



**FARKLI ORANLARDA NANO PARTİKÜL GRAFEN
İÇEREN FeCo ALAŞIMININ ALÜMİNYUM
İLE KAPLANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet KÜÇÜKİLHAN

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ersan MERTGENÇ

İkinci Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇOLAK

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Şubat 2023

Bu tez çalışması 21.FEN.BİL.23 numaralı proje ile AKÜ-BAPK tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI ORANLARDA NANO PARTİKÜL GRAFEN İÇEREN
FeCo ALAŞIMININ ALÜMİNYUM İLE KAPLANABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Mehmet KÜÇÜKİLHAN

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ersan MERTGENÇ

İkinci Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇOLAK

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Şubat 2023

TEZ ONAY SAYFASI

Mehmet KÜÇÜKİLHAN tarafından hazırlanan “Tez Onay Sayfası” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca GG / AA / YYYY tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği / oy çokluğu** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Anabilim Dalı Adı Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ / DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Ersan MERTGENÇ

İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇOLAK

Başkan : Prof. Dr. Şükrü TALAŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Yusuf KAYALI
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ersan MERTGENÇ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon MYO

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇOLAK
Uşak Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rıza KARA
Uşak Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

21 / 02 / 2023

Mehmet KÜÇÜKİLHAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI ORANLARDA NANO PARTİKÜL GRAFEN İÇEREN FeCo ALAŞIMININ ALÜMİNYUM İLE KAPLANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet KÜÇÜKİLHAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ersan MERTGENÇ

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇOLAK

Bu araştırmada, Toz metalurjisi ve TIG ergitme yöntemleri ile takviyesiz, %3 ve %5 nano boyutlu (3nm) Grafen takviyeli FeCo düşük entropili alaşımı üretilerek 900 °C sıcaklık ve 4 saat süre ile kutu alüminyumlama yöntemi kullanılarak kaplama yapılmıştır. Her iki üretim yönteminde de üretimler koruyucu gaz (Argon) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) ve mikro sertlik ölçümleri kullanılmıştır. Her iki yöntemle de üretilen örnekler YMK tek fazlı kristal yapıya sahiptir. Üretilen numune yüzeylerinde CoFe, CoFe₂O₄, FeO, Fe₃O₄ fazları mevcuttur. Kaplanan numune yüzeylerinde ise Co₇Fe₃Al₁₀, Co₂Al₅, FeCoAl, FeAl, Fe₂Al₅, Al₂O₃ fazları tespit edilmiştir. Kutu alüminyumlama yöntemi ile yapılan kaplama neticesinde kaplama tabaka kalınlıkları 86 µm ile 132 µm arasında değişmektedir. Kaplama ile numunelerin yüzey sertliklerinde 2 katın üzerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

2023, viii + 48 sayfa

Anahtar Kelimeler: FeCo Alaşımı, Grafen, Entropili alaşımlar, Kutu alüminyumlama.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF ALUMINUM COATING OF FeCo ALLOY CONTAINING DIFFERENT RATIOS OF NANOPARTICLE GRAPHENE

Mehmet KÜÇÜKİLHAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Nanoscience and Nanotechnology

Supervisor: Asst. Dr. Ersan MERTGENÇ

Co-Supervisor: Asst. Dr. Fatih ÇOLAK

In this research, non-reinforced, 3% and 5% nano-sized (3nm) graphene reinforced FeCo alloy was produced by powder metallurgy and TIG melting methods, and the coating was made using the pack aluminum method at 900 °C for 4 hours. In both production methods, the productions were carried out in a shielding gas (Argon) atmosphere. Scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and microhardness measurements were used in characterization processes. Samples produced by both methods have a face-centered cubic (FCC) single-phase crystal structure. There are CoFe, CoFe₂O₄, FeO, Fe₃O₄ phases on the produced sample surfaces. Co₇Fe₃Al₁₀, Co₂Al₅, FeCoAl, FeAl, Fe₂Al₅, Al₂O₃ phases were detected on the coated sample surfaces. The coating layer thicknesses were obtained between 86 µm and 132 µm with the coating made by using the pack aluminizing method. With the coating, it was determined that the surface hardness of the samples increased by more than 2 times.

2023, viii + 48 pages

Keywords: FeCo Alloy, Graphene, Entropy alloys, Pack aluminizing.

TEŞEKKÜR

Danışmanlık görevimi üstlenen ve başta yüksek lisans tez çalışmam için bilgi, birikim ve tecrübeleri ile yol gösterici olan ve yaşadığımız hayata dair emeğini, yardımını ve desteğini bizlerden hiç esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ersan MERTGENÇ ve Dr. Öğr. Üyesi Fatih ÇOLAK’a teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Mehmet KÜÇÜKİLHAN
Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Alaşım Özellikleri ve Üretim Yöntemleri	3
2.1.1 Alaşımların Özellikleri	3
2.1.1.1 Berilyum Alaşımları.....	4
2.1.1.2 Alüminyum Alaşımları	4
2.1.2 Üretim Yöntemleri.....	5
2.1.2.1 Ergitme.....	5
2.1.2.2 Toz Metalurjisi	5
2.1.2.3 Eklemeli İmalat	5
2.2 Entropi ve Alaşımlar.....	6
2.2.1 Yüksek Entropili Alaşımlar	8
2.2.2 Orta Entropili Alaşımlar	9
2.2.2.1 Demir Esaslı Süper Alaşımlar	9
2.2.2.2 Nikel Esaslı Süper Alaşımlar	10
2.2.2.3 Kobalt Esaslı Süper Alaşımlar	10
2.2.3 Düşük Entropili Alaşımlar	10
2.2.3.1 Demir Esaslı Alaşımlar	11
2.2.3.2 Alüminyum Alaşımları	11
2.2.3.3 Bakır Alaşımları	11
2.2.3.4 Kurşun, Nikel ve Çinko Alaşımları.....	11
2.3 Yüzey İşlemleri.....	12
2.3.1 Elektrolitik Metal Kaplama	14
2.3.1.1 Galvanizleme	15
2.3.1.2 Emaye Kaplama.....	15

2.3.1.3 Termal Sprey Kaplama	15
2.3.1.4 Sol-Jel Yöntemi	16
2.3.1.5 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi.....	16
2.3.2 Ergitme ve Katılaşma.....	17
2.4 Termokimyasal Kaplama Yöntemleri	17
2.4.1 Borlama.....	18
2.4.2 Kromlama	18
2.4.3 Alüminyumlama	18
2.4.3.1 Elektrolitik Alüminyumlama	19
2.4.3.2 Sıcak Daldırma ile Alüminyumlama	20
2.4.3.3 Kutu Alüminyumlama	20
3. MATERYAL ve METOT	21
3.1 Kullanılan Tozlar ve Kimyasal Kompozisyonlar.....	21
3.2 Numunelerin Hazırlanması ve Üretim Yöntemleri	22
3.3 Toz Metalurjisi Numunelerinin Üretimi.....	22
3.4 Ergitme Sistemi ve Kalıp Tasarımı	22
3.5 Kutu Alüminyumlama Yöntemi	24
3.6 Numunelerinin Hazırlanması.....	24
4. DENEYSEL BULGULAR.....	26
5. SONUÇLAR.....	36
6. KAYNAKLAR.....	37

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al	Alüminyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe	Demir
G	Grafen
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Mo	Molibden
Ni	Nikel
Ti	Titanyum
W	Tungusten

Kısaltmalar

HEA	Yüksek entropili alaşım
MEA	Orta entropili alaşım
DEA	Düşük entropili alaşım
Eİ	Eklemeli imalat
YMK	Yüzey merkezli kübik
MA	Mekanik alaşımlama
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
T/M	Toz metalurjisi
YEO	Yüksek entropili alaşımlar
YSC	Yüksek sıcaklık uygulamaları
TIG	Tungsten Inert Gas

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Entropi değerlerine göre alaşımların sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.2 Yüzey mühendisliği bünyesinde yer alan yüzey işlemleri.....	14
Şekil 2.3 Yüzeylerin kaplanması için kullanılan farklı metotların sertlik derinliği ve sıcaklık açısından kıyaslanması	14
Şekil 3.1 FeCoG _x orta entropili alaşımı için kullanılan tozlar	21
Şekil 3.2 Toz karışım mekanizması	22
Şekil 3.3 Ergitme döküm işleminde a) bakır kalıp, b) sistem resmi	23
Şekil 3.4 Üretilen numuneler a)toz metalurjisi b)Ark Ergitme	24
Şekil 3.5 Çalışmanın grafiksel gösterimi	25
Şekil 4.1 Üretilen alaşımların mikroyapıları a) Ark %0G, b) Ark %3G, c) Toz Metalurjisi %3G, d) Ark %5G takviyeli	27
Şekil 4.2 Alüminyum kaplanmış FeCoG _x alaşımının tabaka kalınlıklarına ait mikroyapı görüntüleri.....	29
Şekil 4.3 TM5 alaşımına ait EDX haritalama	30
Şekil 4.4 FeCoG _x alaşımına ait kaplama tabakası kalınlıkları.....	31
Şekil 4.5 Kaplanmamış alaşımlara ait XRD grafiği	32
Şekil 4.6 Kaplanmış alaşımlara ait XRD grafiği	33
Şekil 4.7 Alaşımlara ait mikrosertlik grafiği	34
Şekil 4.8 Kutu Alüminyumlama ile kaplanmış FeCoG _x alaşımlarının mikrosertlik grafiği	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bileşen element miktarına göre alaşımların konfigürasyon entropileri	7
Çizelge 2.2 Bilinen geleneksel alaşımların karışım entropi değerleri.....	8
Çizelge 3.1 FeCoG _x orta entropili alaşımının karışım oranları ve numune kodları	21



1. GİRİŞ

Alaşımlama, malzemelere arzu edilen özellikleri kazandırmak için uzun süredir kullanılmaktadır (George vd. 2019). Son dönemde gelişen teknoloji ile beraber malzemelerden talep edilen özelliklerinin de geliştirilmesi konusundaki çalışmalara yoğunlaşmıştır. Alaşımlama ile malzeme özelliklerini geliştirmek için ana elemente farklı türde alaşım elementleri eklenir ve ana elemente dayalı bir alaşım ailesi oluşturulur (Tsai and Yeh 2014).

Alaşımlar bileşim bazlı ve entropi bazlı olmak üzere literatürde iki şekilde tanımlanmaktadır. Bileşime dayalı tanıma göre, her biri %5 ile %35 arasında atomik yüzdeye sahip en az 5 elementin eşit yada yaklaşık atom oranında katı eriyik şeklinde oluşur (Zhang vd. 2014). Diğer taraftan, entropi tabanlı tanıma göre ise alaşımlar içerdikleri element miktarına göre düşük, orta ve yüksek entropili alaşımlar olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır. Entropi tabanlı alaşımlar farklı öğelerin rastgele harmanlanması, konfigürasyonel entropiyi (ΔS_{conf}) verir. Konfigürasyonel entropiye göre de; düşük entropili alaşımlar ($\Delta S_{conf} < 1R$), orta entropili alaşımlar ($1R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.5R$) ve yüksek entropili alaşımlar ($\Delta S_{conf} > 1.5R$) olarak kabul edilmektedir. Sıvı veya normal katı çözelti halindeki bir eşmolar alaşım ele alındığında, mol başına konfigürasyon entropisi, Boltzmann'ın bir sistemin entropi ve görünümü arasındaki ilişki hakkındaki hipotezine göre hesaplanmaktadır (Yeh 2013).

Entropili alaşımlar genellikle ergitme ve toz metalürjisi yöntemleri ile üretilen, oksidasyon direnci, mükemmel korozyon direnci, kombine mukavemet, süneklik ve hidrojen gevrekliğine karşı direnci gibi birçok çekici özellik sergileyen malzemelerdir. Bundan dolayı son yıllarda özellikle Co, Cr, Fe, Ni ve Mn elementlerine dayanan beş ana elementli yüksek entropi alaşımlar (HEA) ve iki ila dört ana elementten oluşan orta entropi alaşımlar (MEA) geniş çapta araştırılmaktadır (Chen and Cui 2021). FeCo entropili alaşımları yüksek kırılma sıcaklığına, yüksek manyetizasyona ve düşük zorlayıcılığa sahip oldukları için yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan, yumuşak manyetik malzemelerdir. Alaşımlarda nanokristal malzemelerin, iri taneli muadillerine kıyasla farklı özelliklere sahip olduğu yaygın olarak tespit edilmesine rağmen

avantajlarının hale net olarak tespit edilememiş olması büyük bir eksikliktir (Gleiter 2000).

Entropili alaşımlar üzerine yapılan çalışmalarda üretim yöntemleri ve katkı elemanlarının etkisinin yanı sıra yüzey kaplanmalarının etkisi günümüzde araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Geleneksel çeliklere ve entropili alaşımlara uygulanan yüzey kaplama işlemlerinde genellikle atmosferik plazma sprej (APS) (Meghwal vd. 2020), termal bariyer kaplamalardan high-velocity oxygen-fuel (HVOF) spray (Kayalı vd. 2019, Zhang vd. 2022), laser kaplama teknolojisi (Dai vd. 2018), borlama ve alüminyumlama (Mishigdorzhyn vd. 2020, Sharafi and Farhang 2006) uygulanmaktadır.

Alüminyumla yüzey kaplamada genellikle daldırma yöntemi (Celtik vd. 2022) ve kutu alüminyumlama yöntemi kullanılmaktadır. Kutu alüminyumlamanın uygulanışı diğer yöntemlere göre kolay ve ekonomiktir. Temelde alüminyum atomlarının yüksek sıcaklıklarda malzemeye difüzyonu ile alüminyum temelli fazlarının malzeme yüzeyinde oluşmasını sağlayan termokimyasal bir kaplama işlemidir (Mertgenç vd. 2021, Yener 2019). Alüminyumun sertliğinin düşük olmasına rağmen, yüzey kaplamada, kaplanan malzeme içeriğine bağlı olarak yüzeyde oluşan sert intermetalik fazlar ile alüminyumun yüksek oksijen afinitesinden (Papworth and Fox 1997) dolayı sert alüminyum oksit fazlarının oluşumu yüzey korumada büyük avantaj sağlamaktadır.

FeCo alaşımı üzerine yapılan çalışmalar da, bu alaşımın üretim yöntemi ve elektriksel özelliklerine yoğunlaşmıştır. Yüzey sertliğinin düşük olması ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmaların sınırlı oluşu, alaşımın kaplanabilirliği ve katkı elemanlarının kaplamaya etkisinin araştırılması eksiklik olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada TIG ergitme ve toz metalürjisi olmak üzere 2 farklı yöntemle ile üretilen FeCo alaşımına farklı oranlarda nano partikül boyutlu Grafen (G) takviye edilmiş alaşımının kutu alüminyumla yöntemi ile kaplanmasında etkileri araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Alaşım Özellikleri ve Üretim Yöntemleri

İki veya daha fazla maddenin belirli oranlarda beraberce eritilmesi ile farklı özelliklerde ve üstün mekanik değerler meydana getirilen karışıma alaşım denir. Alaşımlar sınıflandırılırken, yapıları, alaşım sistemleri, denge veya faz diyagramları dikkate alınmaktadır. Antik çağlardan beri insanlar çeşitli uygulamalar için malzeme özelliklerini iyileştirmeye çalışmışlardır. Bu, birçok metalin keşfine yol açarken alaşımlama ise tesadüfi bir keşif olarak karşımıza çıkmaktadır. Çeliklerde demir veya süper alaşımlarda nikel gibi bir veya iki elementin ana alaşım elementleri olarak kullanılması gibi birçok element, alaşımların özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Murty vd. 2014). Belirli yapısal ve mekanik özellikler için çeşitli mühendislik uygulamaları için çeşitli alaşımlar geliştirilmiştir. Geleneksel alaşımlar tipik olarak, Fe, Al, Cu ve Mg bazlı alaşımlar gibi kesin mikro yapı ve özellikler elde etmek için diğer elementlerin küçük ilaveleri ile bileşimde en az %50 kaplayan bir ana elementten oluşur (Zhao vd. 2010). Ancak yaklaşık on yıl önce alaşım tasarımı için yeni bir paradigma önerildi; bu paradigma, alaşımları oluşturmak için yalnızca eşmolar veya eşmolarla yakın bir bileşimde birden fazla elementin karıştırılmasını içermektedir (Murty vd. 2014).

Endüstride kullanılan metaller genellikle saf halde olmayıp alaşım şeklindedir. Belirli yapısal ve mekanik özellikler elde edilmesinde mühendislik uygulamaları için çeşitli alaşımlar geliştirilmiştir (Murty vd. 2014).

2.1.1 Alaşımların Özellikleri

Alaşımlar sahip oldukları farklı özellikler ile günlük hayatımızda kullanılmaktadırlar. Alaşımlar ısıyı elektriği iyi iletirler ve homojen yapıdadırlar. Kendini oluşturan alaşım elementine göre daha üstün özelliklere sahip olurlar. Günümüzde belli başlı alaşımlar daha çok kullanılmaktadırlar.

Çelikler ise genellikle içeriğinde düşük oranda karbon ihtiva eden demir-karbon alaşımı

olarak tanımlanırlar. Demir-karbon alaşımlarında karbon miktarı genellikle %2 seviyesini aşmaz. Karbon miktarı istisnai durumlarda %2 seviyesini aşar. Çelikleri alaşımsız ve alaşımlı çelikler olarak kimyasal bileşimine göre ayırmak mümkündür. Alaşımlı çelikler ise düşük ve yüksek alaşımlı çelikler olarak ayrılmaktadırlar. Böylelikle çelikler çok geniş kompozisyon, faz ve bileşen çeşitliliğine sahiptirler (Brnic ve Brcic 2015) .

2.1.1.1 Berilyum Alaşımları

Berilyum ve alaşımları elektronik ve havacılık gibi sanayilerde alaşım elementi olarak ihtiyaç duyulan birçok önemli endüstriyel ürünün temel bir bileşeni olarak kullanılmaktadır (Lyalina vd. 2019)

Berilyum iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir ve yüksek mukavemet-ağırlık oranıyla bilinir. Berilyumlu alaşımlar, hafif ve ısıya dayanıklılık özelliklerinden dolayı havacılık endüstrisindeki tercih edilirler. Berilyum, alaşımların mukavemetini, sertliğini ve korozyon direncini arttırmak için etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Böylelikle parçaların hizmet ömrünü birkaç kez artırır (Bolan vd. 2023, Lyalina vd. 2019).

2.1.1.2 Alüminyum Alaşımları

Alüminyum ve alaşımları, çeşitli özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bu alaşımların çoğu, yüksek özgül statik ve dinamik dayanıma sahip olduklarından ulaşım endüstrisi için büyük ilgi görmektedir. Sonuç olarak, her bir uygulamada birçok özellik önemlidir. Alaşım geliştirme, diğerleri için minimum gereksinimler karşılanırken aynı zamanda bir veya birkaç özellik kombinasyonunu en üst düzeye çıkarmaya odaklanmalıdır. Mikro yapı ve alaşım bileşiminin bu özellikler üzerindeki rolü üzerine yapılan bazı çalışmalardan en önemli bulgularıyla birlikte söz edilebilir (Zander ve Sandström 2009).

2.1.2 Üretim Yöntemleri

2.1.2.1 Ergitme

Modern endüstrilerde yüksek kaliteli metal ve alaşımların işlenmesinde geleneksel eritme teknolojilerini kullanarak zordur. Bu nedenle titanyum alaşımları, süper alaşımlar ve elektronik hedef alaşımları içeren ince alaşımları eritmek için özel ergitme işlemleri kullanılır. Ergitmede en önemli uygulamalardan biri ark kaynağıdır. Plazma ark ergitme ise yüksek kaliteli alaşımların üretilmesinde diğer işlemlere göre bazı avantajlara sahiptir. Yüksek entropili alaşımlar farklı yöntemlerle üretilmektedir. Ergitme işlemi, bu alaşımları üretmek için tercih edilen teknik olmuştur. Mekanik alaşımlama (MA) ve ardından üretilen numunelerin, döküm ile imal edilen numunelerden daha yüksek bir gözenek yoğunluğuna sahip olduğu iyi bilinmektedir. Ancak, erime yolu ayrışma problemine yol açarken, MA işlemi ile homojen kimyasal dağılım ve katı çözünürlük artışına ulaşılabilir. Ayrıca MA, üstün özelliklere sahip nanokristal malzemeleri kolayca elde edebilen katı halde güçlü bir işlemdir.

2.1.2.2 Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi (T/M) prosesleri, belirli bir sabit şekle sahip olmayan ve katı şekiller üretimi için ikinci bir seçenek sunan bir yöntemdir. T/M yönteminde metal tozlar karıştırıldıktan sonra bir kalıp içerisinde sıkıştırılırlar. Bu sıkıştırma sonrası toz kalıbın şeklini alır ve daha sonra kontrollü bir atmosfer fırınında sinterlenir. T/M üretim yönteminde iki ana adım, metal tozlarının üretimi ve ardından tozların birleştirilmesidir. T/M prosesinin önemli bir avantajı, diğer yöntemlerle şekillendirilmesi zor olan karmaşık geometrik şekle sahip malzemelerin üretilmesidir. T/M süreçleri, teknolojik önemlerini, minimum malzeme israfı ile parçaları doğrudan bitmiş boyutlara veya net şekillendirmeye yakın şekilde üretme yeteneği de dahil olmak üzere çeşitli avantajları vardır (Cui vd. 2018).

2.1.2.3 Eklemeli İmalat

Eklemeli İmalat (Eİ), yüksek derecede tasarım özgürlüğü nedeniyle modern ürün geliştirmenin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Malzemeleri ayrı bir noktadan

noktaya, satır satır veya katman satır ekleyen karmaşık geometrilere veya son derece duruma özgü tasarıma sahip üç boyutlu fiziksel parçaları imal etmek için yeni bir teknik olarak ortaya çıkmıştır (Fan vd. Wang 2022). Eklemeli imalat teknolojisi 20 yılı aşkın süre boyunca gözenekli yapılar üretmekle sınırlıydı (Attar vd. 2020, Herzog vd. 2016, Zhang and Guan 2022), ancak daha sonra bu yöntem ile üretilen malzemelerin yoğunluğu etkili bir şekilde iyileştirildi.

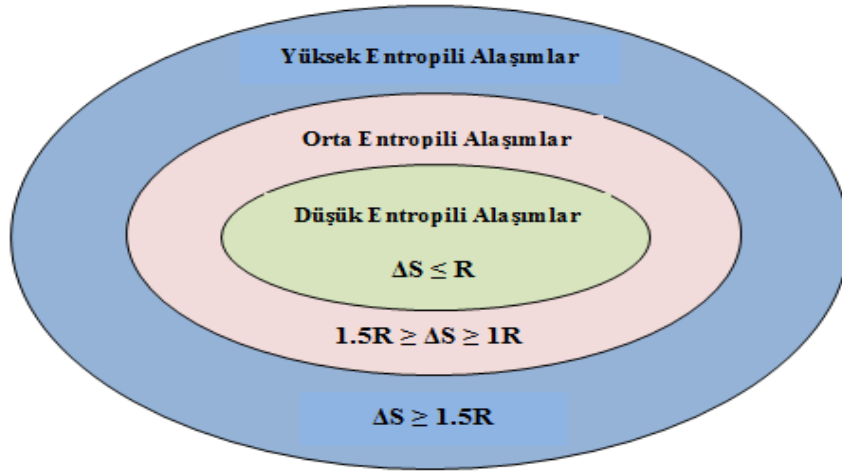
Tıp alanında da yaygın olarak kullanılan eklemeli imalat yöntemi, dövme, hassas döküm, sıcak haddeleme ve mekanik işleme ile yapılan geleneksel metal implantlara göre daha avantajlılardır (Attar vd. 2020). Östenitik paslanmaz çeliklerden özellikle AISI 316 L paslanmaz çelik (SS316L), mutfak aletleri, tıbbi implantlar, petrol kuleleri ve nükleer santraller gibi çeşitli uygulamalara sahip olan yüksek mukavemet ve süneklik ile iyi korozyon direncinin mükemmel bir kombinasyonunu sergiler (Fan vd. 2022; Lodhi vd. 2019).

2.2 Entropi ve Alaşımlar

Entropi; Bir sistem içerisindeki rastgelelik ve düzensizlik anlamındadır. Sistemdeki durum düzenli ise entropide sıfır olarak kabul edilebilir. Şayet sistemdeki düzensizlikler artıyorsa entropi değeri de artıyor demektir. Entropi; aynı zamanda makine veya enerji dönüşüm malzemelerinin termodinamik işlerinde fayda sağlayacak olan, anlık olarak enerjiyi belirlemek için kullanılabilir termodinamik bir özelliktir. Entropinin hesabı denklem 2.1'deki eşitlikle hesaplanmaktadır.

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

Yukarıdaki denklemde bulunan sembollerde (S) entropiyi, (Q) ısı akışını, (T) mutlak sıcaklık derecesini sembolize etmektedir. Yüksek entropili eş molar alaşımlarda karışım entropisi sınır olarak $1.61R$ olarak hesaplanır. Yüksek entropili alaşımlar için entropi değerini $1.5R$ olarak rapor etmişlerdir (Miracle vd. 2014). Entropi değeri $1.5R$ ile $1R$ arasında kalan alaşımlara orta entropili alaşım denilmektedir. Entropi değeri $1R$ 'nin altındaki alaşımlara ise düşük entropili alaşım denilebilir. Şekil 2.1' de entropi değerlerine göre alaşım sınıflandırılması gösterilmiştir (Murty vd. 2014; Ozkan and Karaoglanli 2021).



Şekil 2.1. Entropi değerlerine göre alaşımların sınıflandırılması (Ozkan and Karaoglanli 2021).

Sıvı veya normal katı çözelti halindeki bir eşmolar alaşım ele alındığında, mol başına konfigürasyon entropisi, Boltzmann'ın bir sistemin entropi ve görünümü arasındaki ilişki hakkındaki hipotezine göre hesaplandığında (R ve $\ln(n)$ bağıntısı) (Gao vd. 2016);

$$\Delta S_{conf} = -k \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n$$

Burada R gaz sabiti (8.314 J/K mol) ve n ise element sayısını göstermektedir. Çizelge 2.1’ de bileşen element miktarına göre alaşımların konfigürasyon entropileri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bileşen element miktarına göre alaşımların konfigürasyon entropileri.

n	1	2	3	4	5	6
ΔSconf	0	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R

Geleneksel alaşımlar genelde düşük entropi değerlerine sahipken, nikel, kobalt ya da farklı element içeren süper alaşımlar ise orta entropili alaşımlara örnek gösterilebilir. Bazı mühendislik malzemelerinin karışım entropisine göre sınıflandırılması Çizelge 2.2’ de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Bilinen geleneksel alaşımların karışım entropi değerleri (Yeh 2013).

Sistem	Alaşımlar	Ergiyik halde (ΔS)
Düşük alaşımlı çelik	4340	0,22R
Paslanmaz çelik	304	0,96R
	316	1,15R
Yüksek hız takım çeliği	M2	0,73R
Mg alaşımı	AZ91D	0,35R
Al alaşımı	2024	0,29R
	7075	0,43R
Cu alaşımı	7-3 pirinç	0,61R
Ni bazlı süper alaşım	İnconel 718	1,31R
	Hastelloy X	1,37R
Co bazlı süper alaşım	Stellite 6	1,13R
BMG (metalik cam)	Cu47Zr11Ti34Ni8	1,17R
	Zr53Ti5Cu16Ni10Al16	1,30R

2.2.1 Yüksek Entropili Alaşımlar

Yüksek entropili alaşımlar (YEA) son yıllarda yeni bir alaşım türü olarak karşımıza çıkmaktadır. Mikro yapıları, kompozisyonları ve ayarlanabilir özellikleri ile tercih edilmektedir ve bunlar en az beş elementin eşit ya da yakın değerinde katı eriyik şeklinde oluşturduğu alaşımlardır. Bu alaşımların avantajları şu şekilde sıralanabilir (Murty vd. 2014):

- Yüksek sıcaklık oksidasyon direnci,
- Yüksek sıcaklık dayanımı,
- Yüksek dayanım/sertlik,
- İyi korozyon direnci,
- Yüksek yapı kararlılığı,
- Üstün aşınma dayanımı.

Yüksek entropili alaşımların kullanım alanları oldukça geniştir ve bazıları aşağıdaki gibi sayılabilir (Murty vd. 2014):

- Isınma ve korozyon dirençleri fazla olduğu için nükleer kaplam malzemesi olarak nükleer endüstrisinde,

- Isıl bariyer kaplama endüstrisinde,
- Hafif olmalarından dolayı taşınabilir uygulamalarda, ulaşım alanında ve batarya malzemelerinde,
- Yüksek sertlik ve mukavemet değerlerinden dolayı yüksek hız çeliklerinde, kesici takım çeliklerinde, difüzyon bariyeri ve sert kaplama olarak,
- Üstün fiziksel özelliklerinden dolayı elektrik ve elektronik sektöründe oldukça yaygın kullanım alanına sahiptirler.

2.2.2 Orta Entropili Alaşımlar

Orta entropili alaşımlar yapısında demir (Fe), kobalt (Co), nikelden (Ni) oluşan aynı zamanda düşük miktarda molibden (Mo), alüminyum (Al) ve titanyum (Ti) elementleri içeren süper alaşımlardır. Yaklaşık 540 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılmak üzere geliştirilen bu alaşımlar çok yönlüdür. Yüksek sıcaklıklar altında yüksek dayanım sergilerlerken, düşük sıcaklıklarda ise süneklilik ve iyi yüzey kararlılığını göstermektedirler. Orta entropili alaşımlar farklı yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilmektedir. Bununla beraber yüksek yüzey kararlılık talep edilen ve şiddetli mekanik gerilmelere maruz kalınan çalışma şartlarında da ideal malzemeler olarak tercih edilmektedir (Murty vd. 2014).

2.2.2.1 Demir Esaslı Süper Alaşımlar

650 °C sıcaklığa kadar dayanıklılıklarından dolayı bu alaşımlar, yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilmişlerdir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda yüksek kopma dayanımı, üstün sürtünme direnci, yüksek oksidasyon direnci ile beraber iyi korozyon direncine sahiptirler (Bhattacharyya vd. 1983).

Diğer alaşımlarla kıyaslandıklarında, demir esaslı süper alaşımlar daha ekonomik olmalarından dolayı gaz türbini motorları, buhar türbinlerindeki bazı parçalarda, şaftlarda ve disklerin imalatında kullanılmaktadırlar. Demir-nikel esaslı süper alaşımlar ise intermetalik bileşiklerin matris içerisindeki çökmesi neticesinde sertleştikleri için türbin disklerinde ve gaz türbin motorlarının gövde kısımlarında kullanılmaktadırlar (Roth vd. 1997).

2.2.2.2 Nikel Esaslı Süper Alaşımlar

Nikel-esaslı süper alaşımlar özellikle 700 °C üzerindeki yüksek sıcaklıklarda, sergiledikleri mekanik özelliklerle beraber tokluk ve mukavemet kombinasyonlarından dolayı, yüksek performans gerektiren uygulamalarda yoğun olarak kullanılan malzemelerdendir (Roth vd. 1997). Ni esaslı süper alaşımların yüksek sıcaklık sürünme, yorulma ve çevresel bozunmalara karşı direnci bu sıcaklıklardaki kullanımını yaygın hale getirmiştir (Ran vd. 2020).

Bu alaşımlar özellikle 815 °C sıcaklığın üzerinde 900 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirilen uygulamalarda tercih sebebidir. Üretim yöntemi olarak tek kristal döküm yöntemi ve toz metalurjisi yöntemi ile üretilen nikel esaslı süper alaşımlar, yüksek sıcaklıkta çalışan nükleer reaktörler, termik santraller, uzay araçları, roket motorları gaz türbinleri gibi havacılık alanlarında kullanılmaktadırlar (Yan vd. 2020).

2.2.2.3 Kobalt Esaslı Süper Alaşımlar

Bu alaşımlar yüksek sıcaklıklarda ve düşük gerilmelerde uzun çalışma ömrünün olması gereken statik parçalarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca kobalt esaslı süper alaşımlar yüksek krom içerikleri sayesinde yüksek sıcaklıklarda mükemmel korozyon direnci sağlamaktadırlar (Roth vd. 1997). Kobalt esaslı süper alaşımların erime sıcaklığının yüksek olması nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında demir ve nikel esaslı diğer süper alaşımlara oranla daha yüksek bir dayanıma sahiptir.

Kaynak edilme özelliğine de sahip olan bu alaşımlar ayrıca bileşimindeki yüksek miktardaki krom içeriği nedeniyle yüksek sıcaklık korozyon direncine sahiptirler. Bu yüzden de özellikle gaz türbinlerinin atmosfere açık çalışan parçalar için uygun malzemelerdir. Dövme kobalt esaslı alaşımlar ise daha çok gaz türbinleri yanma odası parçalarında kullanılır (Donachie 2000). Nikel esaslı süper alaşımlara oranla daha yüksek bir termal yorulma direncine sahiptirler.

2.2.3 Düşük Entropili Alaşımlar

Tek bir ana element üzerinde oluşturulan alaşımlar düşük entropili alaşımlardır.

2.2.3.1 Demir Esaslı Alaşımlar

Demir esaslı alaşımlarda Fe ana bileşendir. Demirin en önemli dezavantajı ise korozyona karşı direncin zayıf olmasıdır. Demir esaslı alaşımlarda önemli olan karbon elementidir. Çeliklerde C elementinin değişen oranına göre alaşım çok farklı özelliklerde olabilmektedir. %2 altında C elementini bulunduran alaşımlar çelik, daha yüksek oranda C elementi bulunduran demir alaşımları ise dökme demir alaşımları olarak adlandırılır (Kaya ve Akyüz 2017).

2.2.3.2 Alüminyum Alaşımları

Doğada alüminyum elementinin yüksek miktarda bulunması sebebiyle mühendislik çalışmalarında çelikten sonra en çok kullanılan ikinci metaldir. Alüminyum yoğunluğu çeliğe nazaran oldukça düşüktür. Alüminyum alaşımlarının düşük yoğunluğundan dolayı özellikle uçakların kanat ve gövde kaplamalarında büyük ölçüde kullanılmaktadır. Alüminyum alaşımları genel olarak yüksek korozyon dirençleri, düşük yoğunlukları ve elektriksel iletkenlikleri ile birlikte yüksek termal özelliklerinden dolayı tercih edilirler (Kaya ve Akyüz 2017).

2.2.3.3 Bakır Alaşımları

Bakır elementi gerek metal olarak gerekse de alaşımlar içerisinde yaygın kullanılır. Bakırın ısı ve elektrik iletkenliği gümüş kadar olmasa da alüminyumdan yaklaşık 1,5 kat daha fazladır. Bu yüzden bakırın yüksek elektrik iletkenliği sebebiyle elektrik endüstrisinin esas malzemesi haline gelmiştir. Bakırın mükemmel korozyon dayanımı ve aşınmaya karşı dirençli olması bakır alaşımlarını mühendislikte eşsiz kılmıştır. Ayrıca bakır metalinin diğer metallerle oluşturduğu bronz ve pirinç alaşımların çeşitliliği ile bakır elementi mühendislik alanları için vazgeçilmez bir hal almıştır (Zhang vd. 2018).

2.2.3.4 Kurşun, Nikel ve Çinko Alaşımları

Kurşun alaşımları mavi-gri renkte olan ağır bir metaldir. Asitlere karşı korozyon oluşma durumu vardır. Röntgen ve radyoaktif ışınlarını absorbe etmekle beraber bu ışınlara karşı iyi bir koruyuculuğu vardır. Ancak kurşun metalinin yaptığı bileşikler zehirlidir.

Kurşunun dökümü ve haddemesi kolaydır. Kurşun alaşımları akü yapımında ve optik cam yapımında kullanılır (Kaya ve Akyüz 2017).

Nikel alaşımları korozyon direnci oldukça yüksek alaşımlardır. Nikel alaşımlarına şekil vermek oldukça kolaydır. Nikel alaşımları yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve genlik katsayıları düşük olan alaşımlardır (Roth vd. 1997).

Çinko alaşımlarında genellikle Al ve Cu elementleri bulunur. Çinko alaşımları daha çok döküm için uygundur. Basınçlı döküm yoluyla yapılan çinko alaşımları mukavemet açısından daha yüksektir. Yatak malzemesi olarak kullanılan bu alaşımlar sonsuz vida redüktöründe bulunan büyük dişli yapımında çinko alaşımları tercih edilmektedir (Krzywicki 2006).

2.3 Yüzey İşlemleri

Yüzey işlemleri ile altlık malzemesinin yüzeyini çeşitli işlemlerle daha ekonomik olarak geliştirip, istenilen özellikte malzeme elde edilebilir. Ancak birçok yüzey hatalarının büyük bir kısmı yetersiz yüzey mukavemeti ve mevcut yüzey kusurları nedeniyle bileşenlerin yüzeylerinde başlamaktadır (Lu 1996). Etkili yüzey modifikasyon teknikleri ile yüzey yapısını iyileştirerek çeliklerin bütünlüğünü geliştirmek çok önemlidir (Zhang vd. 2022). Yüzey modifikasyon yöntemleri, termokimyasal yüzey işlemlerini, ciddi plastik deformasyonu ve fiziksel biriktirme yöntemlerini içerir (Balusamy vd. 2010). Bu nedenle, malzemelerin genel davranışını ve ömrünü artırmak için mikroyapı ve özelliklerin çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri aracılığıyla optimizasyonu gereklidir (Balusamy vd. 2013, Lu and Lu 2004).

Kaplamaların birincil amacı, alt tabakanın korunmasını ve mükemmel estetiği sağlamaktır. Bu nedenle, kaplamaların bozulması hem üretim sırasında hem de normal çalışma koşullarında meydana gelebileceğinden, kaplama hatasının önlenmesi çok önemlidir (Zhang vd. 2011).

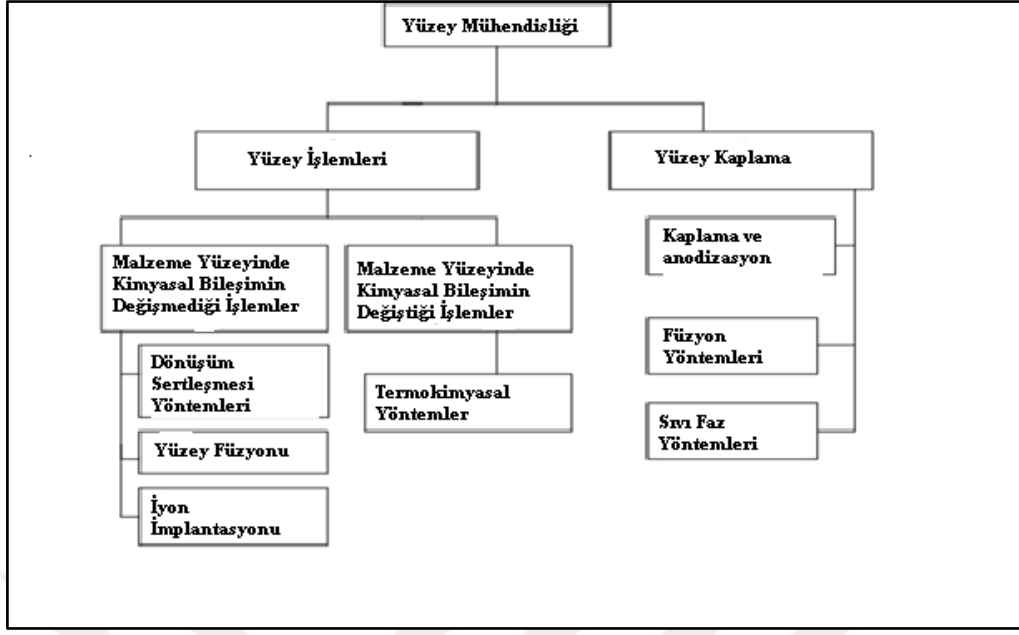
Malzemeye uygulanan yüzey işlemleri altlık malzemenin özelliklerini; a) Kaplama yolu ile (metal-alaşım-bileşik-seramik kaplama, organik kaplama, boya vs., inorganik

kaplama, cam, beton, emaye gibi), b) Bir başka maddenin difüzyonu ve altlık malzeme ile bileşik oluşturulması yolu ile (borlama, nitrüleme, karbürleme ve karbonitrüleme gibi), c) Altlık malzemesinin kendinden kaynaklanan oksit tabakasını kalınlaştırmak (alüminyum ve titanyumun anodizasyonu gibi) ve başka maddelerle reaksiyona sokmak suretiyle (kromatlama ve fosfatlama gibi) değiştirmektedir (Brnic and Brcic 2015). Hafif yapı istenilen yerlerde, düşük malzeme maliyetleri ve iyi döküm ve işleme özellikleri açısından, alaşımsız dökme demir veya alüminyum (Al) alaşımları uygun malzemelerdir (Vilar 2012). Bununla birlikte, her iki malzeme için ortak bir faktör, sınırlı tribolojik yük direncine yol açan matris mikro yapılarının (Al alaşımları) veya bireysel yapısal bileşenlerinin (dökme demirde grafit) düşük sertliğidir. Ayrıca, alaşımsız dökme demirler, mikroyapısal heterojenlikleri nedeniyle zayıf korozyon direnci sergiler (Buchwalder and Zenker 2019).

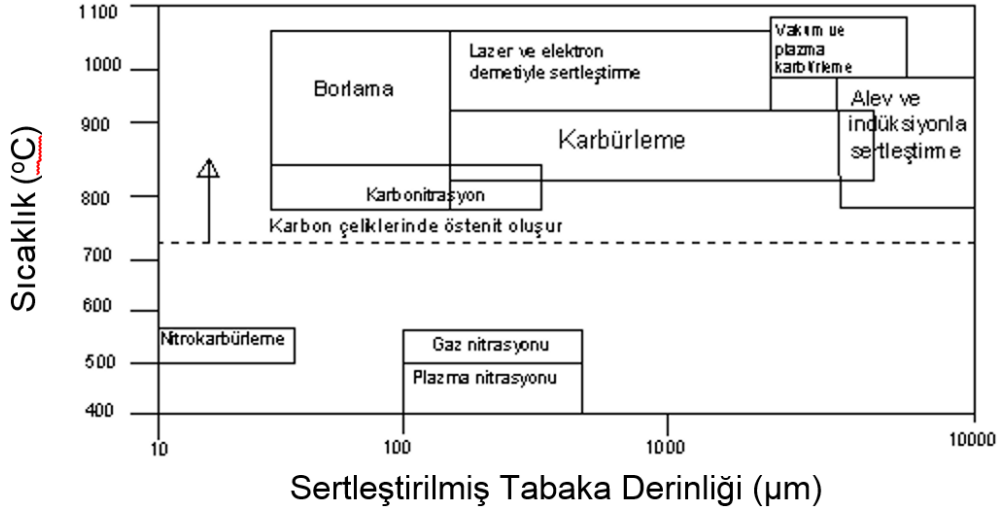
Prensip olarak, bu yüzey özelliklerini geliştirmek için bir dizi yüzey işlemi mevcuttur ve ana etkilerine göre aşağıdaki gruplara ayrılır (Buchwalder and Zenker 2019):

- I. Termal işlemler (sertleştirme, yeniden eritme, alaşımlama, kaplama vb.),
- II. Termokimyasal işlemler (nitrüleme, karbonlama, borlama vb.),
- III. Kaplamalar (kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), vb.),
- IV. Mekanik işlemler (yüzey patlatma vb.).

Yüzey işlemleri şematik olarak Şekil 2.2' de ve çeliklerin yüzey modifikasyonu için kullanılan değişik metotların sertlik derinliği ve sıcaklığa bağlı olarak kıyaslanması Şekil 2.3'de verilmektedir. Polimerik ve seramik malzemeler ile beraber çeliklerinde üretiminde belirtilen yöntemler kullanılabilmektedir.



Şekil 2.2 Yüzey mühendisliği bünyesinde yer alan yüzey işlemleri (Dutta vd. 2015).



Şekil 2.3 Yüzeylerin kaplanmasında kullanılan farklı metotların sertlik derinliği ve sıcaklık açısından kıyaslanması (Brnic ve Brcic 2015).

2.3.1 Elektrolitik Metal Kaplama

Günümüzde plazma püskürtme, elektroforetik, sol-jel yöntemleri, kimyasal buhar biriktirme ve elektro kaplama elektrolitik kaplamalar olarak kabul edilmiştir (Huang vd. 2008, Zhang vd. 2014, Zhang vd. 2018). Elektro kaplama, karmaşık şekilli ara bağlantılar üzerinde yoğun ve geçerli bir alaşım kaplama elde etmek için olağanüstü bir yöntemdir. Alaşım kaplamanın daha hızlı birikmesini ve kaplama kalınlığının daha iyi kontrol

edilmesini sağlar (Bi vd. 2010, Hua vd. 2010, Jalilvand and Faghihi-Sani 2013, Waluyo vd. 2018) .

2.3.1.1 Galvanizleme

Galvanizle kaplanmış çeliğin atmosferik ortamdaki korozyon davranışı, agresif ortamlarda çelik ürünlerin korozyon direncini iyileştirmede çinko kaplamanın yüksek verimliliği nedeniyle yıllar içinde derinlemesine incelenmiştir (Krzywicki 2006, Vera vd. 2013, Zhong vd. 2022). Bu nedenle, galvaniz kaplı çelikler genellikle mimari, altyapı ve otomotiv uygulamalarında kullanılır. Bazı durumlarda ise sıcak daldırma galvanizleme (HDG) işleminin daha ekonomik olması, oldukça hızlı olduğu için ve yüksek üretkenlik sağladığı için tipik boyamadan bile daha uygundur (Marder 2000; Rossi vd. 2022).

2.3.1.2 Emaye Kaplama

Camsı emaye kaplamalar inorganik malzemelerden yapılır ve malzeme dayanıklılığı, mekanik mukavemet, yüksek sıcaklık toleransı gibi çevre dostu olma avantajlara sahiptir (Chen vd. 2013, Li vd. 2022, Yan vd. 2019; Yan vd. 2020). Ayrıca, emaye kaplamanın çelik alt tabakaya kimyasal olarak bağlandığı ve hasarlı kaplama bölgesindeki korozyonu sınırlandırabildiği bulunmuştur. Sonuç olarak, geleneksel organik kaplamalara kıyasla hasara karşı daha az hassastır (Tang vd. 2012). Emaye kaplamaların, nötr ve alkali klorür koşullarında metalik altlıklar için mükemmel korozyon koruması sağladığı ve metal korozyon koruması için potansiyel endüstriyel ve mühendislik önemini ortaya koyduğu bulunmuştur (Tang vd. 2012, Tang vd. 2013).

2.3.1.3 Termal Sprey Kaplama

Termal spreycaplama, metal, metal alaşımları, seramikler ve plastikler gibi çeşitli alt tabakalar üzerinde farklı tipte malzemelerin biriktirilmesini sağlayan bir yüzey işleme işlemidir. İşlem, aşırı yüksek sıcaklıklarda (örn., 2.600-16.000°C) eritilen ve daha sonra bir yüzeye basınç altında püskürtülen tel veya toz formunda bir metal kaplama ürününün püskürtülmesini içerir (Afshari, McKinney, and Cumpston 2022; Xu and Huang 2022). Termal püskürtme proseslerinin kullanımı kolaydır, işletme maliyeti düşüktür ve otomotiv, gaz ve enerji, tıp, havacılık, çelik, elektronik, kurtarma ve restorasyon ve

tüketim malları gibi çok sayıda endüstri için uygulamalar için faydalı olan kaplama özelliklerine sahiptir (Xu and Huang 2022). Uygulamalar, aşınma önleme ve sızdırmazlık, restorasyon ve dekorasyon, ısı yalıtımı, oksidasyon ve korozyon direnci için kaplamaları ve spreyci biçimli parçaların, bağımsız bileşenlerin ve nano yapıları malzemelerin imalatını içerir (Ran vd. 2020).

2.3.1.4 Sol-Jel Yöntemi

Son zamanlarda, sol-jel prosesi, nispeten düşük sinterleme sıcaklığında yüksek saflıkta, küçük boyutlu ve iyi üniformitede seramik tozlarının üretilmesinde çok etkili olduğu için yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Küresel partiküller, başlangıç malzemeleri olarak baryum ve titanyum alkoksitler kullanılarak sol-jel yöntemiyle elde edilebilir (Cui vd. 2008; Li vd. 2009). Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, sol-jel işleminin metal oksit ince filmler hazırlamak için mükemmel bir teknik olduğu kanıtlanmıştır. Özellikle, çeşitli altlıklar üzerinde çok çeşitli bileşimlerde metal oksit ince filmlerin üretilmesine izin verir ve işlem nispeten basittir (Wei vd. 2009, Weng and Hodgson 2002)

2.3.1.5 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi

1980'lerden beri Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemi, sert kaplamaların üretimi için popüler bir yöntem olmuştur. PVD kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda bile çok yumuşak yansıtıcı kaplamadan çok sert ve yorulmaya dayanıklı kaplamaya kadar değişen çok çeşitli özelliklerde üretilir (Inspektor and Salvador 2014, Xin vd. 2010). Bununla birlikte, PVD kaplamaların çoğu uygulamaları, yüksek sertlikleri, yüksek elastik modülleri, yüksek kırılma mukavemetleri, iyi tribolojik özellikleri, özellikle düşük sürtünme katsayısı, iyi oksidasyon direnci ve termal direnci ile ilişkilidir (Gleiter 2000, Krella 2016). Yüksek sertlikleri, düşük sürtünme katsayıları ve düşük ısı dirençleri nedeniyle takımlarda ve yataklarda, iyi oksidasyon ve ısı dirençleri nedeniyle gaz türbinlerinde veya buhar türbinlerinde kanatlarda ve ayrıca iyi görünümünden dolayı dekoratif kaplamalarda yaygın olarak kullanılırlar (Krella 2016).

2.3.2 Ergitme ve Katılaşma

Ergitme sırasında, ergitme potasındaki sistem türbülanslı karıştırma sağlayarak bir karışım sağlamaktadır. Ark kesildikten sonra hızlı katılaşma, arkta eritilmiş metal alaşımlarında sıklıkla gözlemlendiği gibi düzensiz fazları da koruyabilir (Paesano vd. 2003).

Katılaşma biliminin temel amacı, katılaştırılmış alaşımların mekanik ve fiziksel özelliklerini mikroyapı kontrolü ile optimize etmektir. Sıvı soğutma, katılaştırma ve katı soğutma da dahil olmak üzere tüm katılaştırma sürecinin tam olarak anlaşılmasını sağlayan böyle bir amaç gerçekleştirilebilir (Barman vd. 2009, Dhar vd. 2014).

Katılaşma süreci, döküm ürünlerin mekanik özelliklerini belirleyen dökümde hayati bir rol oynar. Son birkaç on yılda, birçok araştırmacı tarafından, yarı katı işlemede alaşımların katılaşmasına benzer şekilde, katılaşma sırasında eriyiğin akışının arttığı özellikleri geliştirmek için bir girişimde bulunulmuştur. Böyle bir katılaştırma işleminde, gelişmiş mekanik ve metalürjik özelliklere sahip dökümde dendritik olmayan mikro yapılar bulunur (Dhar vd. 2014).

2.4 Termokimyasal Kaplama Yöntemleri

Yüzey kaplamalarının kullanılması, belirli sorunları çözmek için gerekli özelliklere sahip malzemelerin tasarlanmasına olanak tanır. Son zamanlarda, aşınmaya maruz kalan metal yüzeylerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli termokimyasal işlemler önerilmiştir (Yu vd. 2005). Sertlikteki iyileşme, nitrürleme, karbonlama, karbonitrürleme gibi işlemlerle metalin kaplanmasıyla elde edilir. Bu termokimyasal işlemler, aşınma performansını artırır, ancak pahalıdır ve özel ekipman gerektirirler (Campos vd. 2007, Kartal vd. 2011). Son yıllarda, yüzey sertleştirme için mükemmel bir seçim gibi görünen borlama işlemi düşük maliyetli bir alternatif olmuştur. İşlem, borun sertleştirilecek metal yüzeye ısıtılmasıyla difüzyon olgusundan yararlanır. Tavlama süresi borür tabakasının kalınlığını belirleyecektir. Borlanmış metal yüzey daha fazla sertlik, daha iyi aşınma direnci ve korozyon ve oksidasyona karşı daha fazla dirence sahip olmaktadır. Bununla birlikte, borlamanın dezavantajı, borlanmış tabakanın gevrekleşmesidir (Bonomi vd.

1978, Campos vd. 2007, Márquez-Herrera vd. 2014).

2.4.1 Borlama

Borlama işlemi sırasında, reaktif tozlardan elde edilen bor atomları, bir metal veya alaşımlı malzemenin yüzeyinden yayılır. Katılan bor atomları ile altlık malzeme arasındaki yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonun bir sonucu olarak, malzeme yüzeyinde sert borürler gelişir. Bu işlem, pasta borlama, plazma pasta borlama, plazma gaz borlama, lazer borlama, elektrokimyasal borlama ve toz-kutu borlama olarak sınıflandırılabilir. Toz kutu borlama ise basit, güvenli ve ekonomik olması nedeniyle endüstriyel uygulamalarda en çok tercih edilen borlama tekniğidir (Kayalı vd. 2019).

Süper alaşımlara uygulanan borlama işlemi 850 °C – 1100 °C sıcaklık aralığında 2 – 20 saat süreyle yapılabilmektedir. Ni-B, Cr-B, Fe-B vb. gibi borür tabakası sertliği 20 GPa'nın üzerine çıkarır ve sürtünme katsayılarını düşürür. Bu, çeşitli tribolojik uygulamalarda, yani havacılık ve otomotiv endüstrilerinde oda sıcaklığından 750 °C'ye kadar gelişmiş bir aşınma direncine yol açar (Mertgenç vd. 2021).

2.4.2 Kromlama

Krom kaplama, metal bir nesne üzerinde ince bir krom tabakası oluşturmak için kullanılan bir kaplama tekniğidir. Dekorasyon, yüzey sertliğini artırmak, korozyon direnci sağlamak ve diğer uygulamalar için kullanılır. İşlem, elektrolitik olarak yapıldığından katot indirgeme yoluyla altı değerlikli veya üç değerlikli kromun metalik forma indirgenmesine dayanır. Düşük katot verimliliği ve yüksek çözelti viskozitesi nedeniyle, kaplama işlemi sırasında oksijen ve hidrojen kabarcıkları üretilir, böylece krom içeren bir çözelti üretilir (Bao vd. 2019, Shahid vd. 2017). Krom kaplamanın yüksek sertliği (1200 HV'ye kadar), daha yüksek aşınma direnci sağlayarak kullanım ömrünün artmasına yardımcı olur. Ek olarak, yapışkan alaşımlar için yapışkan transferine karşı yardımcı olur (Mello vd. 2013, Simão vd. 1999).

2.4.3 Alüminyumlama

Çelikleri alüminyumlama ile kaplamak, yüksek sıcaklıkta ve korozif ortamda

oksidasyona ve sıcak korozyona karşı oldukça dirençli Al_2O_3 oluşturulduğu için iyi bir seçimdir (Hu vd. 2006, Kobayashi and Yakou 2002, Levin vd. 1998, Tsai ve Huang 2000). Çeliklerin alüminyumlanması, kutu sementasyon, sıcak daldırma, termal püskürtme ve buhar biriktirme gibi birçok yöntemle gerçekleştirilmektedir. Kaplanmış çeliklerin oksidasyon ve sıcak korozyon dirençlerinin önemli ölçüde iyileştiği gösterilmiştir. Kutu sementasyon yöntemi ucuz ve güvenilirdir ve kaplama endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeliklerin bu yöntemle geliştirilmiş oksidasyon ve sıcak korozyon direnci ne sahip olduğu ve bunun etkili bir alüminyumlama işlemi olduğuna atfedilmektedir (Barbier vd 1997).

Alüminyum kaplı çelik, alüminyumun iyi görünümünü, korozyon ve oksidasyon direncini, çeliğin ise mukavemetini birleştiren kompozit bir malzemedir. Çeliğin alüminyumla kaplanmasıyla ilgili olarak ilk patent 1893 yılında alınmıştır. Ancak geçen yüzyılda, alüminyumun yüksek kimyasal aktivitesinden kaynaklanan bazı güçlüklerle karşılaşmıştır. 20.yy'da bu problemler büyük oranda giderilmiş ve kaplama işlemi için birçok proses önerilmiştir.

2.4.3.1 Elektrolitik Alüminyumlama

Elektrolitik alüminyumlama işlemi, kaplama tabakasının yüzeyinde ince $\alpha-Al_2O_3$ oksit filminin oluşması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini artırmak için çelik yüzey üzerinde alüminyum kaplama tabakası üretmek için etkili bir yöntemdir (Chang ve Wei 1989). Sıvı fazlı alüminyumlama, sıvı ortamda elektroliz ile veya elektroliz olmadan gerçekleştirilebilir. İlk durumda, bu tür ortamların temeli genellikle erimiş alüminyum banyosu ve ikincisinde erimiş tuz banyosudur. Sıcak daldırma yöntemi genellikle yüzey oksit filmini çözmek ve çelik yüzeyin sıvı alüminyum ile iyi ıslanmasını sağlamak ve düzgün ve sürekli bir kaplama elde etmek için ön işlem gerektirir. Ancak elektrolitik alüminizasyon işleminde erimiş tuzlar kaplamaların kalitesini iyileştirmek gibi birçok seçeneğe sahiptir. Aynı zamanda akım yoğunluğunu değiştirerek işlemin kinetiğini ayarlamak ve deney süresine göre biriken metal miktarını düzenlemek mümkün olmaktadır (Deqing 2008).

2.4.3.2 Sıcak Daldırma ile Alüminyumlama

Çelik yapıların korozyon hasarlarına karşı korunması için çinko, alüminyum ve çinko alaşımlı metal kaplamalar gibi çeşitli metalik kaplamalar kullanılmaktadır. Günümüzde metalik kaplama teknikleri, atmosferik ortamda üstün korozyon direnci nedeniyle otomobil endüstrisi ve ev tesisleri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Erime noktası $< 732\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan metallere sıcak daldırma kaplama uygulanamaz (Kainuma vd. 2021, Shibli vd. 2015). En yaygın sıcak daldırma kaplamalar çinko, alüminyum ve çinko-alüminyum alaşımlarını içerir. Çok yönlü, ekonomik ve yaygın olarak uygulanan teknik, çelik althığı sıcak daldırma alüminyumlama olarak adlandırılan erimiş bir Al banyosuna daldırma yapılmaktadır (Kainuma vd. 2021, Lemmens vd. 2017).

2.4.3.3 Kutu Alüminyumlama

Alüminyumlamada kromlama gibi elementler korozyon direncinin iyileşmesinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca, oksijenin alttaki malzemeye difüzyonunu engelleyen ince oksit filmleri (Al_2O_3 , Cr_2O_3) oluşturarak atmosferik bileşiklerle reaksiyona girerler (Chaliampalias vd. 2010, Zhou vd. 2011). Kutu alüminyumlama CVD tekniklerine benzerlik gösterirken, yüksek hacim, düşük sermaye ve işletme maliyetinin bir kombinasyonu olan ve çeşitli şekil ve boyutlara uygulanabilmektedir. Bunun yanı sıra kutu alüminyumlama en kolay ve en ucuz yöntemlerden biridir. Özellikle geleneksel çelikler ve ısıya dayanıklı alaşımlar için bir kaplama yöntemi olarak yaygın kullanılmaktadır (Yener 2019).

3. MATERYAL ve METOT

Bu bölümde, çalışmada altlık malzeme olarak kullanılan Grafen takviyeli FeCo orta entropili alaşımlarının üretimi, kaplayıcı alüminyum malzemenin kompozisyonu, kaplama işlemi öncesi ve sonrası yapılan karakterizasyon işlemlerinde kullanılan deneyler ve analizler hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1 Kullanılan Tozlar ve Kimyasal Kompozisyonlar

Altlık malzeme olarak üretilen Grafen takviyeli FeCo orta entropili alaşımı için Nanografi marka -325 mesh boyutunda %99,99 saflıkta Fe, Nanografi marka -325 mesh boyutunda %99,99 saflıkta Co, Nanografi marka 3 nm (nanometre) boyutunda %99,9+ saflıkta Grafen (G) tozu kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 FeCoG_x orta entropili alaşımı için kullanılan tozlar.

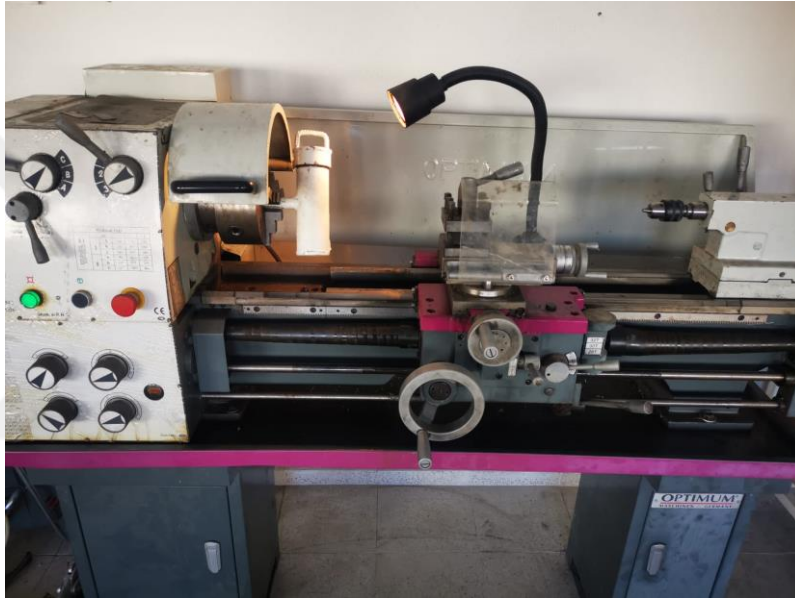
Orta entropili FeCoG_x alaşımında kullanılan Fe, Co ve Grafen(G) karışım oranları, ağırlıkları ve numune kodları Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1 FeCoG_x orta entropili alaşımının karışım oranları ve numune kodları.

Numune Kodu	Üretim Yöntemi	Takviye Oranı (%)	Fe (gr)	Co (gr)	Grafen (gr)	Toplam Ağırlık (gr)
TM0	Ark Ergitme	0	3,00	3,00	-	6,00
TM3	Ark Ergitme	3	2,91	2,91	0,18	6,00
TM5	Ark Ergitme	5	2,85	2,85	0,30	6,00
PM0	Toz Metalurjisi	0	3,00	3,00	-	6,00
PM3	Toz Metalurjisi	3	2,91	2,91	0,18	6,00
PM5	Toz Metalurjisi	5	2,85	2,85	0,30	6,00

3.2 Numunelerin Hazırlanması ve Üretim Yöntemleri

Bileşimleri belirlenen numuneler hazırlanırken, tozların tartılmasında 0.001 gr hassasiyetine sahip Seles marka JTA model terazi kullanılmıştır. Tozların karıştırılmasında ise torna makinasından yararlanılmış olup 65 dev/dak hızında ve 24 saat süre ile karıştırılarak, karışımın homojen olması sağlanmıştır. Karıştırma mekanizmasının resmi Şekil 3.2’de verilmiştir. Hazırlanan karışımlar Ø20 mm çapındaki kalıpta, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon Meslek Yüksekokulu bünyesinde bulunan 10 ton kapasiteli tek eksenli pres ile 400 bar basınçta basılarak, silindirik pelet numune haline getirilmiştir.



Şekil 3.2 Toz karışım mekanizması.

3.3 Toz Metalurjisi Numunelerinin Üretimi

Toz metalurjisi üretim yöntemi için, Ø20 ebatında hazırlanan numunelere Protherm marka PZF serisi yatay tüp fırında 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme işlemi koruyucu gaz (argon 10 bar/saat) atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.4 Ergitme Sistemi ve Kalıp Tasarımı

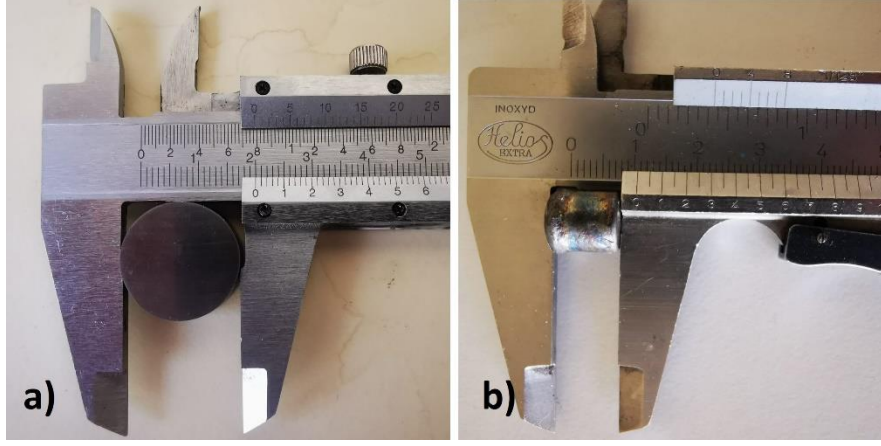
Ergitme işlemi yapılacak olan kalıp tasarlanırken, kalıp malzemesi olarak yüksek saflıkta bakır (%99,9) tercih edilmiştir. Bakır kalıbın dış kısmında koruyucu gazın muhafazasının sağlanabilmesi için üstten gaz girişi olan çelik kılıf bulunmaktadır. Çelik kılıfın alt kısmı

vakum sistemi için delinmiştir. Homojen bir yapı elde edebilmek için ergitme 4 er defa yapılmıştır. Nihai ergitmede ise numuneye şekil verebilmek için alt kısım da yer alan delikten, malzeme sıvı ergiyik olduğu anda ters vakum üretilebilmektedir (Şekil 3.3a). Giriş ve çıkışında birer muslukla ve manometre ile kontrolü gerçekleştirilen vakum hava biriktirici hazneye bağlıdır. Atelye imkanları ile yapılan vakum hava biriktirici hazne ise işlem öncesi vakum pompası yardımıyla 0.1 bar hassasiyetteki manometre ile kontrolü gerçekleştirilerek, gerekli hava birikimi sağlanılmaktadır. Ergitme işlemleri esnasında ergitme makinesinden argon gazı gelirken, ekstra metal kılıf üzerinden de argon gazı verilmektedir ve katılaşma sonlanıncaya kadar gaz akışı kesilmemiştir (Şekil 3.3b).



Şekil 3.3 Ergitme döküm işleminde a) bakır kalıp, b) sistem resmi.

Presle basılarak üretilen pelet numunelerden ergitme ile üretilecek olanlar, Şekil 3.3'deki kalıp üzerinde tungsten elektrod yardımıyla 230A'de ark eritme yöntemi kullanılarak Welder TIG 400 DC pulse model kaynak makinasında yapılmıştır. Nihai döküm işleminde -0,1 atm vakum uygulandı. Vakum sistemi atelye imkanlarında hazırlanmış olup, vakum pompası olarak Watsco marka WVP-5 model vakum pompası kullanılmıştır. Toz metalurjisi ve ark ergitme yöntemi ile üretilen numunelere ait resimler Şekil 3.4 de verilmiştir.



Şekil 3.4 Üretilen numuneler a)toz metalurjisi b)Ark Ergitme.

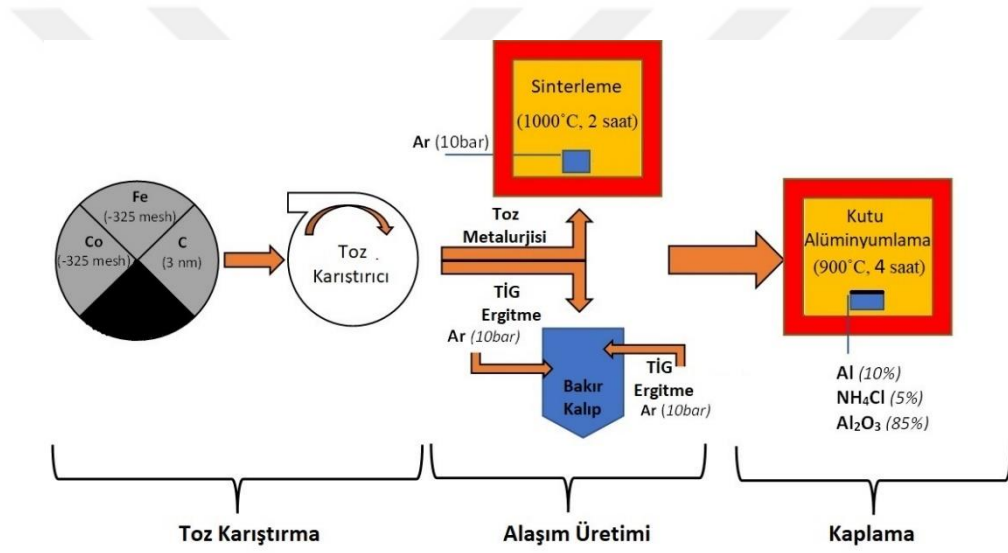
3.5 Kutu Alüminyumlama Yöntemi

Hem toz metalurjisi hem de ark ergitme yöntemi ile üretilen takviyesiz, % 3 ve % 5 takviyeli numuneler kutu alüminyumla yöntemi ile kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama sıcaklığı, süresi ve kaplayıcı karışım parametreleri belirlenirken daha önce yapılmış çalışmalar incelenmiş (Xiang vd. 2004, Zhou vd. 2008) ve 900 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile ağırlıkça %10 Al, %5 NH₄Cl, %85 Al₂O₃ den oluşan kaplayıcı toz karışımı kullanılmıştır. Kutu alüminyumla yöntemi ile kaplama işlemi paslanmaz çelik kutular içerisine hazırlanan tozların eklenilmesi ve numunelerin bu toz karışım içerisine gömülmesi ile yapılmıştır. Kaplama için kamara tipi fırın kullanılmış ve işlem sonrası soğuma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.6 Numunelerinin Hazırlanması

Her iki yöntemle de üretilen alaşımların ön ve arka yüzeyleri soğuk kalıba alınarak 120-240-320-400-600-800-1000-1200 grid sulu zımpara ile zımparalanmış ve kaplama işlemi için kalıptan çıkarılmıştır. Zımparalama işlemleri Metkon marka, Gripon 2V model zımpara cihazı ile ortalama 200 devir/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. Kutu alüminyumlama ile kaplama işlemlerinden sonra her bir alaşımın yüzeylerinden XRD analizleri yapılmıştır. Bu alaşımlar ortadan ikiye hassas kesme cihazı ile kesilerek, metalografik olarak hazırlanması için soğuk kalıba alınmıştır. Soğuk kalıba alınan alaşımlar yeniden 120-240-320-400-600-800-1000-1200 grid sulu zımpara ile zımparalanarak, 1 µm elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılan alaşımlarda dağlayıcı olarak %3 lük Nital dağlayıcı kullanılmış ve metalografik incelemeler için hazır hale

getirilmiştir. Metalografik incelemelerde kaplanmamış alaşımların matrisi, kaplanmış alaşımlarda ise tabaka yapısı incelemeleri ve elementel analizler için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknoloji Merkezi bünyesinde bulunan Nova Nanosem 650 marka SEM görüntüleme cihazı kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri kaplanmamış alaşımların yüzeyinden ve kutu alüminyumlama ile kaplanmış alaşımların ise tabakadan matrise doğru 50 gr yük altında 15 sn bekleme süresinde (Vickers) Shimadzu HVM-2L model mikrosertlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. X-ışınları kırınımı analizleri Shimadzu XRD-6000 cihazında yapılmıştır. Tez çalışmasının grafiksel anlatımı Şekil 3.5 de verilmiştir.

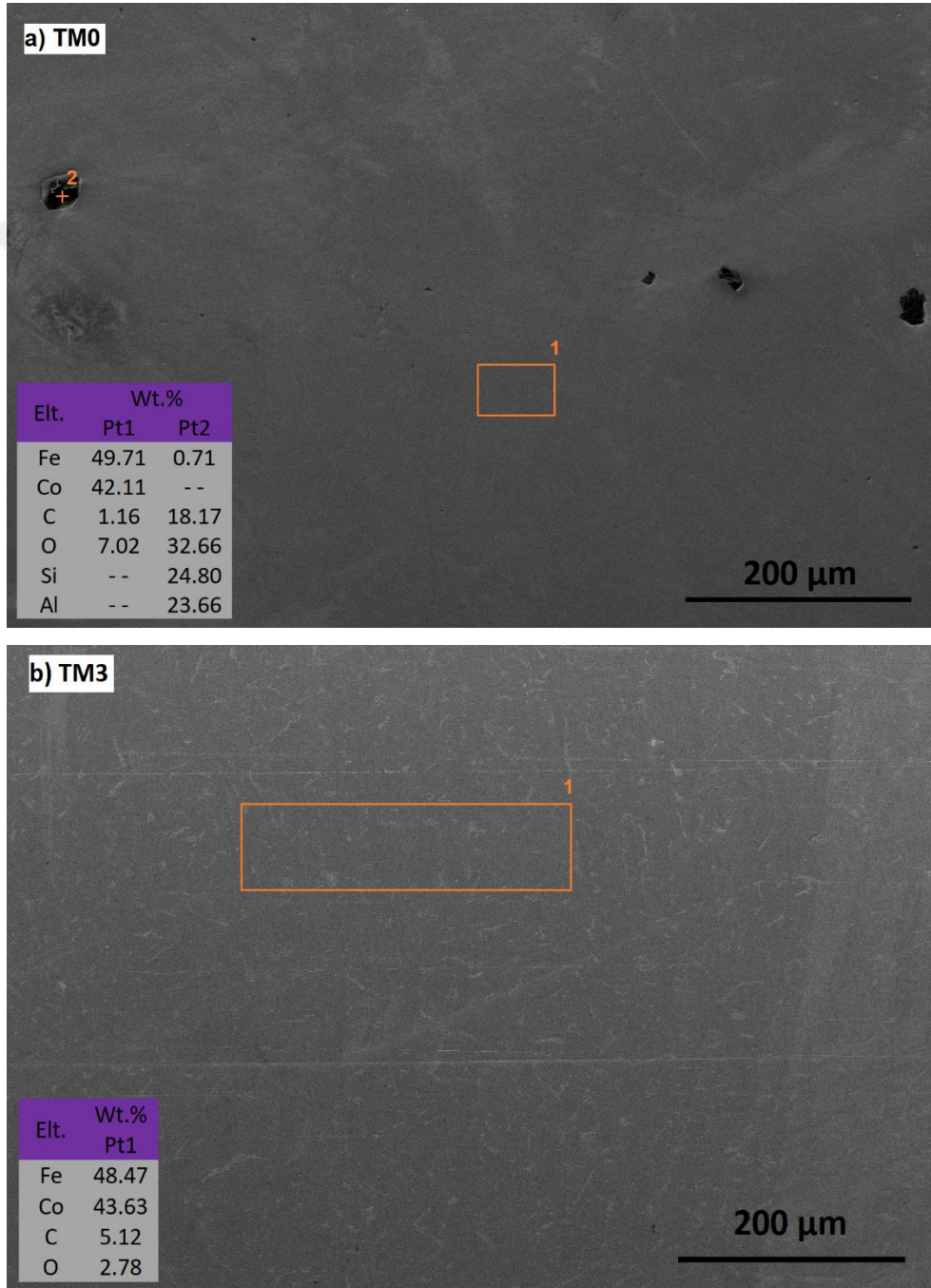


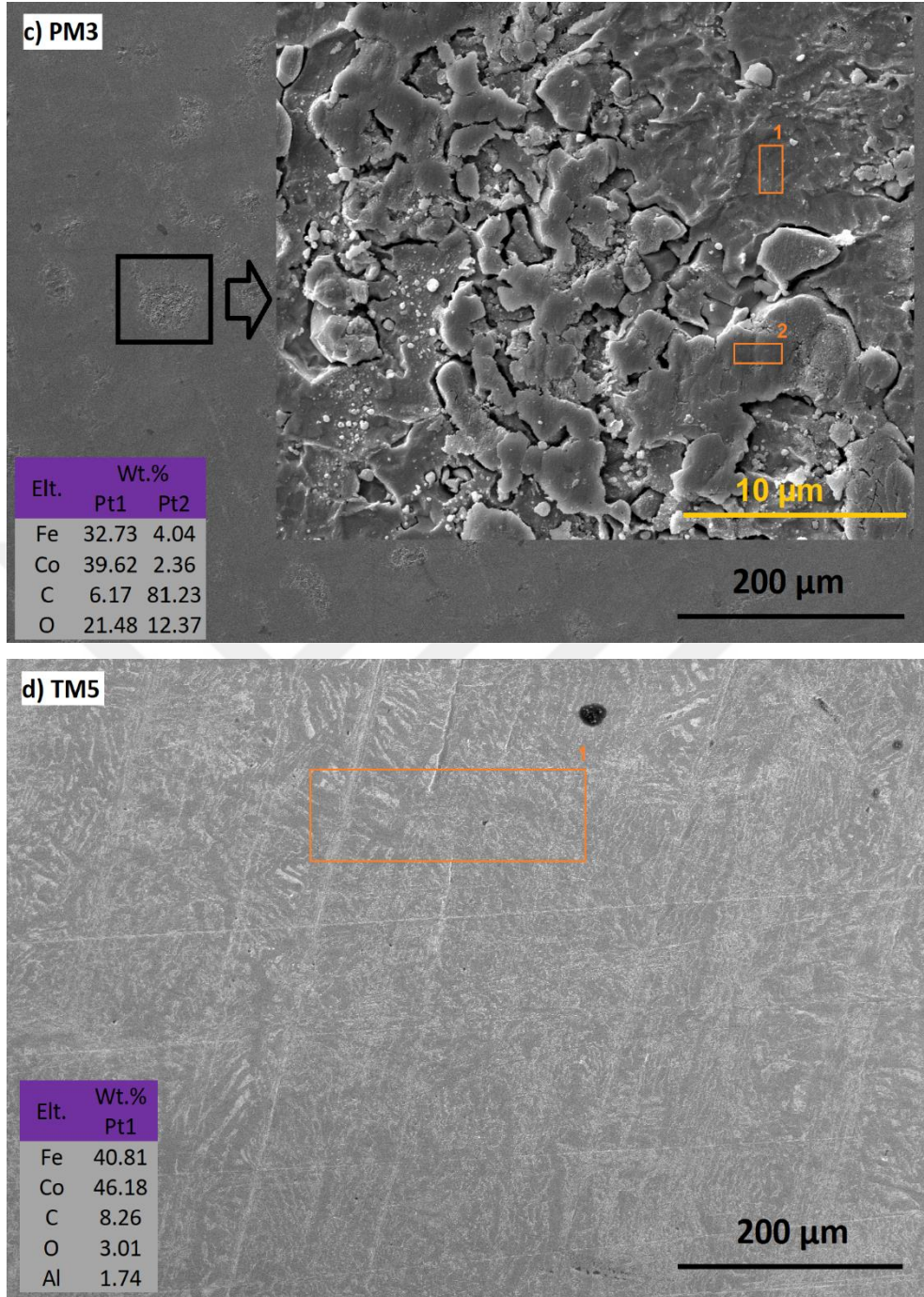
Şekil 3.5 Çalışmanın grafiksel gösterimi.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 Mikroyapı Karakterizasyonu

Şekil 4.1’ de Grafen takviyeli ve takviyesiz olarak toz metalurjisi ve ark ergitme yöntemleri ile üretilen alaşımların SEM resimleri, yüzeylerinden alınan elementel dağılımları ile beraber verilmiştir.





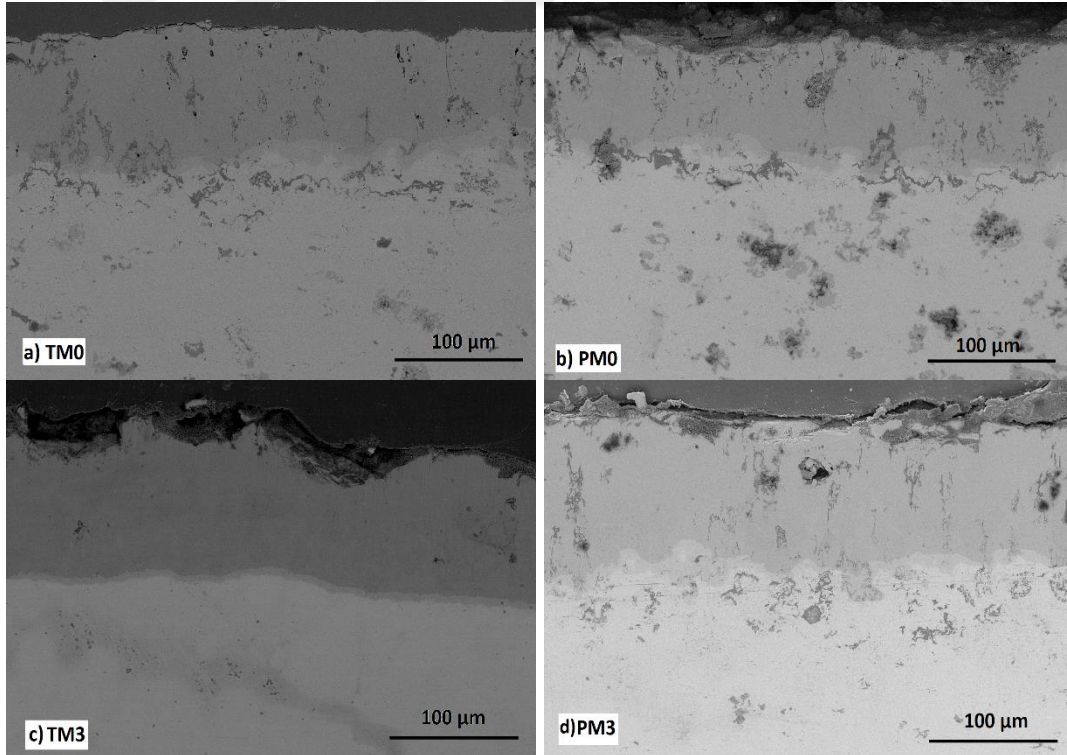
Şekil 4.1 Üretilen alaşımların mikroyapıları a) Ark %0G, b) Ark %3G, c) Toz Metalurjisi %3G, d) Ark %5G takviyeli.

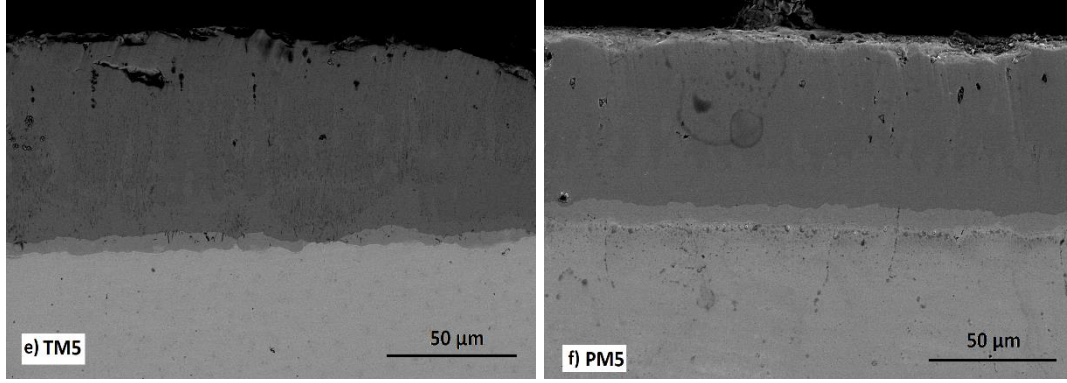
Şekil 4.1 incelendiğinde her iki yöntemle de üretimi gerçekleştirilen alaşımların tamamı tek fazlı tipik yüzey merkezli kübik (YMK) mikroyapısını sergilemektedir ki Şekil 4.5 XRD analizi sonucuda bunu desteklemektedir. Özellikle ark ergitme yöntemi ile üretilen alaşımların içeriğindeki Grafen miktarının artışı ile ince dağılmış iğne benzeri lamelar

yapıların miktarında artışla, dentritik yapıya dönüşüm eğiliminin arttırdığı görülmektedir. Şekil 4.1.a’da yer alan TM0 alaşımında 1 numaralı noktadan yapılan elementel analize göre; bu bölgelerin döküm esnasında oluşan gaz boşlukları gibi porozitelerin olduğu, Si ve Al elementlerinin ise zımparama ve parlatma esnasında bu boşlukları doldurduğu öngörülmektedir. Şekil 4.1.c’de verilen toz metalurji yöntemi ile üretilen alaşımlarda ise homojen dağılım sergileyen nano çökeltiler mevcuttur. Daha önceki çalışmalarda da entropili alaşımlarda C miktarının artışının YMK fazının hacimsel oranını arttırdığı da kaydedilmiştir (Liu vd. 2020). Dentritik yapının oluşum eğilimi ise sistemde ergime sıcaklıkları farklı malzemelerin bulunması ve bunların dengesiz katılaşmayı teşvik etmesine atfedilmektedir (Li vd. 2022) .

4.2 Kaplama Tabakası Karakterizasyonu

Şekil 4.2’de kutu alüminyumlama yöntemi kullanılarak, toz metalürjisi ve ark ergitme ile üretilerek 900 °C sıcaklıkta ve 4 saat süre ile kaplanmış numunelerin kaplama tabakaları yer almaktadır. FeCoGx alaşımının kaplama tabakasına ait mikroyapı resimleri verilmiştir.

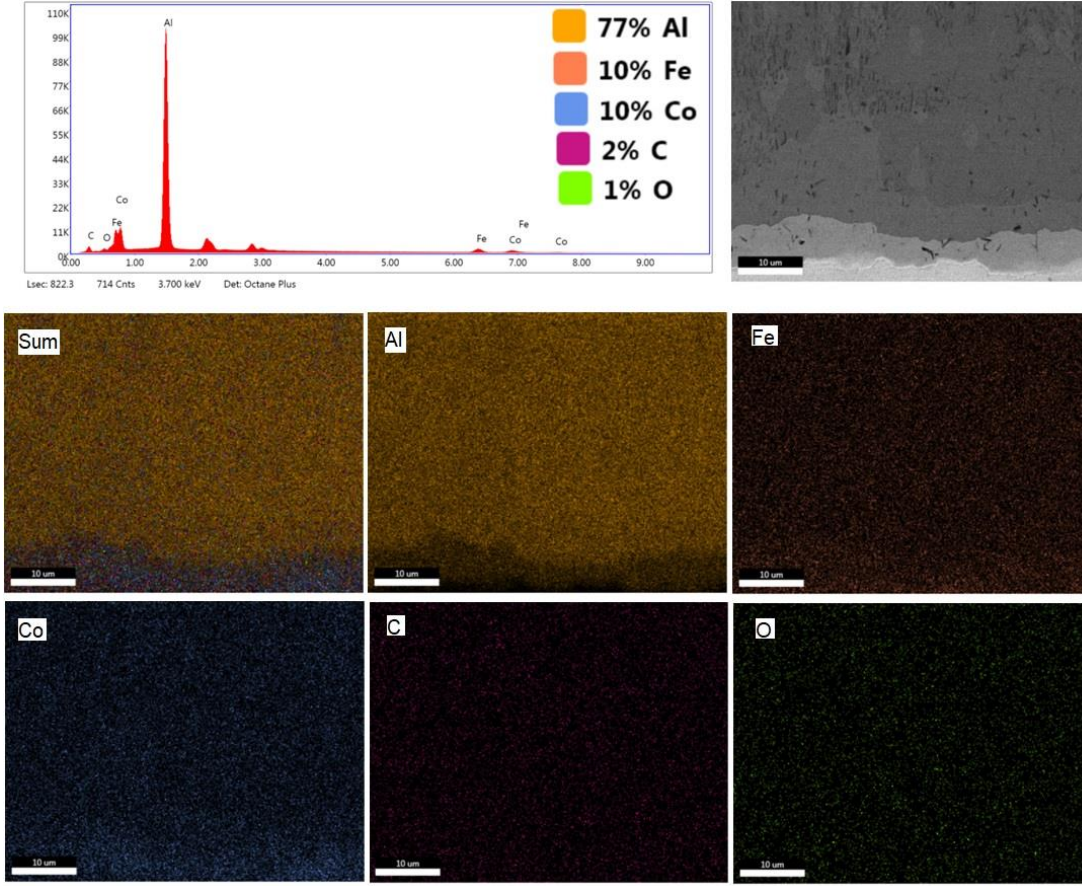




Şekil 4.2 Alüminyum kaplanmış FeCoGx alaşımasının tabaka kalınlıklarına ait mikroyapı görüntüleri.

Şekil 4.2 incelendiğinde her iki yöntemle de üretilen Grafen takviyeli ve takviyesiz FeCo alaşımasının alüminyum ile kaplanmasında, matris ve kaplama ara yüzeyde iyi bir bağ olduğu görülmektedir. Grafen takviyesiz FeCo alaşımasının kaplanmasında (Şekil 4.2a, Şekil 4.2b) matriste ve kaplama tabakasında porozitelerin yüksek olması dikkat çekmektedir. Şekil 4.2c, Şekil 4.2d, Şekil 4.2e ve Şekil 4.2f’de ise matriste Grafen miktarının artışı ile porozite miktarı ve porozite ebatının küçülmesi ile yapısal hatalar azalarak matris kompakt hale gelmiş (Chen vd. 2017, Xiang-Qing vd. 2010) ve böylelikle kaplama oluşumunun daha verimli olmasını sağlanması ile beraber (Barchiche vd. 2007) geçiş bölgesi de belirginleşmiştir.

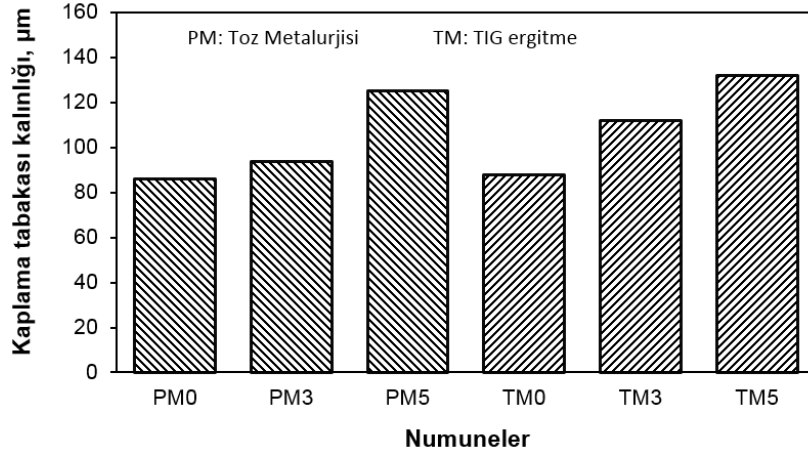
Şekil 4.3’de ise ark ergitme yöntemi ile üretilerek kutu alüminyum ile kaplanmış % 5 Grafen takviyeli alaşıma ait elementel haritası verilmiştir.



Şekil 4.3 TM5 alaşımına ait EDX haritalama.

Şekil 4.4’de TM5 alaşımının kaplama tabakasına ait EDS haritalaması incelendiğinde, SEM-Map elementel analize göre baskın elementin alüminyum olduğu belirgin olarak öne çıkmaktadır. Yapı içerisinde Fe ve Co homojen dağılım sergilemektedir. Çok az miktarda bulunan C elementinin varlığı Grafen takviyesinin sonucudur. Diğer taraftan oksit varlığı ise alüminyumun oksijene karşı yüksek afinitesinden kaynaklandığına atfedilmektedir (Mertgenc vd. 2019).

Şekil 4.4’de toz metalurjisi ve ark ergitme yöntemi ile üretilen alaşımların ortalama tabaka kalınlığı sertliklerine ait grafik yer almaktadır.

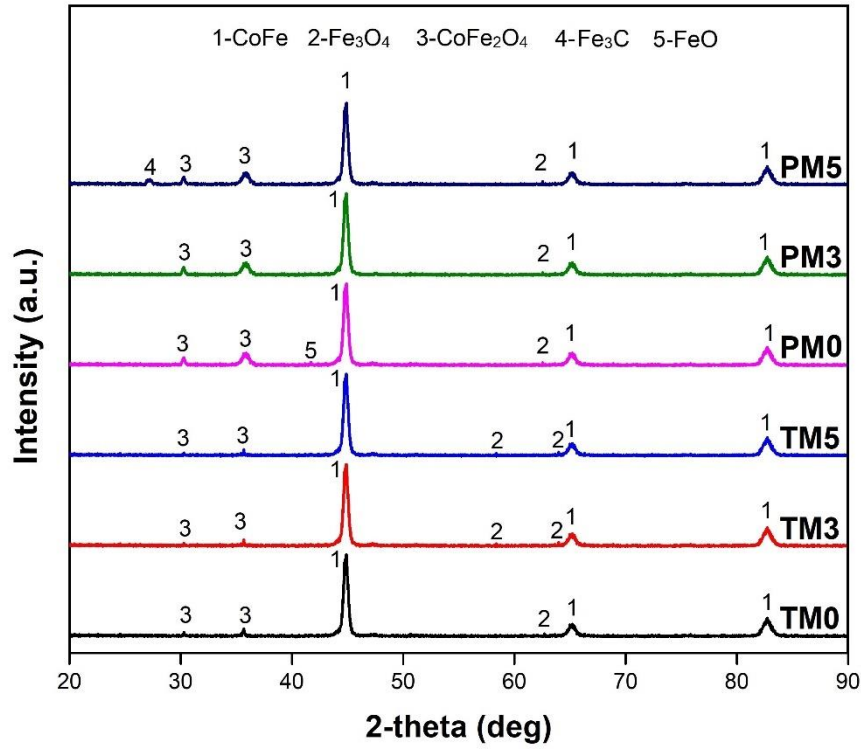


Şekil 4.4 FeCoGx alaşımına ait kaplama tabakası kalınlıkları.

Şekil 4.4 incelendiğinde FeCoGx alaşımının kutu alüminyumla ile kaplanmasında, kaplama tabaka kalınlığı toz metalurjisi yöntemi ile üretilen PM0, PM3, PM5 kodlu alaşımlar da sırasıyla 86 µm, 94 µm, 125 µm iken, ark ergitme yöntemi ile üretilen TM0, TM3, TM5 kodlu alaşımlar da ise sırasıyla 88 µm, 112 µm ve 132 µm olarak tespit edilmiştir. Burada en düşük kaplama tabakası kalınlığı Grafen takviyesiz toz metalurjisi ile üretilen alaşım da (PM0) 86 µm olarak elde edilirken, en yüksek kaplama tabakası kalınlığı ise ark ergitme yöntemi ile üretilen 5% G takviyeli örnekte (TM5) 132 µm olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.2 beraber incelendiğinde farklı oranlarda nano partiküllü Grafen takviyeli ve takviyesiz olarak üretilen ve kutu alüminyumlama yöntemi ile kaplanan alaşımlar arasında bir karşılaştırma yapıldığında; hem ark ergitme, hem de toz metalurjisi yöntemleri ile üretilen örneklerde Grafenin varlığı daha kalın kaplama tabakası elde edilmesini sağlamaktadır ki literatürde farklı kaplayıcılarla yapılan çalışmalarda da karbon takviyesinin kaplama tabakasını arttırıcı katkı oluşturduğu belirtilmektedir (Pezzato vd. 2018; Yin vd. 2016).

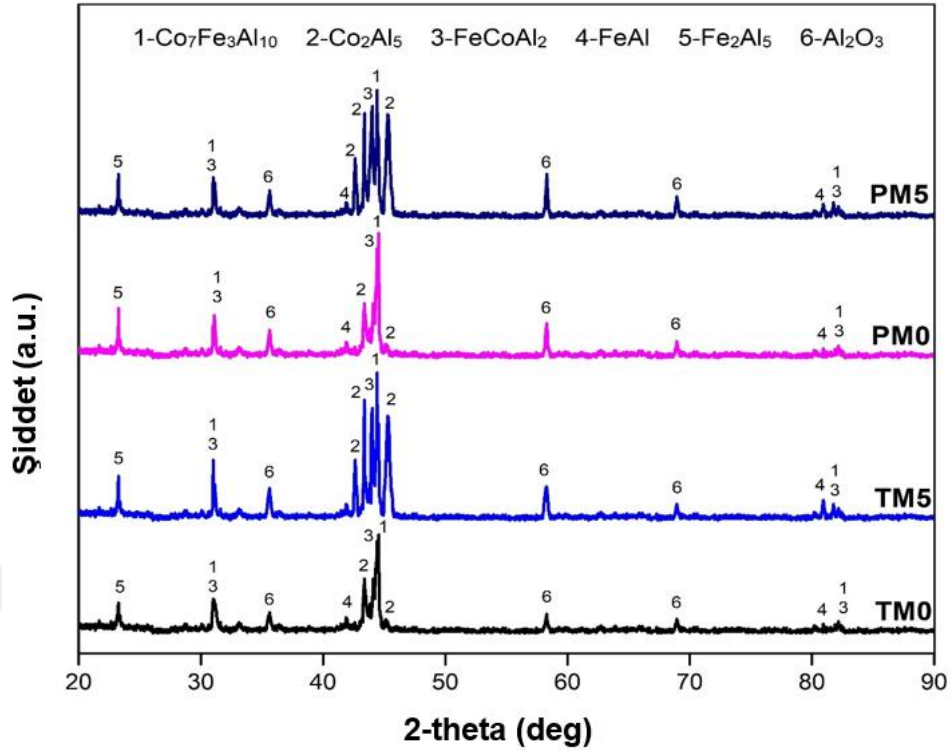
4.3 X-Işımları Difraksiyon Analizi

Ark ergitme ve toz metalurjisi yöntemleri ile üretilen alaşımlarına ait XRD analizi Şekil 4.5’de, kutu alüminyumlama yöntemi kullanılarak 900 °C sıcaklıkta ve 4 saat süre ile kaplama yapılan alaşımların XRD analizi ise Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.5 Kaplanmamış alaşımlara ait XRD grafiği.

Şekil 4.5’de iki farklı üretim yöntemi kullanılarak üretilen ve farklı Grafen oranlarına sahip (G - 0%, 3% and 5%) Fe/Co alaşımının ana piklerinde yüzey merkezli kübik (YMK) tek fazlı katı çözelti kristal yapısına sahip CoFe ($2\theta=44.8^\circ$) net bir kırınım modelini sergilemektedir. İkincil piklerde ise 2θ açıları $35,6^\circ$ ve $30,2^\circ$ olan Fe/Co alaşımına ait CoFe₂O₄ oksit fazları bulunmaktadır (Allaadini vd. 2015, Gill vd. 2019). Bununla beraber çok az miktarlarda demire bağlı FeO ve Fe₃O₄ fazları ile beraber toz metalurjisi ile üretilen PM5 kodlu alaşımda Fe₃C fazıda yer almaktadır. Yapıya eklenen Grafen miktarının artışı ile Co ve Fe elementlerine bağlı oksit fazlarını belirginleşmiştir. Bu ise Grafenin ergime derecesinin yüksek olması nedeniyle sistemin ergime dercesini arttırması ile koruyucu gaz atmosferi de (argon) sağlanmasına rağmen vakum ortamı olmadığı için alaşımın katılaşma/soğuma süresini arttırmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.



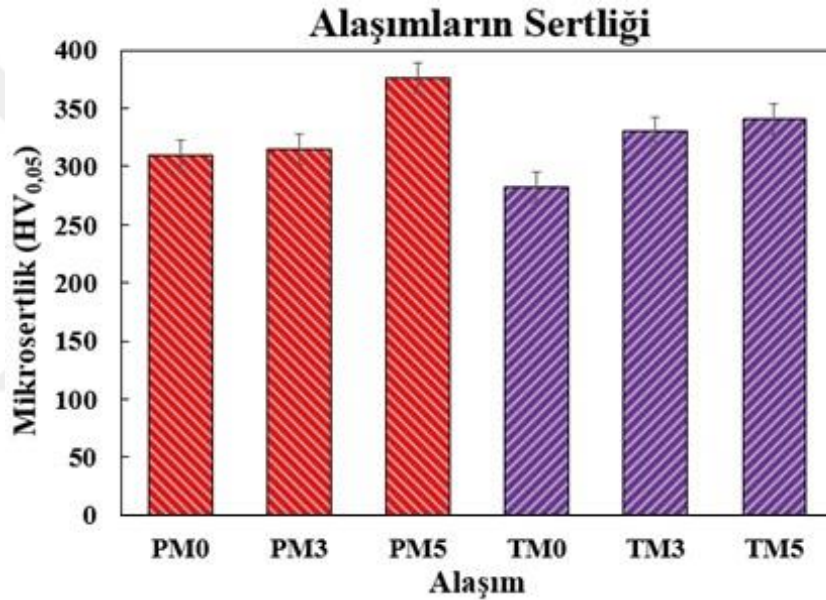
Şekil 4.6 Kaplanmış alaşımlara ait XRD grafiği.

Şekil 4.6’da yer alan iki farklı yöntemle üretilerek 900 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile kutu alüminyumla ile kaplanmış Grafen katkısız ve 5% Grafen katkılı alaşımlara ait XRD grafiği incelendiğinde; kaplama yüzeyinde $\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Al}_{10}$, Co_2Al_5 , FeCoAl_2 , FeAl , Fe_2Al_5 ve Al_2O_3 fazların pikleri yer almaktadır. Bütün kaplamalara ait ana piklerde Co, Fe ve Al’a bağlı $\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Al}_{10}$, Co_2Al_5 , FeCoAl_2 fazları, ikincil piklerde ise FeAl , Fe_2Al_5 ve Al_2O_3 fazları bulunmaktadır. Grafen katkı oranının artışı ile pikler daha belirgin hale gelmektedir. Bununla beraber kaplama tabakasının artışı ile alüminyum miktarı artmaktadır. Bundan dolayı alüminyum kaplamaların kırınım modellerinde pikler demir bazlı bileşiklere karşılık gelse de iyi korunan ortam şartlarında bile alüminyumun oksijene karşı olan yüksek afinitesi neticesinde de alüminyum oksit fazlarında artış gözlemlenmektedir (Mertgenç vd. 2021). Üretim yöntemleri bakımından incelendiğinde toz metalurjisi ile üretilen alaşımlarda oksit fazlarına ait piklerde artış görülmektedir. Çünkü ark ergitmede sisteme eklenen bileşenlerin tamamı ya da büyük bir kısmının ergime sıcaklığına ulaşılmaktadır ve matriste bağ yapısı daha güçlü olmaktadır. Toz metalurjisinde ise matris içerisinde boşluk, porozite gibi süreksizlikler daha fazla yer almaktadır. Diğer taraftan üretim için matriste kullanılan Fe ve Co elementlerinin atom

yarıçapları birbirine çok yakındır ($r_{Fe} = 0.126$ nm, $r_{Co} = 0.125$ nm) ve buna bağlı olarak da Fe-Co sistemlerinde birbirleri ile büyük katkı çözelti derecesine sahiptirler (Wang, Zhang, and Yan 2021) ve bunları ayırt etmek oldukça güçtür. FeCo alaşımı oluşturulduğunda Fe ve Co atomları ile birbirlerine ikame edilir ve benzer özellik sergilerler (Park vd. 2022).

4.4 Sertlik Analizi

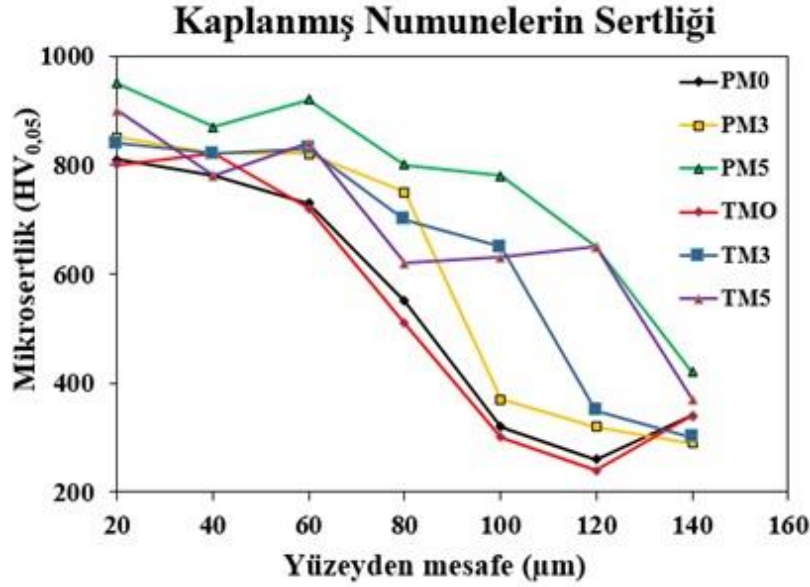
Şekil 4.7 alaşımların yüzeyleri ve Şekil 4.8 ise alaşımların kutu alüminyumlama ile kaplanması neticesinde yüzeyden matrise doğru alınan sertlik değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.7 Alaşımlara ait mikrosertlik grafiği.

Şekil 4.7 incelendiğinde toz metalurjisi yöntemi ile üretilen PM0, PM3 ve PM5 alaşımların sertlikleri sırasıyla 310 HV_{0.05}, 314 HV_{0.05}, 376 HV_{0.05} iken, ark ergitme dökümle üretilen TM0, TM3 ve TM5 alaşımların sertlikleri ise sırasıyla 282 HV_{0.05}, 330 HV_{0.05}, 341 HV_{0.05}, olarak ölçülmüştür. Sertlik değerleri incelendiğinde Grafen takviyeli alaşımların takviye oranı artışı ile az miktarda artış olmaktadır. Üretilen alaşımların sertlik değerleri arasındaki (en düşük TM0 ve en yüksek DM5) fark oransal olarak yaklaşık % 20 seviyelerindedir. Bu farklılık takviye elemanı miktarı ile beraber, sertlik ölçülen noktada oluşan çökeltme, porozite ve faz farklılıklarından (Şekil 4.5) kaynaklanabileceği öngörülmektedir. Literatürde Fe-Co alaşımları ile yapılan çalışmalarda da ortalama sertlik değerleri 235 VHN ile 314 VHN arasında tespit

edilmiştir (Albaaji vd 2017, Kumar vd. 2014).



Şekil 4.8 Kutu Alüminyumlama ile kaplanmış FeCoGx alaşımlarının mikrosertlik grafiği.

Şekil 4.8 de yer alan kutu alüminyumla yöntemi ile kaplanmış alaşımların yüzey sertlik değerleri incelendiğinde; toz metalurji ile üretilen PM0, PM3 ve PM5 alaşımların ortalama sertlikleri sırasıyla 812 HV_{0.05}, 854 HV_{0.05}, 957 HV_{0.05}, ark ergitme dökümle üretilen TM0, TM3 ve TM5 alaşımların ortalama sertlikleri ise sırasıyla 802 HV_{0.05}, 839 HV_{0.05}, 914 HV_{0.05} olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre artan Grafen takviye oranı ile sertlik değerlerin arttığı tespit edilmiştir. Sertlik değerleri XRD sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde (Şekil 4.6) PM5 ve TM5 kodlu alaşımların sertlik değerlerinin diğer alüminyumla kaplanmış alaşımlara göre yüksek çıkması kararlı Al₂O₃ ve Co₂Al₅ faz piklerinin artışının etkisi olarak da değerlendirilebilir. Çünkü alaşım elementlerinin varlığı ve ikincil fazların veya çökeltilerin oluşumu sertlikte bir artışa yol açmaktadır (Bozza vd. 2014).

5. SONUÇLAR

Toz metalurjisi ve ark ergitme yöntemi ile 2 farklı oranda nano partiküllü Grafen takviyesi ile üretilerek, kutu alüminyumlama yöntemi ile 900 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile kaplanan FeCoGx alaşımı ile yapılan incelemelerde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen alaşımlarda takviye edilen Grafen miktarının artışı ile mikroyapıda nano çökelmeler mevcutken, ark ergitme yönteminde ise matris dentritik yapıya dönüşüm eğilimindedir.
- Kutu alüminyumla yöntemi ile kaplanan alaşımda tabaka kalınlığı 86 µm ile 132 µm arasında değişim göstermektedir ve Grafen takviye oranının artışı ile tabaka kalınlığında da artış kaydedilmiştir.
- Her iki yöntemle üretilen alaşımların ana piklerde CoFe fazı mevcutken, ikincil piklerde Fe, Co ile bunlara bağlı oksit fazları tespit edilmiştir.
- Kaplanan alaşımların tamamının ana piklerinde $\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Al}_{10}$ fazı, ikincil piklerde ise artan Grafen takviye miktarı ile Co_2Al_5 , FeCoAl_2 , FeAl fazlarına ait piklerde artış gözlenmiştir.
- Her iki yöntemle üretilen alaşımların yüzey sertliklerinin kutu alüminyumlama ile kaplanmasıyla 2 katın üzerinde artış sağladığı belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Afshari Aliakbar A., Walter McKinney, and Jared L. Cumpston, 2022, Development of a Thermal Spray Coating Aerosol Generator and Inhalation Exposure System, *Toxicology Reports*, 9: 126–135.
- Albaaji Amar J., Castle Elinor G, and Reece Mike J, 2017, Effect of Ball-Milling Time on Mechanical and Magnetic Properties of Carbon Nanotube Reinforced FeCo Alloy Composites, *Materials & Design*, 122: 296–306.
- Allaedini Ghazaleh, Siti Masrinda, and Tasirin Payam, 2015, Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Synthesized by Hydrothermal Method, *International Nano Letters*, 5(4): 183–186.
- Attar Hooyar, Shima Ehtemam-Haghighi, and Nicolas Soro, 2020, Additive Manufacturing of Low-Cost Porous Titanium-Based Composites for Biomedical Applications: Advantages, Challenges and Opinion for Future Development, *Journal of Alloys and Compounds*, 827: 154263.
- Balusamy T., Kumar Satendra, and Narayanan T. S.N. Sankara, 2010, Effect of Surface Nanocrystallization on the Corrosion Behaviour of AISI 409 Stainless Steel, *Corrosion Science*, 52(11): 3826–3834.
- Balusamy T., Narayanan T. S.N. Sankara, and Ravichandran K., 2013, Influence of Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) on the Corrosion Behaviour of AISI 304 Stainless Steel, *Corrosion Science*, 74: 332–344.
- Bao Yixiang, Huang Jun, Cagnetta Giovanni and Yu Gang, 2019, Removal of F–53B as PFOS Alternative in Chrome Plating Wastewater by UV/Sulfite Reduction, *Water Research*, 163: 114907.
- Barbier F., Manuelli D., and Bouché K., 1997, Characterization of Aluminide Coatings Formed on 1.4914 and 316L Steels by Hot-Dipping in Molten Aluminium, *Scripta Materialia*, 36(4): 425–431.
- Barchiche C. E., Rocca E. and Juers C., 2007, Corrosion Resistance of Plasma-Anodized AZ91D Magnesium Alloy by Electrochemical Methods, *Electrochimica Acta*, 53(2): 417–425.

- Barman N., Kumar P. and Dutta P., 2009, Studies on Transport Phenomena during Solidification of an Aluminum Alloy in the Presence of Linear Electromagnetic Stirring, *Journal of Materials Processing Technology*, 209(18–19): 5912–5923.
- Bhattacharyya S K, Jawaid A, Lewis M. H. and Wallbank J, 1983, Wear Mechanisms of Syalon Ceramic Tools When Machining Nickel-Based Materials, *Metals Technology*, 10(1): 482–489.
- Bi Z. H., Zhu J. H. and J. L. Batey, 2010, CoFe₂O₄ Spinel Protection Coating Thermally Converted from the Electroplated Co–Fe Alloy for Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Application, *Journal of Power Sources*, 195(11): 3605–3611.
- Bolan Shiv, Hasintha Wijesekara and Mohsin Tanveer, 2023, Beryllium Contamination and Its Risk Management in Terrestrial and Aquatic Environmental Settings, *Environmental Pollution*, 320: 121077.
- Bonomi A., Habersaat R. and Bienvenu G., 1978, Electrochemical Boriding of Nitriding Steel in Molten Salts, *Surface Technology*, 6(4): 313–319.
- Bozza Francesco, Giovanni Bolelli and Carlo Giolli, 2014, Surface & Coatings Technology Diffusion Mechanisms and Microstructure Development in Pack Aluminizing of Ni-Based Alloys, *Surface & Coatings Technology*, 239: 147–159.
- Brnic Josip and Marino Brcic, 2015, Comparison of Mechanical Properties and Resistance to Creep of 20MnCr5 Steel and X10CrAlSi25 Steel, *Procedia Engineering*, 100: 84–89.
- Buchwalder Anja and Rolf Zenker, 2019, Pre-and Post-Surface Treatments Using Electron Beam Technology for Load-Related Application of Thermochemical and PVD Hard Coatings on Soft Substrate Materials, *Surface and Coatings Technology*, 375: 920–932.
- Campos I., Palomar-Pardavé M. and Amador A., 2007, Corrosion Behavior of Boride Layers Evaluated by the EIS Technique, *Applied Surface Science*, 253(23): 9061–9066.
- Celtik Cansu, Yurekturk Yakup and Gecu Ridvan, 2022, Surface Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Cp-Ti and Hot-Dip Aluminised Cp-Ti, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 100(3): 159–165.

- Chaliampalias D., Papazoglou M. and Tsipas S., 2010, The Effect of Al and Cr Additions on Pack Cementation Zinc Coatings, *Applied Surface Science*, 256(11): 3618–3623.
- Chang Yao-Nan and Wei Feng-I, 1989, High temperature oxidation of low alloy steels, *Journal of Materials Science*, (24): 11-22.
- Chen Fei, Zhang Yulin and Zhang You, 2017, Effect of Graphene on Micro-Structure and Properties of MAO Coating Prepared on Mg-Li Alloy, *International Journal of Electrochemical Science* 12: 6081–91.
- Chen Minghui, Li Wenbo and Shen Mingli, 2013, Glass–Ceramic Coatings on Titanium Alloys for High Temperature Oxidation Protection: Oxidation Kinetics and Microstructure, *Corrosion Science*, 74: 178–186.
- Chen Quanzhi, Jiang Zhiqiu and Tang Shiguang, 2017, Applied Surface Science Influence of Graphene Particles on the Micro-Arc Oxidation Behaviors of 6063 Aluminum Alloy and the Coating Properties, *Applied Surface Science*, 423: 939–950.
- Cui Bin, Yu Pengfei and Wang Xue, 2008, Preparation and Characterization of BaTiO₃ Powders and Ceramics by Sol–Gel Process Using Decanedioic Acid, *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1–2): 589–593.
- Jingjie Dai, Li Shouying, Zhang Hongxia, Yu Huijun, Chen Chuanzhong, Li Yang, 2018, Microstructure and High-Temperature Oxidation Resistance of Ti-Al-Nb Coatings on a Ti-6Al-4V Alloy Fabricated by Laser Surface Alloying, *Surface and Coatings Technology*, 344: 479–488.
- Deqing Wang, 2008, Phase Evolution of an Aluminized Steel by Oxidation Treatment, *Applied Surface Science*, 254(10): 3026–3032.
- Dhar M., Barman N., Mandal S. and Chattopadhyay H., 2014, Remelting and Interface Dynamics during Solidification of a Eutectic Solution in a Top-Cooled Rectangular Cavity: A Numerical Study, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 77: 730–737.
- Donachie Jr. and Matthew J. 2000, *Titanium: A Technical Guide*, ASM International, 222, Ohio.

- Dutta Majumdar J. and Manna I., 2015, Laser Surface Engineering of Titanium and Its Alloys for Improved Wear, Corrosion and High-Temperature Oxidation Resistance, *Laser Surface Engineering: Processes and Applications*, 483–521.
- Fan Feifan, Jiang Mingguang and Wang Pei, 2022, Defect-Associated Microstructure Evolution and Deformation Heterogeneities in Additively Manufactured 316L Stainless Steel, *Materials Science and Engineering: A*, 861: 144287.
- Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K., Zhang, Y., 2016, High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, 1st ed.; Springer International Publishing: Switzerland.
- George Easo P., Dierk Raabe and Ritchie Robert O., 2019, High-Entropy Alloys, *Nature Reviews Materials*, 4(8): 515–534.
- Gill Nisha, Sharma Amit L and Gupta Vinay, 2019, Enhanced Microwave Absorption and Suppressed Reflection of Polypyrrole-Cobalt Ferrite-Graphene Nanocomposite in X-Band, *Journal of Alloys and Compounds*, 797: 1190–1197.
- Gleiter H., 2000, Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, *Acta Materialia*, 48(1): 1–29.
- Herzog Dirk, Seyda Vanessa, Wycisk Eric and Emmelmann Claus, 2016, Additive Manufacturing of Metals, *Acta Materialia*, 117: 371–392.
- Hu T. L., Huang H. L., Gan D. and Lee T. Y., 2006, The Microstructure of Aluminized Type 310 Stainless Steel, *Surface and Coatings Technology*, 201(6): 3502–3509.
- Hua Bin, Zhang Wenying and Juan Wu. 2010, A Promising NiCo_2O_4 Protective Coating for Metallic Interconnects of Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 195(21): 7375–7379.
- Huang Wenhua, Srikanth Gopalan, Pal Uday B. and Soumendra N. Basu, 2008, Evaluation of Electrophoretically Deposited $\text{CuMn}_{1.8}\text{O}_4$ Spinel Coatings on Crofer 22 APU for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(11): B1161.
- Inspektor Aharon and Salvador Paul A., 2014, Architecture of PVD Coatings for Metalcutting Applications: A Review, *Surface and Coatings Technology*, 257: 138–153.

- Jalilvand Golareh and Faghihi-Sani Mohammad Ali, 2013, Fe Doped Ni–Co Spinel Protective Coating on Ferritic Stainless Steel for SOFC Interconnect Application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27): 12007–12014.
- Kainuma Shigenobu, Yang Muye, Gao Yang and Hashimoto Mikio, 2021, Long-Term Deterioration Mechanism of Hot-Dip Aluminum Coating Exposed to a Coastal-Atmospheric Environment, *Construction and Building Materials*, 280: 122516.
- Kartal G., Eryilmaz O. L. and Krumdick G., 2011, Kinetics of Electrochemical Boriding of Low Carbon Steel, *Applied Surface Science*, 257(15): 6928–6934.
- Kaya Eren and Akyüz Birol, 2017, Effects of Cutting Parameters on Machinability Characteristics of Ni-Based Superalloys: A Review, *Open Engineering*, 7(1): 330–342.
- Kayalı Yusuf, Karabaş Muhammet and Yalçın Yılmaz, 2019, Electrochemical Corrosion Behavior of High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Superalloy Coatings on Ductile Irons, *Sakarya University Journal of Science*, 23(39539): 291–300.
- Kobayashi Shigeaki and Yakou Takao, 2002, Control of Intermetallic Compound Layers at Interface between Steel and Aluminum by Diffusion-Treatment, *Materials Science and Engineering: A*, 338(1–2): 44–53.
- Krella Alicja K., 2016, Degradation of Protective PVD Coatings, *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Chemicals, Concrete and Power Industries*: 411–440.
- Krzywicki John W, 2006, Zinc Coatings: Steel's Corrosion Inhibitor: Multifaceted Finish Serves Dual Purpose in Shielding Steel Substrates from Atmospheric Exposure While Offering Cathodic Protection, *Metal Finishing*, 104(10): 28–37.
- Kumar Mahesh, Mani Giuseppe and Mike J Reece, 2014, Influence of Coated SiC Particulates on the Mechanical and Magnetic Behaviour of Fe – Co Alloy Composites, *Journal of Materials Science*, 49: 2578–2587.
- Lemmens B., Springer H. and Graeve I. De, 2017, Effect of Silicon on the Microstructure and Growth Kinetics of Intermetallic Phases Formed during Hot-Dip Aluminizing of Ferritic Steel, *Surface and Coatings Technology*, 319: 104–109.

- Levin L., Ginzburg A. and Klinger L., 1998, Controlled Formation of Surface Layers by Pack Aluminization, *Surface and Coatings Technology*, 106(2–3): 209–213.
- Li Fengjie, Chen Minghui, Wang Qunchang and Wang Fuhui, 2022, Effect of Al_2O_3 Content on Microstructure and Oxidation Behavior of Silicate Enamel Coatings on a Ni-Based Superalloy at 1000 °C, *Ceramics International*, 48(17): 25445–25457.
- Li Mengjiao, Chen Qingjun and Cui Xia, 2021, Evaluation of Corrosion Resistance of the Single-Phase Light Refractory High Entropy Alloy $\text{TiCrVNb}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ in Chloride Environment, *Journal of Alloys and Compounds*, 857: 158278.
- Li Wei, Zhijun Xu and Ruiqing Chu, 2009, Structure and Electrical Properties of BaTiO_3 Prepared by Sol–Gel Process, *Journal of Alloys and Compounds* 482(1–2): 137–140.
- Yuan Li, Yang Zhong, Ma Zhijun, Bai Yaping, Wu Chao and Li Jianping, 2022, Effect of Element V on the As-Cast Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{V}_x\text{FeNi}$ High Entropy Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 911: 165043.
- Liu Xiulan, Zhao Xuerou and Chen Jian, 2020, Effect of C Addition on Microstructure and Mechanical Properties of As-Cast HEAs ($\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$) $_{100-x}\text{C}_x$, *Materials Chemistry and Physics*, 254(May): 123501.
- Lodhi M.J.K., Deen K.M., Greenlee-Wacker M.C. and Haider Waseem, 2019, Additively Manufactured 316L Stainless Steel with Improved Corrosion Resistance and Biological Response for Biomedical Applications, *Additive Manufacturing*, 27: 8–19.
- Lu K, 1996, ,Nanocrystalline Metals Crystallized from Amorphous Solids: Nanocrystallization, Structure, and Properties, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 16(4): 161–221.
- Lu K. and Lu J., 2004, Nanostructured Surface Layer on Metallic Materials Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment, *Materials Science and Engineering: A*, 375–377(1-2 SPEC. ISS.): 38–45.
- Lyalina Lyudmila M., Selivanova Ekaterina A., Zozulya Dmitry R. and Ivanyuk Gregory Yu, 2019, Beryllium Mineralogy of the Kola Peninsula, Russia—a Review,

Minerals, 9(1), 1-42

- Marder A.R, 2000, The Metallurgy of Zinc-Coated Steel, Progress in Materials Science, 45(3): 191–271.
- Meghwal Ashok, Anupam Aamey, Murty B. S., Berndt Christopher C., Kottada Ravi Sankar and Ang Andrew Siao Ming, 2020, Thermal Spray High-Entropy Alloy Coatings: A Review, Journal of Thermal Spray Technology, 29: 857-893.
- Mertgenç Ersan, Kayalı Yusuf and Talaş Şükrü, 2021, Effect of Boronizing and Aluminizing on the Wear Resistance of Steel AISI 1010, Metal Science and Heat Treatment, 63(7–8): 388–395.
- Mertgenc Ersan, Talas Sükrü and Gokce Baris, 2019, The Wear and Microstructural Characterization of Copper Surface Coated with TiC Reinforced FeAl Intermetallic Composite by ESD Method, Materials Research Express, 6(11): 1165e7.
- Daniel Miracle B., Miller Jonathan D., Senkov Oleg N., Woodward Christopher, Uchic Michael D. And Tiley Jaimie, 2014, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications, Entropy 16(1): 494–525.
- Mishigdorzhiyn Undrakh, Yan Chen, Nikolay Ulakhanov and Hong Liang, 2020, Microstructure and Wear Behavior of Tungsten Hot-Work Steel after Boriding and Boroaluminizing, Lubricants 8(3): 1-15.
- Murty, B.S., J.W. Yeh, and S. Ranganathan, 2014, A Brief History of Alloys and the Birth of High-Entropy Alloys, High Entropy Alloys, 1–12.
- Ozkan Dervis and Abdullah Cahit Karaoglanli, 2021, High Entropy Alloys: Production, Properties and Utilization Areas, El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 8(1): 164–181.
- Paesano A., C. K. Matsuda, and J. B.M. Da Cunha, 2003, Synthesis and Characterization of Fe-Al₂O₃ Composites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 264(2–3): 264–274.
- Papworth, A. and P. Fox, 1997, Formation of MgAl₂O₄ at Interface between a Squeeze Cast Piston Alloy and Saffil Fibre Reinforcement, Materials Science and Technology, 13(11): 912–917.

- Park Jong-hwan, Jae Chul Ro and Su-jeong Suh Prof, 2022 Fe/Co Ratio Dependent Excellent Microwave Absorption of FeCo Alloys with a Wide Bandwidth in the High-Frequency Region, *Materials Research Bulletin*, 145(April 2021): 111513.
- Pezzato, L., V. Angelini and K. Brunelli, 2018, Tribological and Corrosion Behavior of PEO Coatings with Graphite Nanoparticles on AZ91 and AZ80 Magnesium Alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(2): 259–272.
- Ran Xueju, Jiantong Shang, Liming Wang and Xingyi Zhang, 2020, Effect of Porosity on Wear Behaviour of Remanufacturing Cr_3C_2 -NiCr Coatings under Oil Lubrication, *Procedia Manufacturing* 43: 487–494.
- Rossi Stefano, Mattia Pinamonti and Massimo Calovi, 2022, Influence of Soil Chemical Characteristics on Corrosion Behaviour of Galvanized Steel, *Case Studies in Construction Materials*, 17: e01257.
- Roth, H. A., C. L. Davis and R. C. Thomson, 1997, Modeling Solid Solution Strengthening in Nickel Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 28(6): 1329–1335.
- Shahid Muhammad, Saliha Shamshad and Marina Rafiq, 2017, Chromium Speciation, Bioavailability, Uptake, Toxicity and Detoxification in Soil-Plant System: A Review, *Chemosphere*, 178: 513–533.
- Sharafi, S. and M.R. Farhang, 2006, Effect of Aluminizing on Surface Microstructure of an HH309 Stainless Steel, *Surface and Coatings Technology*, 200(16–17): 5048–5051.
- Shibli, S. M.A., B. N. Meena and R. Remya, 2015, A Review on Recent Approaches in the Field of Hot Dip Zinc Galvanizing Process, *Surface and Coatings Technology*, 262: 210–215.
- Tang, F., G. Chen and R. K. Brow, 2012, Corrosion Resistance and Mechanism of Steel Rebar Coated with Three Types of Enamel, *Corrosion Science*, 59: 157–168.
- Tang, F., X. Cheng, and G. Chen, 2013, Electrochemical Behavior of Enamel-Coated Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Water Solution with Various Chloride Concentrations, *Electrochimica Acta*, 92: 36–46.

- Tsai, Ming Hung, and Jien Wei Yeh, 2014, High-Entropy Alloys: A Critical Review, *Materials Research Letters*, 2(3): 107–123.
- Tsai, Wen Ta, and Kuo En Huang, 2000, Microstructural Aspect and Oxidation Resistance of an Aluminide Coating on 310 Stainless Steel, *Thin Solid Films*, 366(1–2): 164–168.
- Vera, Rosa, Fabián Guerrero, Diana Delgado, and Raquel Araya, 2013, Atmospheric Corrosion of Galvanized Steel and Precipitation Runoff from Zinc in a Marine Environment, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(3): 449–458.
- Vilar, R. 2012, Laser Surface Modification of Steel and Cast Iron for Corrosion Resistance, *Laser Surface Modification of Alloys for Corrosion and Erosion Resistance*, 3–40.
- Waluyo Nurhadi S., Park Seong-Sik, Song Rak-Hyun, Lee Seung-Bok, Lim Tak-Hyoung, Hong Jong-Eun, Ryu Kwang Hyun, Im Won Bin and Lee Jong-Won, 2018, Protective coating based on manganese–copper oxide for solid oxide fuel cell interconnects: Plasma spray coating and performance evaluation, *Ceramics International*, 44-10: 11576-11581.
- Wei, H. Y., J. Lin, and W. H. Huang, 2009, Preparation of TeO₂ Based Thin Films by Nonhydrolytic Sol–Gel Process, *Materials Science and Engineering: B*, 164(1): 51–59.
- Weng, L. and S. N.B. Hodgson, 2002, Sol–Gel Processing of TeO₂–TiO₂–PbO Thin Films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 297(1): 18–25.
- Xiang-Qing, W.U., X. I. E. Fa-Qin, H. U. Zong-Chun and W. Li, 2010, Effects of Additives on Corrosion and Wear Resistance of Micro-Arc Oxidation Coatings on TiAl Alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(6): 1032–1036.
- Xiang, Z D, and P K Datta, 2004, Pack Aluminisation of Low Alloy Steels at Temperatures below 700 C, *Surface and Coatings Technology*, 184: 108–115.
- Xin, L., P. Liu, and C. Feng, 2010, Fatigue Behavior of (Graded) (Ti, Al)N-Coated 1Cr11Ni2W2MoV Stainless Steel at High Temperature, *Surface and Coatings Technology*, 204(15): 2417–2423.

- Xu, Hongmeng, and Haihong Huang, 2022, Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Thermally Sprayed Coating Modified by Laser Remelting and Injection with Tungsten Carbide, *Ceramics International*, 48(16): 22854–22868.
- Yan, Gaosheng, Wenshan Yu and Shengping Shen, 2019, High-Temperature Nanoindentation for Temperature-Dependent Mechanical Behavior of Enamel Coating, *Surface and Coatings Technology*, 374: 541–548.
- Yan, Gaosheng, Wenshan Yu, and Shen Shengping, 2020, Oxidation Protection of Enamel Coated Ni Based Superalloys: Microstructure and Interfacial Reaction, *Corrosion Science*, 173: 108760.
- Yeh Jien Wei, 2013, Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys, *JOM* 65(12): 1759–1771.
- Yener Tuba, 2019, Low Temperature Aluminising of Fe-Cr-Ni Super Alloy by Pack Cementation, *Vacuum*, 162: 114–120.
- Yin, B., Z. Peng, and J. Liang, 2016, Tribology International Tribological Behavior and Mechanism of Self-Lubricating Wear-Resistant Composite Coatings Fabricated by One-Step Plasma Electrolytic Oxidation, *Tribology International*, 97: 97–107.
- Yu, L. G., X. J. Chen, K. A. Khor, and G. Sundararajan, 2005, FeB/Fe₂B Phase Transformation during SPS Pack-Boriding: Boride Layer Growth Kinetics, *Acta Materialia*, 53(8): 2361–2368.
- Zander, Johan, and Rolf Sandström, 2009, Modelling Technological Properties of Commercial Wrought Aluminium Alloys, *Materials & Design*, 30(9): 3752–3759.
- Zhang, H., L. Feng, and B. Liu. 2014, Conjugation of PPV Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles with Graphene Oxide for Facile and Sensitive Fluorescence Detection of TNT in Water through FRET, *Dyes and Pigments*, 101: 122–129.
- Zhang, Jiantao, Yuanzhi Zhu, Xiaoying Xi, and Zhiyu Xiao, 2022, Altered Microstructure Characteristics and Enhanced Corrosion Resistance of UNS S32750 Duplex Stainless Steel via Ultrasonic Surface Rolling Process, *Journal of Materials Processing Technology*, 309: 117750.
- Zhang, L. W., J. L. Xu, and J. Chen, 2022, Microstructure and Corrosion Resistance of

- AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Coating on Sintered NdFeB Magnets Prepared by HVOF Spraying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 551: 169136.
- Zhang, Qirui, and Yingchun Guan. 2022, Review: Application of Metal Additive Manufacturing in Oral Dentistry, *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 25: 100441.
- Zhang, W. R., S. J. Hinder, and R. Smith, 2011, An Investigation of the Effect of Pigment on the Degradation of a Naturally Weathered Polyester Coating, *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(3): 329–342.
- Zhang, X., H. L. Zhang, X. G. Yang, and C. L. Zeng, 2018, Evaluation of Electroplated Co-Cu Metallic Coatings for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(49): 22458–22466.
- Zhang Yong, Zuo Ting Ting, Tang Zhi, Gao Michael C., Dahmen Karin A., Liaw Peter K. and Lu Zhao Ping, 2014, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Progress in Materials Science*, 61: 1-93.
- Zhao Zude, Qiang Chen, Hongying Chao and Shuhai Huang, 2010, Microstructural Evolution and Tensile Mechanical Properties of Thixoforged ZK60-Y Magnesium Alloys Produced by Two Different Routes, *Materials and Design*, 31(4): 1906–1916.
- Zhong Xiqiang, Ruijie Liang, Guanghua Liu and Wei Pan, 2022, Zinc Coating on Steel by Atmosphere Plasma Spray and Their Anti-Corrosion Behavior, *Materials Letters*, 314: 131825.
- Zhou Y. B., H. T. Hu and H. J. Zhang, 2011, Oxidation Behavior of Aluminide Coatings on Carbon Steel with and without Electrodeposited Ni–CeO₂ Film by Low-Temperature Pack Cementation, *Vacuum*, 86(2): 210–17.
- Zhou, Y B, H Chen, H Zhang, and Y Wang. 2008. “Preparation and Oxidation of an Y 2 O 3-Dispersed Chromizing Coating by Pack Cementation at 800 1C.” *Vacuum* 82: 748–53. www.elsevier.com/locate/vacuum.