



**BOR KATKILI YÜKSEK ENTROPİ ALAŞIMLARININ ARK ERGİTME
İLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE KAYNAKLANABİLİRLİĞİ**

İrem Burcu ALGAN ŞİMŞEK

DOKTORA TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....
İrem Burcu ALGAN ŞİMŞEK
28/04/2021

BOR KATKILI YÜKSEK ENTROPİ ALAŞIMLARININ ARK ERGİTME İLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE KAYNAKLANABİLİRLİĞİ

(Doktora Tezi)

İrem Burcu ALGAN ŞİMŞEK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2021

ÖZET

Yüksek entropili alaşım (YEA), birbirine eş ya da eşe yakın oranda, beş ya da daha fazla esas elementten oluşan ve birçok farklı süreçle üretilen yeni nesil bir malzeme grubudur ve üçlü bir faz diyagramında YEA'ların kompozisyon çizgileri, geleneksel alaşımların tersine diyagramın tam merkezinde yer alır. Bu durum alaşımın termodinamik yapısını, mikroyapıyı, oluşacak fazların türünü, fiziksel ve mekanik özelliklerini tamamen değiştirir. Bu tez çalışmasında, YEA'ların sentez-yapı-özellik-performans ilişkilerinin aydınlatılması amacıyla, geleneksel/mikrodalga sinterleme ve vakum ark ergitme (AE) teknikleri kullanılarak, eşmolar FeNiCoCrCuB_x ($x=1,2,3,4$ ve 5) YEA'lar üretilmiş, % atomik bor katkı oranı ile sinterleme yönteminin, mikroyapı ve mekanik özelliklerde meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Son aşamada tungsten inert gaz yöntemiyle kaynaklanabilirlikleri tayin edilmiştir. Analizler sonucunda, tüm YEA'ların dendritik mikroyapılarında üç farklı yüzey merkezli kübik (YMK) katı çözeltili fazı içerdiği belirlenmiştir. Geleneksel sinterlenen YEA'larda dendritler arası bölgedeki küresel ve Cu-zengin YMK fazların boyutlarının, bor katkı oranı ile arttığı ve topaklaştığı ancak mikrodalga sinterlenenlerde bu durumun gerçekleşmeyerek daha düzenli ve homojen bir mikroyapı oluştuğu gözlemlenmiştir. Bor katkı oranının artmasıyla birlikte üç nokta eğme dayanımı ve uzamasının mikrodalga sinterlenen YEA'larda arttığı; geleneksel sinterlenen YEA'larda ise % 3 bor oranından sonra azaldığı belirlenmiştir. En yüksek dayanım (3150 MPa) ve uzama (0,19 mm/mm) değerleri, mikrodalga sinterlenen % 5 bor katkılı YEA'da elde edilmiştir. AE öncesinde mikrodalga yöntemiyle sinterlemenin, YEA'ların katılma süreçlerinde olumlu etkiler yaratarak daha kararlı fazların oluşmasını sağladığı sonucuna varılmıştır. Son olarak kaynaklı birleştirmeleri yapılan YEA'ların mikroyapılarında kırılğan bir faz oluşmadığı ancak % bor katkı oranı ile artan sertlik sonucu dayanımın azaldığı gözlemlenmiştir. YEA'ların kaynaklanabilirliklerinin iyi olduğu ve uygun ısı işlemler ile birlikte mekanik özelliklerin geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Bilim Kodu : 91518

Anahtar Kelimeler : Ark ergitme, yüksek entropili alaşımlar, bor katkısı, mikrodalga sinterleme, dayanım

Sayfa Adedi : 102

Danışman : Prof. Dr. Adem KURT

PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND WELDABILITY OF BORON DOPED
HIGH ENTROPY ALLOYS BY ARC MELTING

(Ph. D. Thesis)

İrem Burcu ALGAN ŞİMŞEK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2021

ABSTRACT

High entropy alloy (HEA) is a new generation material group that consists of five or more principal elements in equal or equimolar proportions and can be produced by many different processes and in a ternary phase diagram, the composition lines of HEAs are in the center of diagram unlike the conventional alloys. This situation completely changes the thermodynamic structure, microstructure, type of phases, and thus its physical and mechanical properties of the alloy. In this study, equimolar FeNiCoCrCuB_x ($x=1, 2, 3, 4$, and 5 at. %) HEAs were produced by using conventional/microwave sintering and vacuum arc melting techniques in order to determine the synthesis-structure-property-performance relationships. The effects of boron ratio and sintering method on microstructure and mechanical properties of HEAs were examined, and then the weldability were determined by tungsten inert gas method. As a result of experimental studies, it was determined that all HEAs contain three different face centered cubic (FCC) solid solution phases in dendritic microstructure. The size of spherical and Cu-rich FCC phase increased and the phases agglomerated in inter-dendrite region with the increasing boron addition in conventional sintered HEAs. However, this situation didn't occur in microwave sintered HEAs and more regular and homogeneous microstructure formed. While the three-point bending strength and elongation of microwave sintered HEAs increased with the boron addition rate, this increase up to 3 at. % for conventional sintered HEAs. The highest strength (3150 MPa) and elongation (0.19 mm/mm) values were obtained in 5 at. % boron doped and microwaved sintered HEA. It has been concluded that microwave sintering process before vacuum arc melting creates positive effects on solidification and provides to form more stable phases. According to results of welded HEAs, there is no intermetallic phase were observed in the microstructure, however, the hardness that increased with boron addition decreased the three-point strength. It was concluded that the weldability of HEAs is good and mechanical properties can be improved with convenient heat treatment.

Science Code : 91518

Key Words : Arc melting, high entropy alloys, boron additive, microwave sintering, strength

Page Number : 102

Supervisor : Prof. Dr. Adem KURT

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince bana her konuda destek vererek yolumu açan ve beni yetiştiren kıymetli danışmanım Prof. Dr. Adem KURT'a vermiş olduğu emekler için sevgi ve saygılarımı sunarım.

Değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Prof. Dr. Şükrü TALAŞ hocama, sabrı ve anlayışı için teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne "07/2018-07" kodlu proje ile doktora tezimi desteklediği için teşekkürü bir borç bilirim.

"2018-30-06-30-001" kodlu projemize destek veren BOREN Başkanı Doç. Dr. Abdulkerim YÖRÜKOĞLU, AR-Ge koordinatörü Dr. Zeynep TOPSAKAL, Doç. Dr. Fatih AKKURT, Doç. Dr. Sedat SÜRDEM ve proje ekibinden M. Nasuh ARIK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Gazi Üniversitesi'ndeki çalışmalarımda hoşgörüsü ve anlayışıyla bana yardımcı olan Doç. Dr. Hanefi ÇİNİCİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarımdeki desteklerinden dolayı Dr. Meryem POLAT GÖNÜLLÜ, Rıdvan ÇETİNKAYA ve Uzman Ömer ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Lisansüstünde engelleri birlikte aştığımız sevgili arkadaşım Elif Selen ATMACA'ya; yaşadığım zorluklarda ve mutluluklarda her daim yanımda olan kıymetli kardeşim Gamze İŞERİ ile kıymetli dostlarım Yasemin AKSU ve Sevda ALBAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Varlığıyla hayatımı güzelleştiren, desteğiyle her konuda bana güç veren kıymetli yol arkadaşım ve eşim Oğuzhan ŞİMŞEK'e, sevgisi ve anlayışı için teşekkür ederim.

Doğduğum günden bu yana beni karşılıksız seven, en iyi şekilde yetiştirmeye çalışan ve her zaman destekleyen biricik öğretmenlerim, yol göstericilerim ve en değerli varlıklarım annem Meral ve babam Erkan ALGAN'a sevgi ve saygılarımı sunar, akademik hayatım boyunca yaptığım ve yapacağım tüm çalışmaları ve aldığım dereceleri kıymetli aileme ithaf ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR.....	3
2.1. Yüksek Entropili Alaşımların Tanımı.....	3
2.2. Yüksek Entropili Alaşımlarda Dört Temel Etki.....	5
2.3. Yüksek Entropili Alaşımların Üretim Yöntemleri.....	8
2.3.1. Katı hal üretim teknikleri.....	8
2.3.2. Sıvı hal üretim teknikleri.....	9
2.3.3. İnce film biriktirme teknikleri.....	11
2.3.4. Eklemeli imalat teknolojileri.....	11
2.4. Yüksek Entropili Alaşımlarda Katı Çözelti Faz Oluşum Kuralları.....	12
2.5. Yüksek Entropili Alaşımların Uygulamaları.....	14
2.6. Toz Metalurjisi ve Mikrodalga Sinterleme.....	15
2.7. Yüksek Entropili Alaşımların Kaynaklanabilirlikleri ve TIG (Tungsten İnert Gaz) Kaynak Yöntemi.....	18
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	21

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
4.1. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi.....	31
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	35
4.3. Mekanik Testler.....	35
4.4. YEA'ların Kaynaklanabilirlik Çalışmaları.....	36
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1. Sinterleme Sonrası Yoğunluk Ölçümleri.....	39
5.2. Mikroyapı Analizi.....	41
5.3. SEM, EDS ve EPMA Analizleri.....	49
5.4. XRD Analizi.....	56
5.5. DSC Analizi.....	60
5.6. Sertlik Testleri.....	63
5.7. Üç Nokta Eğme Testleri.....	67
5.8. Kaynaklanabilirlik Çalışmaları.....	74
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. YEA'ların % mol oranına göre kimyasal kompozisyonları.....	31
Çizelge 4.2. Alaşım tozlarının boyut ve özellikleri.....	32
Çizelge 5.1. YEA numunelerin bölgesel EDS ve EPMA analiz sonuçları.....	50
Çizelge 5.2. Farklı atom çiftleri için karışım entalpisi değerleri.....	52
Çizelge 5.3. Mikrodalga sinterlenmiş YEA'ların bölgesel SEM-EDS analiz sonuçları	54
Çizelge 5.4. Saf elementlerin valans elektron sayıları	58
Çizelge 5.5. Bazı mühendislik alaşımları ve YEA'lara ait sertlik değerleri.....	65
Çizelge 5.6. YEA'ların mikro ve makro sertlik değerlerinin karşılaştırılması.....	66
Çizelge 5.7. Geleneksel ve mikroalga sinterlenen FeNiCoCrB _x YEA'ların üç nokta eğme test sonuçlarının karşılaştırılması.....	70
Çizelge 5.8. Bazı mühendislik alaşımları için mühendislik dayanımı ve mühendislik uzaması.....	74
Çizelge 5.9. TIG kaynağı ile birleştirilen YEA'ların EDS sonuçları.....	79
Çizelge 5.10. YEA ve KYEA numunelerin karşılaştırmalı HV2 sertlik değerleri.....	81
Çizelge 5.11. FeNiCoCrCuB _x YEA ve KYEA'ların üç nokta eğme test sonuçları.....	82
Çizelge 5.12. KYEA-0 numunesi SEM fotoğrafındaki küresel şekilli yapıların noktasal EDS sonuçları.....	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Eş atomlu alaşımlar için element sayısının bir fonksiyonu olarak karışım entropisi.....	5
Şekil 2.2. YEA toz ve alaşımların üretiminde kullanılan farklı toz metalürjisi yöntemleri.....	9
Şekil 5.1. FeNiCoCrBx YEA numunelerin geleneksel ve mikrodalga sinterleme ısınma-soğuma grafikleri.....	39
Şekil 5.2. Mikrodalga ve geleneksel sinterlenen YEA'ların sinter sonrası yoğunluklarının karşılaştırılması.....	40
Şekil 5.3. FeNiCoCrCuBx YEA'ların XRD grafiği.....	57
Şekil 5.4. Mikrodalga ve geleneksel sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların XRD grafikleri.....	58
Şekil 5.5. YEA-0 numunesinin JCPDS analiz sonucu.....	59
Şekil 5.6. YEA-5 numunesinin JCPDS analiz sonucu.....	59
Şekil 5.7. FeNiCoCrCuBx YEA numunelerin DSC ısıtma eğrisi.....	61
Şekil 5.8. FeNiCoCrCuBx YEA numunelerin DSC soğutma eğrisi.....	62
Şekil 5.9. Mikrodalga sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların DSC ısıtma eğrisi.....	62
Şekil 5.10. Mikrodalga sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların DSC soğutma eğrisi	63
Şekil 5.11. FeNiCoCrCuBx YEA'ların mikro sertlik değerleri.....	64
Şekil 5.12. HV 2 ile ölçülen sertlik değerleri.....	66
Şekil 5.13. Mikrodalga ve geleneksel sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların HV 2 sertlik grafiği.....	67
Şekil 5.14. FeNiCoCrCuBx YEA'ların üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğme dayanımı-eğme uzaması grafiği.....	68
Şekil 5.15. Mikrodalga sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların üç nokta eğme testi grafiği.....	69
Şekil 5.16. TIG kaynağı ile birleştirilen FeNiCoCrCuBx YEA'ların kaynak bölgesi XRD sonuçları.....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 5.17. TIG kaynağı yapılan YEA’ların ITAB’daki HV 2 sertlik değerlerinin mesafeye göre değişimi.....	80
Şekil 5.18. TIG kaynağı yapılan YEA’ların üç nokta eğme grafiği.....	81



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. AE yönteminin şematik gösterimi	10
Resim 2.2. Lazer kaplama işlemine ait bir görüntü	11
Resim 2.3. TIG yönteminin sistematik gösterimi	19
Resim 4.1. Toz karıştırma işleminde kullanılan 8000D model Spex marka karıştırıcı..	32
Resim 4.2. Preslenen ve vakum ark ergitmeye hazır numuneler	33
Resim 4.3. Synotherm marka DS1500 model mikrodalga fırın.....	33
Resim 4.4. Mikrodalga fırın iç aksamı: a) Sıcaklık ölçüm portu, b) Fırın yuvası ve şarj potası, c) 88×88×26 mm boyutlarındaki numune şarj potası.....	34
Resim 4.5. Edmund Bühler marka vakum ark ergitme cihazı	34
Resim 4.6. Vakum ark ergitilen FeNiCoCrCu YEA	35
Resim 4.7. Üç nokta eğme test aparatı ve test için tel erozyonda kesilen YEA numuneler.....	36
Resim 4.8. a) Kaynakla birleştirme için tel erozyonda kesilen parçalar ve b) kaynak işlemi sonrası YEA numune.....	37
Resim 5.1. YEA-0 numunesinin a) 10 X ve b) 50 X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	41
Resim 5.2. YEA-1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü.....	42
Resim 5.3. YEA-2 numunesinin optik mikroskop görüntüsü.....	43
Resim 5.4. YEA-3 numunesinin faz hacim analizi.....	44
Resim 5.5. YEA-4 numunesinin optik mikroskop görüntüsü.....	45
Resim 5.6. YEA-5 numunesinin optik mikroskop görüntüsü.....	45
Resim 5.7. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA-0 ve YEA-1 numunelerinin optik mikroskop görüntüleri.....	47
Resim 5.8. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA-2 ve YEA-3 numunelerinin optik mikroskop görüntüleri.....	48
Resim 5.9. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin optik mikroskop görüntüleri.....	49

Resim	Sayfa
Resim 5.10. YEA-0 numunesinin SEM görüntüsü ve noktasal EDS analizi.....	50
Resim 5.11. YEA-1 (a) ve YEA-2 (b) numunelerinin SEM görüntüleri.....	51
Resim 5.12. YEA-3 (a) ve YEA-4 (b) numunelerinin SEM görüntüleri.....	51
Resim 5.13. YEA-0 numunesinin SEM harita görüntüsü.....	52
Resim 5.14. YEA-3 numunesinin SEM harita görüntüsü.....	53
Resim 5.15. YEA-5 numunesinin SEM harita görüntüsü.....	53
Resim 5.16. MDYEA-2 numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu.....	54
Resim 5.17. Mikrodalga sinterlenen YEA'ların BSE modu SEM görüntüleri.....	55
Resim 5.18. MDYEA-0 numunesinin SEM haritalama görüntüsü.....	56
Resim 5.19. MDYEA-2 numunesinin SEM haritalama görüntüsü.....	56
Resim 5.10. MDYEA-5 numunesinin SEM haritalama görüntüsü.....	56
Resim 5.11. FeNiCoCrCuBx YEA'ların matrisi ve Cu-zengin fazdan alınan mikro sertlik izleri.....	64
Resim 5.12. Üç nokta eğme testi sonrası YEA-0, YEA-1 ve YEA-2 numunesinin makro kırılma görüntüleri.....	70
Resim 5.13. Üç nokta eğme testi sonrası YEA-3, YEA-4 ve YEA-5 numunesinin makro kırılma görüntüleri.....	71
Resim 5.14. YEA-1 numunesinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü.....	71
Resim 5.15. YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü.....	72
Resim 5.16. MDYEA-1 ve MDYEA-2 numunelerinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü.....	73
Resim 5.17. MDYEA-4 ve MDYEA-5 numunelerinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü.....	73
Resim 5.18. Kaynaklı birleştirme sonrası YEA dış yüzeyinde meydana gelen oksitler	75

Resim	Sayfa
Resim 5.19. TIG kaynak yöntemi ile birleştirilen YEA-0, YEA-1 ve YEA-2 numunelerinin mikro yapı görüntüleri.....	76
Resim 5.20. TIG kaynak yöntemi ile birleştirilen YEA-3, YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin mikro yapı görüntüleri.....	76
Resim 5.21. KYEA-0 numunesinin SEM haritalama görüntüsü.....	78
Resim 5.22. KYEA-2 numunesinin SEM haritalama görüntüsü.....	79
Resim 5.23. KYEA-5 numunesinin SEM haritalama görüntüsü.....	79
Resim 5.24. KYEA'ların üç nokta eğme testi sonrası optik kırılma yüzeyi görüntüleri	83
Resim 5.25. KYEA-0 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	84
Resim 5.26. KYEA-1 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	86
Resim 5.27. KYEA-2 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	86
Resim 5.28. KYEA-3 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	87
Resim 5.29. KYEA-4 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	88
Resim 5.30. KYEA-5 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü.....	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Å	Angström
°C	Derece santigrat
ΔS	Yapısal entropi
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
k	Boltzmann sabiti
Ω	Alaşım elementleri ergime sıcaklıklarının ortalaması
δ	Atomik boyut uyumsuzluk parametresi
Δχ	Elektronegatiflik farkı parametresi
θ	Teta

Kısaltmalar

Açıklamalar

A	Amper
AC	Alternatif akım
AE	Ark ergitme
D	Dendrit içi bölge
DC	Doğru akım
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS	Enerji dağılım spektrometre
EPMA	Elektron prob mikro-analiz
G	Gibbs serbest enerjisi
GYEA	Geleneksel sinterlenen yüksek entropili alaşımlar
H	Entalpi
HMK	Hacim merkezli kübik
HSP	Hegzagonal sıkı paket
ID	Dendritler arası bölge

Kısaltmalar**Açıklamalar**

KYEA	Kaynakla birleştirilen yüksek entropili alaşımlar
MA	Mekanik alaşımlama
MDYEA	Mikrodalga sinterlenen yüksek entropili alaşımlar
MPa	Megapaskal
R	Gaz sabiti
S	Entropi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPS	Spark plazma sinterleme
TM	Toz metalürjisi
ÜNE	Üç nokta eğme
V	Volt
YEA	Yüksek entropili alaşım
YERA	Yüksek entropili refrakter alaşımlar
YMK	Yüzey merkezli kübik
XRD	X ışını kırınım yöntemi

1. GİRİŞ

Cantor ve Yeh 2004 yılında geleneksel alaşım tasarım yöntemlerinin dışına çıkarak birbirine eş ya da eşe yakın oranlarda ve çok sayıda esas element içeren yeni bir alaşım sistemi fikri ortaya attılar. Bu fikre göre alaşımdaki eş atomlu esas elementlerin sayısı arttıkça alaşımın yapısal/karışım entropisi (ΔS_{conf}) maksimum değerde olmaktaydı ve bu sebeple söz konusu alaşım “yüksek entropili alaşım” (YEA) olarak adlandırıldı (Murty, Yeh, ve Ranganathan, 2014). Konu ile ilgili ilk dönemlerde yapılan çalışmalarda çok sayıda esas elementten oluşan bu alaşımların faz diyagramlarında intermetalik bileşik ya da fazlar gibi karmaşık mikroyapılara rastlanması, araştırmacıların uzun yıllar boyunca bu alanda çalışmasında caydırıcı rol oynadı. Malzeme bilimi ve mühendisliğindeki bu tür ön yargılar ve geleneksel alaşım tasarım anlayışının dışına çıkılmaması, YEA’lar vb. gibi üstün özellikte yeni alaşım keşfetme ve geliştirme fırsatlarını sınırlandırdı (Gao, Yeh, Liaw, ve Zhang, 2016). Fakat 2004’ten bu yana pek çok araştırmacı, alaşım dünyasındaki bu sıra dışı alaşım dinamiklerini keşfedebilmek için artan hız ve sayıda çalışmalar yapmaktadır. İlk olarak Cantor ve arkadaşları tarafından geçiş elementlerinden oluşan eş molar ve tek fazlı $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$ alaşımları, hemen ardından Al içerikli AlCoCrFeNi alaşımları geliştirilmiştir. Sonrasında yüksek sıcaklık uygulamaları için Cr, Hf, Mo, Nb ve Ti gibi refrakter elementlerden oluşan YEA’lar; manyetik ve elektriksel uygulamalar için nadir toprak elementli ve hegzagonal sıkı paket (HSP) yapıda GdHfLaTbY YEA’lar; ikinci nesil olarak kabul edilen ve yüksek dayanım elde etmek amacıyla çift faz/karmaşık fazlı YEA’lar çalışılmıştır (Zhang Y. , 2019). Böylelikle alandaki çalışmaların çeşitliliği ve yoğunluğu gün geçtikçe artmaya devam etmektedir.

Geleneksel alaşımlarda olduğu gibi YEA’lara da elementel ya da ikincil katkılar yapılabilmektedir ancak yüksek karışım entropisi tanımına göre, YEA sisteminde katkı elementi oranı atomik olarak % 5’ten daha yüksek olmamaktadır çünkü bu oranın üstünde ikincil element katkısı yapıldığında katı çözelti fazı oluşumu azalmaktadır (Zhang Y. , 2019). Bor elementi, geleneksel bir alaşım olan ve endüstride yaygın şekilde kullanılan çelik malzeme grubunda dayanım ve sertliğin artırılmasında ve yüzey korumada kullanılan bir katkı elementidir. Çünkü bir arayer elementi olarak bor, geleneksel alaşımlarda tane sınırı yapısı, tane sınırı enerjisi ve özelliklerine etki ederek tane inceltmeye sebep olmakta, böylelikle mekanik özellikleri iyileştirmektedir (Balkaya, Özmen, Karağaç ve Gül, 2005; Seol ve diğerleri, 2018).

Vakum ark ergitme işlemi, sıvı halden YEA sentezlenmesine dayanan ve literatürde sıklıkla tercih edilen bir üretim yöntemidir. Yöntemin esası, alaşım tozları ya da ingot haldeki malzemenin bir asal gaz ortamındaki su soğutmalı bakır pota üzerinde, tungsten elektrot tarafından oluşturulan ark yardımıyla oksidasyon olmaksızın eritilmesi esasına dayanır (Gao, Yeh, Liaw, & Zhang, 2016). Ancak ark ergitme işlemi esnasında, tungsten elektrot ile toz malzeme arasında oluşan ark basıncının meydana getirdiği etki sebebiyle toz partikülleri dağılma ve saçılma eğilimi göstermekte, işlemin kontrol edilmesi zorlaşmaktadır. Bu nedenle toz haldeki alaşımın vakum ark ergitme işlemi öncesinde preslenip sinterlenmesi, ergitmenin daha kontrollü şartlarda gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Sinterleme işlemi, toz metalurjisi ile parça üretiminde toz parçalara mukavemet ve yüksek yoğunluk kazandırmak amacıyla ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta uygulanan bir ısıl işlemdir. Bu güne kadar YEA üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, çoğunlukla ingot haldeki metal parçaların ergitildiği ve toz haldeki alaşımların ise ergitilme öncesinde herhangi bir sinterleme işlemine tabi tutulmadığı gözlemlenmiştir.

Bu doktora tez çalışmasında literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak preslenmiş toz metal parçalara vakum ark ergitme öncesinde uygulanan sinterleme işleminin, FeNiCoCrCuB_x YEA'ların ark ergitme ve katılaşma davranışında ve dolayısıyla mikroyapı ile mekanik özelliklerinde meydana getirdiği etkiler incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen “07/2018-07” kodlu proje kapsamında vakum ark ergitme öncesinde YEA'lara uygulanan iki farklı sinterleme yönteminin (geleneksel ve mikrodalga sinterleme) alaşımların yapı ve özelliklerinde meydana getirdiği etkiler incelenmiş; Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) tarafından desteklenen “2018-30-06-30-001” kodlu proje kapsamında ise FeNiCoCrCu yüksek entropili alaşım sistemi için kritik bor katkı oranları belirlenerek YEA'ların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği ve kaynaklanabilirliğini tayin etmek için TIG kaynak yöntemiyle kaynaklı birleştirmeleri yapılmıştır.

2. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR

Bu bölümde yüksek entropili alaşımların tanımı, özellikleri ve tarihsel gelişimi ele alınmıştır.

2.1. Yüksek Entropili Alaşımların Tanımı

Metalik malzemeler tarih boyunca insan ırkının hayatta kalması ve gelişmesinde çok önemli rol oynamıştır. Milattan önce (M.Ö.) 3000’li yıllarda bronzun keşfiyle başlayan bu serüven, zamanla demirin (M.Ö. 2000), çeliğin ve diğer demir esaslı/demir dışı alaşımların bulunması ile devam etmiştir. Keşfedilen her yeni alaşım genellikle en fazla iki esas element içerirken, kimyasal kompozisyonlarına göre (Mg-esaslı/Al-esaslı vb.) sınıflandırılmıştır (Zhang, 2019). Ancak 1981 yılında Brian Cantor ve lisans öğrencisi tarafından “geleneksel alaşım” anlayışının dışına çıkılarak çoklu esas element içeren $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ alaşımı geliştirilmiştir. Ardından 1995’te Jien-Wei Yeh ve ekibi çoklu esas elementlerin bir arada olmasıyla meydana gelen yüksek karışım entropisinin, bileşenler arasındaki karışımı arttıracak ve yapıda oluşan fazların sayısını azaltacağını ön görerek ark ergitme tekniğiyle çalışmaya başlamıştır. Farklı grupların devam ettirdiği öncü çalışmaları takiben 2004’te YEA’lara dair ilk makale yayınlanmıştır ve sonrasında çalışmalar artan hızla devam etmektedir (Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2016).

Yüksek entropili alaşımların tanımı, yapısı ve özelliklerine geçmeden önce entropi kavramının iyi anlaşılması gerekmektedir. İlk olarak doğadaki cisimlerin üç temel halde bulunabileceği katı, sıvı ve gaz haldeki atom hareketlerini incelemek gerekir. Katı haldeki bir cisimde atomlar hareket yetenekleri sıfır olacak şekilde belirli bir düzene sahiptir. Sıvı halde atomların hareket yeteneği artmakta, gaz halde ise özgürce hareket eden atomlar rastgele dağılmaktadır. İşte tam bu noktada atomların hareket yetenekleri ile düzensizliğin bir ölçüsü olan termodinamik kavram entropi (S) ilişkilendirilecek olursa, gaz haldeki atomların hareket yeteneği ve dağılımı yüksek olduğu için entropileri en yüksek, katı haldeki atomların hareket yetenekleri sıfır ya da sıfıra yakın olduğu için entropileri en düşük olacaktır. Bu durumda üç temel halin entropileri şu şekilde sıralanır: $S_{\text{gaz}} > S_{\text{sıvı}} > S_{\text{katı}}$.

Evrende kendiliğinden gerçekleşen her süreç, daima entropiyi arttırma eğilimindedir ki sıcak maddeler soğur ve patlak bir lastik hava kaçıır. Bunun sebebi sistemin serbest enerjisinin daha düşük duruma geçme eğiliminde olmasıdır ki bu, entropinin arttırılması ile gerçekleşir. Termodinamiğin ikinci yasasına göre entropi, aşağıda verilen Gibbs serbest enerji eşitliği ile ifade edilir:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.1)$$

Burada G, Gibbs serbest enerjisi, H, entalpi ve T, sıcaklıktır. Söz konusu eşitlikte entropinin artması, Gibbs serbest enerjisini azaltacaktır ve istatistiksel olarak evrende kendiliğinden gerçekleşen her süreç $\Delta S > 0$ ya da $\Delta G < 0$ olarak ifade edilir. Bir alaşım sistemindeki entropi ise aşağıda verilen Boltzmann eşitliğine göre şu şekilde hesaplanır:

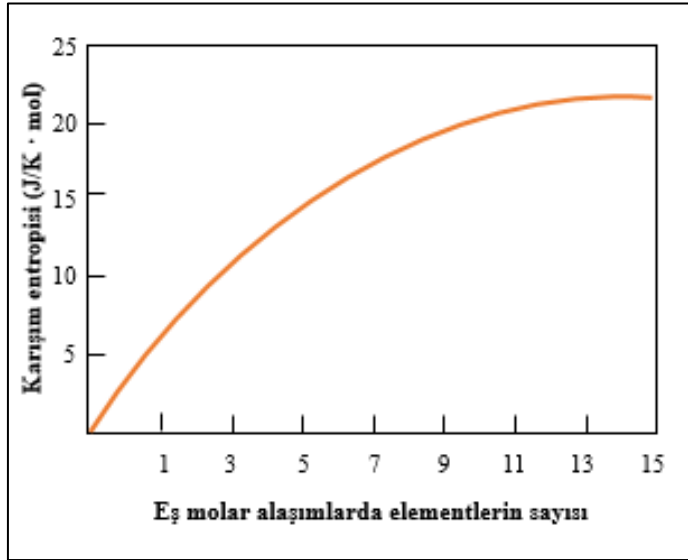
$$S = k \cdot \ln w \quad (2.2)$$

Burada k , Boltzmann sabiti ve w , termodinamik olasılıkların toplam sayısını ifade eder. Burada “n” sayıda elementten oluşan eş atomlu bir alaşımın karışım entropisi ($\Delta S_{\text{karışım}}$), R (8,314 J / K mol) gaz sabiti olmak üzere şu şekilde hesaplanır:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{karışım}} &= -k \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) \\ &= R \ln n \end{aligned} \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)’e göre iki elementli bir alaşımın karışım entropisi 0,69 R iken; üç elementli alaşımın 1,1 R; beş elementli bir alaşımın karışım entropisi ise 1,61 R’dir. Burada, 1 R ve altındaki $\Delta S_{\text{karışım}}$ değerlerinde enerji bağları zayıf olacağından, bu değerlerin altı “düşük entropili”; 1R ile 1,5 R arası orta entropili; 1,61 R ve üstü ise “yüksek entropili” olarak tanımlanır (Kurtuluş, 2018; Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014).

Eş atomlu alaşımlar için element sayısının entropiye etkisi Resim 2.1’de verilmiştir (Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014).



Resim 2.1. Eş atomlu alaşımlar için element sayısının bir fonksiyonu olarak karışım entropisi (Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014)

Yukarıda verilen Eşitlik 2.3.’e göre, en az beş element içeren bir alaşım sisteminde alaşımı oluşturan elementler arasında karşılıklı çözünürlüğün artması durumu nedeniyle katı çözelti oluşma olasılığı, beşten az element içeren alaşımlara göre daha yüksek olacaktır. Bu sebeple, alaşımların “yüksek entropili” olarak kabul edilebilmesi için beş ya da daha fazla sayıda elementten oluşması, bu elementlerin alaşımdaki atomik yüzdelерinin % 5 ile % 35 arasında olması, katkı elementlerinin oranının ise % 5’ten az olması gerekmektedir (Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2016).

2.2. Yüksek Entropili Alaşımlarda Dört Temel Etki

YEA’ların kompozisyonları, geleneksel alaşımlardan tamamen farklı olduğu için fiziksel metalurji kurallarının YEA’lar için değiştirilmesi gereklidir. Bu amaçla 2006 yılında YEA’lar için dört temel etki belirlenmiştir:

- Termodinamik: yüksek entropi etkisi

- Kinetik: yavaş difüzyon
- Yapı: şiddetli kafes çarpılması
- Özellik: kokteyl etkisi

Alaşımlarda oluşabilecek üç temel yapı vardır: elementel fazlar, bileşikler/intermetalik bileşikler ve katı çözeltiler. Elementel fazların $\Delta H_{\text{karişim}}$ ve $\Delta S_{\text{karişim}}$ değerleri düşük; intermetalik bileşiklerin $\Delta H_{\text{karişim}}$ değerleri yüksek ve $\Delta S_{\text{karişim}}$ değerleri küçük; katı çözeltilerin ise $\Delta H_{\text{karişim}}$ değerleri orta ve $\Delta S_{\text{karişim}}$ değerleri yüksektir. Burada intermetalik bileşiklerin sabit bir kimyasal formülleri ve kendilerine özgü kafes yapıları olduğu için $\Delta S_{\text{karişim}}$ değerleri düşüktür ve düzenli yapı olarak tanımlanırlar. Oysa termodinamiğin ikinci kanuna göre, izole bir sistemin entropisi daha düşük enerjili duruma geçmek ister ve bu da entropinin artırılması ile mümkün olur. Entropinin artması, elementler arasında çözünürlük sınırlarını arttırıcı/genişletici etki yaparak katı çözeltiler oluşumunu destekler. Entalpi değerleri intermetalik bileşikler gibi düzenli yapılarınkine yakın değerlerde olan katı çözeltiler, özellikle yüksek sıcaklıklarda termal olarak daha kararlı gelerek rekabetçi davranırlar. Bu durum yüksek entropi etkisinin bir sonucudur (Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2016; Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014; Zhang, 2019). Yüksek entropi etkisinin bir diğer kanıtı da, alaşımda oluşacak faz sayısının Gibbs faz kuralı ile hesaplanan değerden farklı olmasıdır. Gibbs faz kuralına göre denge durumunda oluşacak faz sayısı şu şekilde hesaplanır:

$$P = C + 1 - F \quad (2.4)$$

Burada P, oluşacak faz sayısını; C, alaşımdaki bileşenlerin sayısını ve F, serbest bir sistemde maksimum termodinamik derecelerin sayısını ifade eder. Bu eşitliğe göre altı bileşenli bir sistemde oluşabilecek denge fazlarının sayısı en fazla yedi olmalıdır. Diğer yandan çok sayıda araştırmacının raporunda çoklu esas element içeren alaşımların mikroyapılarında, Gibbs faz kuralının öngördüğünden çok daha az sayıda ve basit yapıyı yüzey merkezli kübik (YMK) ve/veya hacim merkezli kübik (HMK) katı çözeltiler oluştuğu rapor edilmiştir. Şöyle ki, yukarıda verilen örneğe göre Gibbs faz kuralına göre altı bileşenli alaşımda yedi adet faz oluşmalıdır ancak literatürdeki çalışmalarda böyle bir alaşımda iki ya da üç adet katı çözeltiler oluştuğu rapor edilmiştir.

Buradaki durumdan açıkça görüleceği üzere, alaşımlarda meydana gelen “yüksek entropi etkisi”, elementlerin birbiri içerisindeki çözünürlük sınırlarını arttırdığı için oluşacak fazların sayısını sınırlandırmış ve Gibbs faz kuralı ile tam olarak hesaplanamamasına sebep olmuştur (Zhang ve diğerleri, 2014).

YEA’larda çok sayıda ve farklı türde atomun varlığı, kafes çarpılmasını arttırarak katı çözültide çok sayıda düşük ve yüksek enerjili atom konumları oluşturmaktadır. Burada düşük enerjili atom konumları, difüze olan atomları durdurarak “genel difüzyon” oranını düşürücü etki yapar ki bu durum YEA’ların geleneksel alaşımlara göre difüzyon hareketini yavaşlatır. Söz konusu “yavaş difüzyon” etkisi, metalürjik sistemlerde difüzyon temelli tüm kinetik reaksiyonları (faz dönüşümü, sürünme, tane büyümesi vb.) etkiler (Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014). Yeh ve ekibinin farklı alaşım sistemlerinin difüzyon katsayıları üzerine yaptıkları bir çalışmada, yerel kafes potansiyel enerji dalgalanması ölçülerek elde edilen difüzyon oranları şu şekilde rapor edilmiştir:

YEA < Paslanmaz çelik < Saf element

Burada YEA’ların sergilemiş olduğu daha düşük difüzyon oranları, özellikle korozyon dayanımı ve termal kararlık gibi alaşım özelliklerine doğrudan etki etmektedir (Mcdonald ve diğerleri, 2017). Diğer yandan, YEA’lardaki atomsal boyut farklılıkları, çok şiddetli kafes çarpılmalarına sebep olmaktadır ve bu durum dislokasyon hareketini, termal, optik ve elektriksel özellikleri doğrudan etkilemektedir.

Son olarak kokteyl etkisi ile birbirinden farklı ve çok sayıda elementin üstün özellikleri bir araya gelmekte ve farklı mikroyapılar ile sinerjik etkiler oluşmaktadır. Bu da üstün malzeme özelliklerinin ortaya çıkmasına zemin oluşturmaktadır (Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014).

2.3. Yüksek Entropili Alaşımların Üretim Yöntemleri

YEA'ların üretim teknolojileri, katı hal üretim teknikleri, sıvı hal üretim teknikleri, ince film biriktirme teknikleri ve eklemeli imalat teknolojileri olarak dört kategoriye ayrılmıştır.

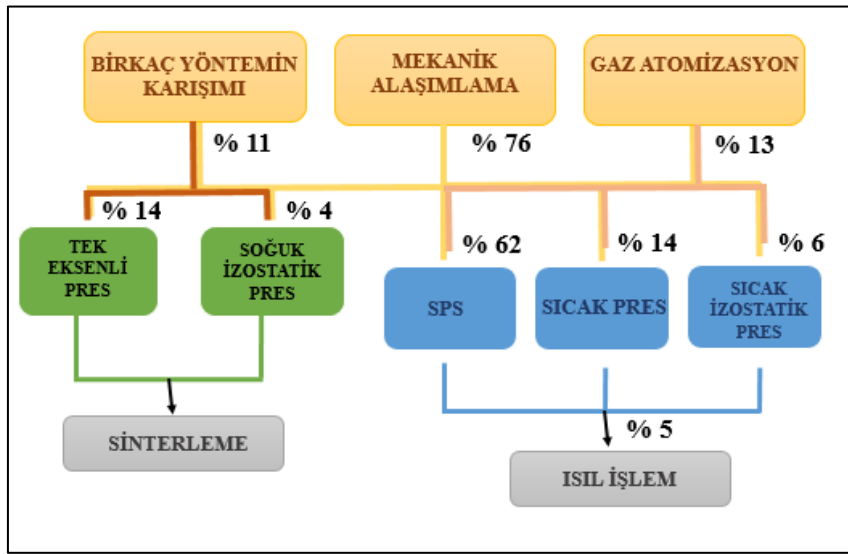
2.3.1. Katı hal üretim teknikleri

Çok kristalli pek çok malzeme, alaşım elementlerinin oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yüksek bir sıcaklıkta yoğunlaştırılması ile sentezlenir. Katı hal üretim teknikleri genel olarak, toz üretimi ve karıştırma, sinterleme, sıcak/soğuk presleme ile ekstrüzyon ve hadde gibi ikincil işlemleri içermektedir (Alshataif, Sivasankaran, Al-Mufadi, Alaboodi ve Ammar, 2020).

YEA tozları elde etmenin en yaygın yöntemi mekanik alaşımlamadır (MA). Yöntem kontrollüdür ve son derece ince mikroyapılara sahip kompozit metal alaşım tozları üreten, kuru, yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi olarak tanımlanır. Bu yöntemde toz parçacıklarının tekrar tekrar soğuk kaynaklanma ve kırılması sonucu nihai toz elde edilir. İlk uygulamaları oksit dağılımı ile güçlendirilen alaşım üretimi iken daha sonraları nano kristalin metal ve alaşımlar, yarı kristaller ve amorf malzemeler gibi çok çeşitli yarı kararlı malzemeler üretilmiştir. Genel olarak oda sıcaklığı ve altında gerçekleştirilen MA'da, döküm ve ergitme gibi sıvı hal yöntemlerinde karşılaşılan potansiyel sorunlarla karşılaşmaz. Örneğin bu yöntemlerde sıklıkla sorun olan, çok farklı erime/buharlaşma sıcaklıklarına sahip alaşımlar, MA ile kolaylıkla üretilir (Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2016). MA ile üretilen nano kristalin alaşım tozlarının yoğunlaştırılması aşamasında ise geleneksel sinterleme, alaşım tozlarını uzun süreler boyunca yüksek sıcaklığa maruz bırakır ve bu nedenle tane büyümesine yol açar. Bu problemin önlenmesi için genellikle, spark plazma sinterleme (SPS) ve mikrodalga sinterleme gibi hızlı sinterleme teknikleri kullanılır. SPS yönteminde genellikle grafit kalıp kullanılır ve yaklaşık 4000 kN yük ile 5000 ampere kadar yüksek darbeli akım aynı anda uygulanabilmektedir. Yöntemdeki darbeli akım, partikül ara yüzeylerinde kıvılcım plazma oluşturarak toz partiküllerin aniden ısınmasına sebep olur.

Böylelikle geleneksel sinterleme yöntemlerinde oldukça zaman alan yoğunlaşma işlemi, birkaç dakika gibi kısa sürelerde elde edilir (Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014).

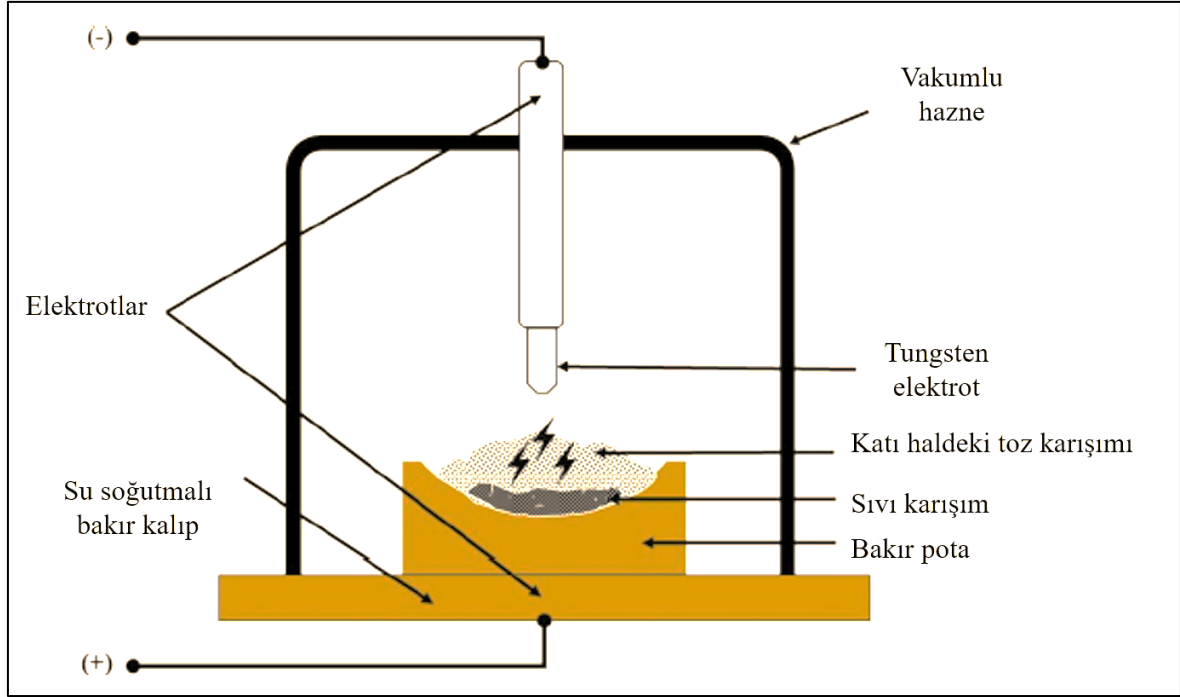
Torralba ve arkadaşları, YEA toz üretiminde literatürde bu zamana kadar kullanılan yöntemlerin kullanım sıklığını araştırmıştır ve Şekil 2.1.'deki grafikten de görüleceği üzere en çok tercih edilen toz üretim yöntemi MA iken tozların yoğunlaştırılmasındaki en yaygın teknik SPS'tir (Torralba, García-Junceda ve García-Junceda, 2019).



Şekil 2.1. YEA toz ve alaşımların üretiminde kullanılan farklı toz metalürjisi yöntemleri

2.3.2. Sıvı hal üretim teknikleri

YEA'ların sıvı halden üretim teknikleri, ark ergitme, vakum indüksiyon ergitme, bridgman yönlü katılma ve lazer ergitme/kaplama yöntemlerini içermektedir. Bu yöntemler içerisinde en yaygın kullanılanı ark ergitmedir (AE). Yöntem, alaşım tozları ya da ingot haldeki malzemenin, bir asal gaz ortamındaki (argon) su soğutmalı bakır pota içerisinde, tungsten elektrot tarafından oluşturulan ark yardımıyla oksidasyon olmaksızın eritilmesi esasına dayanır. Düşük enerji tüketimi, zaman tasarrufu ve düşük porozite oranları gibi pek çok avantaja sahip olan AE yöntemi ile yüksek soğuma oranlarında silindirik ingotlar başarıyla üretilebilmektedir. AE yönteminin şematik gösterimi Resim 2.2'de verilmiştir (Alshataif, Sivasankaran, Al-Mufadi, Alaboodi ve Ammar, 2020; Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2016).

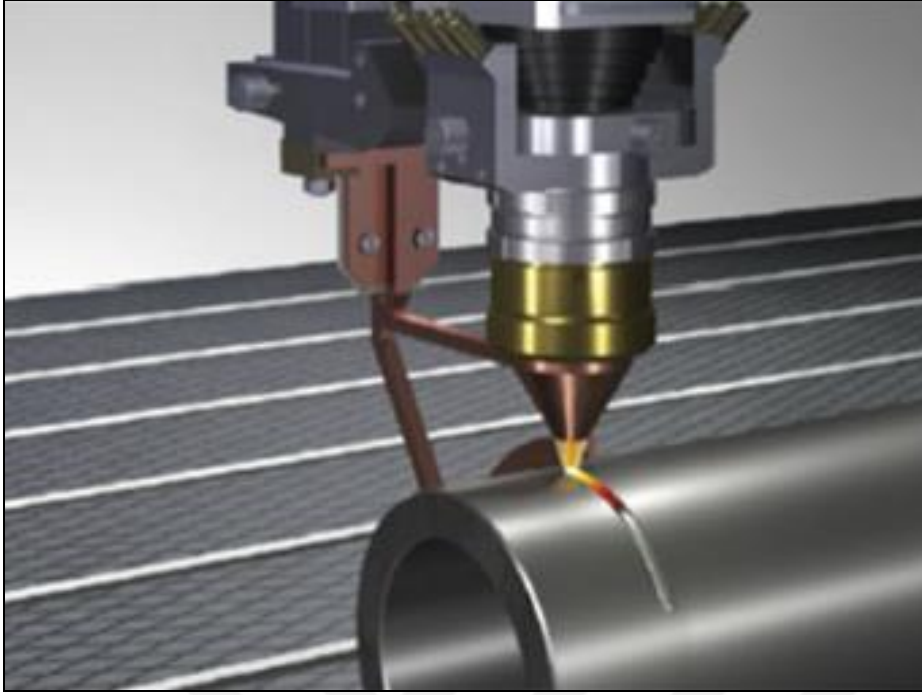


Resim 2.2. AE yönteminin şematik gösterimi

Sıvı halden üretim tekniklerinden bir diğeri olan vakum indüksiyon yönteminin esası da AE yöntemi ile benzerdir ancak burada ergitmeyi sağlayan güç, Eddy akımıdır. Burada bir manyetik alanın sebep olduğu elektromanyetik indüksiyon yoluyla iletken malzeme içerisindeki Eddy akımları indüklenerek metali eritmek için gerekli ısı elde edilir.

Bir başka yöntem olan Bridgman tekniği ise seramik kalıbın radyasyon yardımıyla ısıtılıp soğutulması ile karakterize edilir ve özellikle YEA'ların mikroyapı kontrolü ile özellik iyileştirilmesinde tercih edilir.

Yukarıdaki yöntemlerden farklı olarak lazer ergitme yöntemi ise lazerden yoğunlaştırılan ışın enerjisini altlık malzemenin çok küçük bir alanına odaklayarak ısı oluşturur ve ergitmeyi sağlar. Yöntemin bu özelliği çatlama, boşluk ve deformasyon gibi hataları en aza indirerek ince bir mikroyapı ile üstün yapışma gücü sağlar. Lazer kaplama işleminin işleyişi Resim 2.3'te verilmiştir (Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2016).



Resim 2.3. Lazer kaplama işlemine ait bir görüntü

2.3.3. İnce film biriktirme teknikleri

Buhar fazında yüzey kaplama tekniklerinde en çok kullanılan yöntem, magnetron püskürtmedir. Kaplama teknikleri ile ince film ya da tabaka YEA üretiminde de amaç, altlık olarak kullanılan düşük karbonlu çelik ve Al alaşımları gibi malzemelerin yüzeylerini korozyon, oksidasyon ve aşınmaya karşı dirençli hale getirmektir. DC ve radyo frekansın her ikisinin de kullanıldığı magnetron püskürtme tekniğinde, elektron yol uzunluğunu arttırmak için elektrik ve manyetik alanlardan faydalanılır ve böylece daha düşük argon basınçlarında daha yüksek püskürtme elde edilir (Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014).

2.3.4. Eklemeli imalat teknolojileri

Eklemeli imalat, seçici lazer sinterleme, seçici lazer ergitme, elektron ışın ergitme, 3D çizim ve ergiyik biriktirme gibi farklı teknikler kullanılarak katman katman parça üretme teknolojisidir. Bunlar arasında seçici lazer sinterleme ve lazer ergitme tabanlı teknikler, YEA'lar için daha uygundur. Çünkü yüksek sıcaklıklarda, kısa sürede ve daha hızlı soğutma ile özel mikroyapıları ve son derece karmaşık parçalar üretmeyi mümkün kılar (Alshataif ve diğerleri, 2020).

2.4. Yüksek Entropili Alaşımlarda Katı Çözelti Faz Oluşum Kuralları

YEA'ların çok sayıda temel bileşen içeren alaşım sistemlerinde oluşacak katı çözelti fazların tahmininde, Hume-Rothery kuralları yetersiz kalmıştır. Diğer yandan bu sistemlerin karmaşık yapısı ve buna bağlı olarak veri eksikliği, bilgisayar modelleme programlarının da bu konuda yetersiz kalmasına sebep olmuştur. Tüm bu sebeplerden doğan ihtiyaç üzerine araştırmacılar tarafından altı çeşit ampirik (deneysel) parametreler tanımlanmıştır. Bu parametrelerden ilki " ΔH_{mix} " karışım entalpisidir ve Miedema modeline dayalı bir etkileşim parametresidir. C_i ve C_j konsantrasyon bileşenleri, Ω ise alaşımdaki elementlerin ortalama ergime sıcaklığı olmak üzere aşağıdaki eşitlikler yazılır:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i=j}^n \Omega_{ij} C_i C_j \quad (2.5)$$

$$\Omega = 4\Delta H_{mix(ij)} \quad (2.6)$$

Burada, neredeyse sıfır veya negatif karışım entalpisi değerine sahip olmak idealdir çünkü eşitlik 2.1'e göre bu durum, entropinin Gibbs serbest enerjisini yönetmesine izin verir. Burada entropinin baskın olmasının (yani ΔH_{mix} değerinin tipik olarak -15 ile 5 kJ / mol değerleri arasında olması), intermetalik fazların oluşumunu istikrarsızlaştırdığı deneysel olarak gösterilmiştir. Diğer bir parametre olan konfigürasyonel karışım entropisi " ΔS_{mix} " ise aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$\Delta S_{mix} = - R \sum_{i=1}^n C_i \ln (C_i) \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte, entropi bileşenlerinden titreşimsel, elektronik ve manyetik bileşenlerinin her üçünden de baskın olan konfigürasyonel bileşeni dâhil edilmiştir.

Literatürdeki bazı ifadelerle göre alaşımın bileşimine bağlı olan bu terimin, katı çözelti oluşumu için ideal değerinin 1,61 R'yi aştığı durumlar olduğu ileri sürülmüştür. Ancak bu ifade eş atomlu olmadığı halde mikroyapısında katı çözelti fazlar içeren beşli YEA'lar için sınırlayıcı durumdadır. Bu yüzden $\Delta S_{mix} \geq 1,5 R$ olarak varsayılması gerekmektedir (Butler, 2016). Eşitlik 2.1 ve 2.5'i kullanarak üçüncü bir parametre, “ Ω ” tanımlanmıştır:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}} \quad (2.8)$$

Deneysel çalışmalar göstermiştir ki katı çözelti fazların oluşumu için alaşımdaki elementlerin ortalama ergime sıcaklık değeri olan Ω değeri, 1,1 ve üstündeki değerlerde olmalıdır. Ancak bu değer bir ölçüt olarak tek başına yeterli değildir ve bu sebeple dördüncü bir parametre olan atomik boyut uyumsuzluğu “ δ ”, tanımlanmıştır:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)} \quad (2.9)$$

Buna göre $\delta \geq \% 6,6$ değerlerinde katı çözelti oluşmazken (esas olarak metalik cam oluşmaktadır), $\%4 < \delta < \% 6,6$ değerleri arasında, Ω parametresi 1,1 olsa dahi katı çözelti oluşabilmektedir (Zaddach, 2015).

Beşinci parametre olan elektronegativite farkı “ $\Delta\chi$ ”, Fang ve arkadaşları tarafından metalik cam sistemlerinde kullanılmak üzere δ parametresine benzer şekilde tanımlanmıştır:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (2.10)$$

Burada χ_i , i bileşeninin elektronegativitesi ve c_i , i bileşeninin atomik fraksiyonudur. Hume-Rothery kuralları açısından bakıldığında $\Delta\chi$ parametresi, katı çözelti faz kararlılığını Ω ve δ parametrelerine benzer şekilde etkilemektedir.

Guo ve ekibi bu parametreyi YEA'lar için önermiş olmasına rağmen literatürde bu parametreye bağlı güçlü sonuçlar verilememiştir (Wilson, 2016).

Altıncı ve literatürde en çok çalışılan parametre, valans elektron konsantrasyonu “*VEC*” dir. *VEC* değeri, değerlik bandındaki d elektronlarını da içerecek şekilde toplam elektron sayısını temsil etmektedir ve “toplam valans sayısının toplam elektron sayısına bölünmesi” ile elde edilir. Bir alaşımı oluşturan bileşenlerin valans elektron konsantrasyonlarının ortalaması aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$= \sum_{i=1}^n C_i (VEC)_i \quad (2.11)$$

Burada c_i , i bileşeninin atomik fraksiyonu ve $(VEC)_i$, i bileşeni için *VEC* değeridir. Yapılan çalışmalar, özellikle Al içeren sistemlerde $VEC < 6,7$ olduğunda HMK kararlı fazı; $VEC \geq 8$ olduğunda YMK kararlı fazı ve *VEC* değeri bu değer arasında ise HMK + YMK faz oluştuğunu doğrulamıştır (Wilson, 2016). Literatürde AlCoCrFeNi esaslı YEA'larda Co ve Ni gibi elementlerin kararlı YMK faz oluşturma; Al ve Ti gibi elementlerin ise kararlı HMK ve/veya B2 tip fazlar oluşturma eğiliminde olduğu iyi bilinmektedir (Butler, 2016). Valans (değerlik) bandındaki toplam elektron sayısı ile hesaplanan *VEC* parametresi, Cr ve V içeren alaşımlarda σ -faz intermetaliklerin faz oluşum tahmininde de kullanılabilmektedir (Zaddach, 2015).

2.5. Yüksek Entropili Alaşımların Uygulamaları

Yüksek entropili alaşımların araştırmaları geç başlamış olsa da, gün geçtikçe keşfedilen mükemmel performansları sayesinde endüstriyel üretimde geniş bir uygulama potansiyeli vadetmektedir. Örneğin ince film HEA'lar ile ısıya veya aşınmaya dayanıklı kaplamalar, difüzyon bariyerleri ve kesici takımlar için sert kaplamalar geliştirilebilir ki bu termal püskürtme ve magnetron püskürtme gibi çok yaygın kaplama yöntemleriyle kolaylıkla gerçekleştirilebilir.

Xiubing ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, FeCrNiCoCu YEA kaplamaların sertlikleri, ısıtılma işlemle artırılarak kaplama özellikleri geliştirilmiştir. YEA ince film teknolojileri şu an yalnızca yüksek hız takım malzemeleri gibi çok küçük ve pahalı cihazlara uygulanabilmektedir.

YEA'lar için bir diğer uygulama da YEA fiberlerdir. Geleneksel döküm alaşımları ve tek kristal malzemelerle karşılaştırıldığında fiber YEA'lar çok daha yüksek dayanım, mükemmel süneklik gibi üstün özellikler sergilemektedir. Li ve ekibi 1,00 mm ile 3,14 mm çaplarında $Al_{0.3}CoCrFeNi$ YEA fiberler geliştirmiştir. Yaptıkları karakterizasyon ve çekme testleri sonrasında YEA fiberlerin dayanım ve süneklik değerlerinin, aynı kompozisyona sahip döküm malzemenin neredeyse üç katı değerinde olduğunu rapor etmişlerdir (Zhang, 2019).

Yüksek entropili refrakter alaşımlar (YERA) da alaşımların sıcaklık kapasitesini, geleneksel süper alaşımların ötesinde artırmak için ortaya çıkmış olan başka bir yaklaşımı temsil etmektedir. CrNbTiVZr YERA'ların geliştirildiği bir çalışmada, düşük yoğunlukta ve daha yüksek ergime noktasında, önemli ölçüde iyileştirilmiş yüksek sıcaklık dayanımı elde edilmiştir. Çalışmanın devamında YERA kompozisyonuna, mikroyapıda HMK faz oluşturma eğiliminde olan Al elementi eklendiğinde ise yüksek sıcaklık dayanımının, 1073 K ile 1473 K sıcaklıkları arasında % 50 oranında artırıldığı beyan edilmiştir (Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2016).

2.6. Toz Metalurjisi ve Mikrodalga Sinterleme

Toz metalurjisi (TM), metal veya seramik tozlarının belli oranlarda karıştırılıp istenilen şekilde sıkıştırılması ve sonrasında kontrollü atmosferde sinterlenmesi esasına dayanan bir üretim yöntemidir. TM geniş aralıktaki kullanımı sayesinde malzeme üretim teknolojilerinde önemli bir role sahiptir. TM'nde sıkıştırma ve sinterleme ile doğrudan nihai ürün veya son şekline yakın özellikte ürün oluşturulabilir ve böylelikle ikincil işlemlere duyulan ihtiyaç ortadan kaldırılmış olur. TM'de parça üretiminde işlem basamakları sırasıyla şu şekildedir: karıştırma, sıkıştırma (presleme), sinterleme ve sinterleme sonrası işlemlerdir.

“Toz karıştırma”, birbirinden farklı şekil, boyut ve yoğunluklara sahip tozların bir karıştırıcı yardımıyla homojen bir karışım elde edilebilmek amacıyla, belirli sürelerde karıştırılması işlemidir.

“Presleme”, kalıp boşluğunu dolduran toz karışımının, belirli bir basınç yardımıyla sıkıştırıldıktan sonra kalıptan çıkarılması işlemidir. TM’de ihtiyaca göre mekanik ya da hidrolik tipte ve farklı basınçlar uygulayan presler kullanılmaktadır. Presleme esnasında ham parçada yoğunluk değişimi gözlenmektedir. İlk etapta, toz partiküllerin hareketi ile paketlenme gerçekleşir ve bu durum yoğunluğu hızlı bir şekilde arttırır. Bir sonraki aşamada ise uygulanan basıncın artmasıyla birlikte toz partiküllerin maruz kaldığı elastik ve plastik deformasyonlar ve bunun sonucunda meydana gelen mekanik kilitlenmeler sebebiyle yoğunluk daha yavaş ve dengeli şekilde artmaya devam eder.

“Sinterleme” basamağında ise temas halindeki katı parçacıkların, ergime sıcaklıklarının altındaki bir sıcaklıkta birbirlerine bağlanarak mukavemetin arttırılması sağlanır. Bu aşamada, başlangıç nokta temasında olan tozlar arasında önce bir boyun oluşur. Sonrasında, gözeneklerin kapanması ve yuvarlak hale gelmesi ve son olarak küreselleşmesi ile yoğunluk ve mukavemet artışı meydana gelir. Bu işlemin esas amacı da sıkıştırılmış tozları yoğunlaştırarak malzemenin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmektir (Algan, 2015).

Sinterleme yöntemleri temel olarak geleneksel ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılır. Geleneksel sinterlemede parti tipi fırınlar, az miktarda parça üretimi ya da laboratuvar çalışmaları için kullanılırken; sürekli fırınlar yüksek miktarda parça üretimi ihtiyacında kullanılır. Prensip olarak her iki türdeki fırınlar da aynı şekilde çalışır: preslenmiş parçalar, koruyucu bir gaz atmosferinde ya da koruyucu atmosfer olmaksızın, zaman ve sıcaklık kontrolü sağlanarak ısıtılır. Parti tip fırınlarda, toz metal parça soğuk olarak fırına yüklenir, kapak kapatılır, fırın belirlenen sıcaklığa ısıtılır, burada belirli süre bekledikten sonra soğumaya bırakılır. Sürekli fırınların parti tip fırınlardan farkı ise “ön ısıtma, yüksek ısıtma, geçiş ve soğutma bölgesi” gibi farklı bölgeler içermesidir ki bu tip fırınlarda her işlem için bir bölge sorumludur.

Burada sözü edilen fırınlarla yapılan geleneksel sinterleme yöntemlerinin hepsinde, toz metal parçanın ısıtma, bu sıcaklıkta bekletme ve soğutma çevrimleri uzun zaman almakta, enerji sarfiyatı artmaktadır. Hızlı sinterleme yöntemlerinden SPS, lazer ve mikrodalga sinterlemede ise daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde toz partiküller arasında bağlanma ve dolayısıyla yoğunlaşma elde edilebilmektedir (Avcı, 2018). SPS yönteminin çalışma prensibi, Bölüm 2.3.1’de verilmiştir.

Mikrodalga sinterlemede ısıtma anlık ve hızlıdır, ısınma özellikleri ısıtılan malzemeye bağlıdır ve ısıtma esnasında geleneksel sinterlemedeki gibi bir termal iletkenlik mekanizması söz konusu değildir. Mikrodalgalar, 0,3 ile 300 GHz frekans aralığında, bir elektrik alan ile buna dik manyetik alandan oluşan elektromanyetik radyasyonlardır. Mikrodalga ile malzeme üretimlerinde, zaman tasarrufu, maliyet düşüklüğü, temizlik ve çevre dostu işleme gibi endüstriyel manada pek çok avantaj bulunmaktadır. Bu avantajları kullanmak amacıyla 1979 yılından beri teorik ve deneysel birçok araştırma yapılmaya devam etmektedir (Mishra ve Sharma, 2016). Mikrodalga sinterleme esnasında, geleneksel sinterlemenin aksine ısıtma, numune merkezinden dışarı doğrudur. Böylelikle uniform bir ısıtma, geleneksel sinterlemeye göre çok daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir ve yüksek yoğunluk değerleri elde edilebilmektedir (Anklekar, Bauer, Agrawal ve Roy, 2005; Saitou, 2006).

Malzemelerin mikrodalgalarla etkileşimi, mikrodalgaları geçirebilme özelliğine göre saydam, absorblayıcı ve opak malzemeler olmak üzere üçe ayrılır. Saydam malzemeler, mikrodalgaları, çok önemli bir kayıp olmaksızın içlerinden geçirebildikleri için fırınlarda yalıtım malzemesi olarak kullanılırlar. Absorblayıcı malzemeler, yüksek kayıplı malzemelerdir, mikrodalgalara bağlanarak mikrodalga enerjisini ısıya dönüştürürler ki mikrodalga absorpsiyonu malzemeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Opak malzemeler, mikrodalgaları iletmedikleri ve absorblayamadıkları için yüzeyden yansıtırlar. Metaller de bu sebepten ötürü mikrodalga ile etkili bir şekilde ısıtılamamaktadır ancak son yıllarda da mikrodalga enerjisinin metal esaslı malzemelerin işlenmesinde etkili bir şekilde kullanılabileceği fark edilmiştir. Ancak metal esaslı malzemelerin mikrodalga radyasyonları kullanılarak işlenmesi, malzemelerin farklı emme özellikleri sebebiyle zor bir iştir.

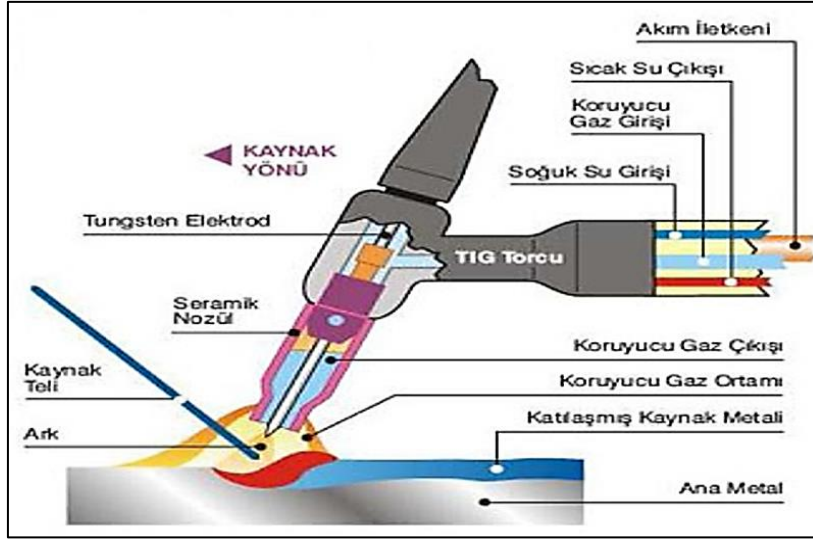
Bu yüzden metal esaslı malzemelerde, metal tozlarının mikrodalga ısıtma davranışını ve ısıtma esnasındaki olayları anlamak için kapsamlı teorik ve deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır (Mishra ve Sharma, 2016).

Tez çalışmasının bu kısmında vakum ark ergitme öncesinde mikrodalga sinterleme yönteminin, YEA'ların mikroyapı ve mekanik özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler incelenecektir.

2.7. Yüksek Entropili Alaşımların Kaynaklanabilirlikleri ve TIG (Tungsten İnert Gaz) Kaynak Yöntemi

Kaynaklanabilirlik ya da başka bir deyişle kaynak edilebilme kabiliyeti, aynı ya da farklı türden malzemelerin, ısı ve/veya basınç uygulanarak birleştirilmeleri esnasında sergilemiş oldukları davranış olarak ifade edilebilir. Örneğin “iyi kaynak kabiliyetine sahip” olarak tanımlanan metaller, birleştirme işlemi ile iki ayrı parçadan tek bir parça haline kolaylıkla getirilebilirler ve kaynaklı birleştirme sonrasında kabul edilebilir oranlarda mukavemet, tokluk ve süneklik özelliği sergilerler. Kaynak kabiliyeti kaynak metalinin ergime noktası, ısı iletkenlik, ısı genleşme vb. gibi pek çok özelliğine bağlıdır (Erdin, 2019).

Ergitme kaynak yöntemlerinden biri olan TIG kaynak yönteminde, “ergimeyen” tungsten elektrot ile iş parçası arasında koruyucu bir gaz atmosferi ortamında ark oluşturularak iki parça birleştirilir. Alternatif ve doğru akımın her ikisinin de kullanılabildiği bu yöntemde ısı girdisi kutuplamaya ve kullanılan akıma bağlı olarak değişir. TIG yönteminde, 6 mm'den ince kesitli parçalar dolgu metali gerektirmeksizin her pozisyonda birleştirilebilmektedir (Kou, 2003). Isı girdisi kontrol edilebildiği ve hemen hemen tüm metallerin kaynağında kullanılabildiği ve kaliteli bir kaynak dikişi elde edilebildiği için, diğer kaynak yöntemlerine kıyasla avantajlı bir yöntemdir (Kearns, 1978). TIG kaynak yönteminin sistematik gösterimi Resim 2.4'te verilmiştir (Baylan, 2021).



Resim 2.4. TIG yönteminin sistematik gösterimi (Baylan, 2021)

Koruyucu gaz olarak argon ve helyum kullanılan TIG yöntemi, kaynak sonrası mekanik özelliklerin korunması, yüksek kaynak hızı sağlanması, ısı distorsiyonlarının azlığı gibi pek çok avantaja sahiptir. Bu yöntemle bütün çelik türlerinin yanı sıra Al ve Cu alaşımları da kaynak edilebilmektedir. Diğer yöntemlere göre sorunsuz ve her pozisyonda kolaylıkla uygulanabilir olması sebebiyle TIG yöntemi, özellikle paslanmaz çelik gibi çok geniş endüstriyel kullanıma sahip malzemelerin kaynağında ve zor ulaşılabilir/erişilmez yerlerde kaynak gerektiren endüstriyel uygulamalarda çokça tercih edilen bir yöntem olmuştur (Milli Eğitim Bakanlığı, 2011). Örneğin otomatik sistem TIG ekipmanı ile havacılık endüstrisindeki beklentiler karşılanabilmekte, ulaşımı zor alanlarda kaynak edilebilme mümkün kılınmaktadır. Ancak bu teknikte kabul edilebilir numune kalınlıkları folyolar için 0,076 mm'dir. Diğer yandan TIG yöntemi, oluk kaynaklarında da zaman ve maliyet açısından avantajlı bir kaynak yöntemidir (Kearns, 1978).



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

YEA'ların keşfiyle çok bileşenli alaşımların termodinamiği, karakterizasyonu ve imal edilebilirliği konularına ilgi artmıştır. Son 10 yılda YEA üzerine yapılan literatür çalışmaları 500 kat artmıştır çünkü araştırmacılar, "YEA nedir, eşit oranlı kompozisyonlarda ne gibi özellikler elde edilir" gibi soruların cevabını aramaktadır. Bu soruları cevaplayabilmek için YEA'nın potansiyel üretimi ve fizibilitelerinin değerlendirilmesi, yapısal/fonksiyonel özellikleri ile maliyet, işlenebilirlik, kaynaklanabilirlik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Ancak elde edilen verileri değerlendirirken geleneksel alaşımlar ile kıyaslama yapmak doğru değildir çünkü YEA'lar "esas alaşım metali" ile oluşturulmamıştır (Fu, Schuh ve Olivetti, 2017).

Nispeten yeni bir malzeme olan YEA'ların faz diyagramlarına dair bilgi sınırlıdır. Bu sebeple bileşenlerin ve kompozisyonların seçimi çoğu zaman deneme - yanılma yöntemiyle yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde YEA'larda en çok kullanılan elementlerin Ni, Ti, Fe, Al ve Cu olduğu rapor edilmiştir (Zhang, Wang, Jiang, Zhu ve Sun, 2017). Co, Cu ve Ni YMK yapılı elementlerdir ve YEA içinde YMK fazı kararlaştırıcı etki yaparlar. Cr, Mo, V ve Ti ise yüksek sıcaklık HMK yapılı elementlerdir ve HMK faz oluşturma eğilimindedir. Wang ve ekibinin bir çalışmasında $AlCo_xCrFeNiTi_{0.5}$ alaşımında Co oranı arttıkça YMK fazının arttığı rapor edilmiştir (Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014).

Literatürde maliyet-performans ilişkisi göz önüne alınarak yapılan araştırmalarda uygun alaşım sistemleri $AlCrCuFeMnNi$, $AlCrCuFeNi$, $AlCrFeNi$, $AlCrCuFeNiTi$, $AlCrFeMnNi$, $AlFeMoNi$, $CrCuFeMnNi$, $CrFeMnNi$ ve $CrFeMnNiTi$ olarak rapor edilmiştir (Fu, Schuh ve Olivetti, 2017).

Literatürdeki çalışmaların büyük bir kısmı YEA'larda element türü ve miktarının özelliklere etkisi ile mukavemeti arttırmak için çökelti oluşturulması üzerinedir. Gwalani ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, YMK yapılı $Al_{0.3}CuCrFeNi_2$ alaşımında çökelti sertleşmesi ile mukavetlendirmede bakırın rolü incelenmiştir (Gwalani ve diğerleri, 2017). Çalışmaların bir kısmı da YEA'lara farklı sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem ya da oksidasyon işlemlerinin YEA mikroyapılarında meydana getirdiği değişimlerin incelenmesi üzerinedir (Rao ve diğerleri, 2017).

Geleneksel alaşımlarda katkı elementi olarak yaygın şekilde kullanılan bor elementinin, 10 yıldan eski bir geçmişi olan YEA'ların kompozisyonlarında kullanımı nispeten yeni bir durumdur. Atomik yarıçapı küçük olan borun, geleneksel alaşımlarda tane inceltme, dayanım, sertlik ve yüzey sertliğini artırma gibi pek çok etkisi vardır. 2013 yılında bir grup araştırmacı lazer katılaştırma tekniği kullanarak en yüksek karışım entalpisi elde etmek amacı ile 10 bileşenden oluşan bir CoNiCrAlSiCuTiMoB_{0,5} YEA üretmiştir. XRD analizi sonucunda bor atomlarının, oktahedral arayer noktalarını işgal ederek belirli kayma doğrultularında uzama ve yumuşamaya sebep olduğu rapor edilmiştir. Çalışmada bor elementinin arayer konumlarında yüksek çözünürlükte olduğu ve bunun sebebinin YEA'yı oluşturan 10 element ile sağlanan "termodinamik kararlılık" olduğu öne sürülmüştür. Numunelere yapılan mekanik testler sonucunda yüksek sertlik, arzu edilen kırılma tokluğu ve iyi bir yüksek sıcaklık yumuşama direnci elde edildiği rapor edilmiştir (Zhang, He ve Pan, 2013). 2015'te başka bir grup AlCoCrFeNi YEA'na az miktarda bor katkısının ($x = 0, 0,01, \dots, 0,09$ ve $0,1$) mikroyapı ve özelliklerdeki etkisini incelemiştir. Çalışmada katkı olarak bor elementinin seçilmesinin birkaç sebebi olduğu beyan edilmiştir. Buna göre bor, diğer elementlerle yüksek negatif (-) karışım entalpisine sahiptir:

$$\Delta H_{(B-Co)} = - 24,$$

$$\Delta H_{(B-Cr)} = - 31,$$

$$\Delta H_{(B-Fe)} = - 26,$$

$$\Delta H_{(B-Ni)} = - 24 \text{ kJ/mol}.$$

Yukarıda gösterilen yüksek negatif ΔH değerleri, alaşımın mikroyapısında borit oluşumuna sebep olmaktadır ve böylelikle alaşımların basma dayanımı ile aşınma direnci artmaktadır. Bor elementinin bir diğer özelliği, atomik boyutunun diğer elemenlerden çok daha küçük olmasıdır sebebiyle katılaşma sırasındaki difüzyonunun kolay olmasıdır. Difüzyon olayı, faz oluşumunda kilit bir parametredir ve faz yapısının değişmesi malzemedeki bütün özellikleri etkiler. Diğer yandan geleneksel alaşımlara az miktarda yapılan bor katkısının, alaşım mikroyapısında tane yapısını inceltme etkisi sağladığı bilinmektedir. Zhang ve ekibinin yapmış olduğu çalışma sonucunda, normalde eş eksenli tane yapısı sergileyen alaşımın bor katkısından sonra dendrit tane yapısına dönüştüğü rapor edilmiştir.

Bor katkısı ile birlikte YEA'nın kristal yapısı " $B_2 + HMK$ " yapıdan, " $B_2 + HMK + YMK$ " yapıya dönüşmüş; sertliğin ise ilk önce artıp daha sonra da azaldığı; bor içeriği arttıkça faz yapısının HMK yapıdan YMK yapıya dönüşmeye eğilimli olduğu beyan edilmiştir. Atom çapı diğerlerinden küçük olduğu için bor katkısının kristal kafeste yüksek gerinme enerjisi oluşturduğu; katılaşma sırasında bor atomlarının katı-sıvı arayüzeylerine doğru giderek gerinme enerjisini düşürdüğü ve böylelikle dendrit oluşumu sağlandığı rapor edilmiştir (Chen, Lu, Wang ve Li, 2015).

YEA kompozisyonlarında bor elementinin etkisinin incelendiği bir başka çalışmada $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ alaşımına çeşitli oranlarda ($x=0\sim 1$) bor ilave edilmiştir. XRD sonuçlarına göre bor içermeyen alaşımda basit YMK katı çözelti fazı oluşurken, bor içeren kompozisyonlarda YMK kristal yapının yanısıra borit çözelti pikleri elde edildiği rapor edilmiştir. EDS sonuçlarında bor içermeyen alaşımda tipik olarak dendrit içi ve dendritler arası iki bölge olduğu, bor katkılı alaşımlarda ise dendrit ve dendritler arası bölgelerde kırıntı şeklinde çökeltiler oluşmaya başladığı rapor edilmiştir (Cr, Fe, Co elementi zengince boritler). Bor içeriği arttıkça borürlerin boyutunun arttığı ve bakırca zengin dendritler arası fazların kaybolmadığı; bor içermeyen alaşımda dendritik yapının ve YMK kafes sabitinin değişmediği; borit çökeltilerinin sertliği arttırdığı ve bu artışın bor oranıyla güçlü bir korelasyona bağlı olduğu beyan edilmiştir. Aşınma testi sonuçlarına göre ise bor oranı düşük olduğunda abrazyon ve oksidatif aşınmanın baskın olduğu; bor oranı arttığında ($x \geq 0,6$) ise aşınma yüzeylerinin daha pürüzsüz hale geldiği rapor edilmiştir. Ayrıca sünek YMK fazı ile sert boritler arasındaki uyum sayesinde aşınma dayanımının geliştiği ifade edilmiştir. Ω ve δ kriterleri incelendiğinde, bor içermeyen alaşımda sırasıyla 16,26 ve % 4,1 değerleri elde edildiği ve bu değerlerin basit katı çözelti oluşumu için uygun olduğu ifade edilmiştir. Cu elementi Co, Cr ve Fe ile (+) karışım entalpisine sahiptir ve bu yüzden bor katkısı olmadığında Co, Cr ve Fe ile karışmaz. Bu durum dendritler arası bölgelerde segregasyona sebep olarak YMK matris fazını azaltır. Bor katkısı olduğunda ise Ω değeri azalırken, δ değeri artar. Bu durumda, katı çözelti oluşumu için Ω değeri uygundur. Diğer yandan bor ile diğer elementler arasındaki atomik boyut farklılığının çok olması, çok sayıda kafes çarpılmasına sebep olacak bu da gerinme enerjisinin artmasına bağlı olarak katı çözeltinin kararlılığını düşürecektir. Bor elementinin, diğer elementlerle ikili karışım entalpileri çok yüksek olduğu için borit oluşturmaya eğilimlidir ancak Al ve Cu elementleri ile borit oluşmamaktadır.

Yapılan çalışmada aşınma dayanımları incelendiğinde, bor katkılı alaşımlardaki sert boritlerin genellikle sünek ve YMK matris fazında olduğu ve boritler arasındaki kimyasal kovalent bağ yapısının, aşınma dayanımını arttırdığı rapor edilmiştir (Xiaotao ve diğerleri, 2016).

Son yıllarda YEA'larda oluşacak fazları tahmin etmek amacıyla karışım entropisi (ΔS_{mix}), atomik boyut farklılığı (δ), karışım entalpisi (ΔH_{mix}) ve valans elektron sayısı (VEC) gibi pek çok ölçüt geliştirilmiştir. Literatürde, YEA'da faz oluşumunda önemli bir parametre olarak görülen VEC değerinin " ≥ 8 " olduğu durumda YMK faz; " $< 6,87$ " olduğu durumda HMK faz; bu iki değer arasında olduğunda ise "YMK + HMK" faz oluşma eğiliminde olduğu ifade edilmektedir. Ark ergitme yöntemi ile $(AlCoCrFeNi)_{100-x}Ni_x$ ve $(CoCrCu-FeNi)_{100-x}Mo_x$ YEA üretilen bir çalışmada alaşıma Ni elementi katkılандığında VEC değerinin yükselerek YMK katı çözeltilerin oluştuğu ve buna bağlı olarak sünekliğin arttığı; aynı alaşıma Mo elementi katkılандığında ise düşük VEC değeri sebebiyle HMK katı çözelti oluştuğu ve dayanımın arttığı rapor edilmiştir. Bu sonuçlara göre yüksek süneklik ve yüksek dayanım özelliklerinin her ikisinin de istendiği pratik uygulamalarda, VEC değerinin 6, 87 ile 8 değerleri arasında olması gerektiği vurgulanmıştır (Chen ve diğerleri, 2018). Elektron konsantrasyonu - faz ilişkisi üzerine çalışan başka bir grup araştırmacı ise 200'den fazla YEA'nın kafes parametrelerini, kristal kafeslerini, faz ve elektron kompozisyonunu incelemiş ve yapıda % 100 oranında Laves fazının istendiği durumlarda " $6,7 < VEC < 7,3$ " şartının sağlanması gerektiğini ifade etmiştir (Gorban, Krapivka ve Firstov, 2017).

YEA' da katılaşma esnasındaki kompozisyon ayrışmalarını önlemek amacıyla ark ergitme yöntemi yerine lazer kaplama yönteminin kullanıldığı bir çalışmada, inşaat ve mühendislik yapılarında kullanılan yüksek süneklik ve iyi kaynak edilebilirlik özelliklerine sahip Q235 çeliği üzerine, $Al_2CoCrCuFeNiTi_x$ alaşımı kaplanmıştır. Mikroyapı ve elementel analizler sonucunda alaşımda segregasyon olmadığı gözlemlenmiş, kaplamalarda yüksek korozyon dayanımı ile yüzey sertlik değerleri elde edildiği rapor edilmiştir (Qui, 2018).

Seol ve arkadaşlarının bir çalışmasında vakum indüksiyon yöntemi ile üretilen $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ ve $Ni_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}$ YEA'lara bor katkılandıktan sonra soğuk hadde ve ısıt işlem uygulanmıştır.

YEA'ların kriyojenik şartlardaki dayanım özelliklerinin incelendiği bu çalışmada ekip, borun tane sınırlarında ayrışmasını esas alan alaşım sistemi yerine tane içlerinde çözünmesini temel alan bir güçlendirme stratejisi uygulamıştır. Elde edilen sonuçlara göre bor katkılı her iki alaşımın da kriyojenik şartlardaki dayanımı ve akma dayanımının arttığı rapor edilmiştir. Burada yüksek entropi fazlarında borun bileşim esaslı çözünürlüğünün ayarlanması sayesinde, YMK matris içinde kalan çözünmüş borun konsantrasyonu ayarlanarak ara yüzey dayanımını artırma ve tane inceltme gibi pek çok konuda avantaj sağlanacağını öne sürülmüştür (Seol ve diğerleri, 2020).

Aguilar-Hurtado ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada lazer katılaştırma tekniği ile $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ ile hazırlanan YEA'lara yapılan bor katkısının, mikroyapı, sertlik ve aşınma dayanımına etkisi incelenmiştir. Atomik olarak % 3, 5 ve 10 bor katkılanan alaşımların YMK-HSP kristal fazlardan oluşan mikroyapıda dendritler arası bölgelerde ötektik faz oluşturduğu; kristal yapısı $(\text{CrFe})\text{B}_2$ boritlerden oluştuğu görülen ötektik fazın mikro sertliği arttırdığı ve alaşım sisteminin “aşındırıcı tip” aşınma davranışını geliştirdiği rapor edilmiştir (Aguilar-Hurtado ve diğerleri, 2020).

Shi ve arkadaşları bir çalışmalarında, AE ile üretilen YMK kübik yapıdaki CoCrNi orta entropili alaşımına (OEA) 30 ile 1600 ppm oranlarında bor katkılanmış ve soğuk haddeleme yaptıktan sonra alaşımda meydana gelen yapısal değişiklikleri incelemiştir. Ekip bor katkısı sonucunda mikroyapıda Cr elementince zengin ikinci bir faz meydana geldiğini ve tane incilmesi elde edildiğini rapor etmiştir. Bunun yanısıra çekme testi sonucunda en fazla bor katkılanan CoCrNi-1600 OEA'nda yaklaşık 1,35 GPa akma dayanımı, 1,48 GPa çekme dayanımı ve % 11 süneklik ile en başarılı sonuçlar elde edildiği beyan edilmiştir (Shi, Wang, Li, Li ve Wang, 2020).

Li ve arkadaşlarının bir çalışmasında $\text{FeCoNi}_{1.5}\text{CuB}$ YEA'na ağırlıkça 0,1, 0,2 ve 0,5 oranlarında nadir toprak elementi itriyum (Y) katkısı yapılmıştır. Numunelerin üretiminde soğuk izostatik pres ve mikrodalga sinterleme tekniklerinin kullanıldığı çalışma sonucunda mikroyapıda, M_3B (M: Fe, Co, Ni) fazı, Cu elementince zengin YMK fazı ve itriyum elementince zengin çökelti olmak üzere üç farklı faz elde edildiği rapor edilmiştir.

Alaşımda itriyum içeriğinin artması ile birlikte alaşımın “entropi/entalpi oranı”nın artmasına bağlı olarak itriyum elementince zengin bölgede YB_6 partikülleri oluşmaya başladığı ne sürülmüştür ve mekanik özellikler incelendiğinde en yüksek basma dayanımının 1750 MPa ile 0,2 oranında itriyum içeren alaşımda elde edildiği rapor edilmiştir (Li ve diğerleri, 2020).

Wang ve arkadaşlarının bir çalışmasında eriyik savurma (melt spinning) tekniği ile üretilen yüksek entropili $(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.0625}Nb_{0.0625})_{100-x}B_x$ amorf alaşımına, atomik olarak % 8 ile 14 oranları arasında bor katkılanmıştır. Artan bor oranı ile birlikte kristalleşmenin başladığı sıcaklık ve vickers sertliğinin arttığı rapor edilmiştir (Wang ve diğerleri, 2020).

Gelecekte uygulama odaklı YEA’nın araştırma ve teknolojik gelişmeleri üzerinde, kaynaklanabilirlik kabiliyeti önemli bir potansiyel etkiye sahip olan nispeten yeni bir alandır. YEA’lar için uygun kaynak yöntem ve parametrelerinin seçimi, endüstriyel uygulamalarda YEA’ların kullanımı açısından çok önemlidir. Diğer yandan kaynak sonrası YEA yapısında meydana gelebilecek kaynak hatalarını da iyi bir şekilde yönetmek gereklidir. Bu konuyla ilgili Guo ve ekibi, denizcilik endüstrisinde hizmet veren uygulamalar için kaynaklı birleştirmelerin korozyon özelliklerinin performansı etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğunu öne sürmüştür (Guo ve diğerleri, 2019).

Literatürde YEA’ların kaynaklanabilirliği üzerine az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlardan biri olan Cui ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, ark ergitme ile üretilen $CoCrFeNiAl$ YEA’na bindirme kaynaklarında sıklıkla kullanılan “nokta kaynağı” yapılmıştır. Kaynak sonrası mikroyapının dendritik morfolojide ve homojen olduğu gözlemlenmiştir (Cui, Ma, Feng, ve Wang, 2014). Başka bir ekibin çalışmasında $CrMnFeCoNi$ YEA numunelere “elektron ışın kaynağı” yapılmıştır. Kaynak sonrası katılama çatlakları gözlenmediği ve dayanım ile sünekliğin değişmediği rapor edilmiştir (Wu, David ve Bei, 2016).

Nam ve ekibinin yapmış olduğu bir çalışmada ise döküm ya da haddeleme yöntemiyle üretilen Cantor alaşımlarına ($\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$), düşük ısı girdisine sahip ve avantajlı tekniklerden biri olan lazer kaynak yöntemi ile birleştirme işlemi yapılmıştır. Kaynak işlemi sonrasında YEA’larda makro boyutta bir kaynak hatasına rastlanmadığı; haddelendikten sonra kaynakla birleştirilen numunelerin, döküm ile üretilip kaynaklanan numunelerden daha yüksek sertlik değerleri sergilediği rapor edilmiştir. Diğer yandan döküm yöntemiyle üretilen numunelerin kaynak metalindeki sütunsal dendritlerin, ana malzemedan yaklaşık iki yüz kat daha küçük olduğu ve bu durumun döküm numunelerde kaynak metali ile ana metal sertlikleri arasında büyük farklılıklara sebep olduğu rapor edilmiştir. Aynı çalışmada çekme dayanımları incelendiğinde ise haddeleme ile üretilen ve kaynak yapılan numunelerin çekme dayanımının, döküm-kaynaklı numunelerin dayanımının neredeyse iki katı olduğu ve bu durumun haddelenen numunelerdeki yüksek sertlik değerlerinden kaynaklandığı beyan edilmiştir (Nam ve diğerleri, 2019).

Zhu ve ekibinin bir çalışmasında $\text{Co}_{16}\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{28}$ YEA’lar sürtünme-karıştırma kaynak yöntemi ile 30 mm/dk ile 50 mm/dk dönme hızlarında birleştirilmiştir. Birleştirme sonrasında kaynaklı YEA’ların mikroyapılarının ince tane yapısı sergilediği; “alın altına uyuma hatası” dışında herhangi bir hata gözlemlenmediği; sürtünme-karıştırma kaynak yönteminin elektron ışın kaynak yöntemine göre daha avantajlı olduğu rapor edilmiştir. Söz konusu bu durumun, elektron ışın kaynak yönteminde ergitme bölgesinde meydana gelen iri tanelerden kaynaklandığı rapor edilmiştir (Zhu ve diğerleri, 2018).

Sokkalingam ve ekibi bir çalışmalarında $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ YEA’na 12 V, 40 A ve 80 mm/dk kaynak hızı parametreleri ile TIG kaynağı yapmıştır. Mikroyapı incelemelerinde kaynak işlemi sonucunda kaynak metalinde ince tanelerin uzayarak dendritik bir mikroyapı oluşturduğu ve bu sebeple kaynaklı birleştirme yapılmamış numunelere göre sertlik ve dayanımda düşüş olduğu rapor edilmiştir (Sokkalingam, Mishra, Cheerhira, Muthupandi ve Sivaprasad, 2017).

Oliveira ve ekibi, literatürde en çok çalışılan kompozisyonlardan biri olan ve haddelenmiş eş atomlu CrMnFeCoNi YEA’lara 60 A akım, 9,2 V gerilim, 4,2 mm/sn kaynak hızı ve 131,4 J/mm ısı girdisinde gaz tungsten ark kaynağı yapmıştır.

Birleştirme işlemi sonrasında CrMnFeCoNi YEA'ların kaynaklanabilirliğinin iyi olduğu ve hiçbir kaynak hatası gözlemlenmediği rapor edilmiştir. Çalışmada kaynak bölgesinde ısı tesiri altında kalan bölge (ITAB) olduğu ve kaynaklı birleştirmelerin çekme dayanımlarının ana malzemeden daha düşük olduğu rapor edilmiştir. Dayanımdaki düşüşün, ITAB'da meydana gelen tane yapısı değişikliği sebebiyle meydana geldiği ve kaynak sonrası ısıtıl işlemler ile mekanik özelliklerdeki bu düşüşün giderilebileceği beyan edilmiştir (Oliveira ve diğerleri, 2020).

Wu ve arkadaşları bir çalışmada, “yüksek enerji yoğunluğu-düşük ısı girdisi”ne sahip elektron ışın kaynağı ve “düşük enerji yoğunluğu-yüksek ısı girdisi”ne sahip gaz tungsten ark kaynak yöntemlerini kullanarak CoCrFeMnNi YEA'lara alın birleştirme yapmıştır. Elektron ışın kaynağında 125 KV güç, 2,2 mA akım ve 38 mm/dk hız kullanılırken; gaz tungsten ark kaynağında 8,4 V gerilim, 75 A akım ve 25,4 mm/dk kaynak hızı parametreleri kullanılmıştır. Kaynak mikroyapıları incelendiğinde elektron ışın kaynağında boyuna ve dar bir birleştirme bölgesi; gaz tungsten ark kaynağında ise geniş ve daha sütunsal tanelerden oluşan bir yapı gözlemlendiği rapor edilmiştir. Her iki yöntemle yapılan birleştirmelerde de herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmediği, elektron ışın kaynağı ile yapılan birleştirmelerde en yüksek akma (320 MPa) ve çekme dayanımı (567 MPa) ile süneklik (% 39) değerleri elde edildiği rapor edilmiştir (Wu, David, Leonard, Feng ve Bei, 2018).

YEA'ların üretiminde “mikrodalga sinterleme” teknolojisinin kullanımı da nispeten yeni bir alandır. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda mikrodalga enerjisi genellikle bir ısıtma tekniği olarak ergitme teknolojilerindeki hataların üstesinden gelmek, daha hızlı YEA sentezleyebilmek ve mikroyapıyı kontrol edebilmek amacıyla kullanılmıştır (Veronesi, Colombini, Rosa, Leonelli ve Garuti, 2017; Veronesi, Rosa, Solombini ve Leonelli, 2015). Diğer yandan TM tekniğiyle parça üretiminde tozu daha kısa sürelerde sinterlemek amacıyla da SPS, mikrodalga ve sıcak presleme teknikleri de sıklıkla kullanılmaktadır. Shivam ve ekibi geleneksel sinterleme işleminde karşılaşılan sorunların üstesinden gelmek, malzemeyi doğrudan ısıtarak çok daha kısa sürede ve az enerji tüketimi ile sinterlemek için MA ile üretilen AlCoCrFeNi YEA'ları, SPS ve mikrodalga yöntemleri ile sinterlemiştir. Çalışma sonucunda her iki yöntemle yapılan sinterlemede de benzer mikroyapılar elde edildiği, enerji ve zamandan tasarruf sağlayan mikrodalga sinterleme yönteminin alternatif bir sinterleme metodu olduğu rapor edilmiştir (Shivam, Basu, Pandey, Shadangi ve Mukhopadhyay, 2018).

Wang ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada ise yüksek enerjili bilyalı öğütme ve vakum MA ile $\text{FeCoNi}_{1,5}\text{CuB}_{0,5}\text{Y}_{0,2}$ YEA'lar üretilmiş ve sonrasında YEA'lara farklı sıcaklıklarda (900°C / 950°C / 1050°C) ısıtım işlemi uygulanarak mikroyapı ve mekanik özelliklerde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Deneyler sonucunda malzemedeki genel performans artışının 1050°C 'de yapılan ısıtım işlemle elde edildiği rapor edilmiştir (Wang ve diğerleri, 2020). Aynı ekibin bir başka çalışmasında $\text{FeCoNi}_{1,5}\text{CuB}$ YEA'lara farklı oranlarda Y elementi katkılanarak MA ve ardından 1000°C 'de 30 dk mikrodalga sinterleme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre mikrodalga sinterleme yöntemi ile düşük sıcaklıklarda ve hızlı ısıtım ile ince toz partiküller arasında bağlanma sağlandığı, alaşımın mikroyapısında iyi derecede yoğunlaşma elde edildiği rapor edilmiştir (Li ve diğerleri, 2020).



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, FeNiCoCrCu YEA sistemi için kritik bor katkı oranı belirlenerek bor elementinin YEA'ların mikroyapısında ve dolayısıyla mekanik özelliklerinde meydana getirdiği etkiler incelenmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasında, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne sunularak "07/2018-07" kodu ile desteklenen proje kapsamında FeNiCoCrCuB_x YEA'lar, vakum ark ergitme öncesinde mikrodalga sinterleme yöntemiyle sinterlenmiş, mikroyapı ve mekanik özelliklerde meydana gelen değişiklikler, geleneksel yöntemle sinterlenen numuneler ile karşılaştırılmıştır. Son olarak, üretilen yüksek entropili alaşımın, endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için sahip olması gereken ölçütlerinden biri olan kaynaklanabilirlik kabiliyeti tayini için, TIG kaynak yöntemiyle birleştirmeleri yapılarak mikroyapı ve mekanik özelliklerdeki değişiklikler gözlemlenmiştir.

4.1. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi

Her biri yaklaşık % 99,9 saflıkta olan Alfa Aesar marka Fe, Ni, Co, Cr, Cu ve B metal tozlarının tartımı, tozların oksitlenmesini önlemek amacıyla vakumlu kabin ortamındaki hassas terazide yapılmıştır. Hazırlanan toz karışımları, tozların homojen dağılımını sağlamak amacıyla 8000D model Spex marka karıştırıcıda 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan YEA toz karışımlarının kimyasal kompozisyonları Çizelge 4.1'de, alaşımı oluşturan tozların boyut ve özellikleri Çizelge 4.2'd, karıştırma işleminin yapıldığı cihaz ise Resim 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. YEA'ların % mol oranına göre kimyasal kompozisyonları

Alaşım	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	B
YEA-0	20	20	20	20	20	-
YEA-1	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	1
YEA-2	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	2
YEA-3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	3
YEA-4	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	4
YEA-5	19	19	19	19	19	5

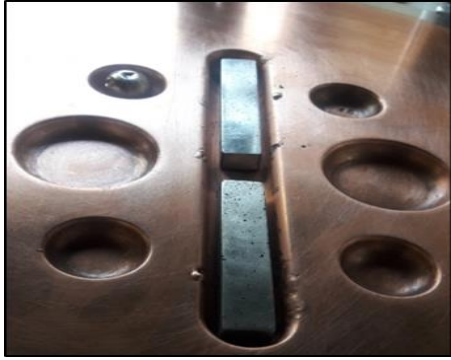
Çizelge 4. 2. Alaşım tozlarının boyut ve özellikleri

Element	Toz boyutu (mesh)	N _A (g/mol)	Terg (°C)	Toz Özelliği
Cr	- 100 + 325	51,996	1907	küresel
Fe	- 325	55,845	1538	küresel
Co	- 100 + 325	58,933	1495	küresel
Ni	- 325	58,693	1455	iletken dendritik
Cu	- 325	63,546	1084	küresel
B	- 325	10,811	2076	kristalin



Resim 4.1. Toz karıştırma işleminde kullanılan 8000D model Spex marka karıştırıcı

Ark ergitme işlemi esnasında toz haldeki alaşım, tungsten elektrot ile toz malzeme arasında oluşan arkın meydana getirdiği etki sebebiyle vakumlu kabin içerisinde saçılıp dağılmaktadır. Vakum içerisindeki söz konusu toz saçılımını önlemek amacıyla alaşım tozları preslenmiştir. Presleme işlemi Gazi Üniversitesi Toz Metalurjisi Laboratuvarı'nda bulunan soğuk preste 10×10×55 mm boyutlarındaki dikdörtgen şeklindeki kalıpta yaklaşık olarak 530 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Preslenen numunelerin vakum ark ergitme işlemi öncesi su soğutmalı bakır plaka üzerindeki görüntüsü Resim 4.2'de verilmiştir.

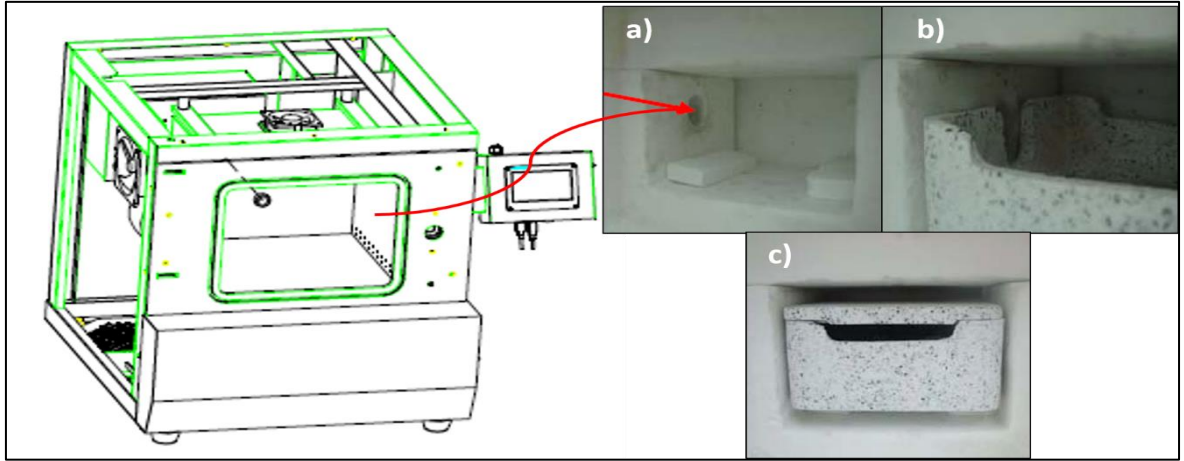


Resim 4.2. Preslenen ve vakum ark ergitmeye hazır numuneler

Preslenmiş YEA parçaların ergitme işlemi sırasında alaşımın gözenekli yapısı sebebiyle vakum ark ergitme esnasında oluşan ark alevi ile yanma eğilimi sergilemiş ve vakumlu ergitme kabini içerisinde kirlilik oluşturmuştur. Söz konusu bu problemi önlemek amacıyla preslenen numunelere sinterleme işlemi uygulanmış ve ergitme şartlarını iyileştiren daha yoğun yapılı toz metal parçalar üretilmiştir. Sinterleme işlemi için numuneler iki gruba ayrılmış: birinci grup Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'nde (BOREN) bulunan tüp fırında, Ar gazı korumalı ortamda, 980°C'de 1sa geleneksel yöntemle sinterlenmiştir. İkinci grup ise Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan HamiLab DS1500 model mikrodalga fırında, 980°C'de 15 dk mikrodalga yöntemiyle sinterlenmiştir. Maksimum sıcaklık kapasitesi 1600°C, dengeli güç desteği AC 220V $\pm$ 10V 50 Hz ve mikrodalga frekansı 2450 MHz ($\pm$ 25 MHz) olan fırının görüntüsü Resim 4.3'te, fırının iç aksamı ve numune yuvası Resim 4.4'te verilmiştir.

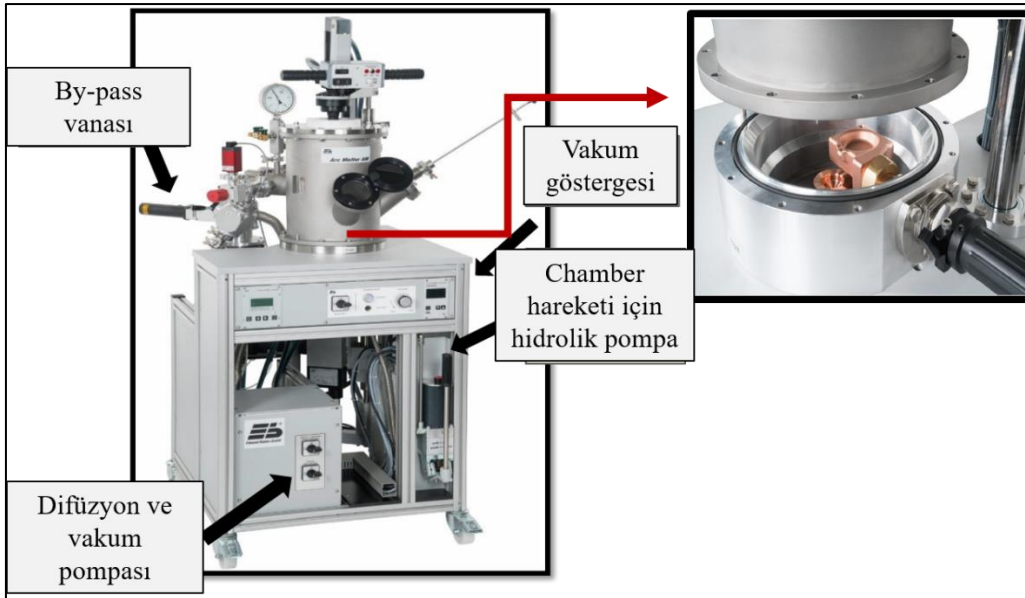


Resim 4.3. Synotherm marka DS1500 model mikrodalga fırın



Resim 4.4. Mikrodalga fırın iç aksamı: a) Sıcaklık ölçüm portu, b) Fırın yuvası ve şarj potası, c) 88×88×26 mm boyutlarındaki numune şarj potası

Sinterlenen numuneler BOREN’de bulunan Edmund Bühler marka vakum ark ergitme cihazında Ar gazı atmosferi altında, alaşımın kimyasal homojenliği sağlamak amacıyla üçer kez ergitilmiştir. Vakum ark ergitme cihazı görüntüsü Resim 4.5’te, ergitilen numune görüntüsü ise Resim 4.6’da verilmiştir.



Resim 4.5. Edmund Bühler marka vakum ark ergitme cihazı



Resim 4. 6. Vakum ark ergitilen FeNiCoCrCu YEA

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

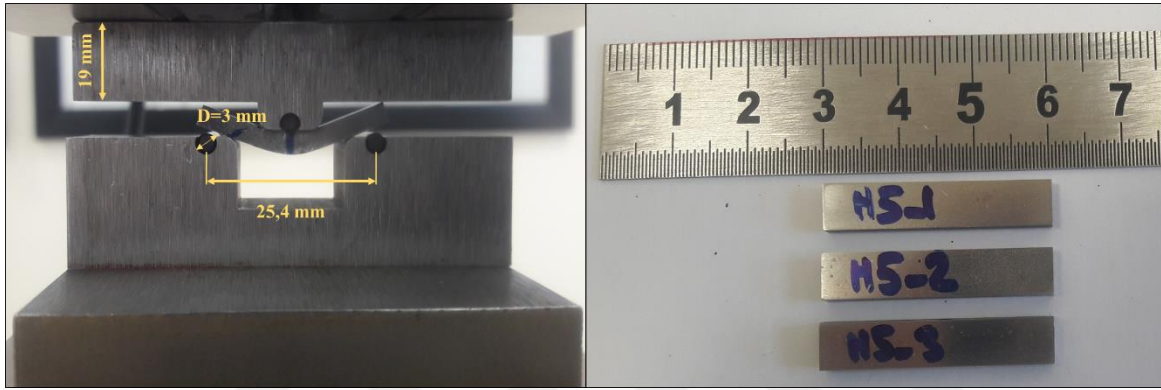
Üretilen YEA'ların karakterizasyon çalışmaları, BOREN'de bulunan hassas kesme cihazı ile uygun boyutlarda kesildikten sonra üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kristalografik karakterizasyon çalışmaları Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Bruker D8 Advance model XRD cihazından ve Leica DM 4000M model metal mikroskopunda yapılmıştır. Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) katot kullanılan XRD cihazında tarama hızı, $1^\circ/\text{sn}$ ve 2θ açıları 40° ile 80° arası olarak ayarlanmıştır. Mikroyapı incelemesi öncesinde YEA numunelere bakalite alma, zımpara, parlatma ve dağlama metalografik işlemleri uygulanmış, dağlama çözeltisi olarak kral suyu ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) kullanılmıştır.

Bir sonraki aşama olan elementel karakterizasyon çalışmalarının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım Spektrometre) aşamaları Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jeol JEM 6060 LV marka taramalı elektron mikroskopunda; EPMA çalışmaları ise ODTÜ MERLAB'da bulunan Elektron Prob Mikro-Analiz cihazında (EPMA) yapılmıştır. Son olarak ısı karakterizasyon çalışmaları da BOREN'de bulunan Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında Ar atmosferi altında ve 10 K/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4.3. Mekanik Testler

YEA'ların mekanik testlerinin ilk aşaması, Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu HMV-2 marka sertlik cihazı ile HV2 sertlik ve HV 0,5 mikro-sertlik testleri ile yapılmıştır. Sertlik testi öncesi numunelere zımpara ve parlatma işlemi uygulanmıştır.

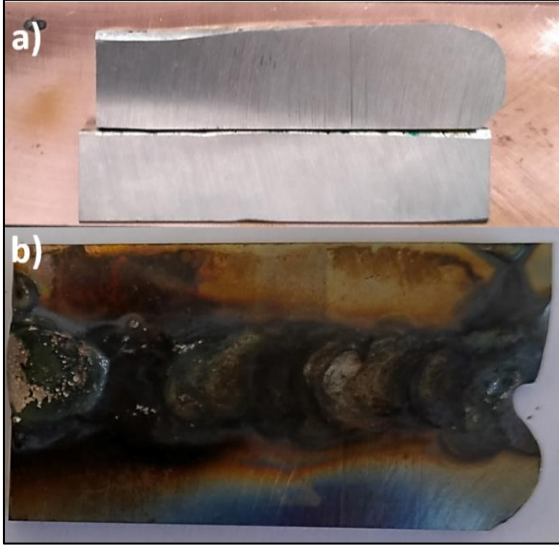
YEA'ların dayanım özelliklerini tayin etmek için üç nokta eğme testi (ÜNE) yapılması uygun görülmüştür. YEA numuneler ÜNE testi için tel erozyonda $t=3\text{ mm}$ $w=6\text{ mm}$ ve $l=30\text{ mm}$ olacak şekilde boyutlandırıldıktan sonra yaptırılan özel ölçülerdeki kalıp ile Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan 50 kN maksimum yük kapasiteli Instron 3369 model universal test cihazı ile test edilmiştir. Üç nokta eğme testlerinde kullanılan eğme test aparatı ile tel erozyonda boyutlandırılan numuneler Resim 4.7'de gösterilmiştir,



Resim 4.7. Üç nokta eğme test aparatı ve test için tel erozyonda kesilen YEA numuneler

4.4. YEA'ların Kaynaklanabilirlik Çalışmaları

Bu doktora tez çalışmasında üretilen FeNiCoCrCu YEA'ların endüstriyel uygulamalarda kullanılan ticari alaşımlar ile rekabet edebilmesi ve onlara alternatif bir malzeme olarak kullanılabilmesi için kaynaklanabilirlik kabiliyetlerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla doktora tezinin son kısmında toz metalurjisi ve vakum ark ergitme ile üretilen YEA'lara TIG kaynak yöntemi ile kaynaklı birleştirme işlemi uygulanmıştır. Tel erozyon makinesinde en: 13 mm boy: 50 mm ve kalınlık: 4 mm ölçülerinde kesilen YEA numuneler, Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan TIG kaynak makinasında bakır altlık kullanılarak ve 50 A akımda alın altına birleştirilmiştir (Resim 4.8). TIG kaynak yönteminin temel prensipleri, Bölüm 2.6'da verilmiştir.



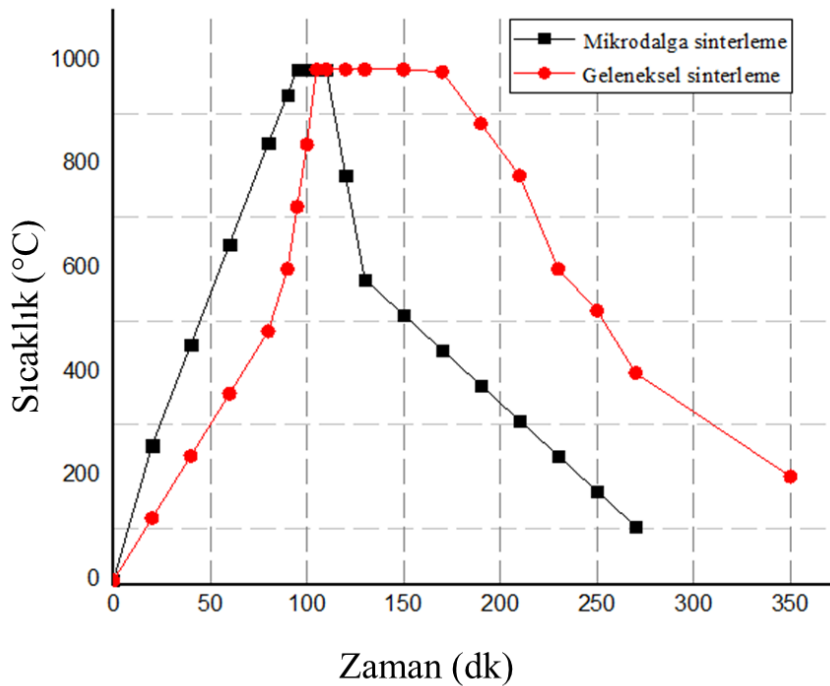
Resim 4.8. a) Kaynakla birleştirme için tel erozyonda kesilen parçalar ve b) kaynak işlemi sonrası YEA numune



5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

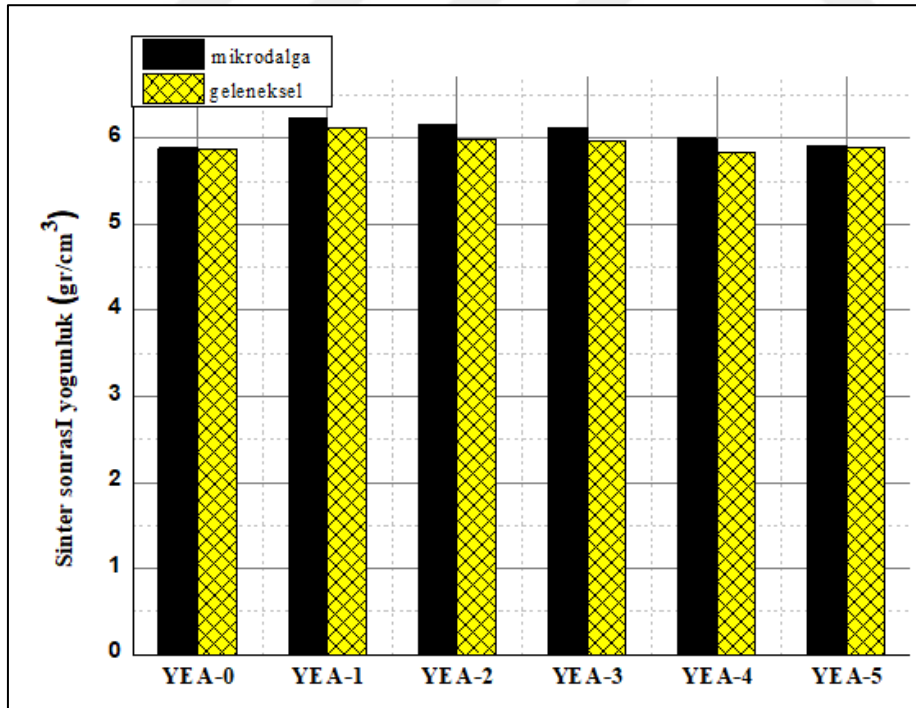
5.1. Sinterleme Sonrası Yoğunluk Ölçümleri

YEA numunelerin geleneksel ve mikrodalga sinterleme işlemleri esnasındaki ısınma-soğuma eğrileri, Şekil 5.1’de verilmiştir. Buna göre mikrodalga sinterlemede 980°C olan sinterleme sıcaklığına yaklaşık 95 dk çıkmış, bu sıcaklıkta 15 dk beklenmiş ve ardından numuneler fırında soğumaya bırakılmıştır. Mikrodalga fırının ısıtma hızı ortalama olarak 10,3°/dk, soğutma hızı ise önce hızlı (20°/dk) iken 600°C’den sonra daha yavaştır ($d \approx 3^\circ/\text{dk}$). İstenilen sıcaklığa 160 dk’da çıkılan ve bu sıcaklıkta 1 sa beklenilen geleneksel sinterleme ile karşılaştırıldığında mikrodalga sinterleme yöntemi, sinterleme işlemini daha kısa sürede tamamlamıştır. Sinterleme işlemlerinden sonra numunelerin teorik yoğunlukları hesaplanmış ve daha sonra Ar atmosferi altında ark ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki kısımlarda mikrodalga sinterleme yöntemi ile sinterlenen numunelerden “MDYEA”, geleneksel yöntemle sinterlenen numunelerden ise “GYEA” olarak bahsedilecektir.



Şekil 5.1. FeNiCoCrBx YEA numunelerin geleneksel ve mikrodalga sinterleme ısınma-soğuma grafikleri

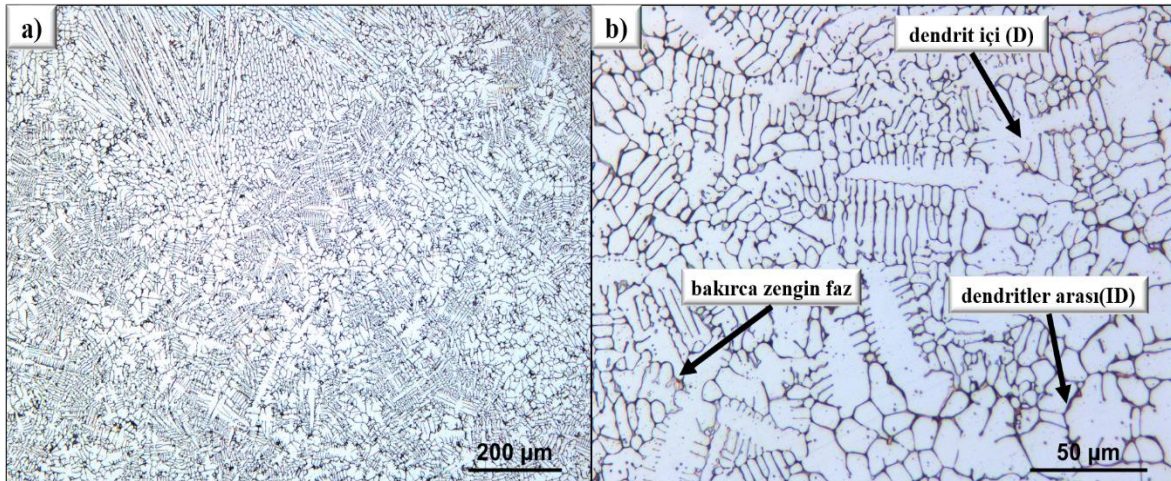
Şekil 5.2’de farklı yöntemlerle sinterlenen YEA’ların sinterleme sonrası yoğunluklarının karşılaştırıldığı grafik verilmiştir. Buna göre tüm numunelerde bor katkı oranı arttıkça yoğunluğun düştüğü görülmüştür. Bu durum bor elementinin alaşımı oluşturan diğer elementlere göre en düşük yoğunluğa sahip olması ve bundan dolayı katkı oranı artışıyla birlikte genel yoğunluk değerlerini düşürmesinden kaynaklanmıştır. Diğer yandan hemen hemen tüm numunelerde mikrodalga sinterlenen YEA’ların yoğunlukları daha yüksek çıkmıştır ki bu durum, söz konusu iki sinterleme tekniğindeki farklı difüzyon mekanizmalarının bir sonucudur. Geleneksel sinterlemede yüzey difüzyonu daha baskınken mikrodalga sinterlemede tane sınırı ve hacim difüzyonları baskındır. Tane sınırı difüzyonu ve hacim difüzyonu mekanizmalarının, yüzey difüzyonu mekanizmasına göre daha hızlı ve daha uniform olması, mikrodalga sinterleme esnasında taneler arası boyun oluşumunun daha hızlı ve daha kolay gerçekleşmesini sağlamıştır (Mishra ve Sharma, 2016). Bu sebeple literatürde preslenmiş parçaların yoğunlaştırılmasında mikrodalga sinterleme yönteminin diğer sinterleme yöntemlerine göre daha avantajlı bir yöntem olduğu vurgulanmaktadır (Anklekar, Bauer, Agrawal ve Roy, 2005).



Şekil 5.2. Mikrodalga ve geleneksel sinterlenen YEA’ların sinter sonrası yoğunluklarının karşılaştırılması

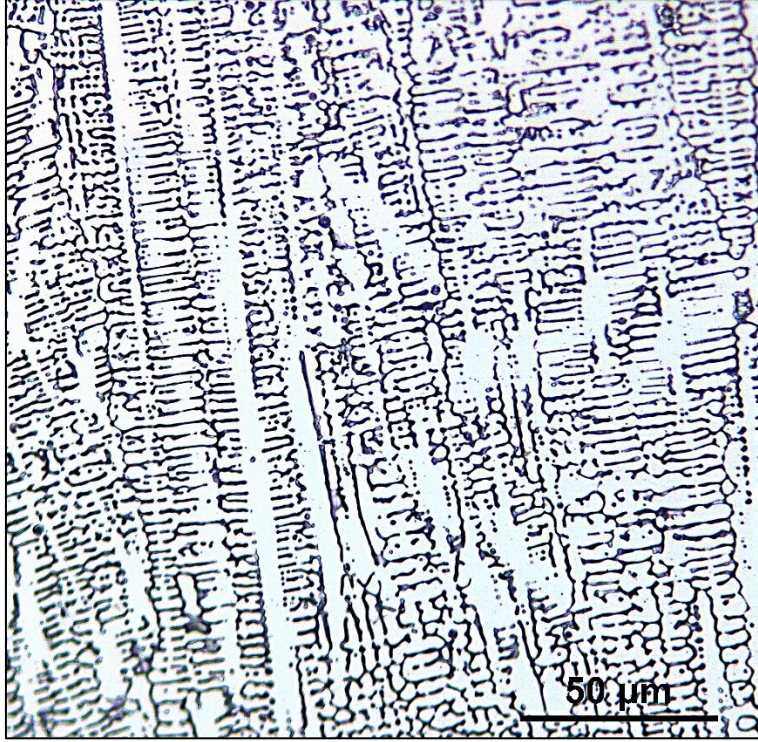
5.2. Mikroyapı Analizi

Katkısız FeNiCoCrCu YEA numunesinin farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüsü, Resim 5.1’de verilmiştir. YEA-0 numunesinin mikroyapısı incelendiğinde AE ile üretilen numunelerin dendritik bir yapı sergilediği ve dendritler arası bölgelerde turuncu renkli ikincil bir faz meydana geldiği görülmektedir. Literatürde ark ya da indüksiyon ergitme gibi sıvı halden üretim tekniklerinde bu çalışmadaki gibi dendritik bir mikroyapı elde edileceği beyan edilmiştir (Zhang, Liaw ve Zhang, 2018). $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ YEA sistemiyle çalışan Aguilar-Hurtado’nun ekibi; AlCoCrFeNi YEA sistemiyle çalışan Ferrari’nin ekibi ve AlFeCoNiB_x YEA sistemiyle çalışan Hou’nun ekibi, bor içermeyen ve birbirine benzer kompozisyonlardaki alaşımların dendritik yapıda olduğunu rapor etmişlerdir (Aguilar-Hurtado, Vargas-Uscategui, Zambrano-Mera ve Palma-Hillerns, 2019; Ferrari, ve diğerleri, 2019; Hou, Hui, Yao, Chen ve Liu, 2019). Xian ve arkadaşları CrMnFeCoNiCu_x YEA sistemi üzerine yaptıkları bir çalışmada, farklı ΔH_{mix} değerlerinden kaynaklı etkileşimler sonucunda katılaşmanın 2 adımda gerçekleştiğini rapor etmiştir. Yapılan DSC analizlerinde Co-Cr-Fe-Ni içerikli fazın sıvıdan ilk olarak çekirdeklendiği, daha sonra da dendrit kolları arasında Cu elementince zengin fazın peritektik reaksiyon ($\text{sıvı}_1 + \text{katı}_1 \rightarrow \text{katı}_2$) sonucunda meydana geldiği beyan edilmiştir (Xian ve diğerleri, 2018).



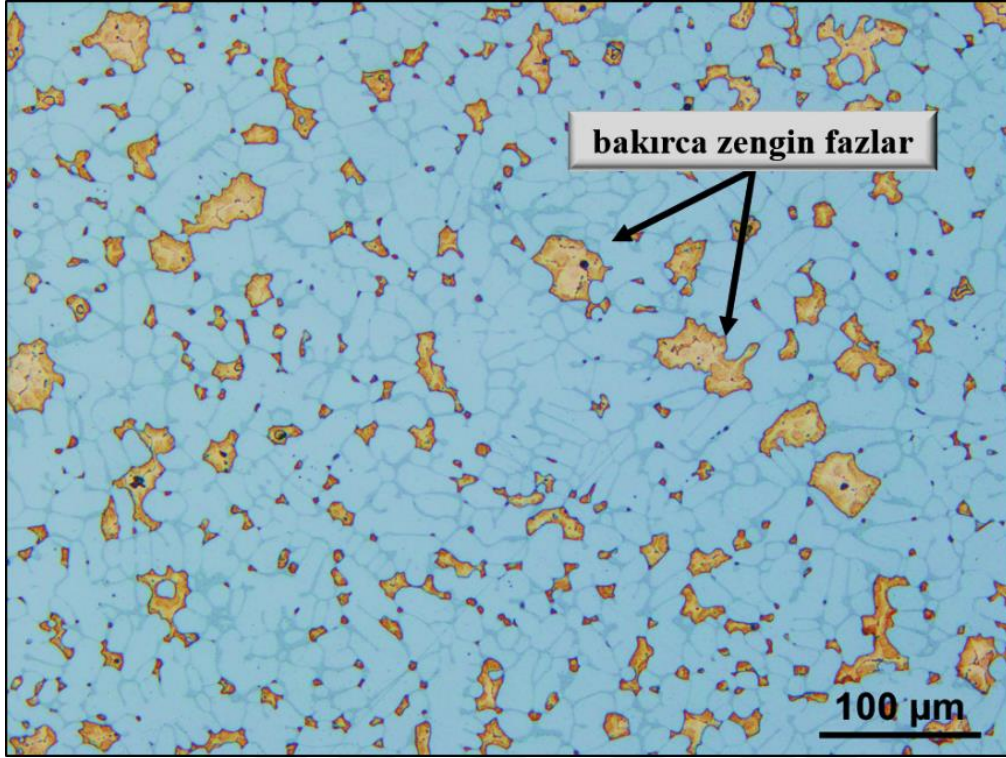
Resim 5.31. YEA-0 numunesinin a) 10 X ve b) 50 X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri

Atomik olarak % 1 bor katkılı YEA-1 numunesinin mikroyapısı Resim 5.2’de verilmiştir. Dendritler arasında konumlanan fazların YEA-0 numunesi ile karşılaştırıldığında daha belirgin olduğu ve dendrit tane yapısının bor elementinin tane inceltme etkisi sebebiyle YEA-0’a göre nispeten daha ince olduğu söylenebilmektedir (Hekimoğlu, Turan, İsmailoğlu, Akyol ve Şen, 2019).



Resim 5.32. YEA-1 numunesinin optik mikroskop görüntüsü

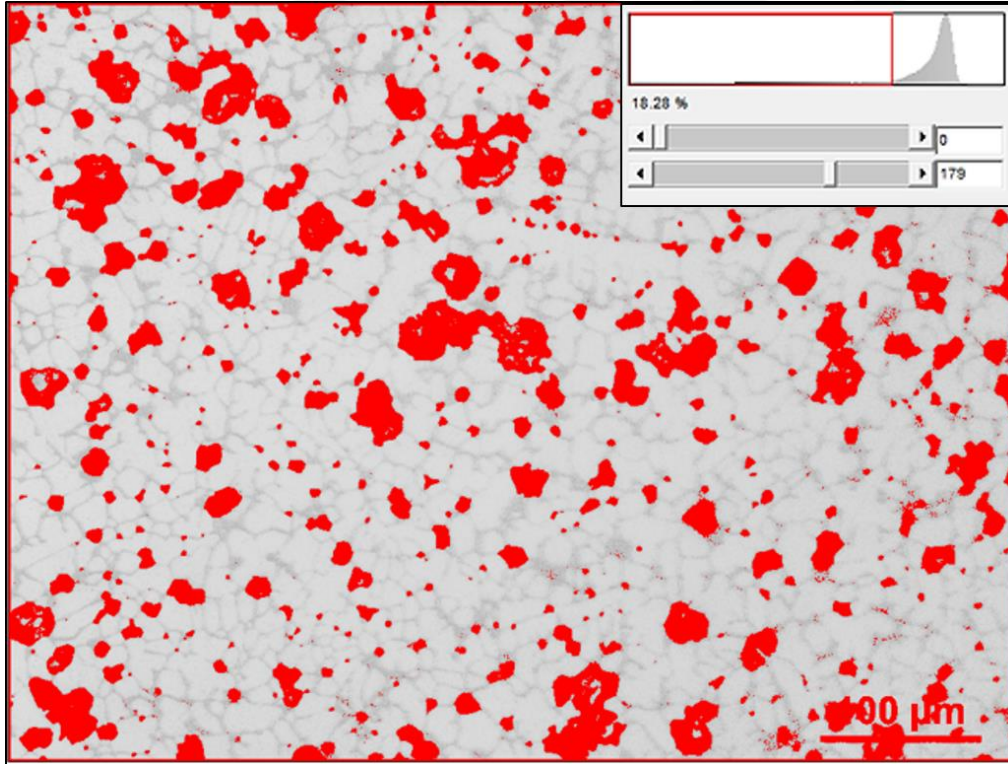
Resim 5.3’te verilen YEA-2 ve bor katkılı diğer numunelerin mikroyapıları incelendiğinde ise dendritler arası bölgelerde turuncu renkli ikinci bir faz olduğu gözlemlenmiştir. SEM ve EDS analizleri ile bakırca zengin kompozisyonda olduğu belirlenen bu fazın ayrıntılı kimyasal içeriği Bölüm 5.3’te verilecektir. FeNiCoCrCuB_x YEA’nın mikroyapısında gözlemlenen ve Fe-Cr elementlerinden ayrışarak dendritler arası bölgede çökelen turuncu fazların varlığı, Xiaotao ve ekibinin yapmış oldukları bir çalışmada da rapor edilmiştir. $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ YEA’larda bor etkisini inceleyen ekip, alaşımdaki Cu elementinin Co, Cr ve Fe ile pozitif ΔH_{mix} değerlerine sahip olduğunu ve bu sebeple matris fazındaki Co, Cr ve Fe ile karışmayarak dendritler arası bölgelere ayrıştığını rapor etmiştir (Xiaotao ve diğerleri, 2016).



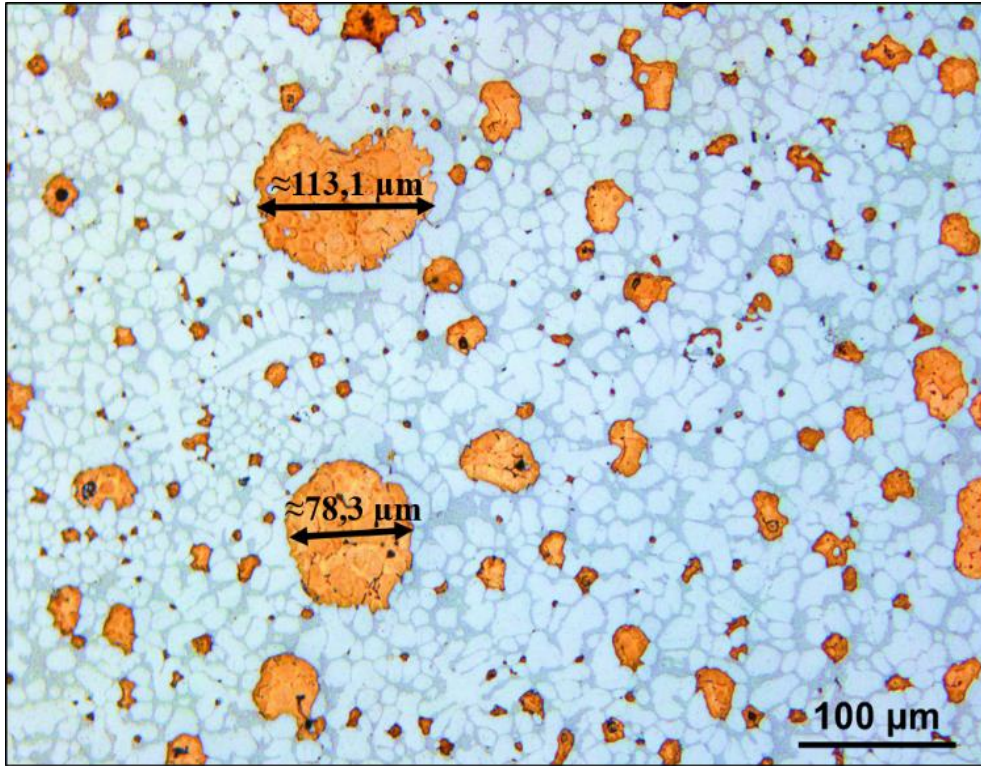
Resim 5.33. YEA-2 numunesinin optik mikroskop görüntüsü

Curiotto ve ekibinin yapmış oldukları bir çalışmada ise ark ergitme ile üretilen birbirinden farklı kompozisyonlardaki Fe-Co-Cu numunelere, alaşım sistemindeki faz dönüşümlerini ve faz dengelerini gözlemlemek amacıyla bir dizi DSC deneyi yapılmıştır. Deneyler sonucunda ayrı ayrı incelenen Cu-Co ve Cu-Fe ikili faz diyagramlarının her ikisinde de yarı kararlı bir “karışabilirlik boşluğu” gözlemlendiği rapor edilmiştir. Çalışmada bazı Cu esaslı alaşımlarda yüksek ΔH_{mix} değerleri sebebiyle alaşım sıvısının kritik sıcaklıklar altında iki farklı faza ayrıldığı ve bu tip sıvı alaşımlarının faz diyagramlarının “monotektik” dönüşüm ile yarı kararlı bir “sıvı karışabilirlik boşluğu” sergilediği beyan edilmiştir. Ekip söz konusu kritik sıcaklıkta azınlık durumdaki faz (bakırca zengin faz) damlacıklarının, diğer sıvı ile arasındaki fazla arayüzey enerjisini azaltmak için çekirdeklenip büyüyerek ayrıştığını ve son mikroyapıda diğerine gömülü başka bir faz meydana getirdiğini ileri sürülmüştür (Curiotto, Greco, Pryds, Johnson ve Battezzati, 2007; Kim ve Abbaschian, 2000). Bunun yanı sıra Resim 5.4., 5.5 ve 5.6’daki mikroyapılar incelendiğinde, atomik olarak % 2 ve üzerinde yapılan bor katkısı ile mikroyapıdaki Cu zengin fazın büyüklüğü ve hacimce oranının arttığı görülmektedir. Mikroyapı görüntüleri üzerinden ölçülen en yüksek Cu zengin faz boyutları YEA-2 ve YEA-3’te 52 μm ; YEA-4’te 113 μm ve YEA-5’te 191 μm ’dir.

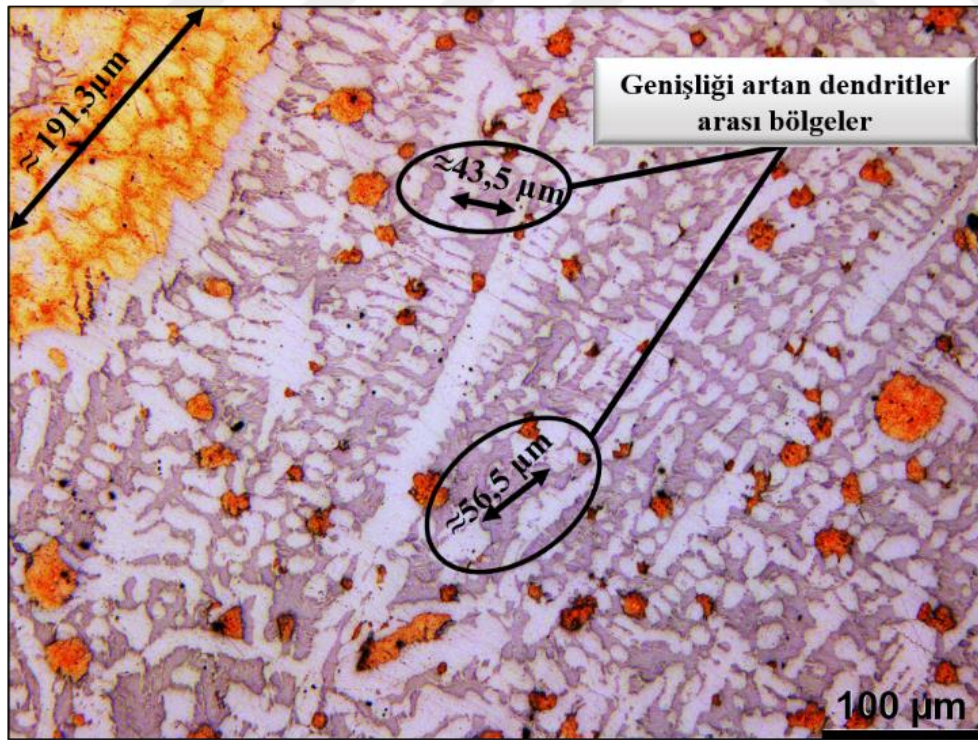
Resim 5.4'te ise YEA-3 numunesine ait örnek bir faz hacim oranı analizi gösterilmiştir. Buna göre bor katkılı numunelerin 20 X büyütmede hesaplanan faz hacim oranları şu şekildedir: YEA-1 için % 13, YEA-2 için % 16, YEA-3 için % 17, YEA-4 için % 18 ve YEA-5 için % 34. Bu analiz ile birlikte bor katkı oranı arttıkça Cu-zengin fazların hem boyutlarının hem de mikroyapıdaki hacimce oranlarının arttığı sonucuna varılmıştır. Diğer yandan mikroyapıda gri renkte gözlemlenen ve YEA-0 ve YEA-1 numunelerinde en fazla 30 µm genişliğe sahip olan dendritler arası bölge genişliklerinin, YEA-3, YEA-4 ve YEA-5 numunelerinde bor katkı oranı ile birlikte artarak 40-50 µm değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Literatürde benzer kompozisyonlardaki YEA'larda bor elementinin katkı oranının artması ile birlikte dendritler arası bölgelerde bor çözünürlüğü ve bor katılma oranının arttığını ve bu durumun söz konusu bölge genişliklerini arttırdığı rapor edilmiştir (Chen, Lu, Wang ve Li, 2015). Resim 5.4, 5.5 ve 5.6'ya göre YEA mikroyapısında bor katkı oranı arttıkça küresel şekilli Cu-zengin faz boyutlarının da arttığı görülmektedir



Resim 5.34. YEA-3 numunesinin faz hacim analizi



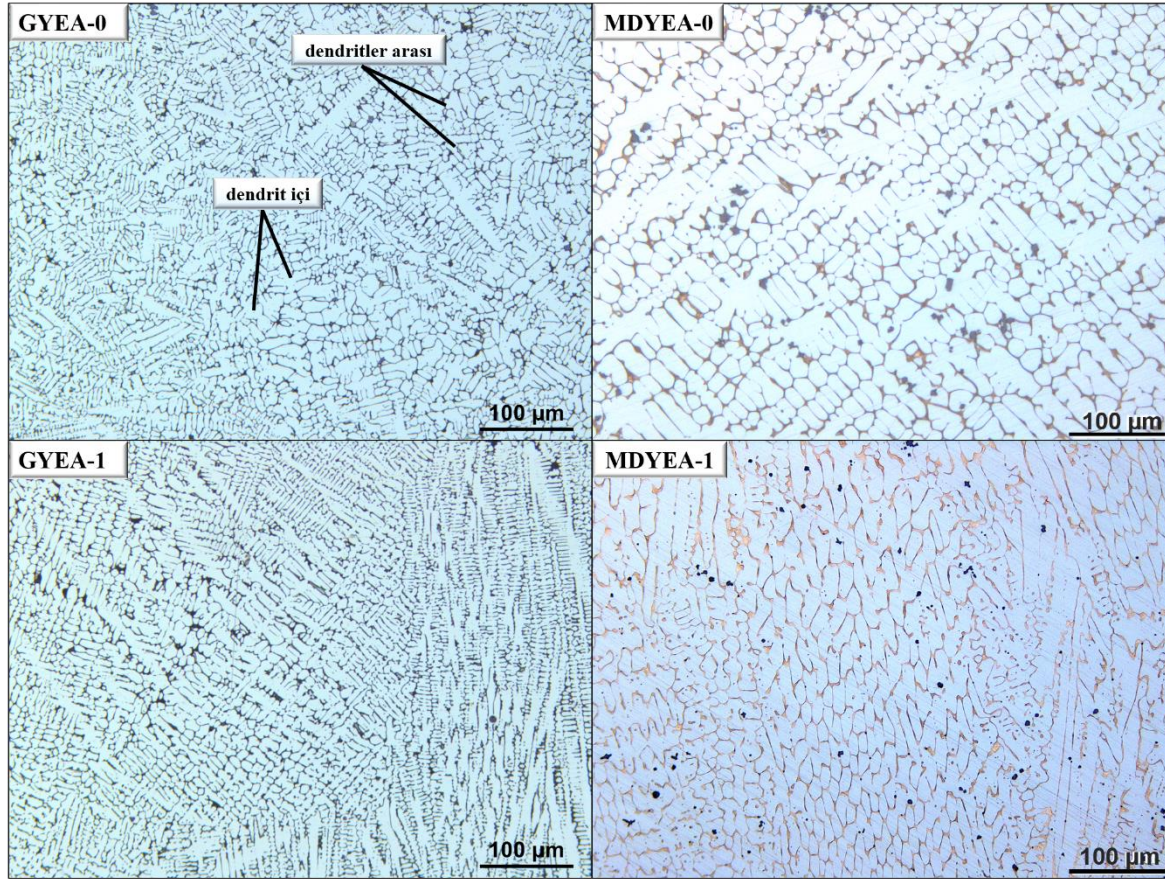
Resim 5.35. YEA-4 numunesinin optik mikroskop görüntüsü



Resim 5.36. YEA-5 numunesinin optik mikroskop görüntüsü

Resim 5.7’de YEA-0 ve YEA-1 numunelerinin geleneksel ve mikrodalga sinterleme sonrası mikroyapı görüntüleri verilmiştir. GYEA-0 numunesinin mikroyapısı incelendiğinde dendrit tane yapısının nispeten ince, dendrit tane boyutlarının ise birbirinden farklı olduğu görülmektedir. MDYEA-0 numunesi incelendiğinde ise daha iri tane yapısı ile boyut farkının az olduğu, daha homojen bir dendrit tane yapısı görülmektedir. Literatürde paslanmaz çeliklerde geleneksel ve mikrodalga sinterleme etkisinin incelendiği bir çalışmada da benzer şekilde geleneksel sinterlenen numunelerde mikroyapıdaki tane yapısının düzensiz şekilli olduğu, mikrodalga sinterlenenlerde ise tamamen yeniden kristalleşmiş düzgün tane yapısı meydana geldiği rapor edilmiştir. Çalışmada mikroyapılardaki söz konusu farklılığın sinterleme mekanizmalarındaki farklılıktan kaynaklandığı; geleneksel sinterlemede kütle akışının yüzey taşınımı mekanizmasıyla, mikrodalga sinterlemede ise hacim taşınım mekanizmasıyla gerçekleştiği rapor edilmiştir. Mikrodalga sinterlemede ısıtma olayının malzemenin merkezinden dışa doğru olması ve sinterlemenin atomsal hareketlilik esasına dayanması; bunun yanı sıra yüksek ısıtma hızlarının difüzyon kinetiğini hızlandırarak aktivasyon enerjisinin azaltması gibi sebepler yeni tanelerin çekirdeklenmesini kolaylaştırmakta ve daha düzgün şekilli tane oluşumunu sağlamaktadır(Ertuğrul, 2014).

GYEA-0 ve MDYEA-0 mikroyapılarında dendrit büyüme yönleri incelenecek olursa MDYEA-0’da nerdeyse tüm dendritlerin eş yönde büyüdüğü, GYEA-0 da ise farklı düzlemlerde büyüdüğü görülmektedir. Burada özellikle MDYEA-0 ve kısmen de MDYEA-1 numunesinde görülen eş yönlenme davranışının sebebinin, mikrodalga sinterleme yöntemindeki hızlı hacimsel ısınma olduğu düşünülmektedir. Çünkü literatürde de belirtildiği üzere “mikrodalga” adı verilen radyasyon türü preslenmiş malzemedeki toz parçacıkların her biri ile aynı anda etkileşime girmekte ve böylece geleneksel sinterlemeye göre daha iyi bir kütle taşınımı meydana getirmektedir (Kuşoğlu, 2011). Literatürdeki bu bilgiler ışığında, sinterleme esnasında toz taneleri arasında meydana gelen söz konusu taşınım mekanizmalarının, bu çalışmadaki YEA numunelerin ark ergitme sonrası katılaşma sürecini önemli derecede etkilediği düşünülmektedir.

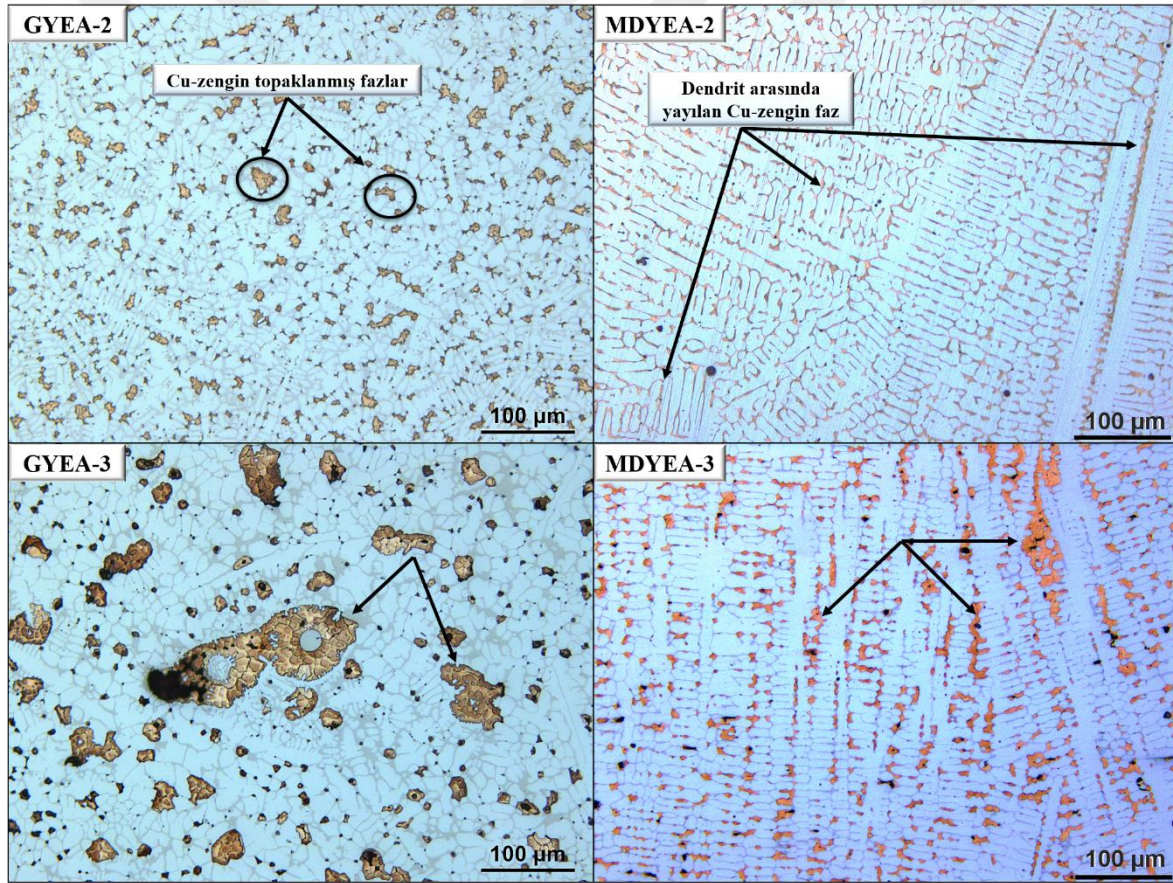


Resim 5.37. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA-0 ve YEA-1 numunelerinin optik mikroskop görüntüleri

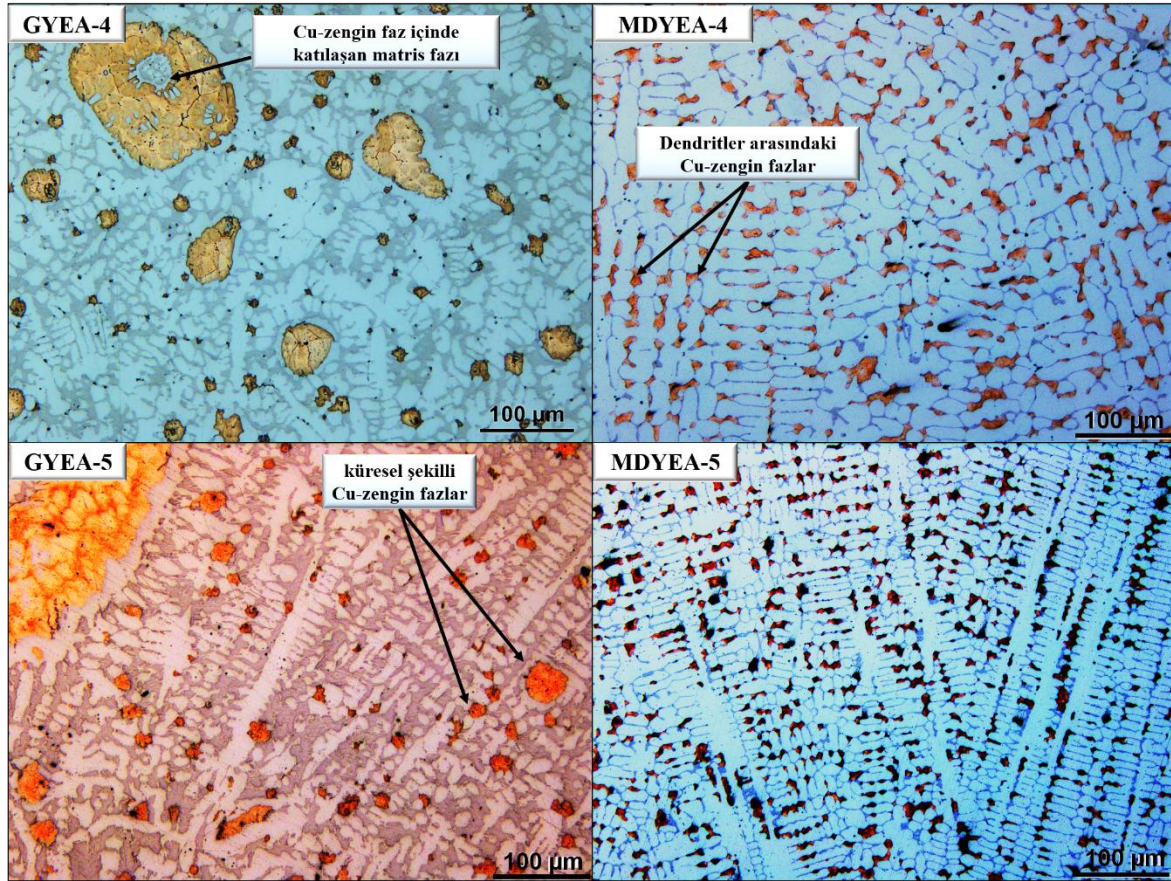
Resim 5.8’de YEA-2 ve YEA-3 numunelerinin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Burada gözlemlenen en belirgin farklılık, dendritler arası bölgedeki Cu-zengin fazların GYEA-2 numunesinde topak halde, MDYEA-2 numunesinde ise dendritler arasına yayılmış halde katılaşmasıdır ki aynı durum YEA-3 numunesi için de geçerlidir. Mikrodalga sinterleme yönteminde hacimsel ısıtma sayesinde bir yandan MDYEA-2 ve MDYEA-3 numunelerinde daha düzenli ve homojen bir mikroyapının oluşması sağlanırken diğer yandan da Cu-zengin fazların dendritler arası bölgelerde topaklanmadan ve yayılarak katılaşmasını sağlamıştır.

Resim 5.9’da YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin mikroyapıları incelendiğinde ise alaşımdaki bor oranı arttıkça dendrit tane yapısının incelendiği görülmektedir. Buna ek olarak geleneksel sinterlemede artan bor miktarı ile boyutları artan ve dendritler arasında genellikle küresel şekilde katılaşan Cu-zengin fazların, mikrodalga sinterleme sonucunda topaklaşma ve boyut artışının engellenerek homojen şekilde yayıldığı açıkça görülmektedir.

Mikroyapı görüntülerine göre geleneksel sinterlemede bor miktarının artışı ile boyutları ciddi şekilde artan Cu-zengin fazlar, YEA-4 ve YEA-5 numunelerinde katılaşma esnasında bir miktar matris fazını da içine hapsederek katılaşmıştır ki bu durum GYEA-4 numunesinde görülmektedir. Ancak mikrodalga sinterlenen numunelerde bor oranı artmasına rağmen böyle bir boyut artışı ya da matris fazının Cu-zengin faz içinde hapsolme durumu gözlemlenmemiştir. Örnek olarak Resim 5.5'te YEA-4 numunesinin optik görüntüsünde Cu-zengin küresel fazların enine genişliği en yüksek 191 μm ölçülürken Resim 5.9'da MDYEA-4 için ölçülen en yüksek değer 39 μm 'dir. Bu durum Cu-zengin fazların katılaşma sürecinin mikrodalga sinterleme etkisiyle önemli oranda değiştiğini göstermektedir.



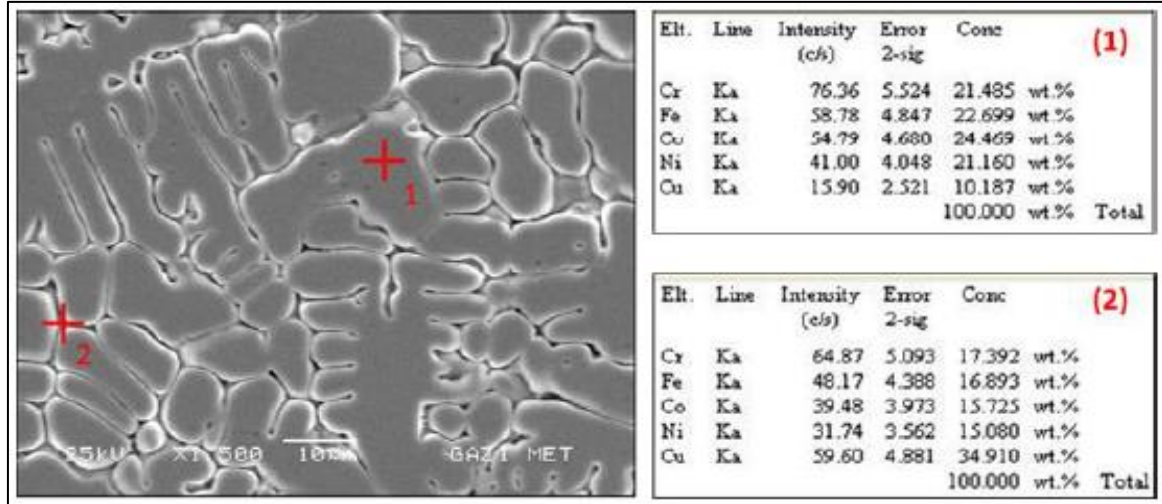
Resim 5.38. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA-2 ve YEA-3 numunelerinin optik mikroskop görüntüleri



Resim 5.39. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin optik mikroskop görüntüleri

5.3. SEM, EDS ve EPMA Analizleri

YEA-0'ın SEM görüntüsü ve EDS analizi Resim 5.10'da verilmiştir. Dendritik yapı YEA-0'ın noktasal EDS analizi incelendiğinde literatür ile uyumlu şekilde (Chen, Lu, Wang ve Li, 2015; Xiaotao ve diğerleri, 2016) dendrit içlerinde tüm elementlerin eşit miktarda dağıldığı (Fe-Ni-Co-Cr) ve bu bölgelerin bakırca fakir olduğu; dendritler arası bölgelerin ise bakır elementince zengin olduğu görülmüştür. EDS taramalarında ise bor elementinin atom yarıçapının çok küçük olması ve aynı zamanda alaşımlardaki % bor oranının düşük olması sebebiyle mikroyapıdaki bor varlığı tespit edilememiş ve bunun tespiti için tüm numunelere EPMA analizi yapılmıştır. EDS ve EPMA analiz sonuçları Çizelge 5.1'de birlikte verilmiştir. Burada “D” sembolü dendrit içi bölgeyi, “ID” sembolü ise dendritler arası bölgeyi ifade etmektedir.

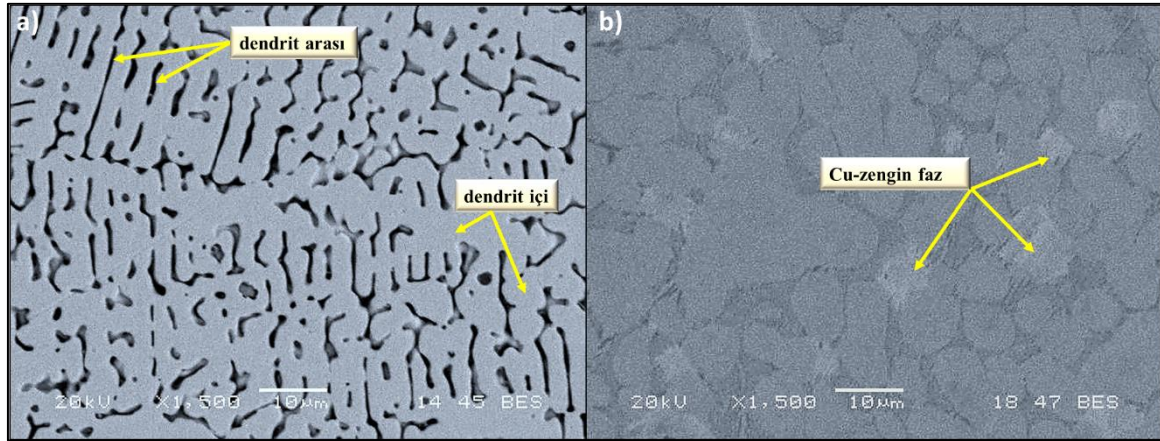


Resim 5.40. YEA-0 numunesinin SEM görüntüsü ve noktasal EDS analizi

Çizelge 5.1. YEA numunelerin bölgesel EDS ve EPMA analiz sonuçları

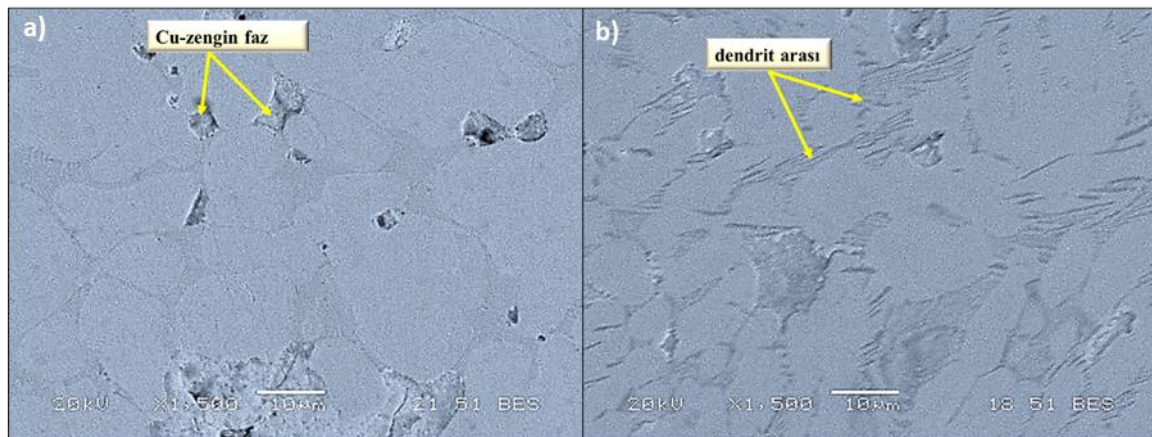
Alaşım	Bölgeler	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	B
YEA-1	D	21,41	21,39	20,12	20,78	12,78	0,4
	ID	22,72	21,89	21,42	21,19	12,59	0,00
YEA-2	D	23,01	20,85	22,13	20,6	11,67	0,23
	ID	21,05	23,11	20,33	22,01	10,72	2,84
	Cu-zengin faz	3,18	8,42	3,42	5,08	79,89	0,21
YEA-3	D	22,09	24,06	20,69	21,47	12,6	0,17
	ID	22,02	22,84	19,67	20,49	12,91	0,58
	Cu-zengin faz	3,63	6,77	2,61	3,29	83,72	0,34
YEA-4	D	22,21	22,33	20,52	21,98	10,32	2,21
	ID	21,56	21,95	20,44	24,78	9,69	3,05
	Cu-zengin faz	1,4	5,48	1,32	1,38	94,3	0,66
YEA-5	D	23,2	22,9	21,2	18,9	13,01	0,34
	ID	23,11	26,21	21,39	18,63	12,02	2,48
	Cu-zengin faz	6,03	9,55	5,31	3,76	86,68	1,06

YEA-0 numunesinin SEM görüntüsü normal SE (secondary electron) modda alınırken, diğeri numunelerin hepsinde daha iyi görüntü kalitesi elde edebilmek amacıyla BSE (back scattered electrons) modu kullanılmıştır. Resim 5.11’de YEA-1 ve YEA-2 numunelerine ait SEM görüntülerinden görüldüğü üzere bor katkı oranının % 2 olması ile birlikte dendritler arası bölgelerde Cu-zengin fazlar küresel bir şekil almaya ve belirgin hale gelmeye başlamıştır. Çizelge 5.1’deki verilere göre alaşım kompozisyonundaki bor dağılımı incelendiğinde YEA-1’de dendritler arası bölgede bor tespit edilemezken YEA-2’de tüm bölgelerde bor elementinin çözünbildiği görülmektedir.



Resim 5.41. YEA-1 (a) ve YEA-2 (b) numunelerinin SEM görüntüleri

Resim 5.12’de YEA-3 ve YEA-4 numunelerinin SEM görüntüsü verilmiştir. Çizelge 5.1’e göre YEA-2 ve YEA-4 numunelerinde dendritler arası bölgelerde Fe, Cr ve B miktarlarının arttığı görülmektedir. Buradaki bor oranı artışının, literatürde belirtilen Fe_2B (M_2B) şeklindeki metalik borit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatüre göre B-Fe ve B-Cr arasındaki ikili karışım entalpilerinin (ΔH_{mix}), borun diğer elementler ile arasındaki karışım entalpilerinden daha küçük olması, Fe ve Cr ile daha kolay katı çözelti fazı oluşturabilmesine sebep olmakta ve bunun sonucunda M_2B fazları meydana gelmektedir (Zhang, Chen ve Dai, 2016). Buna göre farklı atom çiftlerinin karışım entalpileri Çizelge 5.2’de verilmiştir.



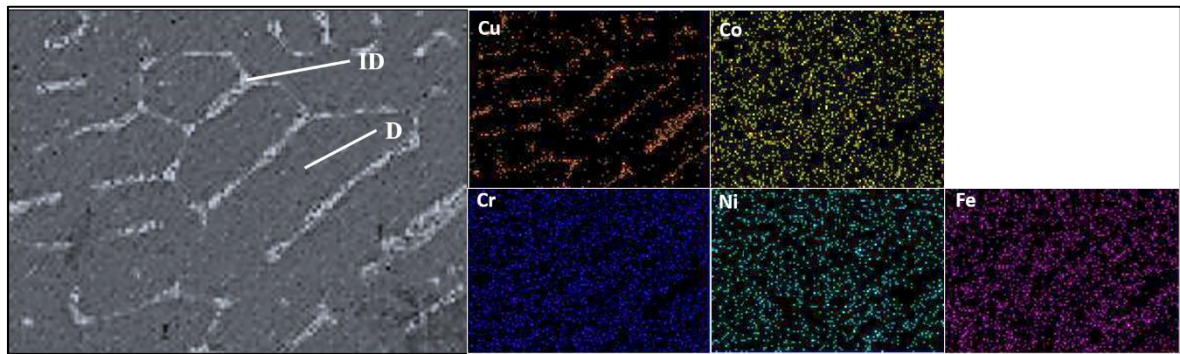
Resim 5.42. YEA-3 (a) ve YEA-4 (b) numunelerinin SEM görüntüleri

Resim 5.12’de YEA-4’ün SEM görüntüsünde dendritler arası bölgelerde ötektik yapıda bir faz oluştuğu görülmüştür. Literatürde söz konusu bu fazla ilgili olarak şu bilgi verilmiştir: YEA sisteminde Cr elementi varlığı, bor elementinin çözünürlüğünü arttırmakta ve böylece katılaşma esnasında oluşan ilk katı tarafından reddedilen bor, dendritler arası bölgelerde bor elementince zengin bu “ötektik fazları” oluşturmaktadır (Aguilar-Hurtadoa, Vargas-Uscategui, Zambrano-Mera ve Palma-Hillerns, 2019; Ferrari ve diğerleri, 2019; Hou, Hui, Yao, Chen ve Liu, 2019). Çizelge 5.1’deki SEM sonuçları bu durumu desteklemektedir.

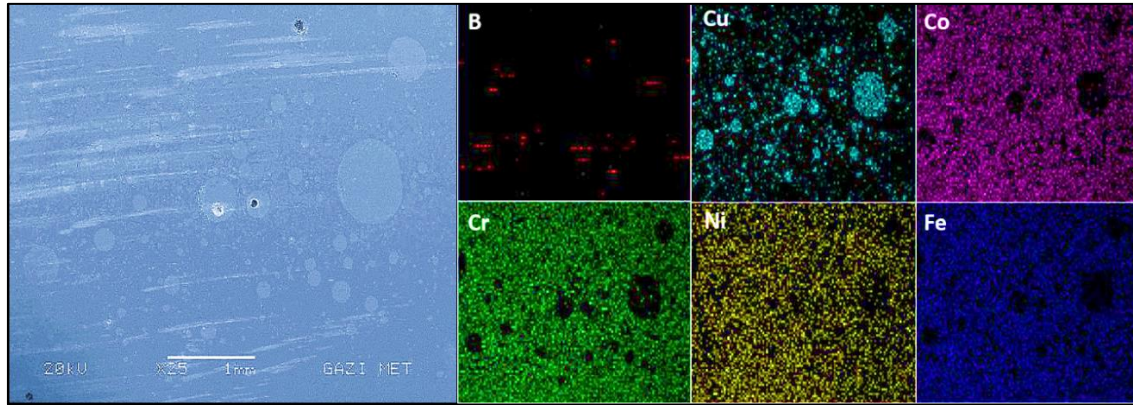
Çizelge 5. 2. Farklı atom çiftleri için karışım entalpisi değerleri (Zhang, Chen ve Dai, 2016)

Element	Co (Kj/mol ⁻¹)	Cr (Kj/mol ⁻¹)	Ni (Kj/mol ⁻¹)	B (Kj/mol ⁻¹)
Fe	- 1	- 1	- 2	- 26
Co	-	- 4	0	- 24
Cr		...	- 7	- 31
Ni			...	- 24

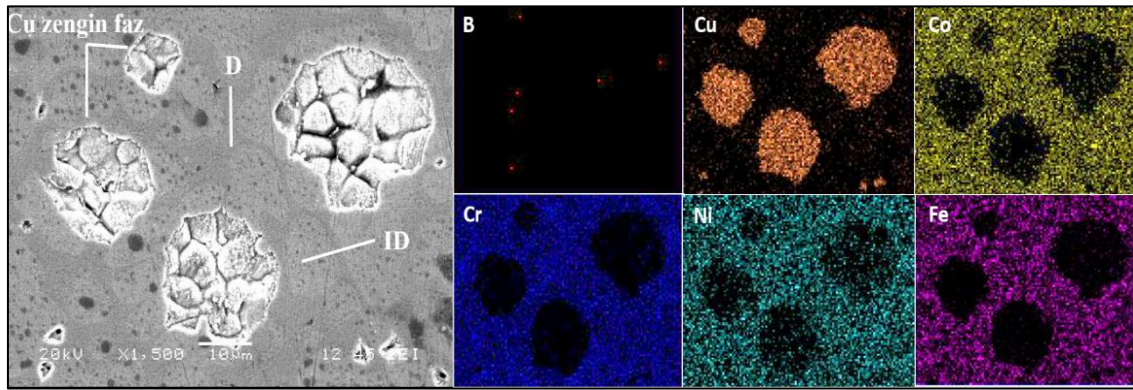
Resim 5.13, 5.14 ve 5.15’te sırasıyla katkısız, % 3 ve % 5 bor katılı YEA’ların bölgesel elementel analiz görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde dendrit içlerinde genel olarak Fe-Co-Cr-Ni elementlerinin, dendritler arasında ise Cu elementinin yoğunlukta olduğu görülmektedir. Resim 5.14’teki YEA-3’ün harita görüntüsü ile Çizelge 5.1 birlikte değerlendirilecek olursa dendrit içi, dendrit arası ve bakırca zengin küresel şekilli fazların hepsi bor içermektedir. Bu durum bor elementinin söz konusu tüm bölgelerde farklı oranlarda da olsa çözünebildiğini göstermektedir.



Resim 5.43. YEA-0 numunesinin SEM harita görüntüsü



Resim 5.44. YEA-3 numunesinin SEM harita görüntüsü

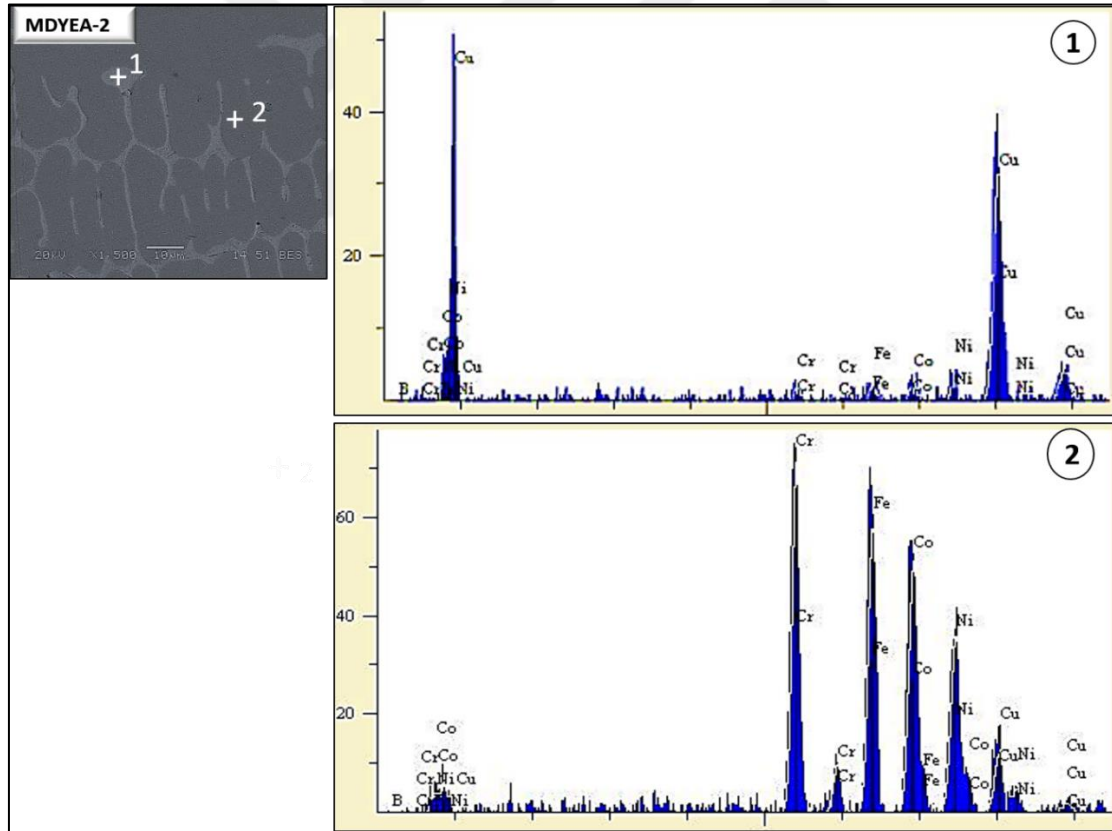


Resim 5.15. YEA-5 numunesinin SEM harita görüntüsü

Çizelge 5.3'te mikrodalga sinterlenen YEA'lara ait SEM-EDS analiz sonuçları; Resim 5.16'da ise örnek olarak MDYEA-2 numunesine ait SEM-EDS görüntüleri verilmiştir. Resim 5.16'da net şekilde görüleceği üzere mikrodalga sinterlenen YEA'lardaki kimyasal kompozisyon dağılımı, geleneksel sinterlenen YEA'lar ile aynıdır. Burada "1" numaralı dendritler arası bölge Cu elementince zengin iken, "2" numaralı dendrit içi bölge eşe yakın oranlarda Fe-Ni-Co-Cr elementleri ihtiva etmektedir. Bu sonuca dayanarak mikrodalga sinterleme işleminin, YEA mikroyapısındaki elementlerin kompozisyon dağılımında önemli bir değişikliğe yol açmadığı söylenebilmektedir. Ancak özellikle MDYEA-3, MDYEA-4 ve MDYEA-5 numunelerinin EDS sonuçları incelenecek olursa, Resim 5.9'da verilen optik görüntülerde gri renkli dendritler arası bölgelerin Cu oranı, geleneksel sinterlenen numunelere göre azalırken, diğer elementlerin -özellikle Cr- oranının ise arttığı görülmektedir. Burada, mikrodalga sinterlemenin katılaşma esnasında Cu elementinin topaklaşmasını azaltarak hem dendrit içi hem de dendritler arası bölgede Cu dağılımını dengelediği söylenebilmektedir.

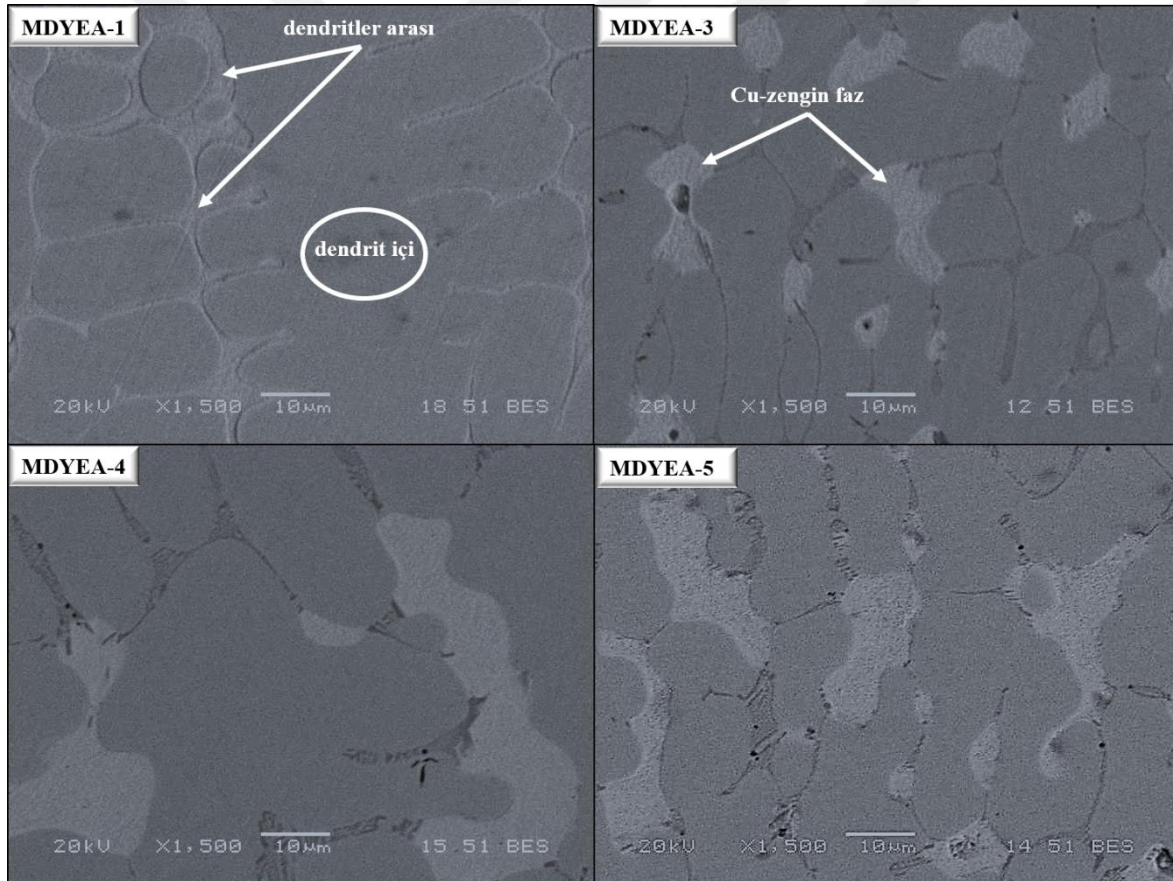
Çizelge 5.3. Mikrodalga sinterlenmiş YEA'ların bölgesel SEM-EDS analiz sonuçları

Alaşım	Bölgeler	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	B
MDYEA-0	D	19,3	22,7	23,5	22	11,7	-
	ID	2,9	11,3	4,7	2,9	74	-
MDYEA-1	D	20,5	21	24,2	21	13,2	X
	ID	3,2	10,1	5	4,2	77	X
MDYEA-2	D	23,5	22,1	25,2	18,9	10,3	X
	ID	3,7	6,4	4,7	2,9	82,2	X
MDYEA-3	D	21,2	21,2	23,4	20,4	13,6	X
	ID	20,1	19,9	20,2	30,4	6,6	2,8
	Cu-zengin faz	2,8	5,9	1,7	1,9	87,6	X
MDYEA-4	D	23,2	23,1	20,7	19,1	13,7	X
	ID	17,2	11,3	16,3	51	4,2	X
	Cu-zengin faz	2,6	7,8	3,1	2,2	84,2	X
MDYEA-5	D	22,3	18,8	23	18	18	X
	ID	20	20	20,6	30,1	9,3	X
	Cu-zengin faz	3,1	8,1	3,1	1,7	84	X

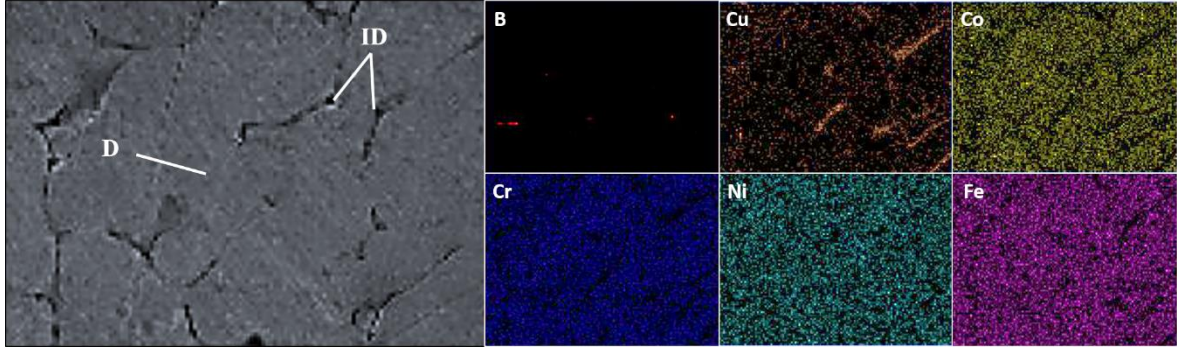


Resim 5.16. MDYEA-2 numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu

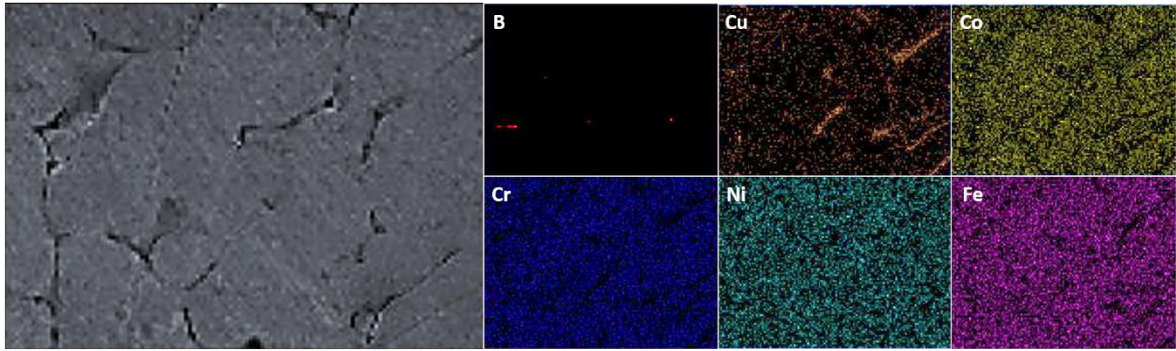
Resim 5.17’de mikrodalga sinterlenen % 1, 3, 4 ve bor katkılı numunelerin BSE modundaki SEM görüntüleri verilmiştir. Optik görüntülerde de gözlemlendiği üzere mikrodalga sinterlenen numunelerdeki Cu-zengin faz boyutları geleneksel sinterlemeye göre azalmış ve Cu-zengin fazlar mikrodalga sinterleme etkisiyle tane sınırlarına homojen şekilde yayılmıştır. Resim 5.18, 5.19 ve 5.20’de verilen SEM harita görüntülerinde de elementel dağılımın geleneksel sinterlenen numunelerle aynı şekilde olduğu, dendrit içi ve dendritler arası bölgelerin kompozisyonlarının değişmediği açıkça görülmektedir. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen numunelerin SEM görüntülerindeki tek fark, Cu-zengin fazların dendritler arası bölgelerde konumlanma şeklidir ki bu durum, mikrodalga sinterlemenin katılaşma süreci üzerindeki pozitif etkisinden kaynaklanmaktadır.



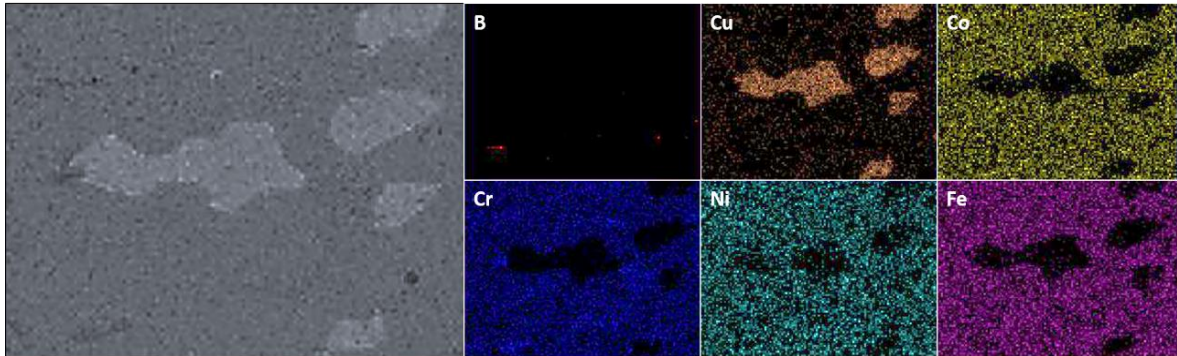
Resim 5.17. Mikrodalga sinterlenen YEA’ların BSE modu SEM görüntüleri



Resim 5.18. MDYEA-0 numunesinin SEM haritalama görüntüsü



Resim 5.19. MDYEA-2 numunesinin SEM haritalama görüntüsü

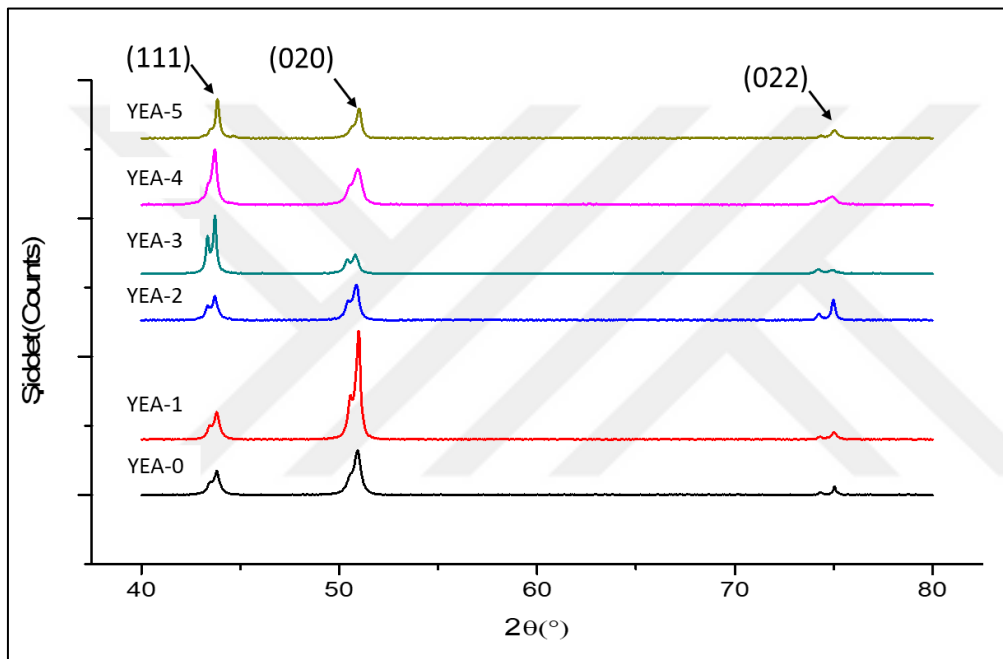


Resim 5.20. MDYEA-5 numunesinin SEM haritalama görüntüsü

5.4. XRD Analizi

Şekil 5.3'te FeNiCoCrCu_x YEA'ların XRD grafikleri verilmiştir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde % atomik bor katkılı YEA'ların 43° , 50° ve 74° 'de sırasıyla (111), (200), (022) düzlemlerinde pikler verdiği görülmektedir.

Söz konusu pikler YEA sisteminde oluşan üç ayrı katı çözelti fazın difraksiyon pikini temsil etmektedir. (111) yönlenmesindeki pik Fe-Ni-Co-Cr elementlerinin ağırlıkça baskın olduğu dendrit içi matris fazını; (020) yönlenmesindeki pik Fe-Ni-B ağırlıklı dendritler arası fazı; (022) ise Cu-Fe-Ni ağırlıklı Cu-zengin fazı göstermektedir. Diğer yandan 2θ değerleri ile yapılan ölçümler sonucu elde edilen kafes parametresi (a) değerleri 3,57 nm ile 3,60 nm arasındadır ve bu verilerle hesaplanan her bir pik düzleminin YMK yapıda olduğu tespit edilmiştir.



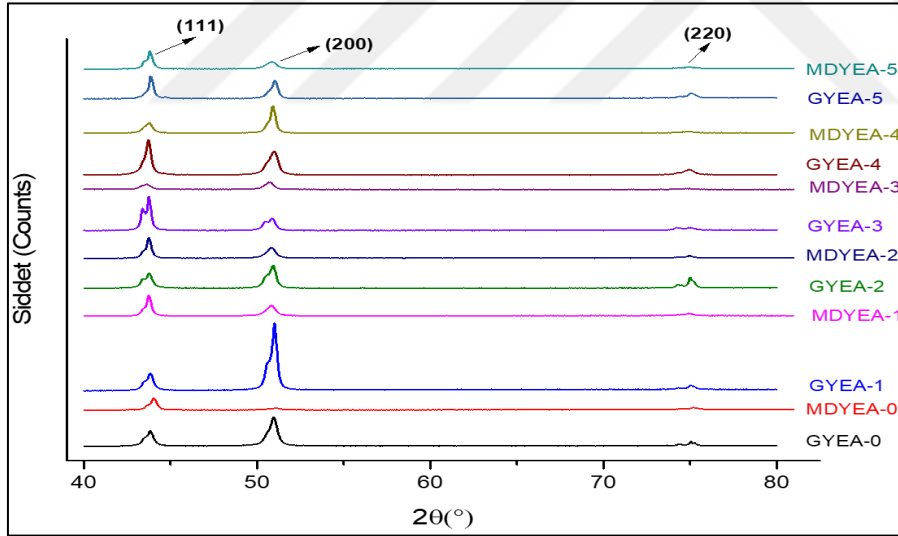
Şekil 5.3. FeNiCoCrCuBx YEA'ların XRD grafiği

Literatürde YEA'larla ilgili yapılan çalışmalarda mikroyapıda oluşabilecek fazların tahmininde “valans elektron sayısı” (VEC) parametresi kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da Çizelge 5.4'teki verilerin Vegard eşitliğine uygulanması ile VEC değeri 7,83 bulunmuştur. Literatürde VEC değeri 8'den küçük olduğunda “YMK + HMK” fazların oluşacağı beyan edilmiştir (Chen ve diğerleri, 2018; Murty, Yeh ve Ranganathan, 2014; Guo ve Liu, 2011; Tong ve diğerleri, 2005). Ancak bu tez çalışmasındaki fazların hepsinin YMK yapılı olduğu tespit edilmiştir. Literatürde Zhang ve ekibi AE yöntemiyle üretilen eş atomlu FeCoCrMnNi YEA'ların dendritik katılaşma sergilediği ve sadece YMK yapıda katı çözelti fazları oluştuğu rapor edilmiştir (Zhang, Liaw ve Zhang, 2018). Bu çalışmada VEC parametresinde öngörülen tahminin aksine, Zhang ve ekibinin çalışmasına benzer şekilde yalnızca YMK yapılı fazlar oluşmuştur.

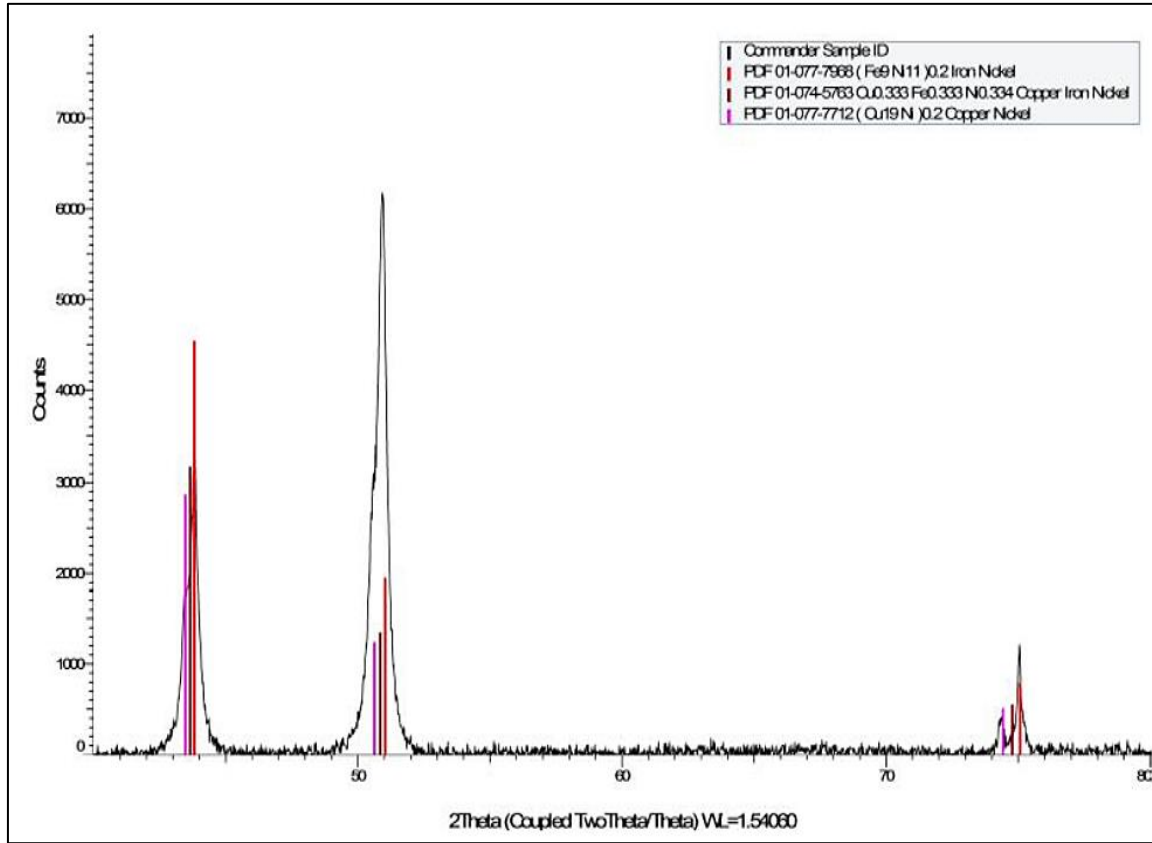
Çizelge 5.4. Saf elementlerin valans elektron sayıları (Guo ve Liu, 2011)

Element	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	B
VEC	8	10	9	6	11	3

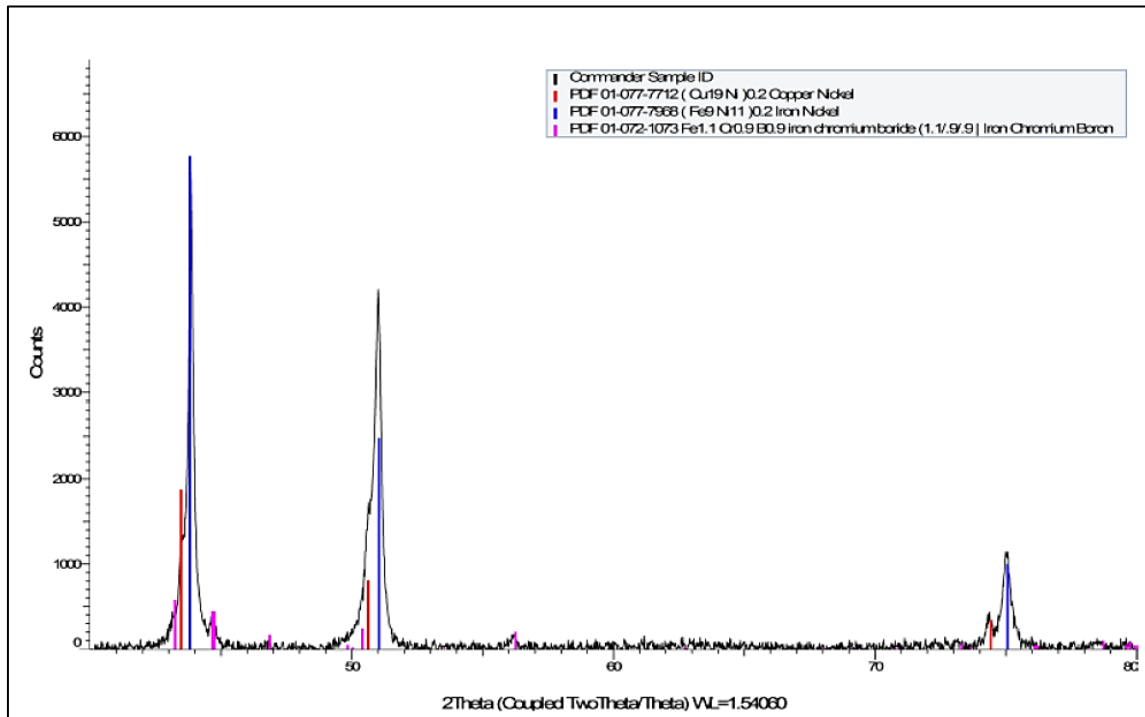
Şekil 5.4'te geleneksel/mikrodalga sinterlenen ve ardından vakum ark ergitme yapılan YEA'ların karşılaştırmalı XRD grafikleri verilmiştir. Buna göre mikrodalga sinterleme sonucunda 2θ pik konumları ile difraksiyon desenlerinin düzlemlerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır ancak bazı numunelerde pik şiddetlerinde azalma ve pik genişliklerinde daralma gözlemlenmiştir (MDYEA-0, MDYEA-1, MDYEA-3 ve MDYEA-5). Literatürde XRD desenlerindeki bu tipte azalma ve daralmaların, kristal boyutları ile ilgili olduğu beyan edilmiştir (Sözen, 2020). Buna göre Şekil 5.4'teki daralmanın mikrodalga sinterleme sonucunda YEA'ların daha homojen ve eş boyutlu dendrit tane yapısı sebebiyle değişen kristal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5. 4. Mikrodalga ve geleneksel sinterlenen FeNiCoCrCuB_x YEA'ların XRD grafikleri

Diğer yandan bu tez çalışmasında elde edilen yeni özellikteki bu katı çözelti fazların, uluslararası toz kırınım ortak komitesi tarafından belirtilen standartlara göre “XRD desen analizleri” de yapılmıştır. YEA-0 ve YEA-5 numunelerinden alınan analiz sonuçları Şekil 5.5 ve 5.6’da verilmiştir. Programdan alınan çıktılarda pik şiddetlerinin değerlerinde birebir eşleşme olmadığı görülmüştür. Söz konusu durum, bu doktora tez çalışmasında yeni ve karmaşık kristal yapıda bir malzeme geliştirildiğini göstermektedir.



Şekil 5.5. YEA-0 numunesinin JCPDS analiz sonucu

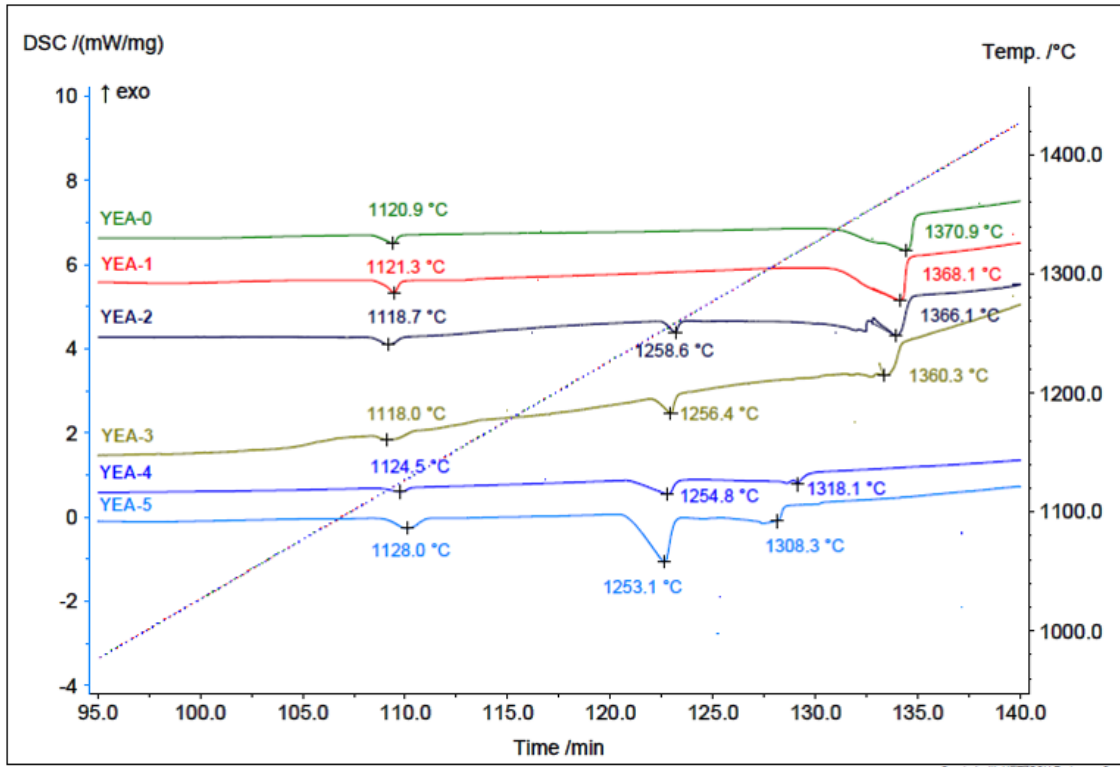


Şekil 5.6. YEA-5 numunesinin JCPDS analiz sonucu

5.5. DSC Analizi

FeNiCoCrCuB_x YEA'ların ısıtma ve soğutma DSC grafikleri Şekil 5.7 ve 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.7'deki ısıtma eğrisi incelendiğinde, 1118°C'nin altındaki sıcaklıklarda herhangi bir endotermik ya da ekzotermik dönüşüm piki görülmemektedir. Literatürde DSC grafiğindeki ilk pikin konumlandığı sıcaklığın altında alaşım sistemindeki tüm fazların kararlı yapıda olduğu rapor edilmiştir (Pi, Pan, Zhang ve Zhang, 2011). Bu bilgiye dayanarak FeNiCoCrCuB_x YEA'larda 1118°C altında yapının kararlı durumda olduğu söylenebilmektedir.

Isıtma eğrisinde oluşan ilk endotermik pikin konumu incelendiğinde, pik konumunun bor katkı oranına göre 1118°C ile 1128°C sıcaklıkları arasında değiştiği görülmektedir ki bu bölge, dendritler arası bölgelerde bulunan fazların (örneğin bakırca zengin faz gibi) ergime noktasıdır. Literatürde ilk pikin konumlandığı bu noktalarda dendrit içindeki matris fazından, bakırca zengin dendritler arası fazların çökeldiği “termal güdümlü bir faz dönüşümü”nün meydana geldiği rapor edilmiştir (Jones, Christofidou ve Stone, 2015; Zhuang, Xue, Chen, Hu ve He, 2013; Tariq, Naeem, Hasan, Akhter ve Siddique, 2013). Şekil 5.7'ye göre YEA-2 ve YEA-3 numuneleri hariç tüm numunelerde bu ergime sıcaklığı, bor katkı oranı arttıkça yükselmektedir ve bu durumun da bor elementinin dendritler arası bölgelerde bakırın çözünmesini arttırdığı söylenebilir. Isıtma eğrilerinin dönüşüm basamakları incelendiğinde ise YEA-0 ve YEA-1 numunelerinde iki adımda; diğer tüm numunelerde ise üç adımda dönüşüm gerçekleştiği ve YEA-2, YEA-3, YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin 2. dönüşüm piklerinin 1254°C civarında olduğu görülmektedir. Eğride 3. dönüşüm pikleri ise 1308°C ile 1370°C sıcaklıklar arasındadır. Literatürde bu sıcaklıkların dendrit içindeki fazların ergime noktası olduğu ve bor oranı arttıkça bu sıcaklık değerlerinin azaldığı rapor edilmiştir (Jones, Christofidou ve Stone, 2015). Ancak buna karşın literatürdeki bir başka çalışmada AlCoCrCuFeNi YEA'a yapılan Mo katkısının, alaşımların yüksek sıcaklıklardaki faz dönüşüm sıcaklıklarını arttırdığı rapor edilmiştir (Zhu ve diğerleri, 2010). Buradan şu sonuca varılmaktadır; bir alaşım sisteminde alaşıma katkılanan elementin türü ve alaşımdaki oranı, “faz dönüşüm sıcaklığını” etkileyen çok önemli bir parametredir.

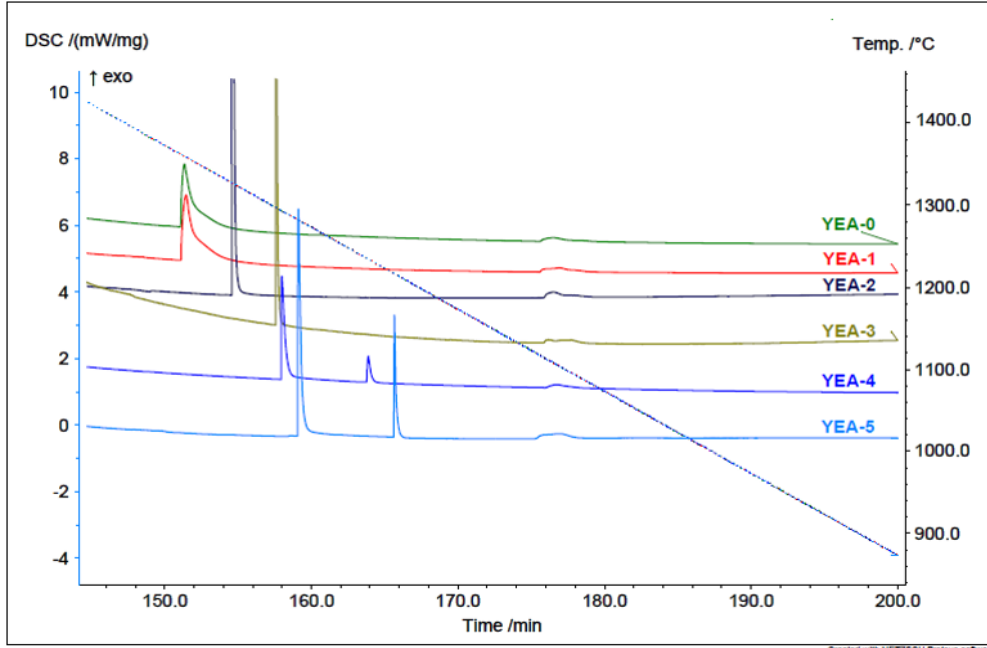


Şekil 5.7. FeNiCoCrCuB_x YEA numunelerin DSC ısıtma eğrisi

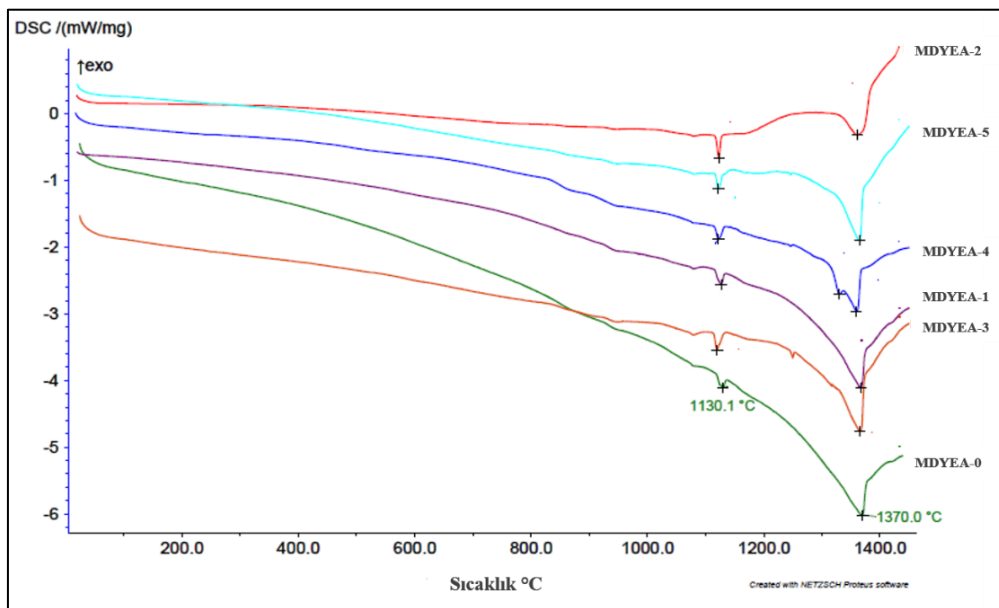
Şekil 5.8’de verilen soğuma eğrisinde ise soğuma sırasında meydana gelen ekzotermik pikin şiddeti YEA-2 ve YEA-3 numunesinde en çok olacak şekilde bor katkı oranı arttıkça artmaktadır. Buradaki artışın, ilk ısıtma işleminden sonra meydana gelen ergime olayı ile elementlerin birbiri içerisindeki çözünürlüklerinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5.9’da mikrodalga sinterlenen YEA’ların DSC ısıtma grafiği verilmiştir. Buna göre geleneksel sinterlenen YEA’larla karşılaştırıldığında mikrodalga sinterlenen YEA’ların ilk pik sıcaklıklarında kayda değer bir değişiklik görülmemiştir. Ancak buradaki en önemli sonuç GYEA’ların dönüşüm sıcaklıklarında bor artışına bağlı bir ötelenme oluşurken MDYEA’larda böyle bir durumun gözlemlenmemesidir. Bu durum, alaşım tozlarına ark ergitme öncesi yapılan hacimsel ısıtmanın, alaşımın katılaşma kinetiğinde ne kadar önemli bir rol oynadığının en açık göstergesidir. Diğer yandan GDYEA’ların aksine tüm MDYEA’larda dönüşüm basamakları 2 adımda gerçekleşmiştir. GYEA’larda gözlemlenen bu 3 adımlı faz dönüşümünün, alaşımda bor oranı arttıkça dayanım düşüşüne sebep olan “metal-bor” fazlarını temsil ettiği; 2 adımlı dönüşüm gösteren MDYEA’larda ise 2 adımlı dönüşüm olması sebebiyle söz konusu bu fazın oluşmadığı düşünülmektedir.

Bu sonuca ve literatürde benzer bir çalışma yapan Shivam ve ekibinin de raporuna dayanarak ark ergitme öncesi yapılan mikrodalga sinterleme işleminin YEA alaşım sisteminde katılaşma esnasında meydana gelen dönüşüm adımlarını azalttığı ve böylelikle daha kararlı bir yapı oluşturduğu söylenebilmektedir (Shivam, Basu, Pandey, Shadangi ve Mukhopadhyay, 2018).

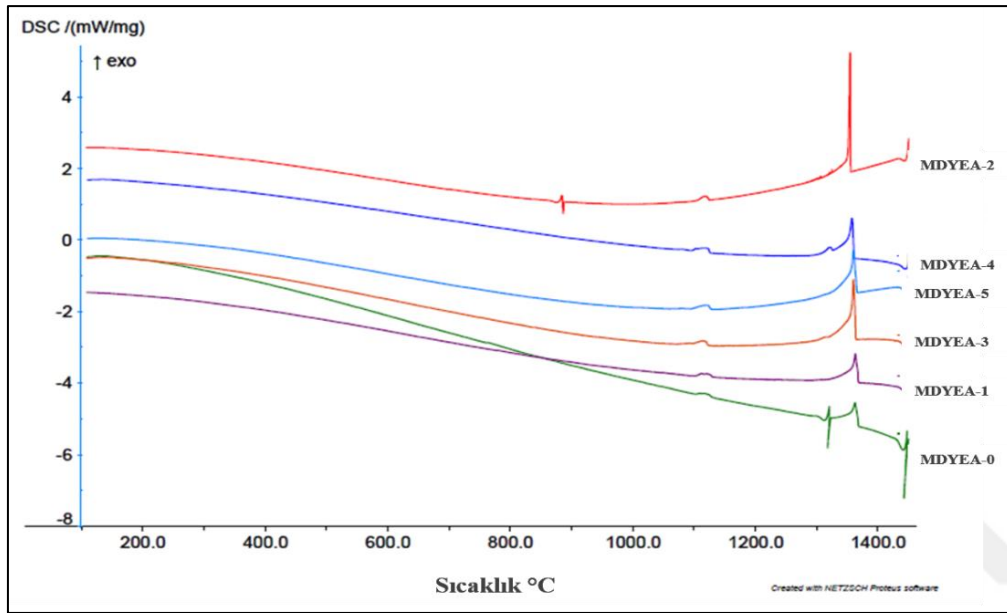


Şekil 5.8. FeNiCoCrCuBx YEA numunelerin DSC soğutma eğrisi



Şekil 5.9. Mikrodalga sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların DSC ısıtma eğrisi

Şekil 5.10'da verilen soğuma eğrisinde, mikrodalga sinterlenen YEA'ların ilk soğutma eğrilerinin, geleneksel sinterlenen YEA'lara göre daha yüksek sıcaklıklara ötelendiği gözlemlenmiştir. Yukarıda bahsedildiği üzere bu durum, mikrodalga sinterleme sonucu dönüşüm sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara ötelenmesi yani daha kararlı bir faz yapısının oluşmasıyla açıklanabilir.

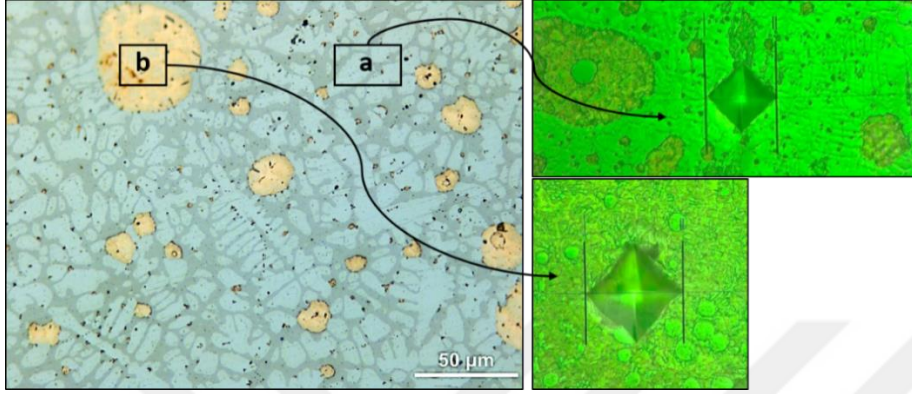


Şekil 5.10. Mikrodalga sinterlenen FeNiCoCrCuB_x YEA'ların DSC soğutma eğrisi

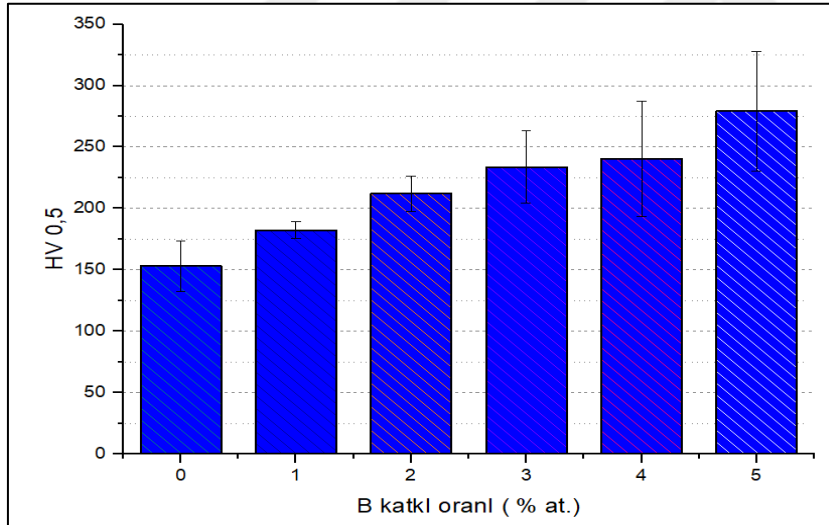
5.6. Sertlik Testleri

Resim 5.21'de görüldüğü üzere FeNiCoCrCuB_x YEA'ların sertlik testleri, her bir numunenin bakırca zengin faz bölgeleri ile matris faz bölgelerinden toplam 30 adet ölçüm alınarak yapılmıştır. Sertlik değerlerinin ortalamaları ve standart sapma değerlerine göre çizilen grafik ise Şekil 5.11'de verilmiştir. Buna göre bor katkı oranı arttıkça sertlik değerleri artmaktadır. Ding ve ekibinin yapmış oldukları bir çalışmada sertlikteki bu artışın, ara yerlere konumlanan bor elementince zengin fazların katı çözelti mukavemetlenmesinden kaynaklandığı rapor etmiştir (Ding ve diğerleri, 2017; He, Zhang, Zhang ve Song, 2017; Xiaotao ve diğerleri, 2016). Mikroyapıda dendritler arası bölgelerde konumlanan bakırca zengin küresel fazların, sertlik değerleri tüm numunelerde 127–210 (HV 0,5) değerleri arasındadır.

Bakırca zengin bu fazların sertlik değerleri matris fazlarından daha düşüktür ve Şekil 5.11’de görüldüğü üzere bu, YEA-3, YEA-4 ve YEA-5 numunelerindeki standart sapma aralık genişliklerini bor katkı oranı ile doğru orantılı şekilde arttırmaktadır.



Resim 5.21. FeNiCoCrCuB_x YEA’ların matrisi ve Cu-zengin fazdan alınan mikro sertlik izleri



Şekil 5.11. FeNiCoCrCuB_x YEA’ların mikro sertlik değerleri

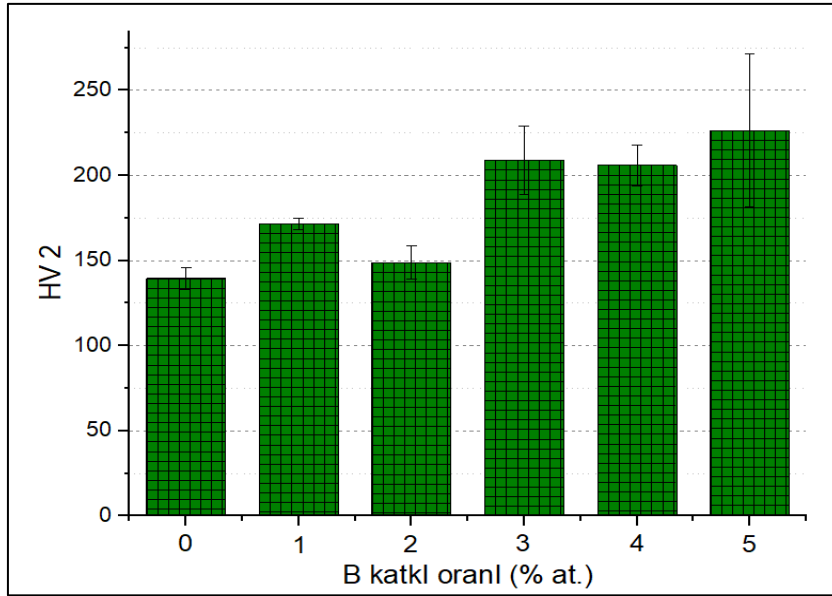
Çizelge 5.5’te birkaç mühendislik alaşımının ve literatürde daha önceden çalışılan YEA’ların genel HV sertlik değerleri verilmiştir. Çizelge 5.5’teki verilere göre bu doktora tezi kapsamında üretilen FeNiCoCrCuB_x YEA’ların sertlik değerleri literatürdeki YEA’lardan yüksek, AISI 316 ve 17-4 PH martenzitik paslanmaz çelik türleri ile eşdeğerdir.

Çizelgede verilen ve Mo ihtiva eden AISI 316 paslanmaz çelikler kimya, petro-kimya endüstrileri ile ısı eşanjörlerinde kullanılırken, 17-4 PH martenzitik paslanmaz çeliği uzay, kimya, petro-kimya, kâğıt ve genel metal işlerinde kullanılmaktadır (Leffler, 2020; Varzene Metal, 2020). Bu bilgiler göz önüne alındığında bu doktora tezi çalışmasında üretilen YEA-0, YEA-1, YEA-2, YEA-3 ve YEA-4 alaşımlarının çekme, basma vb. mekanik testleri yapıldığı taktirde yukarıda sözü edilen endüstrilerde beklentileri karşılayabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 5.5. Bazı mühendislik alaşımları ve YEA'lara ait sertlik değerleri

Malzeme	Sertlik-HV	Kaynak
Çelikler (genel)	448-515	(ASM Handbook, 2000)
Ni-Cr östenitik çelikler	448-482	
Al alaşımları (şerit, levha, tüp)	470-582	
FeNi YEA	130	(Li, Zhao, Ritchie ve Meyers, 2019)
CoNi YEA	100	
FeCoNi YEA	120	
CrFeCoNi YEA	150	
Cantor (FeCrMnNiCo) YEA	150	
316 paslanmaz çelik	200	(Zhang ve diğerleri, 2014)
17-4 PH paslanmaz çelik	400	
CoCrFeNiCu YEA	205	

Şekil 5.12'de YEA'ların "HV 2" yöntemiyle ölçülen "makro sertlik" testi sonuçları; Çizelge 5.6'da ise mikroyapıdaki fazların sertliklerini esas alan mikro-sertlik değerleri ile numunenin "bütünü" hakkında bilgi veren HV 2 makro sertlik ve standart sapma (SS) değerleri verilmiştir. Buna göre makro sertlik değerlerinde de bor katkı oranı ile birlikte sertliğin arttığı ancak makro sertliklerin, mikro sertlik değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Diğer yandan YEA-2 ve YEA-4 numuneleri incelendiğinde makro sertliğin bor oranıyla doğrusal olarak artmadığı görülmektedir. Buradaki durumun, söz konusu numunelerin ölçüm noktalarındaki Cu zengin fazların hacimsel yoğunluğunun daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. HV 2'nin SS değerleri incelendiğinde ise bor artışı ile birlikte SS değerlerinin artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu durum bor oranı ile birlikte Cu-zengin fazların mikroyapıda boyut ve hacim oranı artmasından kaynaklanmaktadır.

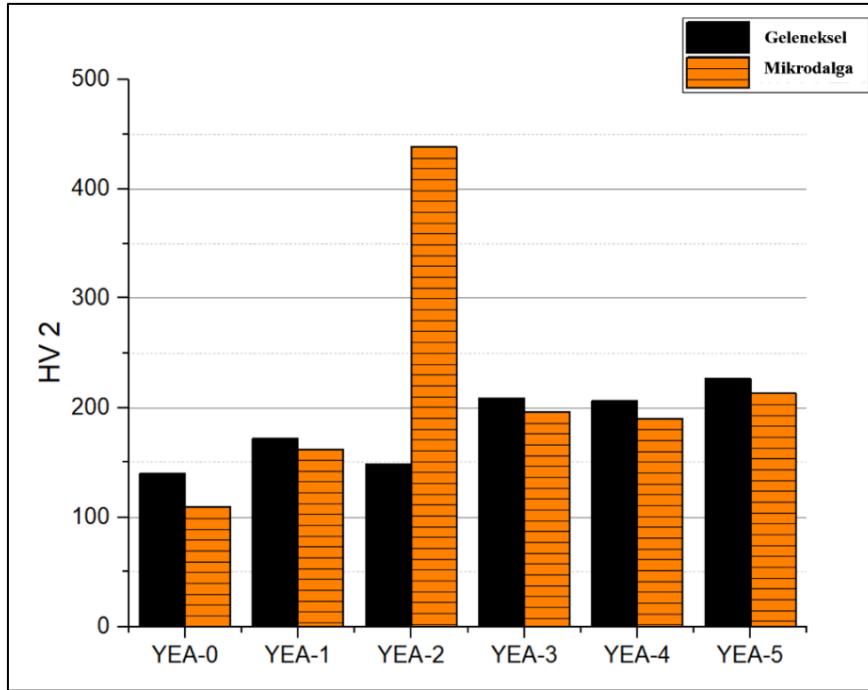


Şekil 5.12. HV 2 ile ölçülen sertlik değerleri

Çizelge 5. 6. YEA'ların mikro ve makro sertlik değerlerinin karşılaştırılması

Alaşım	HV 0,5	HV 2	HV 2 için SS değerleri
YEA-0	151	139,5	6.53
YEA-1	180,2	171,6	3.21
YEA-2	210	148,6	9.83
YEA-3	230	208,8	20.32
YEA-4	245	206	12.02
YEA-5	280	226,2	44.90

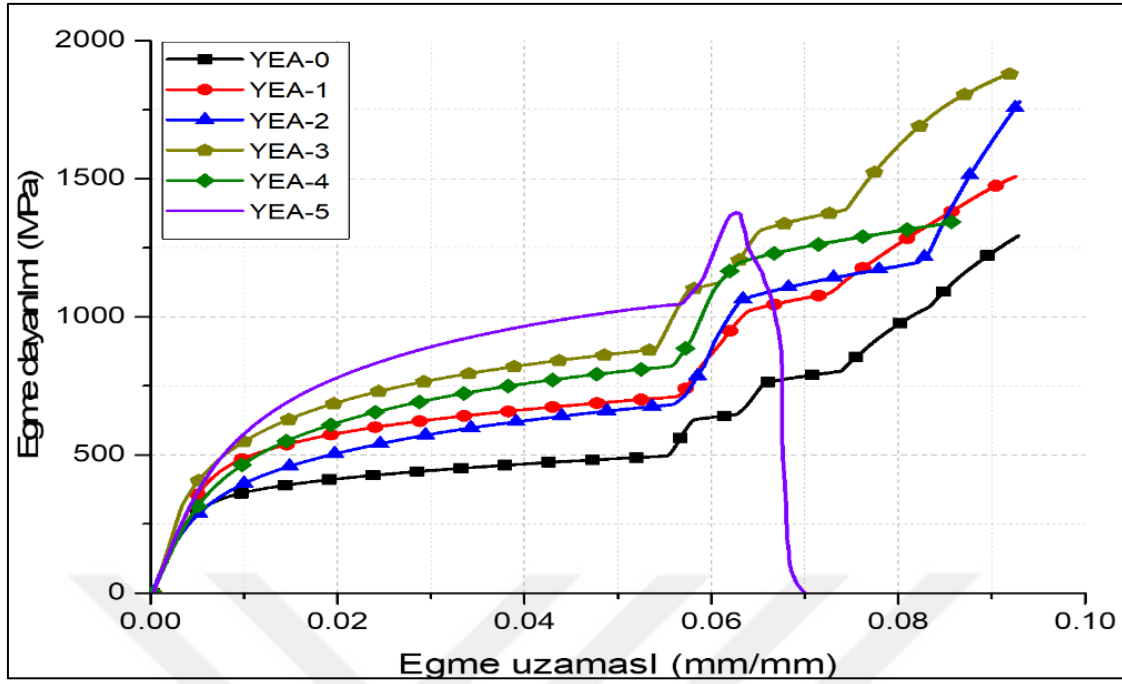
Şekil 5.13'te, geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA'ların karşılaştırmalı HV 2 sertlik grafiği verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere mikrodalga sinterlenen YEA'ların sertlik değerleri de geleneksel sinterlenen YEA'ların sertlikleri gibi bor katkı oranı ile birlikte artmıştır ancak geleneksel sinterlenen YEA'ların sertlikleri daha yüksektir. Buradaki durumun, mikrodalga sinterlenen YEA'ların daha iri dendrit tane yapısı ile Cu-zengin fazların mikroyapıdaki daha homojen yayılımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan mikrodalga sinterlenen YEA-2 tüm numuneler içinde oldukça yüksek bir sertlik değeri sergilemiştir ki bu muhtemel sonucun numunedeki oksit yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir ve bu sebeple numune değerlendirmeye alınmamıştır.



Şekil 5.13. Mikrodalga ve geleneksel sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların HV 2 sertlik grafiği

5.7. Üç Nokta Eğme Testleri

FeNiCoCrCuBx YEA'larda ergitilen numune boyutlarının sınırlayıcı olması sebebiyle üç nokta eğme testleri yapılması uygun görülmüştür. Her bir numune grubundan 5'er adet numuneye 1 mm/dk hızda eğme yükü uygulanmıştır. Şekil 5.14'deki grafik incelendiğinde atomik olarak % 3 bor katkı oranına kadar bor katkı oranı ile birlikte eğme dayanımının arttığı görülmektedir. Çizelge 5.1'deki SEM-EDS sonuçlarında hemen hemen tüm numunelerin dendritler arası bölgelerinde dendrit içi bölgelere göre daha fazla oranda bor elementi çözündüğü, YEA-4 numunesinde bu çözünme oranının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun bakırca zengin YMK fazının bor çözme kapasitesinin bor katkı oranıyla birlikte artmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Resim 5.5 ve 5.6'da verilen YEA-4 ve YEA-5'in mikroyapı görüntülerinde de görüldüğü üzere Cu zengin faz boyutları, diğer YEA'lara oranla oldukça artmıştır. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında % 4 bor katkısı ile birlikte Cu zengin YMK fazların büyüyen boyutları ve buna bağlı olarak artan bor çözündürme kapasitelerinin, eğme dayanımında düşüşe sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Chen ve ekibinin yapmış oldukları bir çalışmada rapor ettikleri üzere dendritler arası bölgede çözünen metal-borürler, kırılkan yapıları sebebiyle dayanımı düşürücü etki yapar (Chen, Lu, Wang ve Li, 2015).



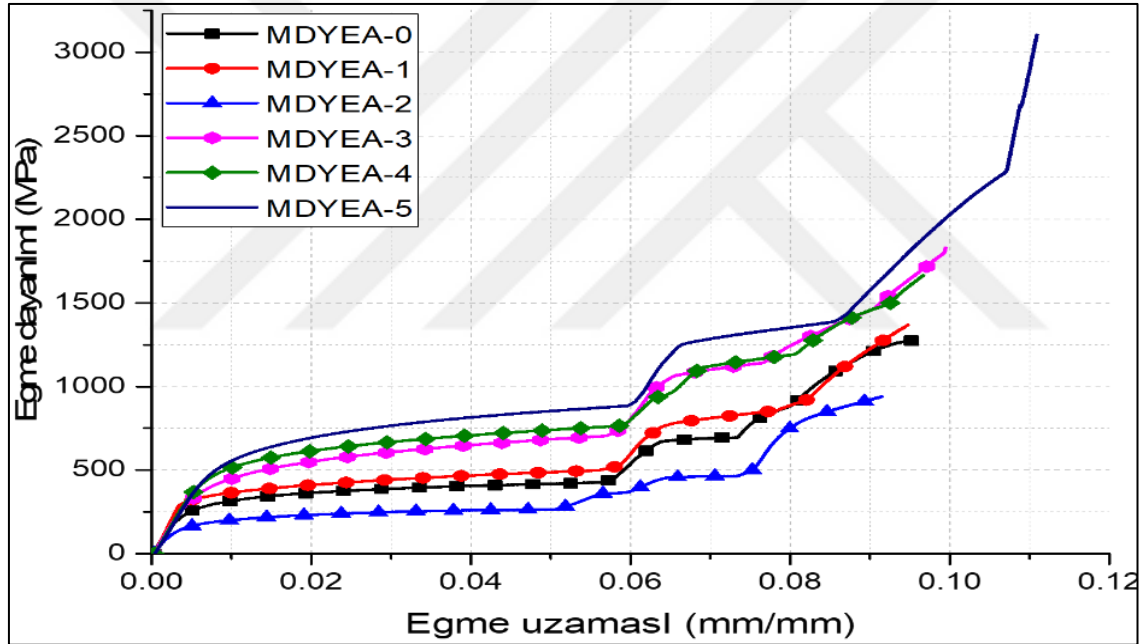
Şekil 5.14. FeNiCoCrCuB_x YEA' ların üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğme dayanımı-eğme uzaması grafiği

Şekil 5.14'deki eğme uzamaları incelendiğinde YEA'ların dayanım değerleri % 4 bor katkı oranına kadar artmasına karşın sünekliklerinde belirgin bir değişiklik olmamıştır. Bu durumun avantajı şudur ki FeNiCoCrCuB_x YEA' lara atomik olarak % 4'e kadar yapılan bor katkısı, alaşımın süneklik özelliğini bozmadan dayanım artışı sağlamıştır ve böylelikle doktora tez çalışmasında hedeflenen “yüksek dayanım-orta süneklik dengesi” elde edilmiştir. Fakat % 4'ün üzerindeki bor katkılarında önce dayanımın düştüğü, sonrasında da süneklik özelliklerinin kötüleştiği görülmektedir.

Şekil 5.15'te MDYEA'ların üç nokta eğme grafiği, Çizelge 5.7'de ise geleneksel ve mikrodalga sinterlenen YEA'ların karşılaştırmalı üç nokta eğme test sonuçları verilmiştir. Grafik incelendiğinde MDYEA-5 numunesinin en yüksek, MDYEA-2 numunesinin ise en düşük dayanıma sahip olduğu ve bor katkısı ile birlikte dayanımın genel olarak arttığı görülmektedir. Burada mikrodalga sinterlemenin, bor elementinin mikroyapıda meydana getirdiği gevrekleştirici etkiyi dengeleyerek dayanım özelliklerini iyileştirdiği düşünülmektedir. Diğer yandan, Çizelge 5.7'ye göre MDYEA-0, MDYEA-4 ve MDYEA-5 numunelerinin eğme dayanımlarının geleneksel sinterlenen numunelerden daha yüksek olduğu, MDYEA-1 ve MDYEA-3 numunelerinin ise geleneksel sinterlenen numunelerle birbirine yakın dayanımlara sahip olduğu görülmüştür.

Literatürdeki önceki çalışmalarda mikrodalga sinterleme ile daha yoğun ve homojen bir mikroyapı elde edilmesi sayesinde dayanım değerlerinde geleneksel sinterlenen numunelere göre iyileşme elde edildiği rapor edilmiştir (Kuşoğlu, 2011). Literatür ile aynı şekilde bu tez çalışmasında da mikrodalga sinterleme ile üç nokta eğme dayanımında artış sağlanmıştır.

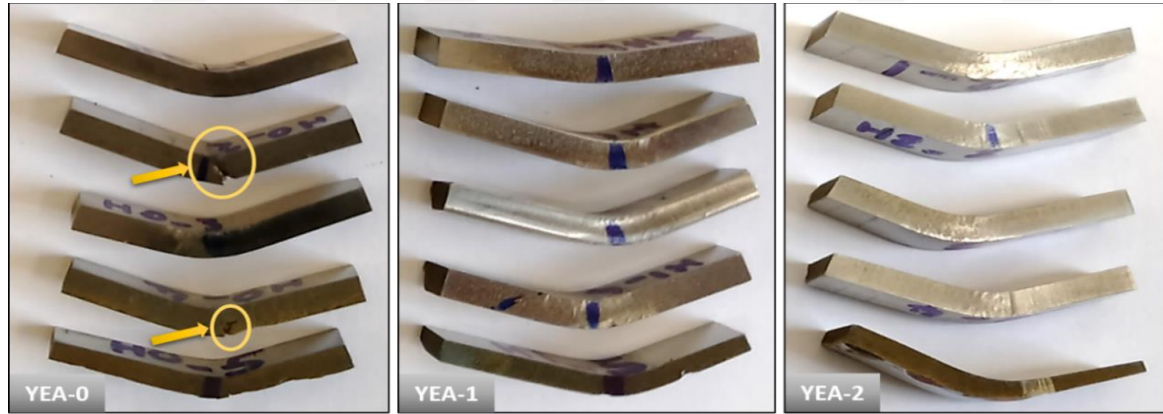
Resim 5.22 ve 5.23'te YEA'ların eğme testi sonrası çekilen makro kırılma yüzey görüntüleri verilmiştir. Buna göre tüm numunelerin plastik deformasyon sonucunda sünek olarak deforme olduğu, test sonunda numunelerin kopmadığı ancak bazı numunelerde eğme yüküne bağlı olarak çatlak oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.15. Mikrodalga sinterlenen FeNiCoCrCuBx YEA'ların üç nokta eğme testi grafiği

Çizelge 5.7. Geleneksel ve mikrodalga sinterlenen FeNiCoCrCuB_x YEA'ların üç nokta eğme test sonuçlarının karşılaştırılması

Numune	Eğme Dayanımı (MPa)	Eğme uzaması	Sertlik HV 2
GYEA-0	1260	0,094	149
MDYEA-0	1350	0,098	120
GYEA-1	1500	0,093	175
MDYEA-1	1400	0,095	148
GYEA-2	1760	0,095	157
MDYEA-2	900	0,092	451
GYEA-3	1875	0,092	220
MDYEA-3	1800	0,099	198
GYEA-4	1300	0,087	210
MDYEA-4	1650	0,098	189
GYEA-5	1370	0,062	248
MDYEA-5	3150	0,190	215

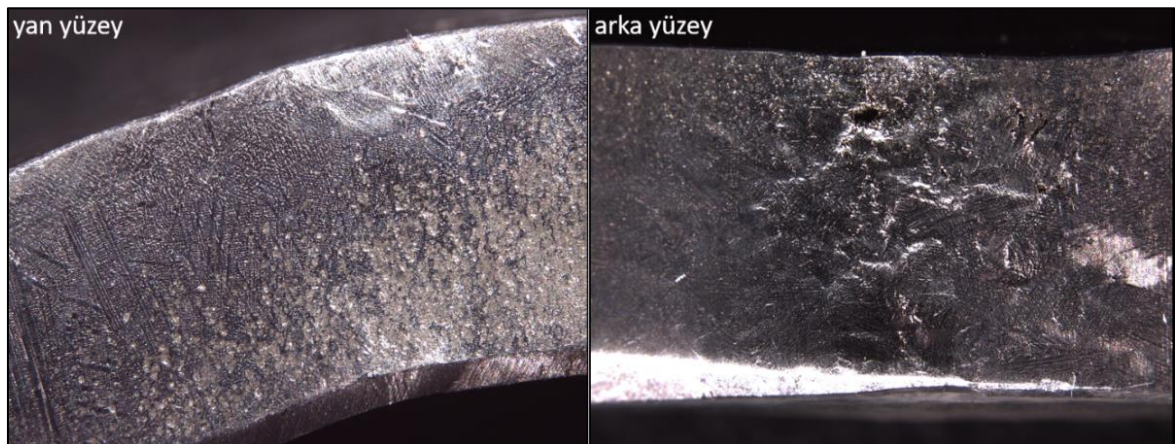


Resim 5.22. Üç nokta eğme testi sonrası YEA-0, YEA-1 ve YEA-2 numunesinin makro kırılma görüntüleri

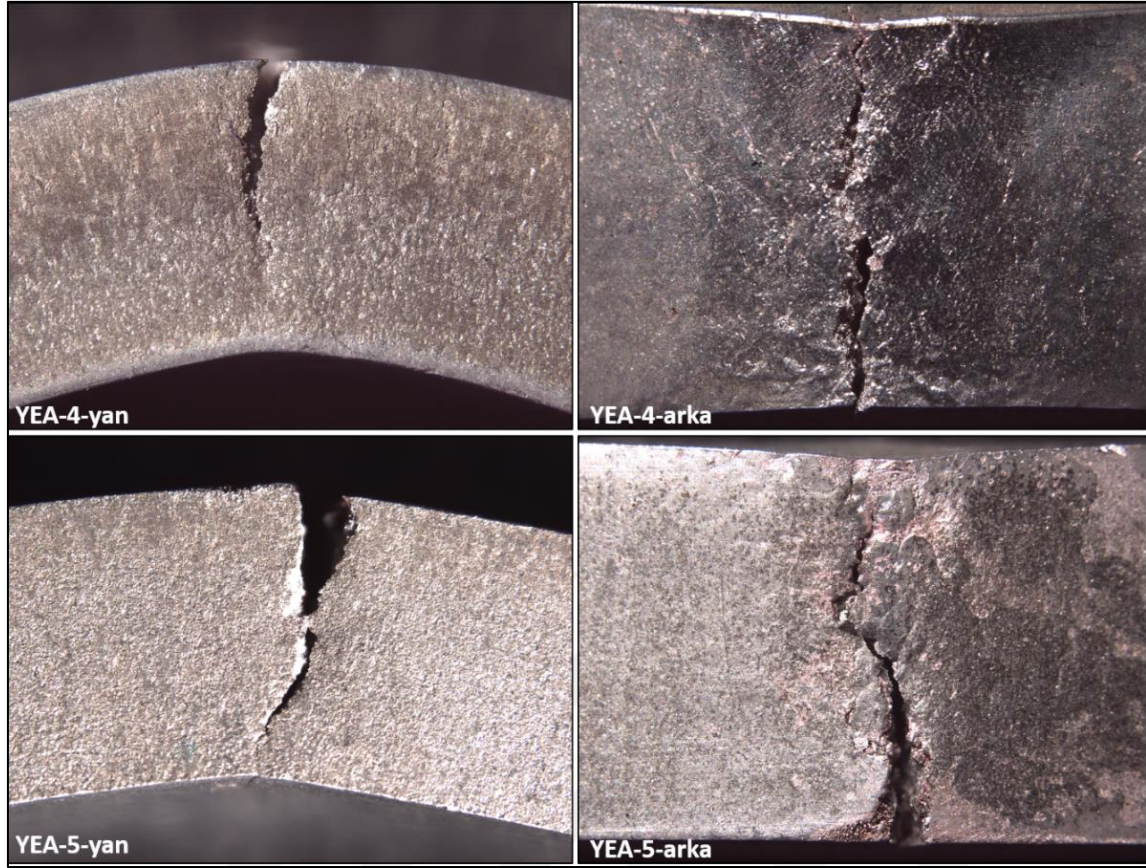


Resim 5.23. Üç nokta eğme testi sonrası YEA-3, YEA-4 ve YEA-5 numunesinin makro kırılma görüntüleri

Üç nokta eğme testi sonrasında yüzeydeki deformasyon izlerini daha net görebilmek amacıyla aynı numunelere “sıcak makro dağlama” işlemi uygulanmış ve elde edilen görüntüler Resim 5.24 ve 5.25’te verilmiştir. YEA-1 numunesinin makro dağlama sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro görüntülerde, sünek deformasyonun izleri net olarak gözlemlenebilmektedir. Aynı durum YEA-0, YEA-2 ve YEA-3 numunelerinde de görülmüştür. Ancak bor katkı oranının % 4 ve 5 olmasıyla numunelerin alt kısmından başlayarak içe doğru ilerleyen çatlakların oluştuğu, deformasyon şeklinin değişerek çatlak ilerlemesi şeklinde gerçekleştiği görülmüştür. Söz konusu bu durumun bor oranı ile birlikte artan sertlikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

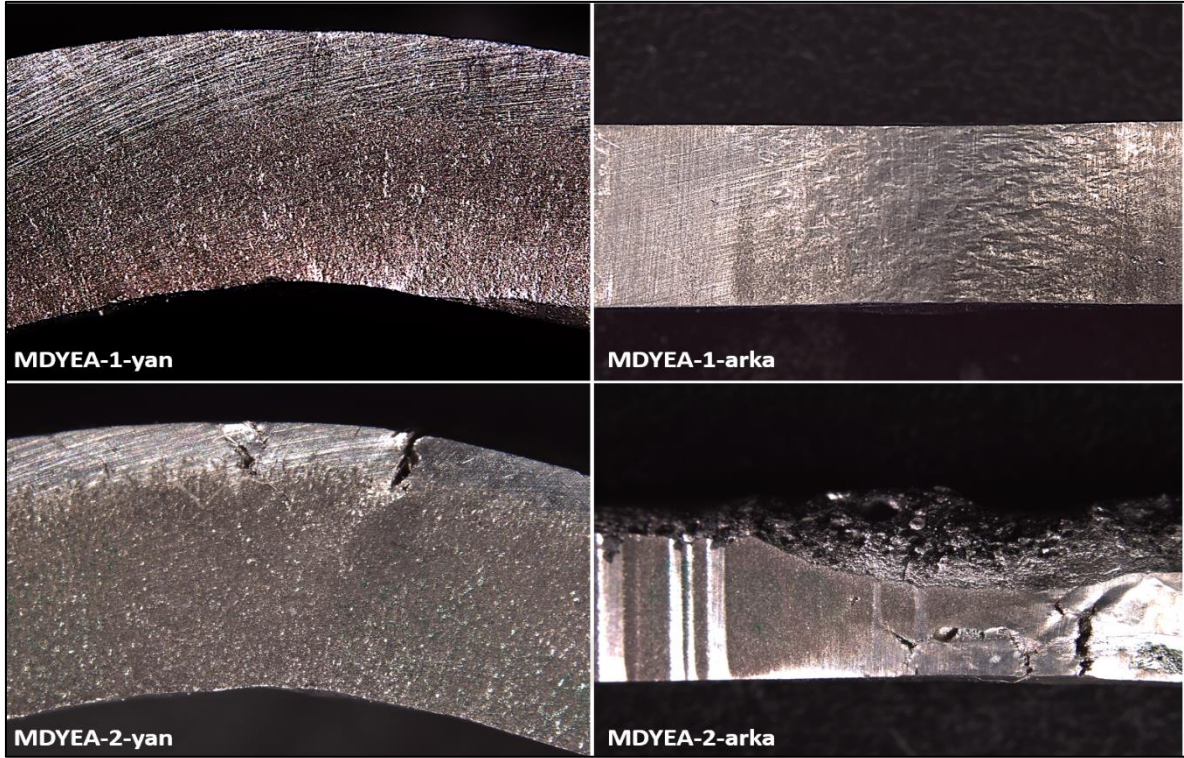


Resim 5.24. YEA-1 numunesinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü

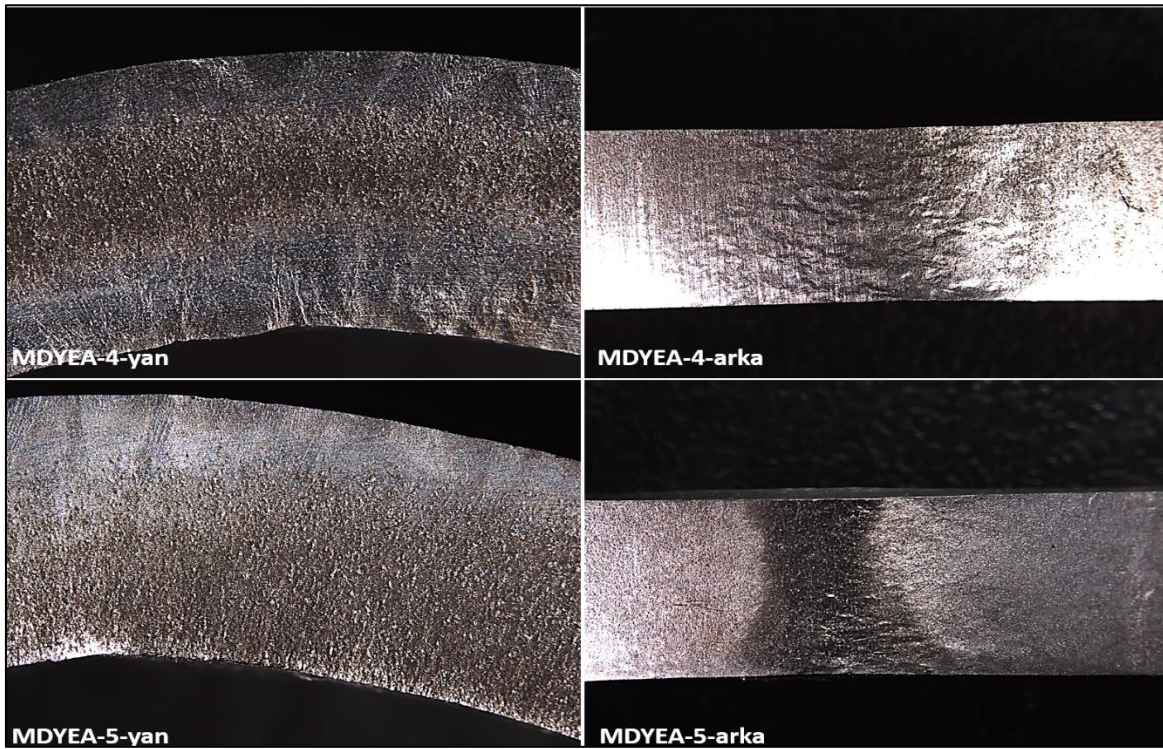


Resim 5.25. YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü

Üç nokta eğme testi sonucunda mikrodalga sinterlenen MDYEA’lardan hiçbiri “kırılarak” deforme olmamıştır. Bu sebeple MDYEA numunelerin kırık yüzey SEM görüntüsü alınamamıştır ancak numunelere “sıcak makro dağlama” yapılarak test sonrası makro deformasyon görüntüleri çekilmiştir. Söz konusu görüntüler Resim 5.26 ve 5.27’de verilmiştir. Buna göre her bir MDYEA numunesinin üç nokta eğme testi sonucunda, arka yüzeylerindeki deformasyon şekilleri aynıdır. Geleneksel sinterlenen YEA’ların aksine bor oranı % 4 ve 5 olsa dahi numunelerde herhangi bir çatlak oluşumu gözlemlenmemiştir. Dayanımı en düşük olan MDYEA-2 numunesinin yan ve arka yüzeyinde çatlaklara rastlanılmıştır ancak oldukça yüksek sertlik değerlerinden dolayı bu numune değerlendirme dışı bırakılmıştır.



Resim 5.26. MDYEA-1 ve MDYEA-2 numunelerinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü



Resim 5.27. MDYEA-4 ve MDYEA-5 numunelerinin üç nokta eğme testi sonrası yan ve arka yüzeyinden alınan makro kırılma görüntüsü

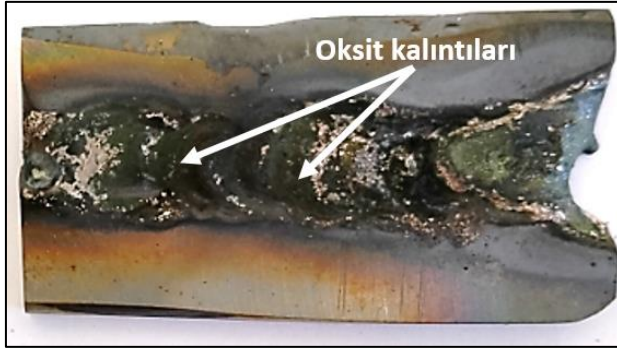
Çizelge 5.8’de endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bazı mühendislik alaşımları ile literatürde çalışılan birkaç YEA sisteminin mekanik özellikleri verilmiştir (ASM Handbook, 2000; Li, Zhao, Ritchie ve Meyers, 2019). Çizelge 5.7’deki verilere göre bu tez kapsamında üretilen FeNiCoCrCuB_x YEA’ların maksimum mühendislik dayanımları, 1000-3100 MPa değerleri arasındadır ve bu sonuçlar literatürde daha önceden çalışılan YEA’ların dayanımlarından yüksektir. Özellikle % 3’e kadar bor katkılanan GYEA’lar ile MDYEA-3 ve MDYEA-5 numunelerinde, endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan çelik ve paslanmaz çelik malzeme gruplarının sahip olduğu dayanım değerlerine ulaşılabilmiştir.

Çizelge 5. 8. Bazı mühendislik alaşımları için mühendislik dayanımı ve mühendislik uzama verileri

Malzeme	Maksimum Mühendislik Dayanımı(MPa)	Mühendislik uzama	Kaynak
TWIP çeliği	850	0,7	(Li, Zhao, Ritchie ve Meyers, 2019)
Cantor YEA	700	0,55	
TRIP-DP CrMnFeCo YEA	850	0,8	
Çelikler	1270-1910	-	(ASM Handbook, 2000)
Ni-Cr paslanmaz çelik	1380-1600	-	
Al alaşımları	1520-2300	-	

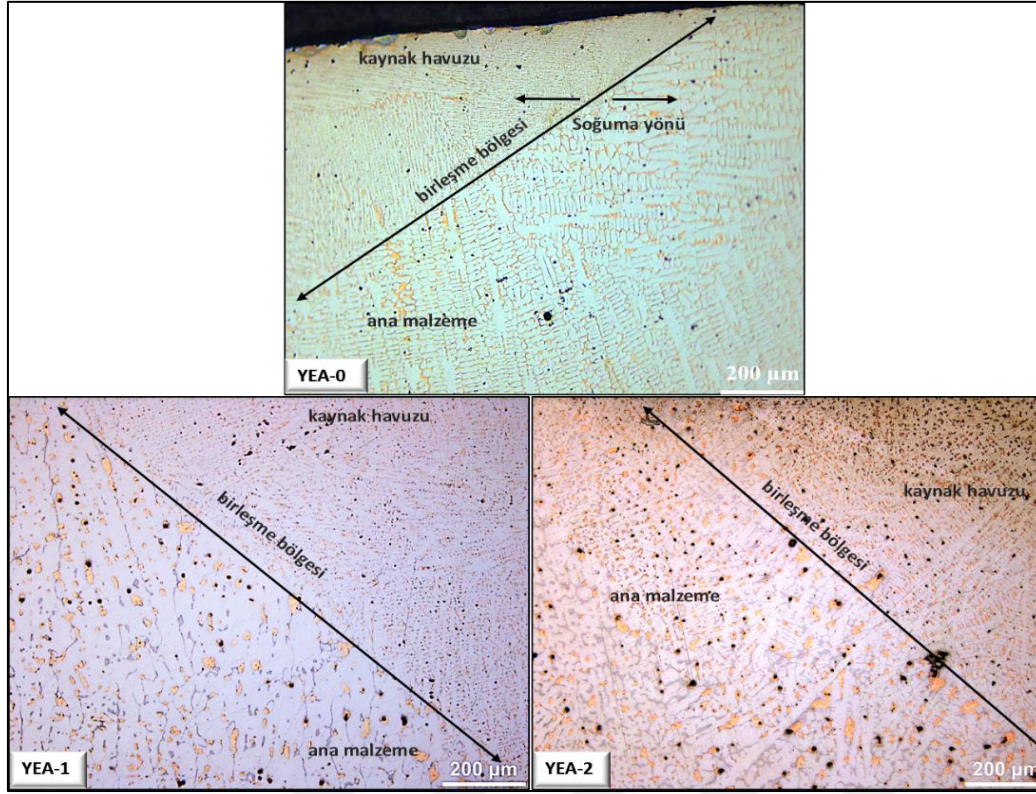
5.8. Kaynaklanabilirlik Çalışmaları

Resim 5.28’de TIG yöntemiyle alın birleştirmeleri yapılan YEA’a ait makro görüntü verilmiştir. Burada YEA’ların kaynaklı birleştirme işlemleri argon gaz korumalı ortamda yapılmış olmasına rağmen kaynak dikişi arkasında oksitler meydana geldiği gözlemlenmiştir. Literatürde kaynak işlemi esnasında kaynak havuzunun atmosferdeki gazlara maruz kaldığı ve bu sebeple kaynak metalinde çatlak ya da poroziteler oluşabileceği ifade edilmiştir (Hrivnak, 1992). Bu bilgiye dayanarak Resim 5.28’deki oksitlerin, katılaşma esnasında atmosferle kaynak metali arasında meydana gelen bu etkileşim sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. Kaynaklı birleştirme işlemleri yapılan YEA’lar bundan sonraki kısımlarda “KYEA” olarak adlandırılacaktır.

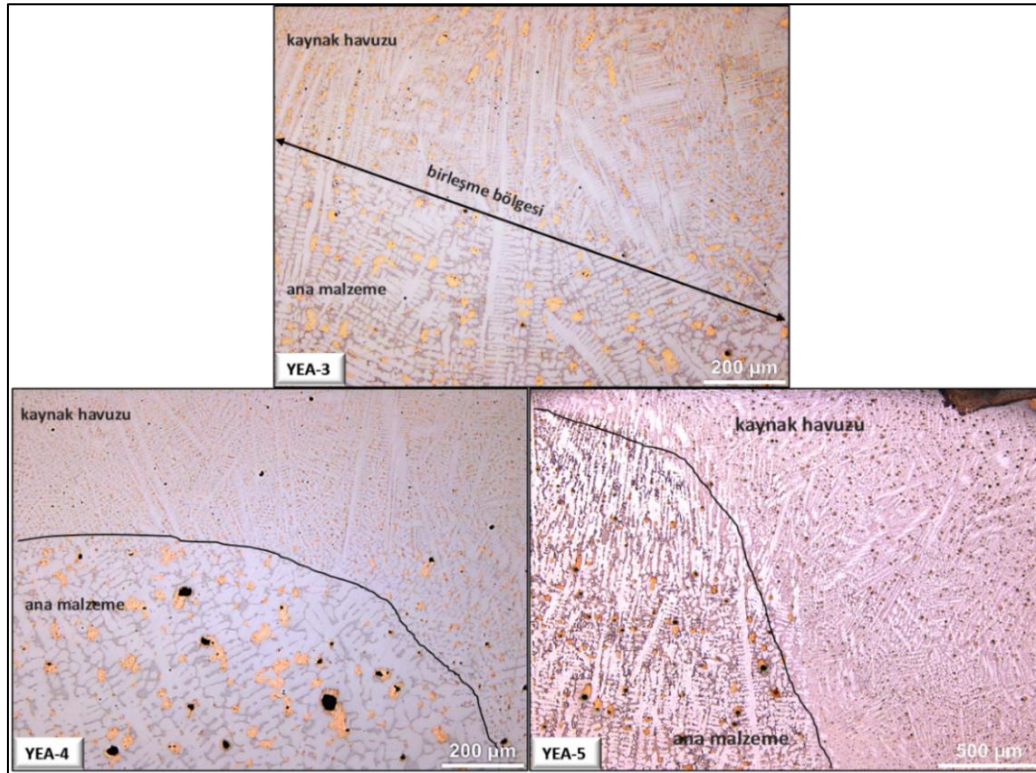


Resim 5.28. Kaynaklı birleştirme sonrası YEA dış yüzeyinde meydana gelen oksitler

Resim 5.29 ve 5.30’da KYEA’ların mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Buna göre tüm KYEA mikroyapıları, birleştirme işlemi yapılmayan YEA’lar gibi dendritik yapıdadır ancak dendrit tane boyutları ile yönelmeler farklıdır. Çünkü kaynak metal katılaşması, döküm katılaşmasından farklıdır. Döküm katılaşmasında sıvı metal kalıp yüzeyine temas ettiğinde, “sıvı metal-kalıp arayüzeyi”nde çekirdeklenme başlar ve katılaşma da bu çekirdeklerden büyüyerek devam eder. Kaynak metalindeki katılaşmada ise esas metalin ergimemiş yarım taneleri çekirdek görevi yapar ve katılaşma bu taneler üzerinden “epitaksiyel” olarak başlar. Kaynak metal ile esas metalin arayüzey sıcaklıkları farkı az olduğunda, katılaşma “düzlemsel”; kaynak metal soğumaya başladığıdaysa “hücrel” şekilde devam eder. Söz konusu durum sebebiyle tüm KYEA mikroyapılarında katılaşmanın esas metal tanelerinden epitaksiyel olarak başlayıp soğuma yönünün tersine (kaynağın merkezine) doğru gerçekleştiği, ana malzeme ile kaynak havuzu arasındaki bir birleşme çizgisi olduğu net şekilde görülebilmektedir. KYEA’ların ana malzeme tarafı kaba taneli, kaynak havuzu tarafı ise ince taneli yapıdadır ki tane yapısında görülen bu farklılık, soğuma oranının kaynak bölgesinde yüksek (hızlı soğuma), ana malzeme tarafında ise düşük olmasından (daha yavaş soğuma) kaynaklanmaktadır. Burada soğuma oranı, sıcaklık gradyanının (G) katı-sıvı arayüzeyindeki kristal büyüme hızına (R) oranı ile hesaplanır. Dendrit tanelerin büyüklüklerinde, esas metalin yarım taneleri de belirleyici rol oynamaktadır. Esas metal yarım taneleri küçük ise yeni oluşan kaynak metal taneleri de küçük olur ki KYEA-2 ve KYEA-5 numunelerinde tam da böyle bir durum görülmektedir. Literatürde kaynak hızının da tane boyutlarını etkilediği, kaynak hızı arttıkça tane boyutlarının azaldığı rapor edilmiştir (Nam ve diğerleri, 2019; Kou, 2003; Wu, David, Leonard, Feng ve Bei, 2018). Ancak bu tez çalışmasında kaynak hızı vb. parametreler tüm numuneler için aynı şartlarda tutulduğu için dendrit tane yapısındaki incelemede kaynak hızının bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.



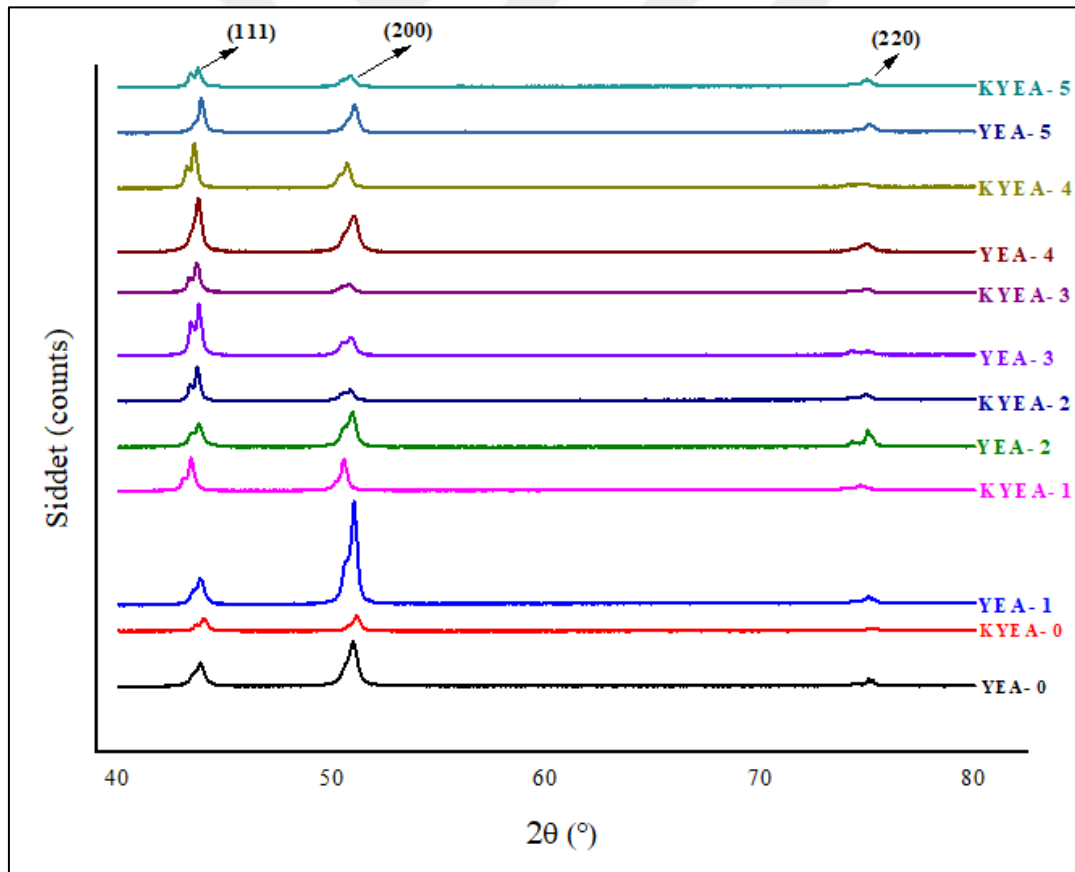
Resim 5.29. TIG kaynak yöntemi ile birleştirilen YEA-0, YEA-1 ve YEA-2 numunelerinin mikro yapı görüntüleri



Resim 5.30. TIG kaynak yöntemi ile birleştirilen YEA-3, YEA-4 ve YEA-5 numunelerinin mikro yapı görüntüleri

Literatürde kaynak metali kompozisyonunda Fe, Ni ve Cu gibi kübik kristallerin olması durumunda dendrit tanelerde en hızlı büyümenin genellikle (100) düzlemi yönünde olduğu rapor edilmiştir (Hrivnak, 1992). Bu bilgiye dayanarak Resim 5.29 ve 5.30'daki dendrit tanelerin büyüme yönlerinin, KYEA'ların kimyasal kompozisyonu sebebiyle bu doğrultuda olduğu düşünülmektedir.

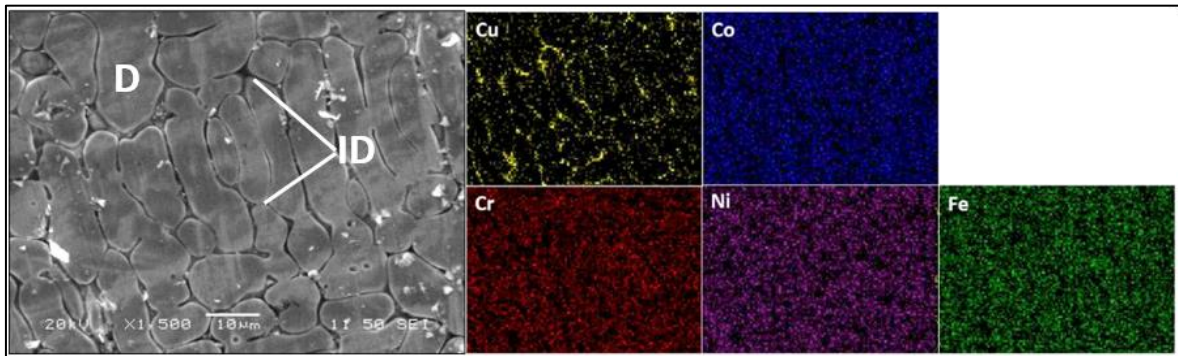
Şekil 5.16'da KYEA ile YEA'ların karşılaştırmalı XRD grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde kaynak ile birleştirilen YEA'ların 2θ pik konumlarında, birleştirme yapılmamış numunelere göre herhangi bir değişiklik gözlenmemiş ve yapıda intermetalik bir fazın varlığına rastlanmamıştır. Yalnızca pik şiddetlerinde düşüş tespit edilmiştir ki bu durumun KYEA'ların değişen dendrit tane yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.



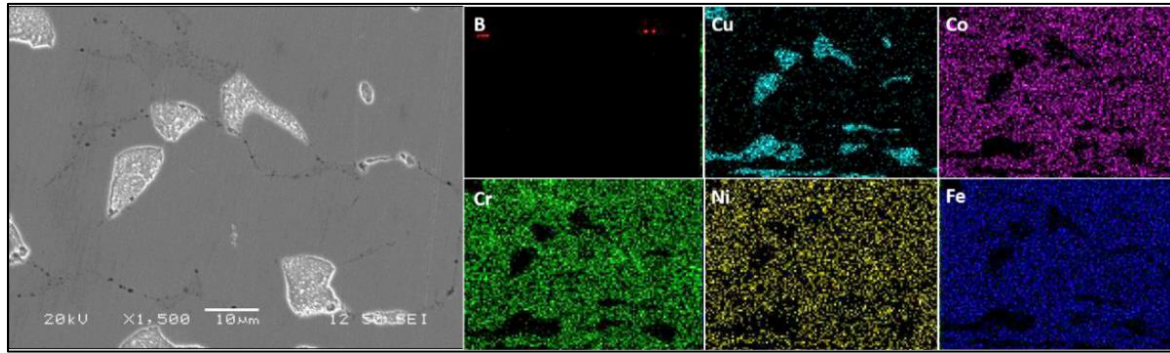
Şekil 5.16. TIG kaynağı ile birleştirilen FeNiCoCrCuBx YEA'ların kaynak bölgesi XRD sonuçları

Diğer yandan, KYEA'ların hesaplanan kafes parametresi değerleri kaynaklı numunelerle aynı olmakla birlikte şu şekildedir: YMK (111) fazı için 3,58 nm, YMK (200) fazı için 3,57 nm ve YMK (220) fazı için 3,57nm. Bu verilere göre TIG kaynak işleminin, YEA'ların kafes parametresinde herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı söylenebilmektedir.

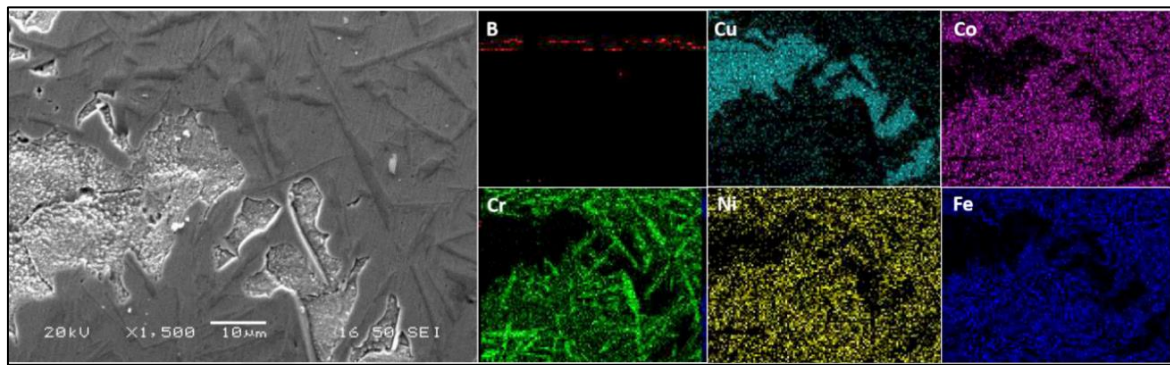
Resim 5.31, 5.32 ve 5.33'de kaynakla birleştirilen YEA'ların SEM haritalama görüntüleri verilmiştir. Buradaki kimyasal kompozisyon dağılımı ve Çizelge 5.9'daki SEM-EDS analiz sonuçları incelendiğinde, tıpkı kaynakla birleştirilmeyen YEA'larda olduğu gibi dendrit içlerinin Fe-Ni-Co-Cr elementlerince; dendritler arası bölgelerin ise Cu elementince zengin olduğu görülmektedir. SEM-EDS analizi sırasında bor elementinin varlığı tespit edilememesine rağmen haritalama görüntülerinde bor, bir şerit halinde tespit edilebilmiştir. Literatürde kaynak mikroyapısındaki daha yüksek ergime sıcaklığına sahip elementlerin, kaynak metalinde dendrit kollarını oluşturduğu; ergime noktası daha düşük olan elementlerin ise dendritler arası bölgelerde konumlandığı rapor edilmiştir. Söz konusu durumda kaynak mikroyapısında bir “segregasyon” meydana geldiği ve segregasyon olayının kaynak metalinin bileşiminden ve kaynak parametrelerinden doğrudan etkilendiği beyan edilmiştir (Hrivnak, 1992; Sokkalingam, Mishra, Cheerhirla, Muthupandi ve Sivaprasad, 2017). Ancak bu tez çalışmasında KYEA'ların mikroyapılarındaki kimyasal kompozisyon dağılımında kaynak işlemine bağlı bir değişiklik olmadığı, mevcut kompozisyon dağılımının ark ergitme sonucu meydana gelen dağılım ile aynı olduğu görülmüştür. Elde edilen bu verilere göre TIG kaynak işleminin, YEA mikroyapısında herhangi bir segregasyona sebep olmadığı sonucuna varılmıştır.



Resim 5.31. KYEA-0 numunesinin SEM haritalama görüntüsü



Resim 5.32. KYEA-2 numunesinin SEM haritalama görüntüsü

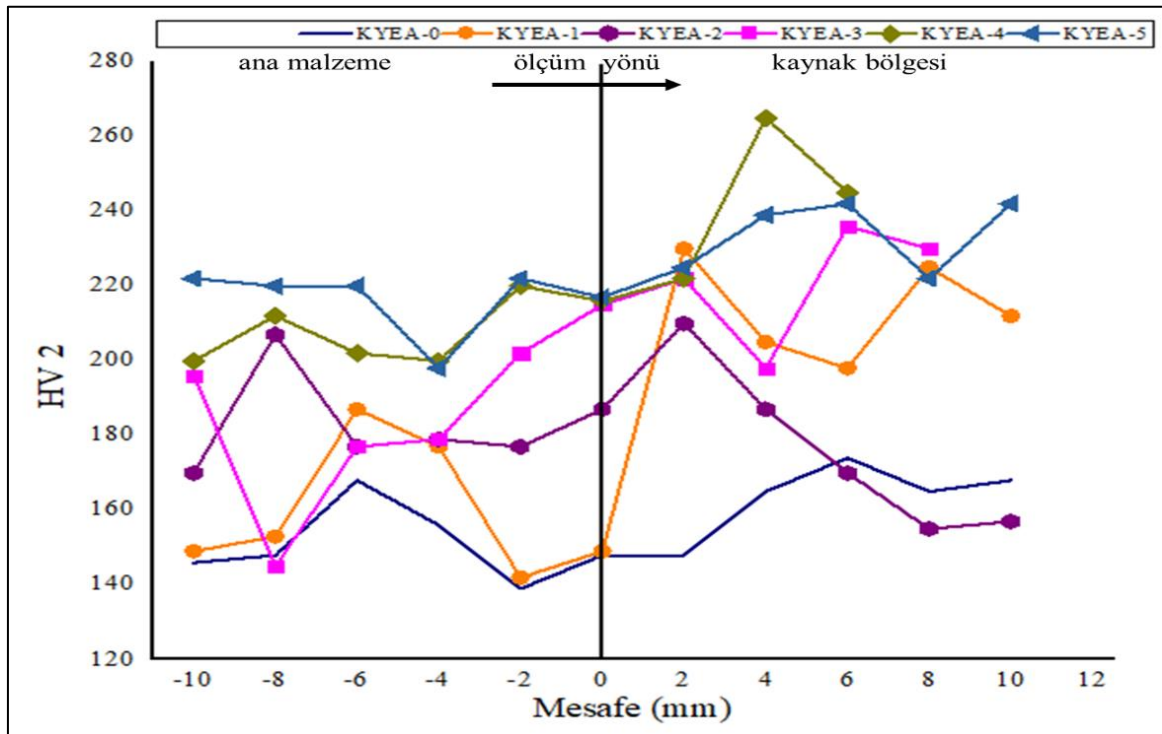


Resim 5.33. KYEA-5 numunesinin SEM haritalama görüntüsü

Çizelge 5. 9. TIG kaynağı ile birleştirilen YEA'ların EDS sonuçları

Alaşım	Bölgeler	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	B
KYEA-0	D	22,5	16	26,5	18,5	15,5	-
	ID	5	12,2	4,3	4,5	74	-
KYEA-1	D	23,2	21	24	21,8	9,8	X
	ID	4	8,8	2,5	2,1	82,3	X
KYEA-2	D	21,5	18,7	23	20,8	15	X
	ID	20,2	18,5	23,5	28,6	9	X
	Cu-zengin faz	4,3	8	4,5	4,2	78,5	X
KYEA-3	D	21,5	22	24	17	14,5	X
	ID	22	16	21	35	4,5	X
	Cu-zengin faz	4,4	6,2	4,5	4,3	79	X
KYEA-4	D	22	22	25,5	19,5	10,5	X
	ID	20	20	22	30	7,8	X
	Cu-zengin faz	3,2	5,9	3,5	3,5	83,7	X
KYEA-5	D	23	19,5	22	19	14,5	X
	ID	15	8	15,9	56	4	X
	Cu-zengin faz	2,7	5,5	2,9	2,5	86	X

Şekil 5.17’de KYEA’ların ana malzeme ve kaynak bölgelerinden alınan sertlik değerlerinden elde edilen grafik verilmiştir. Buna göre ana malzemeden kaynak bölgesine gidildikçe soğuma oranının artması sebebiyle sertlik artmaktadır. Grafikteki en yüksek sertlik değeri 264 HV ile KYEA-4 numunesinin kaynak bölgesinde gözlemlenmiştir. Literatürde bu durumun kaynak bölgesinde meydana gelen yüksek sıcaklık gradyanı nedeniyle kolayca çekirdeklenip büyüyen ince tane yapısından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Guo ve diğerleri, 2019; Sokkalingam, Mishra, Cheerhirla, Muthupandi ve Sivaprasad, 2017; Zhu ve diğerleri, 2018; Zhu ve diğerleri, 2017).



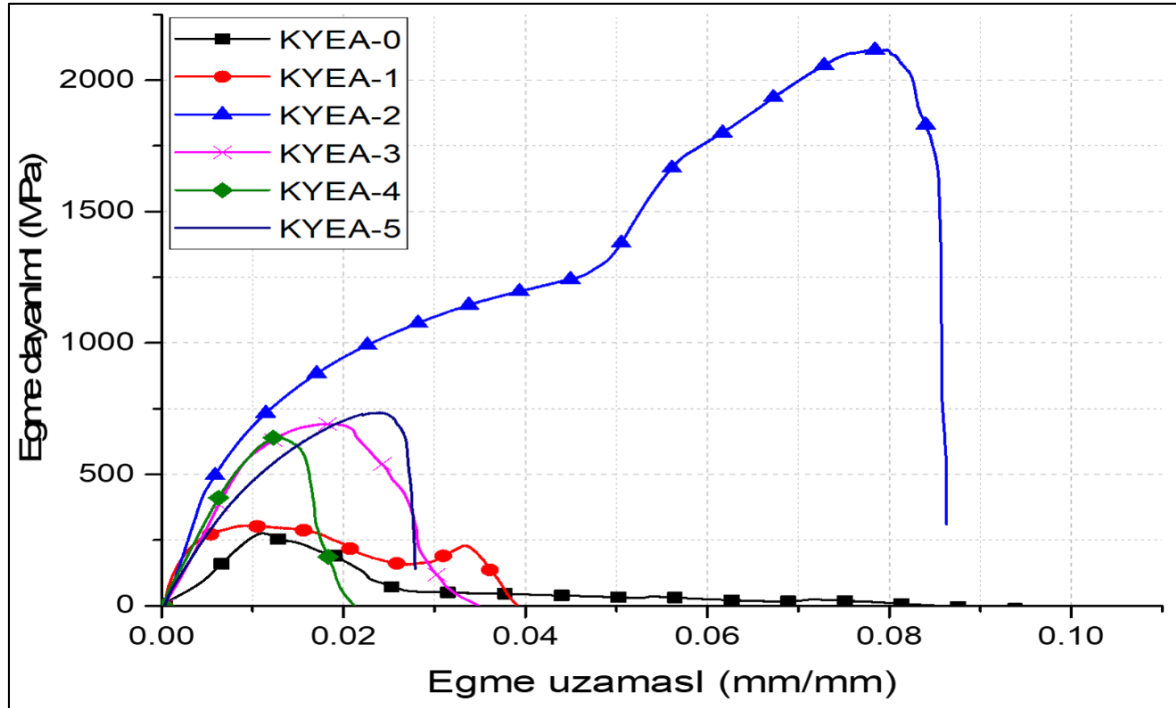
Şekil 5.17. TIG kaynağı yapılan YEA’ların ITAB’daki HV 2 sertlik değerlerinin mesafeye göre değişimi

Çizelge 5.10’da YEA ve KYEA’ların karşılaştırmalı sertlik değerleri verilmiştir. Buna göre kaynak işlemi sonucunda KYEA-0, KYEA-1, KYEA-2 ve KYEA-4 numunelerinde genel sertlik değerleri, kaynak işlemi görmemiş numunelerden daha yüksektir. Bunun sebebi, numune genelinde hızlı soğuma ile meydana gelen ince dendrit tane yapısıdır. KYEA-3 ve KYEA-5 numuneleri incelendiğinde ise sertliğin düştüğü görülmektedir. Resim 5.30’da verilen mikroyapı görüntülerinde KYEA-3 ve özellikle de KYEA-5’in mikroyapısındaki uzun ve sütunsal dendritlerin hacimce oranı yüksektir. Burada daha iri dendrit tane yapısı sertliği düşürücü etki yapmıştır.

Çizelge 5.10. YEA ve KYEA numunelerin karşılaştırmalı HV2 sertlik değerleri

Alaşım	Sertlik (HV2)
YEA-0	139,5
KYEA-0	157
YEA-1	171,6
KYEA-1	184
YEA-2	148,6
KYEA-2	180
YEA-3	209
KYEA-3	200
YEA-4	206
KYEA-4	220
YEA-5	226,2
KYEA-5	224

Şekil 5.18’de KYEA numunelerin üç nokta eğme testleri sonucunda elde edilen grafiği verilmiştir. Grafiğe göre KYEA-2 hariç tüm numunelerin eğme dayanımları, kaynaklı birleştirme yapılmayan numunelere göre ciddi oranda düşüş göstermiştir.



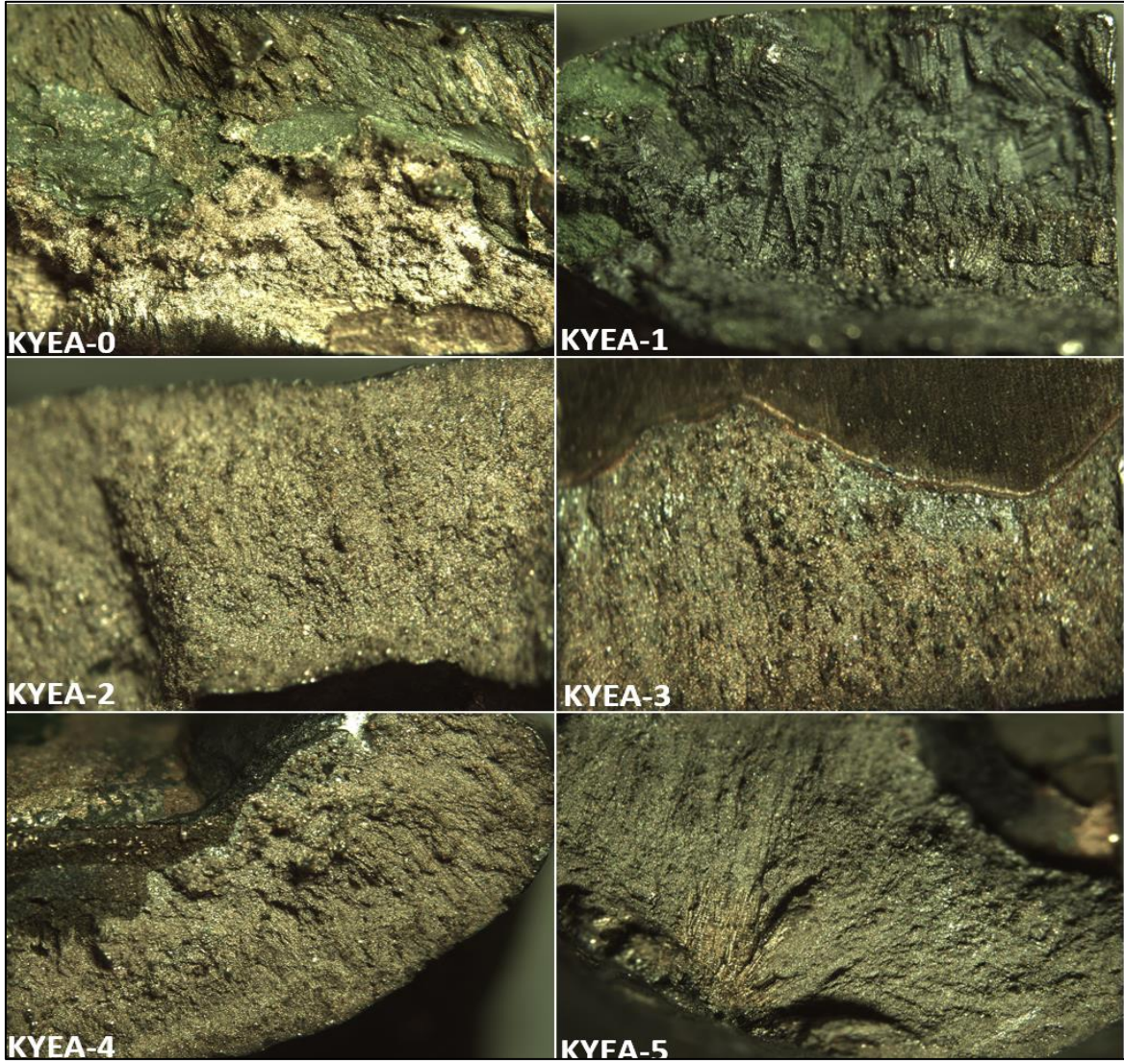
Şekil 5.18. TIG kaynağı yapılan YEA’ların üç nokta eğme grafiği

Çizelge 5.11’de YEA ve KYEA’ların karşılaştırmalı üç nokta eğme test sonuçlarından görüleceği üzere YEA-0 numunesinin maksimum eğme dayanımı 1260 MPa iken, KYEA-0 numunesinin dayanımı bu değer beşte birine yani 250 MPa’a düşmüştür. Aynı durum eğme uzaması değerlerinde de gözlemlenmiştir. Çizelge 5.10’daki sertlik sonuçları ile Çizelge 5.11’deki eğme sonuçları birlikte değerlendirildiğinde YEA’lardaki kaynaklı birleştirme işleminin, malzeme sertliğini artırarak gevrek bir yapı oluşturduğu ve bu durumun YEA’ların eğme dayanımlarını düşürdüğü sonucuna varılmıştır. Çizelge 5.11’de en yüksek eğme dayanımı ve eğme uzamasının KYEA-2’de elde edildiği görülmektedir. Bunun sebebi KYEA-2 numunesinin mikroyapısının, diğer KYEA’lara oranla daha homojen dağılmış iri dendrit tane yapısı sergilemesidir.

Çizelge 5.11. FeNiCoCrCuB_x YEA ve KYEA’ların üç nokta eğme test sonuçları

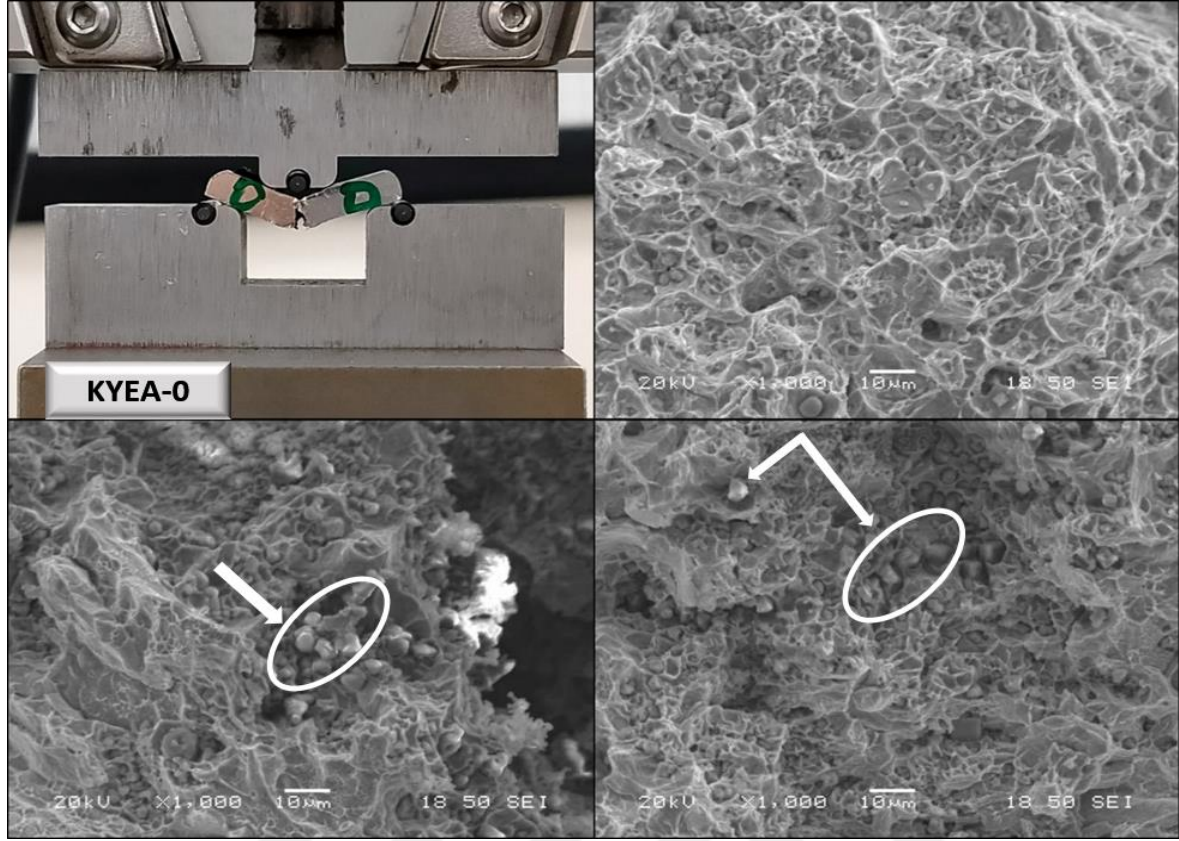
Numune	Eğme Dayanımı (MPa)	Eğme uzaması (mm/mm)
GYEA-0	1260	0,094
KYEA-0	250	0,092
GYEA-1	1500	0,093
KYEA-1	270	0,04
GYEA-2	1760	0,095
KYEA-2	2230	0,088
GYEA-3	1875	0,092
KYEA-3	720	0,035
GYEA-4	1300	0,087
KYEA-4	700	0,021
GYEA-5	1370	0,062
KYEA-5	740	0,028

Resim 5.34’te KYEA’ların stereo mikroskop ile çekilen kırılma yüzeyi makro görüntüleri verilmiştir. Buna göre tüm numunelerin mat ve lifli görünümdeki kırık yüzey morfolojileri, sünek tipte kırılma sergilemektedir.



Resim 5. 34. KYEA'ların üç nokta eğme testi sonrası optik kırılma yüzeyi görüntüleri

Resim 5.35'de KYEA-0 numunesinin üç nokta eğme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntü incelendiğinde KYEA-0'ın yüzey morfolojisinin çukurcuk şeklinde olduğu görülmektedir. Literatürde çukurcuk şeklindeki bu yapıların, sünek tipte kırılma davranışını karakterize eden morfolojik yapılar olduğu rapor edilmiştir (Sokkalingam, Mishra, Cheerhira, Muthupandi ve Sivaprasad, 2017; Nam ve diğerleri, 2019).



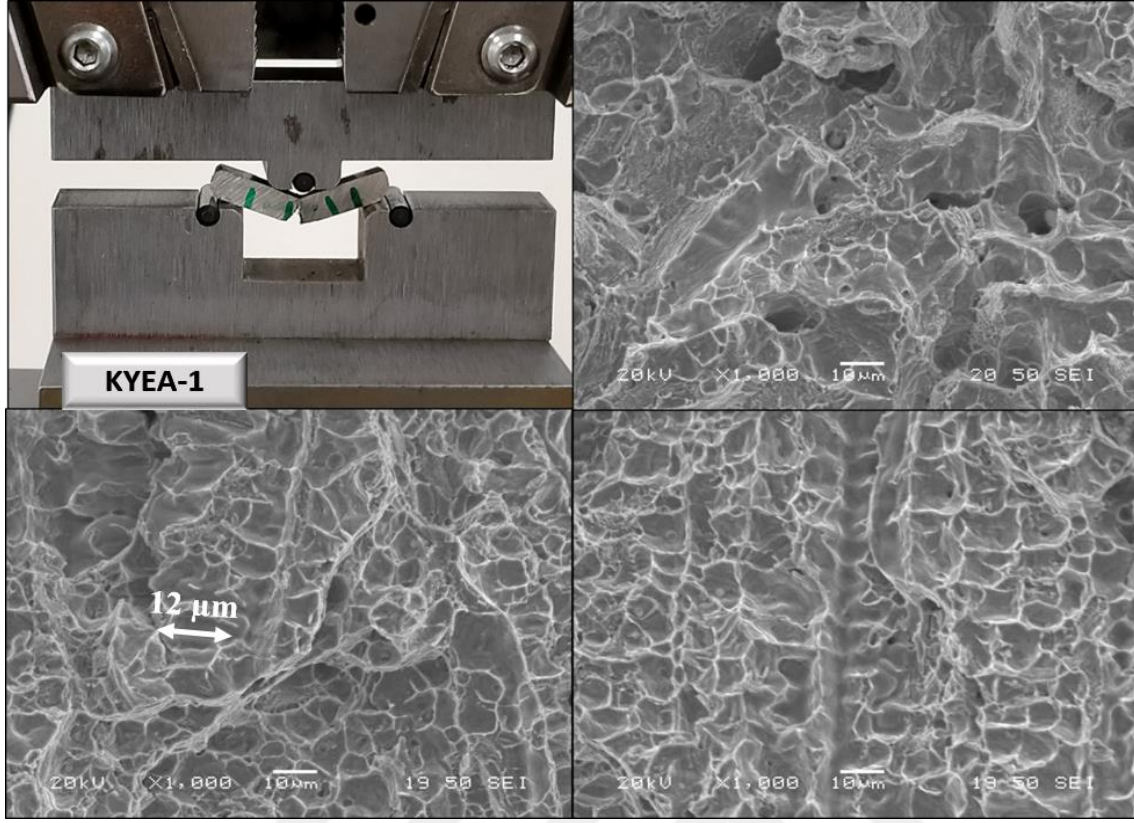
Resim 5.35. KYEA-0 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

Resim 5.35'teki SEM görüntülerinde çukurcuk içlerinde konumlanan küresel şekilli yapılar tespit edilmiş, bu yapılar resim üzerinde ok ile gösterilmiştir. Söz konusu yapıların Çizelge 5.12'deki noktasal EDS sonuçları, bu yapıların Cr elementince zengin oksit partikülleri olduğunu göstermektedir. Literatürde bu durumun kaynaklı birleştirme işlemi esnasında kaynak havuzunun maruz kaldığı oksijen gazının alaşım elementleri ile reaksiyona girmesi sonucunda meydana geldiği, söz konusu “küresel” ya da “yaprak” şekilli oksitlerin özellikle dendritler arası bölgelere yerleştiği rapor edilmiştir (Hrivnak, 1992). Burada tespit edilen oksitlerin KYEA’ların üç nokta eğme dayanımlarındaki düşüşte önemli bir etkisi olduğu düşünülmektedir.

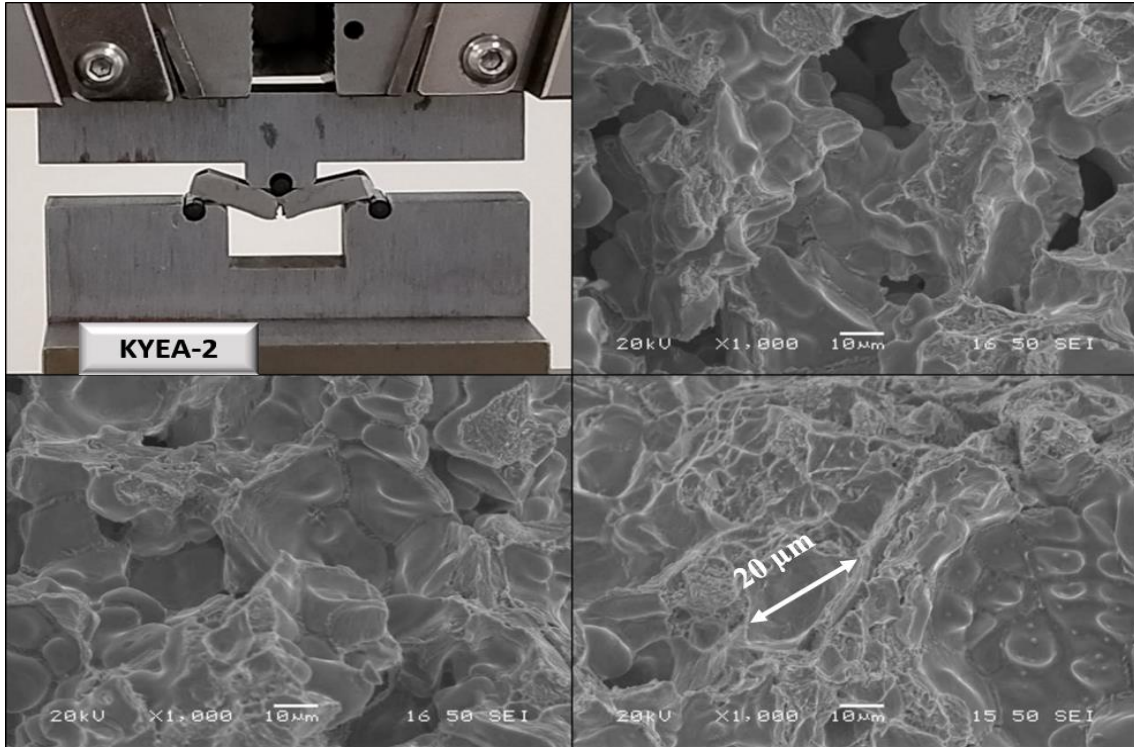
Çizelge 5.12. KYEA-0 numunesi SEM fotoğrafındaki küresel şekilli yapıların noktasal EDS analiz sonuçları

	B	O	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
% oran	-	13,27	55,42	4,71	5,19	6,31	15,10

Resim 5.36, 5.37, 5.38 ve 5.39’da sırasıyla KYEA-1, KYEA-2, KYEA-3 ve KYEA-4 numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm numunelerde çukurcuk şeklindeki morfolojik oluşumların kabalaştığı ve çukurcuk boyutlarının büyüdüğü gözlemlenmiştir. Resimler üzerinden ölçülen örnek çukurcuk genişlikleri KYEA-0 için ortalama 3-5 μ m; KYEA-1 için 10 μ m; KYEA-2 için 20 μ m; KYEA-3 için 17,5 μ m; KYEA-4 için 12,5 μ m ve KYEA-5 için 13 μ m’dir. Literatürde çatlak yüzeyindeki çukurcuk boyutunun, alaşımların kırılma yüzeylerini oluşturan mikro-boşlukların sayısı ve dağılımı ile ilgili olduğu rapor edilmiştir. Buna göre mikro-boşlukların çekirdeklenme alanı az ve çekirdeklenme aralıkları geniş olduğunda çukurcuk boyutlarının büyüdüğü; çok sayıda mikro-boşluk varlığında ise büyüme sınırlandığı için boyutların küçüldüğü beyan edilmiştir (ASM Handbook, 1987). Bu bilgiye dayanarak KYEA kompozisyonunda bor katkı oranı arttıkça mikro-boşluk sayısının azalmasına bağlı olarak çukurcuk boyutunun genel bir artış gösterdiği söylenebilmektedir. Buna ek olarak literatürde Sokkalingam ve ekibi yapmış oldukları bir çalışmada, “çukurcuk boyut artışı”nın mukavemeti düşürücü etki yaptığı beyan edilmiştir (Sokkalingam, Mishra, Cheerhirla, Muthupandi ve Sivaprasad, 2017). Fakat bu tez çalışmasındaki KYEA’ların “ortalama çukur boyutu-eğme dayanımı-alaşımdaki bor miktarı” özellikleri birlikte incelendiğinde, çukur boyutları ile dayanım arasında doğrudan bir ilişki bulunamamıştır.

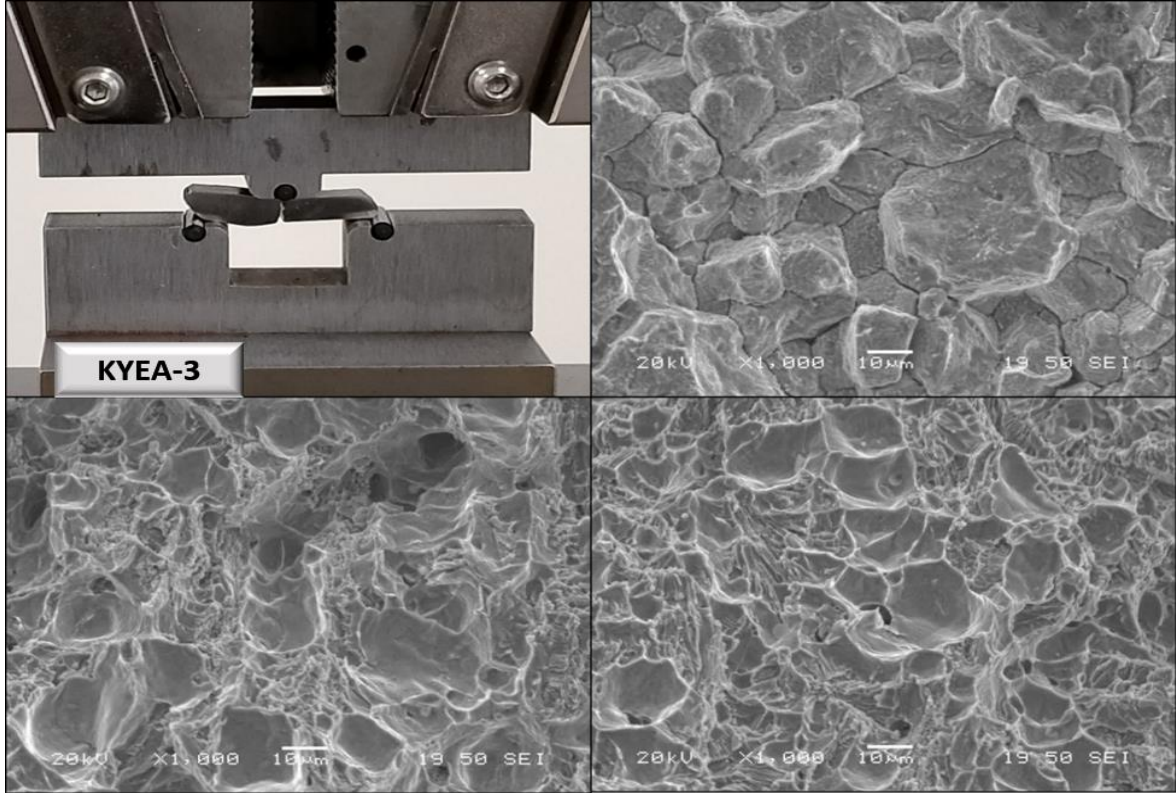


Resim 5.36. KYEA-1 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü



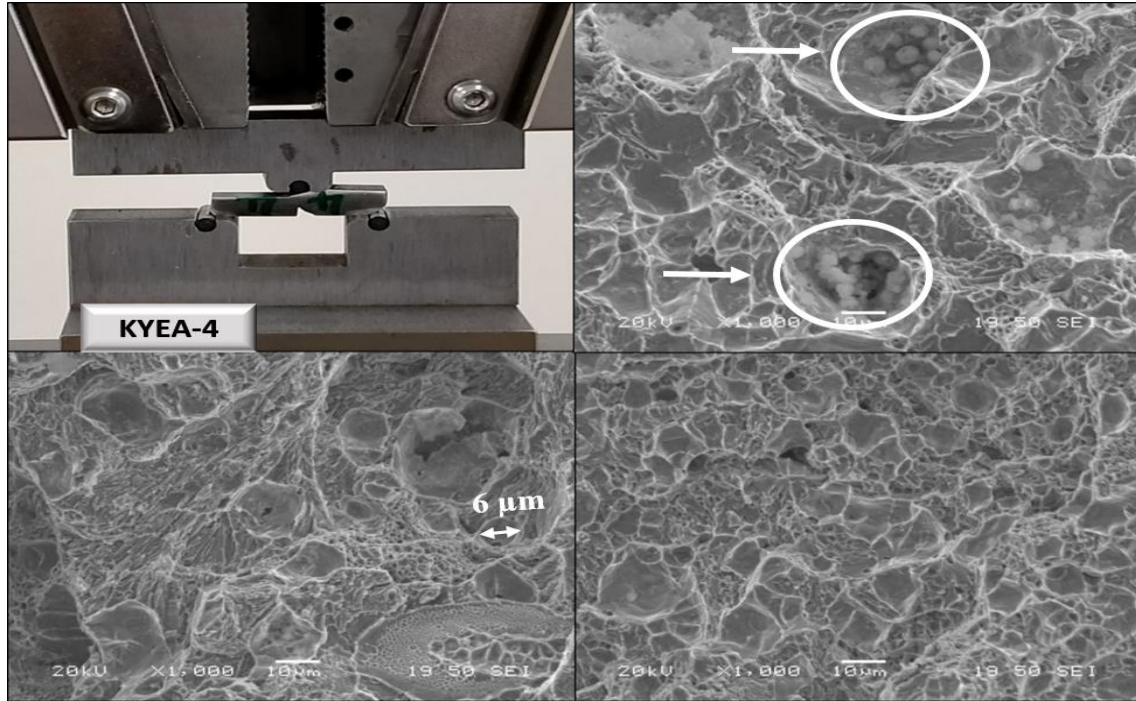
Resim 5.45. KYEA-2 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

Resim 5.38’de verilen kırılma yüzey görüntüsü incelendiğinde KYEA-3 numunesinin diğer numunelerden farklı olarak “akide şekeri” ya da “çok yüzlü” tipte bir kırılma yüzeyi sergilediği görülmektedir. Literatürde bu yapıların tane sınırı ayrılması (dekohezif kopma) olarak da isimlendirilen ve gevrek türde tane sınırı kırılmasını gösteren morfolojik yapılar olduğu rapor edilmiştir (ASM Handbook, 1987).

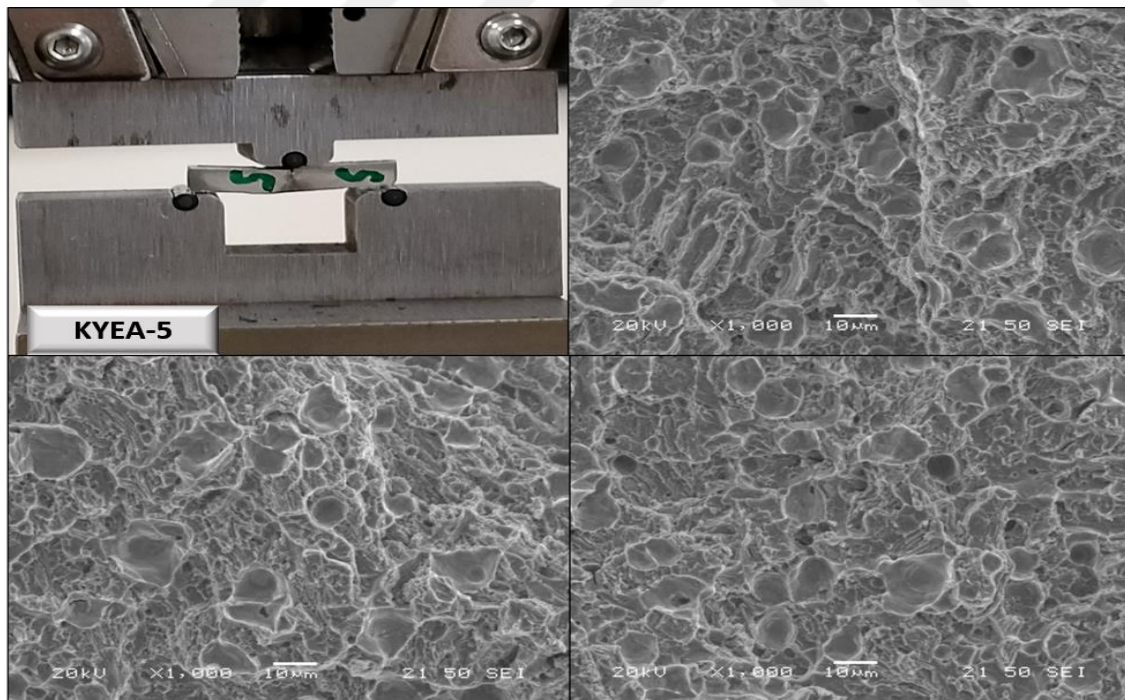


Resim 5.38. KYEA-3 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

Resim 5.38, 5.39 ve 5.40 incelendiğinde KYEA-5 numunesindeki çukur genişliklerinin KYEA-4 ve KYEA-3’ten daha az olduğu görülmektedir. Çizelge 5.11’deki eğme sonuçları ile birlikte değerlendirilecek olursa 740 MPa eğme dayanımı ile KYEA-5 numunesi, kaynaklı numuneler arasında en yüksek ikinci eğme dayanımı değerine sahiptir. Buradaki yüksek eğme dayanımı değeri, KYEA-5’in kırık yüzey morfolojisinde çukur genişliklerinin, diğer KYEA’lardaki çukur genişliklerinden daha az olması ile açıklanabilir.



Resim 5.39. KYEA-4 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü



Resim 5.40. KYEA-5 numunesinin üç nokta eğme testi sonrasında kırılma yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasının ilk aşamasında “2018-30-06-30-001” kodlu BOREN projesi ile vakum ark ergitme ile bor katkılı FeNiCoCrCu yüksek entropili alaşımlar üretilmiş ve bor katkısının mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. İkinci aşamada ise Gazi Üniversitesi BAP “07/2018-07” kodlu proje kapsamında mikrodalga sinterleme yönteminin, vakum ark ergitme ile üretilen FeNiCoCrCuB_x YEA’ların mikroyapı ve mekanik özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Son olarak FeNiCoCrCuB_x YEA’ların kaynaklanabilirlik kabiliyetlerini belirlemek amacıyla TIG kaynak yöntemi ile alın altına birleştirme işlemleri gerçekleştirilmiş olup karakterizasyonları yapılarak mekanik özellikleri tayin edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular şu şekildedir:

1. Mikrodalga ve geleneksel sinterleme yöntemlerinin ark ergitilen FeNiCoCrCuB_x YEA’larda meydana getirdiği değişiklikler incelendiğinde, mikrodalga yöntemiyle sinterlenen numunelerin yoğunluk değerlerinin, tane sınırı ve hacim difüzyonlarının baskınlığı sebebiyle geleneksel yöntemle sinterlenen numunelerden daha yüksek olduğu, bu durumun vakum ark ergitme sırasındaki ergitme şartlarını iyileştirdiği tespit edilmiştir.
2. Optik mikroskopi, XRD, SEM, EDS ve EPMA analizleri sonucunda vakum ark ergitme ile üretilen tüm YEA’ların mikroyapısında, YMK kristal yapıya sahip “Cu-zengin” ve “Fe-Ni-Co-Cr-zengin” olmak üzere iki ayrı katı çözelti fazı olduğu, bor katkı oranı arttıkça geleneksel sinterlenen YEA’larda Cu-zengin faz boyutlarının arttığı tespit edilmiştir. Katılaşma kinetiğini aydınlatmak üzere yapılan DSC analizleri sonucunda ise Cu-zengin fazların katılaşma esnasında monotektik reaksiyon ile meydana geldiği belirlenmiştir.
3. Optik incelemeler sonucunda geleneksel yöntemle sinterlenen YEA’ların tane yapısının düzensiz şekilli olduğu, mikrodalga yöntemiyle sinterlenen numunelerde ise tamamen yeniden kristalleşmiş, düzgün tane yapısı meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca geleneksel sinterlemede artan bor miktarı ile boyutları artan ve dendritler arasında genellikle küresel şekilde katılaşan Cu-zengin fazların topaklaşmasının ve boyut artışının mikrodalga sinterleme sonucunda engellendiği, fazların mikroyapıda homojen şekilde yayıldığı tespit edilmiştir. Bu sonuca göre mikrodalga yöntemiyle sinterlemenin hacimsel ısıtma etkisi sayesinde YEA’larda daha düzenli bir mikroyapı elde edilmesini sağladığı sonucuna varılmıştır.

4. Mikrosertlik testlerinde düşük sertlik değerleri sergilediği belirlenen Cu-zengin katı çözelti fazının, alaşımdaki bor oranı ile boyutları artmasına rağmen YEA'ların genel sertliği üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmadığı, genel sertlik değerlerinin bor oranı ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir.
5. Sinterleme yöntemlerine göre sertlik sonuçları incelendiğinde ise mikrodalga yöntemiyle sinterlenen numunelerin sertlik değerleri, geleneksel yöntemle sinterlenen numunelerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Çünkü mikrodalga sinterlenen numunelerin mikroyapısındaki Cu-zengin fazlar topaklaşmamış ve mikroyapıda homojen şekilde dağılmıştır.
6. Tez çalışmasında üretilen tüm FeNiCoCrCuB_x YEA'ların sertlik değerlerinin, literatürde daha önceden çalışılan ve benzer alaşım sistemine sahip YEA'lardan daha yüksek, AISI 316 ve 17-4 PH martenzitik paslanmaz çelik türleri ile eşdeğer olduğu tespit edilmiştir.
7. YEA'ların üç nokta eğme dayanımları incelendiğinde geleneksel yöntemle sinterlenen ve % 3'e kadar bor katkılanan YEA'larda "arayer katı çözelti mukavemetlenme mekanizması" nedeniyle dayanımın arttığı, bu noktadan sonra ise dayanımın azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin dendritler arası bölgede konumlanan ve boyutları artan Cu-zengin fazlar ile dendritler arası bölgede çözünürlüğü artan bor elementinin oluşturduğu "metal₂bor" şeklindeki borürler olduğu düşünülmektedir.
8. Mikrodalga yöntemiyle sinterlenen YEA'ların üç nokta eğme test sonuçları incelendiğinde ise hemen hemen tüm MDYEA'ların geleneksel yöntemle sinterlenen YEA'lardan daha yüksek dayanım ve uzama değerleri sergilediği tespit edilmiştir. Mikrodalga sinterleme ile daha yoğun ve homojen bir mikroyapı elde edilmesinin, mekanik özelliklerde yüksek oranda iyileşme sağladığı sonucuna varılmıştır.
9. Tez çalışmasının son aşamasında TIG kaynak yöntemi ile birleştirilen GYEA'ların karakterizasyon çalışmaları sonucunda kaynak işleminin, mikroyapıdaki fazların tür ve sayısında (üç farklı YMK yapılı katı çözelti fazı) herhangi bir değişığe sebep olmadığı, intermetalik bir faz oluşturmadığı ve fazların kimyasal kompozisyon dağılımının değiştimediği tespit edilmiştir. Mikroyapıda tespit edilen tek değişiklik, katılaşmanın epitaksiyel olarak gerçekleşmesi sebebiyle yönlenmiş tane yapısı ve sıcaklık gradyanına bağlı olarak gelişen farklı tane büyüklükleridir.
10. Geleneksel yöntemle sinterlenen ve kaynakla birleştirilen FeNiCoCrCuB_x KYEA'lara yapılan sertlik testleri sonucunda KYEA'ların sertlik değerlerinin, kaynak işlemi görmemiş YEA'lardan daha yüksek olduğu ve KYEA'larda ana malzemeden kaynak bölgesine gidildikçe dendrit tane yapısının incelenmesi sebebiyle sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Sertlikte meydana gelen bu değişiklik, kaynak katılaşması esnasında oluşan ince dendrit tane yapısından kaynaklanmıştır.
11. Geleneksel yöntemle sinterlenen ve kaynakla birleştirilen KYEA'ların üç nokta eğme test sonuçlarında ise eğme dayanımlarının kaynaklı birleştirme yapılmamış numunelerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Burada kaynak işlemi sırasında mikroyapıya nüfuz eden oksitlerin, mikroyapıda sünek tipte kırılmaya sebep olan çukurcuk şeklinde yapılar oluşturduğu ve bu durumun da numunelerde eğme çatlaklarına sebep olduğu tespit edilmiştir. Mikroyapı ve dolayısıyla dayanımda

meydana gelen bu olumsuz etkinin, kaynak sonrası yapılacak uygun bir ısıtım işlem ile ısıtım edilebileceği sonucuna varılmıştır.

12. TIG kaynak yöntemi ile birleştirilen FeNiCoCrCuB_x YEA'ların kaynak kabiliyetlerinin iyi olduğu ve uygun bir ısıtım işlemle kaynak sonrası malzeme özelliklerinin iyileştirilebileceği sonucuna varılmıştır.
13. Bu çalışmada üretilen YEA'lar arasında optimum özellikte mikroyapı-sertlik-dayanım-süneklik ilişkileri sergileyen alaşımın, geleneksel yöntemle sinterlenen % 3 bor katkılı YEA olduğu, bu katkı oranının üstünde dayanım ve sünekliğin azaldığı sonucuna varılmıştır.
14. Bu tez çalışmasında üretilen YEA'ların mekanik özellikleri dikkate alındığında % 3 ve altında bor katkısı yapılan YEA'lar ile mikrodalga sinterlenen tüm MDYEA'ların kimya, petro-kimya ve genel metal endüstrilerinde beklentileri karşılayabileceği düşünölmektedir.





KAYNAKLAR

- Aguilar-Hurtado, J. Y., Vargas-Uscategui, A., Paredes-Gil, K., Palma-Hillerns, R., Tobar, M. J., ve Amado, J. M. (2020). Boron addition in a non-equiatomic Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ alloy manufactured by laser cladding: Microstructure and wear abrasive resistance. *Applied Surface Science*, 515, 1-12.
- Aguilar-Hurtado, J. Y., Vargas-Uscategui, A., Zambrano-Mera, D., ve Palma-Hillerns, R. (2019). The effect of boron content on the microstructure and mechanical properties of Fe_{50-x}Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀B_x (x=0, 0.3, 0.6 and 1.7 wt%) multi-component alloys prepared by arc-melting. *Materials Science & Engineering A*, 748, 244-252.
- Algan, İ. B. (2015). *Organik Fren Balatalarında Kullanılan Metal Tozlarının Aşınma ve Sürtünme Performansının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 25-30.
- Alshataif, Y. A., Sivasankaran, S., Al Mufadi, F. A., Alaboodi, A. S., ve Ammar, H. R. (2020). Manufacturing methods, microstructural and mechanical properties evolutions of high entropy alloys: a review. *Metals and Materials International*, 26, 1099-1133.
- Anklekar, R. M., Bauer, K., Agrawal, D. K., ve Roy, R. (2005). Improved mechanical properties and microstructural development of microwave sintered copper and nickel steel PM parts. *Powder Metallurgy*, 48 (1), 39-46.
- ASM Handbook. (2000). *Mechanical testing and evaluation*. California: ASM Handbook, 135-170.
- ASM Handbook. (1987). *Fractography*. California: ASM Handbook, 35-55.
- Avcı, H. (2018). *Toz Metal Bakır ve Paslanmaz Çeliğin Mikrodalga Sinterleme İle Birleştirilebilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 40-48.
- Balkaya, İ. B., Özmen L., Karaağaç R. ve Gül F. (2005). *33MnCrB5 Borlu çelik ve 1050 çelik malzemenin adhesive aşınma direncinin araştırılması*. 12. Uluslararası Metalurji-Malzeme Kongresi'nde sunuldu, İstanbul.
- Butler, T. M. (2016). *Phase Stability and Oxidation Behaviour of Al-Ni-Co-Cr-Fe Based High-Entropy Alloys*, Doktora Tezi, Metallurgical and Materials Engineering in the Graduate School of The University of Alabama, Tuscaloosa, 5-89.

- Chen, Q., Lu, Y., Wang, T., ve Li, T. (2015). Effect of minor B addition on microstructure and properties of AlCoCrFeNi multi-component alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (9), 2958-2964.
- Chen, R., Qin, G., Zheng, H., Wang, L., Su, Y., Chiu, Y., ve Fu, H. (2018). Composition design of high entropy alloys using the valence electronconcentration to balance strength and ductility. *Acta Materialia*, 144, 129-137.
- Cui, L., Ma, B., Feng, S., ve Wang, X. (2014). Microstructure and Mechanical Properties of High-entropy Alloys CoCrFeNiAl by Welding. *Advanced Materials Research*, 936, 1635-1640.
- Curiotto, S., Greco, R., Pryds, N. H., Johnson, E., ve Battezzati, L. (2007). The liquid metastable miscibility gap in Cu-based systems. *Fluid Phase Equilibria*, 256, 132-136.
- Ding, J., Inoue, A., Han, Y., Kong, F. L., Zhu, S. L., Wang, Z., ve Al-Marzouki, F. (2017). High entropy effect on structure and properties of (Fe,Co,Ni,Cr)-B amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 345-352.
- Ertuğrul, O. (2014). *Geleneksel ve Mikrodalga Sinterleme Yöntemleri ile Seramik Katkılı Paslanmaz Çelik Matrisli Kompozitlerin Üretimi*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 30-55.
- Ferrari, V., Wolf, W., Zepon, G., Coury, F. G., Kaufman, M. J., Bolfarini, C., ve Botta, W. J. (2019). Effect of boron addition on the solidification sequence and microstructure of AlCoCrFeNi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 1235-1243.
- Fu, X., Schuh, E. A., ve Olivetti, E. A. (2017). Materials selection considerations for high entropy alloys. *Scripta Materialia*, 138, 145-150.
- Gao, M. C., Yeh, J. W., Liaw, P. K., ve Zhang, Y. (Editörler). (2016). High-entropy alloys fundamentals and applications. Switzerland: Springer International Publishing, 21-469.
- Gorban, V. F., Krapivka, N. A., ve Firstov, S. A. (2017). High-entropy alloys: interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties. *Physics of Metals and Metallography*, 118, 970-981.
- Guo, J., Tang, C., Rothwell, G., Li, L., Wang, Y., Yang, Q., ve Ren, X. (2019). Welding of high entropy alloys-a review. *Entropy*, 21 (431), 1-17.

- Guo, S., ve Liu, C. T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21, 433-446.
- Guo, T., Li, J., Wang, J., Wang, Y., Kou, H., ve Niu, S. (2017). Liquid-phase separation in undercooled CoCrCuFeNi high entropy alloy. *Intermetallics*, 86, 110-115.
- Gwalani, B., Choudhuri, D., Soni, V., Ren, Y., Styles, M., Hwang, J. Y., ve Banerjee, R. (2017). Cu assisted stabilization and nucleation of L12 precipitates in Al_{0.3}CuFeCrNi₂ fcc-based high entropy alloy. *Acta Materialia*, 129, 170-182.
- He, Y., Zhang, J., Zhang, H., ve Song, G. (2017). Effects of different levels of boron on microstructure and hardness of CoCrFeNiAl_xCu_{0.7}Si_{0.1} by high-entropy alloy coatings by laser cladding. *Coatings*, 7, 1-7.
- Hekimoğlu, A. P., Turan Y. E., İsmailoğlu, İ. İ., Akyol M. E. ve Şen, E. (2019). Effect of grain refinement with boron on microstructure and mechanical properties of Al-30Zn alloy. *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (1), 523-534.
- Hou, L., Hui, J., Yao, Y., Chen, J., ve Liu, J. (2019). Effects of boron content on microstructure and mechanical properties of AlFeCoNiB_x high entropy alloy prepared by vacuum arc melting. *Vacuum*, 164, 212-218.
- Hrivnak, I. (1992). *Theory of Weldability of Metals and Alloys*. (First Edition). New York: Elsevier, 10-255.
- İnternet: Erdin, M. E. (2019). Tasarım ve İmalat. Kaynak. URL: <http://web.hitit.edu.tr/eminerdin>, Son erişim tarihi: 31.03.2014.
- İnternet: Baylan, O. (2021). TIG Kaynağı. URL: <https://www.metaluzmani.com/tig-kaynagi-sematik-gosterim-ve-ozet-bilgi/>. Son Erişim Tarihi: 28.02.2021.
- İnternet: Varzene Metal. (2020). Paslanmaz Çelikler. URL: <https://www.varzene.com/tr/urunler/Paslanmaz-celikler>. Son Erişim Tarihi: 30.10.2020.
- İnternet: Leffler, B. (2020). Stainless Steels and Their Properties. URL: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/articles/stainless_steel.pdf. Son Erişim Tarihi: 30.03.2021.

- İnternet: Milli Eğitim Bakanlığı. (2011). Metalurji Teknolojisi, TIG Kaynağı. URL: http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Kaynak%20Yapma.pdf. Son Erişim Tarihi: 30.03.2021.
- İnternet: Sözen, B. (2020). XRD-Temel Bilgiler Rietveld-Kantitatif Analiz Metodolojisi. URL: <https://docplayer.biz.tr/155179027-Xrd-temel-bilgiler-rietveld-kantitatif-analiz-metodolojisi.html>. Son Erişim Tarihi: 30.03.2021.
- Jones, N. G., Christofidou, K. A., ve Stone, H. J. (2015). Rapid precipitation in an Al_{0.5}CrFeCoNiCu high entropy alloy. *Materials Science and Technology*, 31 (10), 1171-1177.
- Kearns, W. H. (1978). *Welding Processes- Arc and Gas Welding and Cutting, Brazing, and Soldering* (Second Edition). Miami: American Welding Society, 20-100.
- Kim, D. I., ve Abbaschian, R. (2000). The metastable liquid miscibility gap in Cu-Co-Fe alloys. *Journal of Phase Equilibria*, 21 (2000), 25-31.
- Kou, S. (2003). *Welding Metallurgy*. (Second Edition). New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 3-321.
- Kurtuluş, Y. (2018). *Yüksek-Entropili Alaşım (YEA) Tasarımı Anlayışı ile AlCoCrFeMoNi Esaslı Alaşımların Üretilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 3-20.
- Kuşoğlu, İ. M. (2011). *Demir Esaslı Metal Tozlarından Geleneksel ve Mikrodalga Sinterleme Yöntemleri ile Malzeme Üretimi ve Özelliklerin Karşılaştırılması*. Doktora Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 13-24.
- Li, G. R., Liu, M., Wang, H. M., Zhang, D., Tang, F., Wang, C. W., .ve Kai, X. Z. (2020). Effect of the rare earth element yttrium on the structure and properties of boron-containing high-entropy alloy. *Metal And Polymer Matrix Composites*, 72 (6), 2332-2339.
- Li, Z., Zhao, S., Ritchie, R. O., ve Meyers, M. A. (2019). Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Progress in Material science*, 102, 296-345.
- Mcdonald, B. E., Fu, Z., Zheng, B., Chen, W., Lin, Y., Chen, F., ve Lavernia, E. J. (2017). Recent progress in high entropy alloy research. *The Minerals, Metals & Materials Society*. 69 (10), 2024-2031.

- Mishra, R. R., ve Sharma, A. K. (2016). A review of research trends in microwave processing of metal-based materials and opportunities in microwave metal casting. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 41(3), 217-255.
- Murty, B. S., Yeh, J. W., ve Ranganathan, S. (Editors). (2014). *High-Entropy Alloys*. Butterworth-Heinemann, Elsevier, 3-150.
- Nam, H., Park, C., Moon, J., Na, Y., Kim, H., ve Kang, N. (2019). Laser weldability of cast and rolled high-entropy alloys for cryogenic applications. *Materials Science & Engineering A*, 742, 224-230.
- Oliveira, J. P., Curado, T. M., Zeng, Z., Lopes, J. G., Rossinyol, E., Park, J. M., ve Kim, H. S. (2020). Gas tungsten arc welding of as-rolled CrMnFeCoNi high entropy alloy. *Materials and Design*, 189 (108505), 1-12.
- Pi, J., Pan, Y., Zhang, L., ve Zhang, H. (2011). Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (18), 5641-5645.
- Qui, X. (2018). Microstructure, hardness and corrosion resistance of Al₂CoCrCuFeNiTi_x high-entropy alloy coatings prepared by rapid solidification. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 359-364.
- Rao, J. C., Diao, H. Y., Ocelik, V., Vainchtein, D., Zhang, C., Kuo, C., ve Hosson, T. M. (2017). Secondary phases in Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: An in-situ TEM heating study and thermodynamic appraisal. *Acta Materialia*, 131, 206-220.
- Saitou, K. (2006). Microwave sintering of iron, cobalt, nickel, copper and stainless steel powders. *Scripta Materialia*, 54 (5), 875-879.
- Seol, J. B., Bae, J. W., Kim, J. G., Sung, H., Li, Z., Lee, H. H., ve Kim, H. S. (2020). Short-range order strengthening in boron-doped high-entropy alloys for cryogenic applications. *Acta Materialia*, 194, 366-377.
- Seol, J. B., Bae, J. W., Li, Z., Han, J. C., Kim, J. G., Raabe, D., ve Kim, H. S. (2018). Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 151, 366-376.
- Shi, Y., Wang, Y., Li, S., Li, R., & Wang, Y. (2020). Mechanical behavior in boron-microalloyed CoCrNi medium-entropy alloy studied by in situ high-energy X-ray diffraction. *Materials Science & Engineering A*, 788 (139600), 1-9.

- Shivam, V., Basu, J., Pandey, V. K., Shadangi, Y., ve Mukhopadhyay, N. K. (2018). Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy. *Advanced Powder Technology*, 29, 2221-2230.
- Sokkalingam, R., Mishra, S., Cheerhirla, S. R., Muthupandi, V., ve Sivaprasad, K. (2017). Enhanced Relative Slip Distance in Gas-Tungsten-Arc-Welded Al_{0.5}CoCrFeNi High-Entropy Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48 A, 3630-3634.
- Tariq, N. H., Naeem, M., Hasan, B. A., Akhter, J. I., ve Siddique, M. (2013). Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 556, 79-85.
- Tong, C., Chen, Y., Chen, S., Yeh, J., Shun, T., Tsau, C., ve Chang, S. (2005). Microstructure Characterization of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36 A, 881-893.
- Torralba, J. M., García-Junceda, P. A., ve García-Junceda, A. (2019). High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy a critical review. *Powder Metallurgy*, 62 (2), 84-114.
- Veronesi, P., Colombini, E., Rosa, R., Leonelli, C., ve Garuti, M. (2017). Microwave processing of high entropy alloys: A powder metallurgy approach. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122, 397-403.
- Veronesi, P., Rosa, R., Solombini, E., ve Leonelli, C. (2015). Microwave-Assisted Preparation of High Entropy Alloys. *Technologies*, 3, 182-197.
- Wang, C., Wang, H. M., Li, G. R., Liu, M., Zhang, D., Wen, H. R., ve Chen, J. J. (2020). Microwave vacuum sintering of FeCoNi_{1.5}CuB_{0.5}Y_{0.2} high-entropy alloy: Effect of heat treatment on microstructure and mechanical property. *Vacuum*, 1-9.
- Wang, F., Inoue, A., Kong, F. L., Zhao, C. C., Zhang, J. Y., Zhu, S. L., ve Greer, A. L. (2020). Formation, thermal stability and mechanical properties of high entropy (Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.0625}Nb_{0.0625})_{100-x}B_x(x=7-14) amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 825 (153858), 1-11.
- Wilson, P. N. (2016). *The Use Of Diffusion Multiples To Explore The Co-Cr-Fe-Mn-Ni High Entropy System*. Master's Thesis, Colorado School of Mines, Colorado.
- Wu, Z., David, S. A., ve Bei, F. H. (2016). Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy. *Scripta Materialia*, 124, 81-85.

- Wu, Z., David, S. A., Leonard, D. N., Feng, Z., ve Bei, H. (2018). Microstructures and mechanical properties of a welded CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Science and Technology of Welding and Joining*, 23 (7), 585-595.
- Xian, X., Lin, L., Zhong, Z., Zhang, C., Chen, C., Song, K., ve Wu, Y. (2018). Precipitation and its strengthening of Cu-rich phase in CrMnFeCoNiCu_x high-entropy alloys. *Materials Science & Engineering A*, 713, 134-140.
- Xiaotao, L., Wnbin, L., Lijuan, M., Jinling, L., Jing, L., ve Jianzhong, C. (2016). Effect of Boron on the Microstructure, Phase Assemblage and Wear Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45 (9), 2201-2207.
- Zaddach, A. J. (2015). *Physical Properties of NiFeCrCo-based High-Entropy Alloys*. Doctor of Philosophy Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh.
- Zhang, C., Chen, G. J., ve Dai, P. Q. (2016). Evolution of the microstructure and properties of laser-clad FeCrNiCoB_x high-entropy alloy coatings. *Materials Science and Technology*, 32 (16), 1666-1672.
- Zhang, H., He, Y., ve Pan, Y. (2013). Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0.5} high-entropy alloy by martensite strengthening. *Scripta Materialia*, 69 (4), 342-345.
- Zhang, W., Liaw, P. K., ve Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*, 61, 2-22.
- Zhang, Y. (2019). *High-Entropy Materials A Brief Introduction*. Beijing: Springer. 4-139.
- Zhang, Y., Wang, S., Jiang, S., Zhu, X., ve Sun, D. (2017). Microstructures and Mechanical Properties of NiTiFeAlCu High-Entropy Alloys with Exceptional Nano-precipitates. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26, 41-50.
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., ve Lu, Z. P. (2014). Microstructures and preperities of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1-93.
- Zhu, J. M., Fu, H. M., Zhang, H. F., Wang, A. M., Li, H., ve Hu, Z. Q. (2010). Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrFeNiMox alloys. *Materials Science and Engineering A*, 527, 6875-6879.

- Zhu, Z. G., Sun, Y. F., Goh, M. H., Ng, F. L., Nguyen, Q. B., Fujii, H., ve Shek, C. H. (2017). Friction stir welding of a CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloy. *Materials Letters*, 205, 142-144.
- Zhu, Z. G., Sun, Y. F., Ng, F. L., Goh, M. H., Liaw, P. K., Fujii, H., ve Wei, J. (2018). Friction-stir welding of a ductile high entropy alloy: microstructural evolution and weld strength. *Materials Science & Engineering A*, 711, 524-532.
- Zhuang, Y. X., Xue, H. D., Chen, Z. Y., Hu, Z. Y., ve He, J. C. (2013). Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCuAl high entropy alloys. *Materials Science & Engineering A*, 572, 30-35.





GAZİ GELECEKTİR..