alaşımı	homoj	jenizas	yon	sonrası	EDS	sonuçla	arı.
--------	----	---------	-------	---------	-----	---------	-----	---------	------

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0		
1	18,4	19,2	16,7	15,9	-	3,9	25,8		
2	18,1	19,1	16,7	16,3	-	4	25,7		
3	18,6	18,2	16,4	16,5	-	4,3	25,8		
4	19,1	19,2	16,8	15,6	-	3,7	25,6		







## **EK 21:** T6 alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

-

Analiz noktaları	Element ağ.%										
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0				
1	19,9	17,8	15,8	15,4	1,3	3,7	26				
2	6	4	16,5	22,3	7,1	14,2	29,9				
3	6,4	4	16,8	22,6	7,5	13	29,7				
4	20	17,7	15,7	15,1	1,4	3,9	26,2				
5	19,6	27,5	13,3	8	0,5	3,7	27,2				
6	20,4	28,4	13,1	7,6	0,5	3,1	27				
7	6,8	4,7	16,5	22,1	7	13,1	29,7				







EK 23: T7 alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Со	Ni	Al	Ti	0		
1	14,1	21	11,9	8,7	9,3	4,4	30,6		
2	19	42,7	2,4	0,9	4,1	0,8	30,2		
3	12,8	10,2	13,5	13,6	11,1	7,90	30,9		
4	13,5	11,4	13,4	13,6	11	6,6	30,6		
5	18,9	41,8	3	1,1	4,3	0,8	30,2		







## **EK 25:** T8 alaşımı homojenizasyon sonrası EDS sonuçları.

Analiz noktaları	Element ağ.%								
	Fe	Cr	Co	Ni	Al	Ti	0		
1	20,2	15,9	19,6	20,3	-	-	24		
2	19,8	16,1	19,5	20,5	-	-	24		
3	6,4	53,1	5,7	5,4	-	-	29,4		



EK 26: T8 numunesi homojenizasyon sonrası XRD paterni ve elde edilen veriler.



**EK 27:** T3<sub>döküm</sub> numunesi okidasyon testi sonrasında elementel dağılım haritası.



**EK 28:** T7<sub>döküm</sub> numunesi okidasyon testi sonrasında elementel dağılım haritası.

ΑΙ Κα1

C Κα1\_2

Ο Κα1



## ÖZGEÇMİŞ

Azmi ERDOĞAN, 15.05.1986'da Niğde'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kdz.Ereğli'de tamamladı. 2004 yılında Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2004 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. 2012 yılında Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimini tamamladı. Eylül 2012'den beri Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine devam etmektedir. Temmuz 2010'dan bu yana Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine devam etmektedir. Temmuz 2010'dan bu yana Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.