

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :
ORCID : - - -

Trabzon

ÖNSÖZ

Yüksek entropili alaşımlar üstün özelliklere sahip günümüz bilim dünyasında önemli bir yere sahiptir. Ayrıca fonksiyonel ve yapısal malzemeler gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Yüksek entropili alaşımların konsepti aynı zamanda seramik, polimer ve hatta sıvılarda uygulanabilir özelliktedir.

İlk olarak bu çalışma süresince fikir ve deneyimlerini, çalışmanın başarıya ulaşmasında yol gösteren saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Her türlü çalışmada, beni yalnız bırakmayan ailelerinden kabul eden tüm bilgi ve deneyimleriyle yardımcı olan sayın Dr. Kürşat İÇİN ve sayın Dr. Sefa Emre SÜNBÜL'e gönülden teşekkür ederim. Çalışma boyunca yanımda olup her zaman yardımcı olan çalışma arkadaşlarım, meşlektaşlarım Hacı Mehmet AYDOĞDU, Ataberk YILDIZ ve Selmine AKYOL'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında ellerinden gelen desteği hiçbir zaman esirgemeyen bugünlere ulaşmamı sağlayan annem Derya ALPTEKİN'e babam Hüseyin ALPTEKİN'e ve kardeşim Yarkın ALPTEKİN'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımı beraber paylaştığım daima yanımda olan yol arkadaşım Fatma BALSÜZEN'e teşekkür ederim.

Bu çalışma, FYL-2020-9238 kodlu Karadeniz Teknik Üniversitesi BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Vermiş oldukları destekle bu çalışmanın yürütülmesini sağlayan sayın Karadeniz Teknik Üniversitesi BAP birimi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Furkan ALPTEKİN
Trabzon 2023

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “FeCoCuNiMn Yüksek Entropili Alaşımına Titanyum İlavesinin Elektrokimyasal Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK’ ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 11/01/2023

Furkan ALPTEKİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	IV
ÖZET.....	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Alaşımların Tanımı ve Özellikleri	2
1.3. Yüksek Entropili Alaşımlar	3
1.3.1. Yüksek Entropili Alaşımlara Genel Bakış.....	3
1.3.2. Yüksek Entropili Alaşımların Kavramı	5
1.3.3. Yüksek Entropili Alaşımlarda Çekirdek Etkisi	6
1.3.4. Yüksek Entropili Alaşımların Tasarımı	14
1.3.5. Yüksek Entropili Alaşımlarda Faz Oluşumu Kuralları	16
1.3.6. Eş Atomlu YEA’larda Katı Çözelti Oluşumu	19
1.3.7. İntermetalik Bileşikler	20
1.3.8. Yüksek Entropili Alaşımların Üretim Yöntemleri	20
1.4. YEA’larda Geçiş Elementlerinin Etkisi.....	28
1.5. Literatür Özeti.....	29
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
2.1. Kullanılan Alaşımlar.....	34
2.2. Vakum Ark Ergitme Sistemi	35
2.3. Vakum Ark Ergitme ile Alaşımların Üretimi	36

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
a) Mikroyapı Analizleri	37
b) Yapısal Analizler	37
c) Elektrokimyasal Analizler	38
3. BULGULAR VE İRDELEME	40
3.1. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımın Faz Yapılarının İncelenmesi	40
3.2. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Mikroyapıları	45
3.3. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Elektrokimyasal Analizleri	54
4. SONUÇLAR.....	71
5. ÖNERİLER.....	72
6. KAYNAKLAR	73

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

FeCoCuNiMn YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMINA TİTANYUM İLAVESİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Furkan ALPTEKİN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK
2022, 79 Sayfa

Bu çalışmada FeCoCuNiMnTi_(0-0,5) yüksek entropili alaşımların özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda FeCoCuNiMnTi_(0-0,5) alaşımların vakum ark ergitme yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Atomikçe %0,1 titanyum elementi ilavesi ile mikroyapıdaki değişimi, titanyum elementinin korozyon üzerindeki etkisi ve faz yapıları incelenmiştir. İncelenen alaşımların hepsinde tek fazlı yapı görülmüştür. CoCuFeNiMn alaşımı dendritik ve interdendritik bölgelerde homojen bir kimyasal bileşime sahipken, CoCuFeNiMn' ye Ti ilavesi ile interdendritik bölgelerde titanyum bakımından zengin bölgeler oluşmuştur. CoCuFeNiMn alaşımı için Ecorr ve İcorr değerleri sırasıyla, -0,322 V (vs. Ag/AgCl) ve $6,30 \times 10^{-7}$ A.cm⁻² olarak bulunmuştur. CoCuFeNiMnTi_{0,5} alaşımı için sırasıyla -0,982 V ve $1,16 \times 10^{-3}$ A.cm⁻² olarak ölçülmüştür. Nyquist ve faz açısı grafiklerinden %0,3 Ti oranının alaşım yüzeyinde pasif TiO₂ tabakasının oluşumu için kritik değer olduğu anlaşılmıştır. Ti ilavesinin CoCuFeNiMn alaşımının korozyon özellikleri üzerindeki en önemli etkisinin çukurcuk korozyon tipinin galvanik korozyona dönüşmesi olduğu belirlenmiştir. Ti ilavesi arttıkça korozyon hızı oranının yükseldiği görülmüştür. En iyi korozyon direnci ti ilavesiz FeCoCuNiMn alaşımında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Yüksek entropili alaşımlar, Vakum ark ergitme, Elektrokimyasal, Korozyon, Titanyum

Master Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF TITANIUM ADDITION TO FeCoCuNiMn HIGH ENTROPY ALLOY ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Furkan ALPTEKİN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgical and Materials Engineering Program
Supervisor: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK
2022, 79 Pages

In this study, it is aimed to investigate the properties of FeCoCuNiMn Ti(0-0.5) high entropy alloys. In this context, FeCoCuNiMnTi_(0-0.5) alloys were successfully produced by vacuum arc melting method. With the addition of 0.1% titanium element atomically, the change in microstructure, the effect of titanium element on corrosion and phase structures were investigated. While the CoCuFeNiMn alloy has a homogeneous chemical composition in the dendritic and interdendritic regions, titanium-rich regions were formed in the interdendritic regions with the addition of Ti to CoCuFeNiMn. E_{corr} and i_{corr} values for CoCuFeNiMn alloy were -0.322 V (vs. Ag/AgCl) and 6.30×10^{-7} A.cm⁻², respectively. Measured as -0.982 V and 1.16×10^{-3} A.cm⁻² for CoCuFeNiMnTi_{0.5} alloy, respectively. It was understood from the Nyquist and phase angle graphs that 0.3% Ti ratio is the critical value for the formation of the passive TiO₂ layer on the alloy surface. It was determined that the most important effect of Ti addition on the corrosion properties of CoCuFeNiMn alloy was the conversion of pitting corrosion type to galvanic corrosion. It was observed that the corrosion rate increased as the Ti addition increased. The best corrosion resistance was found in FeCoCuNiMn alloy without Ti addition.

Key Words: High entropy alloys, Vacuum ark melting, Electrochemical, Corrosion, Titanium

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Malzemelerin zamana göre değişimi	2
Şekil 1.2. Bir elemente ait (a), geleneksel alaşım (b), yüksek entropili alaşımlarına (c) ait kafes düzenlerini göstererek şematik çizim.	3
Şekil 1.3. İkili sistem içerisinde eş atomlu bileşimde maksimuma ulaşan konfigürasyonel entropi	5
Şekil 1.4. Çözelti halindeki eş atomlu alaşımlar için element sayısının bir fonksiyonu olarak konfigürasyonel entropisi	6
Şekil 1.5. Yüksek entropili alaşımlarda dört temel etki	7
Şekil 1.6. a) saf metale ait kafes yapısı b) Yüksek entropili alaşıma ait kafes yapısının şematik gösterimi	9
Şekil 1.7. Bragg kırınımı üzerindeki kafes distorsiyon etkisinin şematik gösterimi	10
Şekil 1.8. Farklı x değerlerine sahip bir CuCoNiCrAlxFe alaşım sisteminin sertlik ve kafes sabitleri.	12
Şekil 1.9. Farklı x değerlerine sahip bir CoNiCrAlxFe alaşım sisteminin sertliği, Cu içermeyen alaşım, CuCoCrAlxFe alaşımından daha düşük sertliğe sahiptir	13
Şekil 1.10. YEA' ların paslanmaz çelikler ile sertlik değerlerinin karşılaştırılması	13
Şekil 1.11. Atomsal boyut farkının bir fonksiyonu olarak değişen sertlik değerleri	15
Şekil 1.12. VEC'nin bazı YEA' ların kararlılığı üzerindeki etkisi.	17
Şekil 1.13. İkili intermetaliklerin yüksek verimli analizi	18
Şekil 1.14. Farklı işleme yollarıyla üretilen YEA' larda yayınlanan makalelerin sayısı	22
Şekil 1.15. Ark ergitme ve döküm ile üretilen döküm halindeki Al _{0.5} CoCrCuFeNi alaşımının mikro yapısı	22
Şekil 1.16. Ark ergitme şeması	23
Şekil 1.17. Seçici lazer ergitme sisteminin şematik diyagramı	24
Şekil 1.18. LENS tekniğini gösteren şematik diyagram	25
Şekil 1.19. Yüksek enerjili bilyalı öğütme sırasında bilye ve toz parçacıklarının çarpışması sırasında kırılma ve kaynak olayları.	26

Şekil 1.20. Mekanik alaşımlama ile elde edilen eş atomik AlCrCuFeTiZn yüksek entropili alaşımların XRD grafiği.....	27
Şekil 1.21. SPS çalışması şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.1 Vakum ark ergitme cihazı	36
Şekil 2.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	37
Şekil 2.3. X-ışınları diffraktometresi (XRD).....	38
Şekil 2.4. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği Gamry marka Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.	39
Şekil 3.1. CoCuFeMnNiTi _{0,0} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.	41
Şekil 3.2. CoCuFeMnNiTi _{0,1} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.	42
Şekil 3.3. CoCuFeMnNiTi _{0,2} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.	42
Şekil 3.4. CoCuFeMnNiTi _{0,3} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.	43
Şekil 3.5. CoCuFeMnNiTi _{0,4} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.	44
Şekil 3.6. CoCuFeMnNiTi _{0,4} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.	44
Şekil 3.7. CoCuFeMnNiTi _(0,0-0,5) tüm alaşımlara ait x-ışını kırınım desenleri.	45
Şekil 3.8. CoCuFeMnNiTi _{0,0} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü.	46
Şekil 3.9. CoCuFeMnNiTi _{0,1} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü	47
Şekil 3.10. CoCuFeMnNiTi _{0,2} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü	48
Şekil 3.11. CoCuFeMnNiTi _{0,3} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü	48
Şekil 3.12. CoCuFeMnNiTi _{0,4} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü	49
Şekil 3.13. CoCuFeMnNiTi _{0,5} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü	49
Şekil 3.14. CoCuFeMnNiTi _(0,0-0,5) alaşımlarına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüleri.....	50
Şekil 3.15. Üretilen yüksek entropili alaşımda elementlerin dağılımı	53
Şekil 3.16. Üretilen yüksek entropili alaşımların potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. ..	56
Şekil 3.17. CoCuFeNiMnTi _(0,0-0,5) alaşımlarına ait Nyquist eğrisi	58
Şekil 3.18. CoCuFeNiMnTi _(0,0-0,5) alaşımlarına ait Bode eğrisi	60
Şekil 3.19. CoCuFeNiMnTi _(0,0-0,5) alaşımlarına ait Faz açısı eğrisi.....	61

Şekil 3.20. Üretilen yüksek entropili alaşımların potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (a), Nyquist eğrisi (b), Bode eğrisi (c) ve faz açısı eğrisi (d).	62
Şekil 3.21. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi _{0.0} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi _{0.0} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi _{0.0} ait yan kesit görüntüsü (b).	64
Şekil 3.22. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi _{0.1} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi _{0.1} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi _{0.1} ait yan kesit görüntüsü (b).	65
Şekil 3.23. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi _{0.3} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi _{0.3} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi _{0.3} ait yan kesit görüntüsü (b).	66
Şekil 3.24. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi _{0.5} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi _{0.5} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi _{0.5} ait yan kesit görüntüsü (b).	66
Şekil 3.25. Yüksek entropili alaşımların korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri	67
Şekil 3.26. Üretilen yüksek entropili alaşımların korozyon sonra elementlerin dağılımları	70

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1 Eş molar alaşımlar için karışım entropi değerleri	8
Tablo 1.2 Tipik geleneksel alaşımlar için eriyik halde verilen konfigürasyon entropi değerleri.	8
Tablo 1.3. Miedema modeli tarafından hesaplanan bazı elementlerin karışım entalpi değerleri	14
Tablo 1.4. Bazı elementlerin atomsal boyut değerleri.....	15
Tablo 2.1. Tez kapsamında çalışılan alaşımlar, elementler ve gramca ağırlıkları.....	35
Tablo 3.1. Üretilen yüksek entropili alaşımlarda element oranlarındaki değişim.....	52
Tablo 3.2. Üretilen yüksek entropili alaşımın elektrokimyasal özellikleri.....	57

SEMBOLLER DİZİNİ

Fe: Demir

Co: Kobalt

Cu: Bakır

Al: Alüminyum

Mn: Mangan

Cr: Krom

Ti: Titanyum

T: Sıcaklık

°C: Santigrat Derece

cm²: Santimetre Kare

YEA: Yüksek entropili alaşım

YMK: Yüzey merkezli kübik

HMK: Hacim merkezli kübik

A: Amper

CV: Döngüsel Voltametri

µm: Mikronmetre

nm: Nanometre

mm: Milimetre

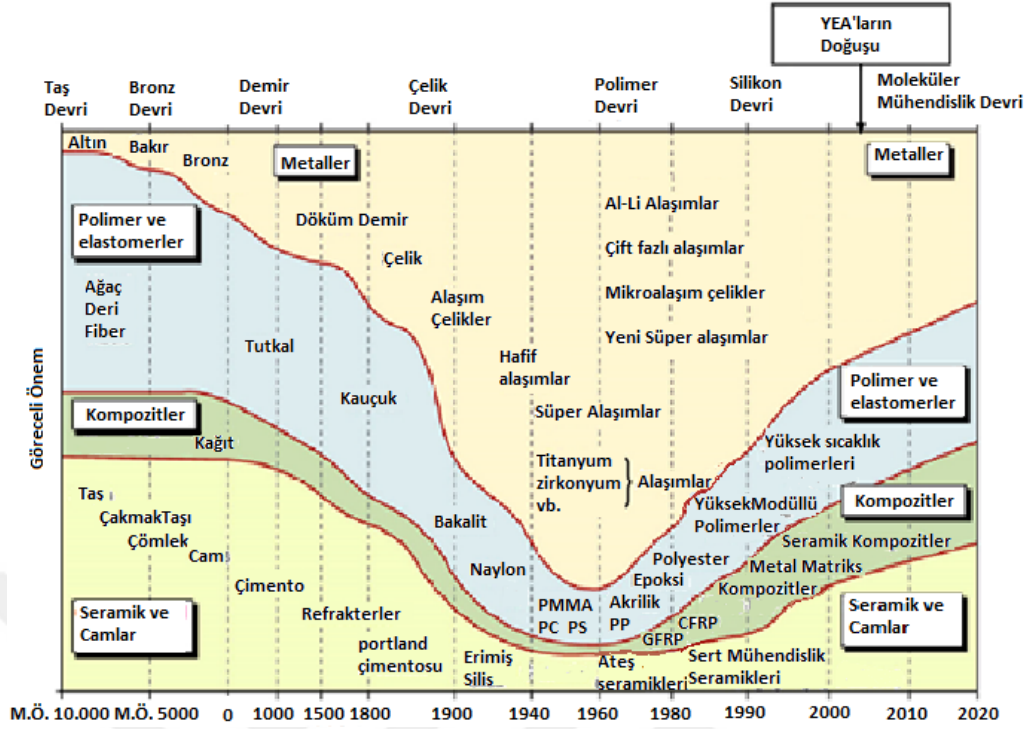
cm: Santimetre

sa.: Saat

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Eski zamanlardan beri sürekli gelişen insan uygarlığı, yeni malzemeler, alaşımlar icat etmeye ve üretmeye devam etmiştir. Genellikle iki temel elemente dayalı alaşımlar bronz çağından günümüze kadar dayanmaktadır (Y. F. Ye vd., 2016). Günümüzde de mühendislik malzemelerine olan ilgi ve istek giderek artmaktadır. Bu ihtiyaçlar doğrultusunda yaklaşık 10 yıldır yüksek entropili alaşımlar olarak adlandırılan yeni bir alaşım sistemi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Malzeme biliminde büyük ilgi uyandıran yüksek entropili alaşımlar (YEA'lar), ilk olarak 2004 yılında Yeh ve diğerleri tarafından raporlanmıştır (Jien-Wei Yeh, 2004). Geleneksel alaşımlardan farklı olarak en az 5 veya daha fazla elementin bileşimlerini geliştirmek amacıyla ortaya atılmıştır (MacDonald vd., 2019). Temel element kavramından kaçınılan yüksek entropili alaşımları oluşturmak için yalnızca eş molar veya eş molarlara yakın atom yüzdelerine sahip bileşimde birden fazla elementin karıştırılmasını içerir (Y. F. Ye vd., 2016). Yüksek entropili alaşımların keşfinden önce birçok sayıda alaşım üretilmiştir. Yüksek entropili alaşımlar (High Entropy Alloys, HEAs) veya Çok Esaslı Element Alaşımları (Multi-Principal-Element Alloys, MPEAs), Prof. Dr. Yeh ve Prof. Dr. Cantor' un çalışmaları sonucu ortaya çıkan yeni nesil alaşımlardır. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi yüksek entropili alaşımlar 2000'li yılların başında ortaya çıkmıştır. Önceki yıllarda ise taş, bronz, demir, çelik, polimer, silikon devirleri ve bahsedilenlerin türevleri ortaya çıkmıştır.



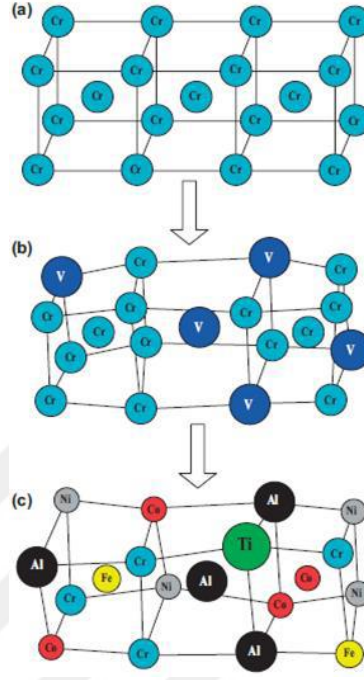
Şekil 1.1. Malzemelerin zamana göre değişimi (B.S. Murty, 2014)

Bugüne kadar Fe, Al, Cu, Ti, Mg ve Ni bazlı yaklaşık 30 pratik alaşım sistemi geliştirilmiştir. Bu alaşımlar tipik olarak bir ana element üzerine inşa edilir ve özellikleri değiştirmek için diğer alaşım elementleri küçük miktarlarda eklenir.

1.2. Alaşımların Tanımı ve Özellikleri

Gaz sabitinin R olarak kabul edildiği alaşımlar, düşük entropi (LEA), orta entropi (MEA) ve yüksek entropi (YEA) olarak tanımlanır. $1R$ değerinin altında olan alaşımlar LEA, $1R$ ve $1.5R$ arasında olan alaşımlar MEA ve son olarak $1.5R$ ve üzeri olan alaşımlar yüksek entropili alaşımlar olarak kabul edilir (Carroll vd., 2015). Geleneksel alaşımların çoğu genellikle LEA'dır. Bununla beraber bazı paslanmaz çelikler, dökme metalik camlar ve süper alaşımlar yüksek alaşım elementleri konsantrasyonları nedeniyle MEA olarak kabul edilmektedir. Buna bağlı olarak alaşımlar sınıflandırma şekli itibarıyla farklı bir biçimde entropi değerlerine göre sınıflandırılabilirler. Yüksek entropili alaşımlar da 5 veya daha fazla elementin ve alaşım içindeki bu elementlerin oranının yüzde %5 ile %35 arasında olmak şartıyla ayrı bir sınıf olarak kabul edilmektedir (Gali ve George, 2013). Günümüzde kullanılan geleneksel alaşımlar ana elementin yanına özelliklerini geliştirmek amacıyla başka bir metalin eklenmesiyle oluşturulmaktadır. Yüksek entropili alaşımlar da ise ana metal anlayışının aksine birçok elementin eşit veya eşite yakın oranlarda bir araya

gelmesiyle oluşur (Y. Zhang vd., 2008). Şekil 1.2’ de tek elemanın oluşturduğu kafes düzeni (a), tek bir alaşımların oluşturduğu kafes düzeni (b) ve yüksek entropili alaşım sisteminin oluşturduğu kafes düzeni gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Bir elemente ait (a), geleneksel alaşım (b), yüksek entropili alaşımlarına (c) ait kafes düzenlerini göstererek şematik çizim (Y. Zhang vd., 2008).

1.3. Yüksek Entropili Alaşımlar

1.3.1. Yüksek Entropili Alaşımlara Genel Bakış

Son zamanlarda yüksek entropili alaşımlara olan ilgi, benzersiz bileşimleri, mikro yapıları ve ayarlanabilir özellikleri sebebiyle oldukça artmıştır. Eşit veya eşit atomik yüzdesinde 5 veya 5’ ten fazla temel elemente sahip katı çözelti alaşımları olarak tanımlanırlar. Genellikle her bileşenin atomik oranı %5’ ten büyüktür. Çok bileşenli eş molar alaşımlar, çok bileşenli bir faz diyagramının merkezine yerleştirildiğinde bunların konfigürasyon karışım entropileri maksimuma ulaşır. Bu alaşımlar Yeh ve diğerleri tarafından (J. W. Yeh vd., 2004) YEA olarak Cantor ve diğerleri tarafından (Cantor vd., 2004) ise çok bileşenli alaşımlar (multi-component alloys) olarak adlandırılır. Her ikisi de aynı kavramı ifade eder. Ayrıca çok temel elementli alaşımlar, eş molar alaşımlar, eş atom oranlı alaşımlar, ornatımsal alaşımlar ve çok bileşenli alaşımlar olarak da adlandırılmıştır

(Yong Zhang vd., 2014). Çok bileşenli elementler yüksek karışım entropisi oluşturur ve intermetalik fazların oluşumunu engelleyerek yüzey merkezli kübik yapı (YMK), hacim merkezli kübik yapı (HMK) veya diğer katı eriyikler oluşumuna neden olur (H.-P. Chou vd., 2009).

Yüksek entropili alaşımlar (YEA) olarak adlandırılan çok ana elementli alaşımlar, 2000’li yılların başlangıcından son yıllara kadar büyük ilgi görmüş ve halen ilgi görmeye devam etmektedir. Hemen hemen eş molar oranlarda en az beş ana elementten oluşan bu malzemelerin, bir ana elemente dayalı olarak geleneksel alaşımlara göre daha üstün özellikler gösterdiği görülmüştür. YEA’larda yüksek karışım entropilerinin, yavaş difüzyon etkisinin ve yüksek miktarda kafes distorsiyonu etkisinin birleşik etkileri nano taneler ve hatta amorf yapılar ile basit katı çözeltilerin oluşumunu etkiler (Braic vd., 2012).

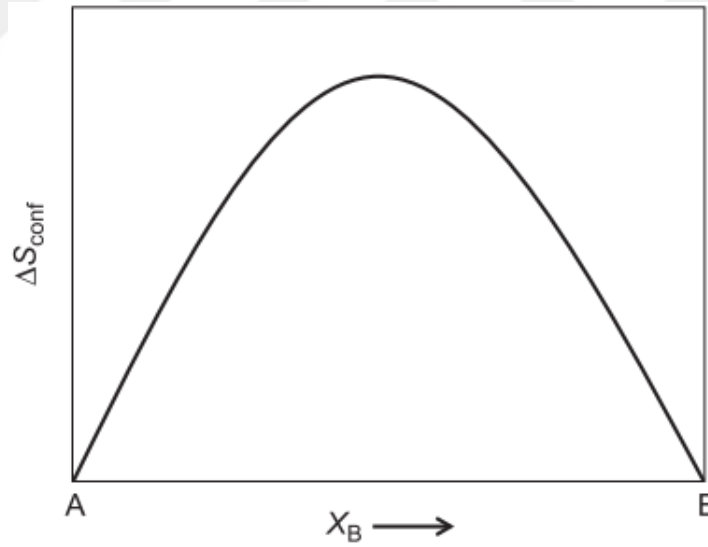
Çok bileşenli elementlere sahip katı çözeltiler yüksek karışım entropilerine sahip oldukları için daha kararlı olma eğilimindedirler. Boltzmanın’ın entropi ve sistem karmaşıklığı arasındaki ilişki hipotezini takiben, eş molar fraksiyonlara sahip altı elementten katı bir çözeltinin oluşumu sırasında mol başına konfigürasyonel entropi değişimi, ΔS_{conf} , aşağıdaki denklemden hesaplanabilir (Y. L. Chou vd., 2010):

$$\Delta S_{conf} = -k \ln w = -R \sum_{i=1}^6 x_i \ln x_i = R \ln 6 \approx 1.79R, \quad x_i = 1/6 \quad (1)$$

YEA çalışmaları şu anda tek fazlı, düzensiz katı çözelti alaşımlarını desteklemektedir. Böyle bir alaşım ile istenilen özellikler elde edilebiliyorsa, ikinci aşamalarla ilişkili mikroyapısal kontrolün komplikasyonlarını (ve maliyetini) önlediği için bu yaklaşım tercih edilir. Tüm elementlerin atom fraksiyonunun $X_i = 1/N$ olduğu eş molar alaşımlarda maksimum ΔS_{conf} oluşur ve böylece $\Delta S_{conf} = R \ln(N)$ denklemine denk gelir. YEA’lar bu nedenle eş molar bileşimleri tercih eder. Fakat yukarıdaki YEA tanımında belirtildiği gibi bunlarla sınırlı değildir. Eş molar YEA’larda ΔS_{conf} , $N=5$ için $1.61R$ ’den $N=13$ için $2.57R$ ’ye kadar değişir (Miracle vd., 2014).

1.3.2. Yüksek Entropili Alaşımların Kavramı

Bir ikili alaşım sisteminde çözücü ve çözünen kuralları Hume-Rotary kuralları ile belirlenmektedir. Bu kurallar elementlerin atomik boyut farkları, elektronegatiflikleri, kristal yapıları ve son yörüngede ki elektron sayıları yani değerlik sayılarıdır. Bu faktörler aynı zamanda farklı elementler arasındaki etkileşimi de etkiler ve karışım entalpisini ya negatif (düzenlenmeye ve metaller arası bileşiklerin oluşumuna yol açan etkileşim), ya pozitif (kümelenme ve ayrışmaya yol açan itici etkileşim), ya da sıfıra yakın (düzensiz katı çözeltilerin oluşumu) yapar. Geleneksel alaşım yapma yollarından ayrı olarak Cantor ve ark. (Cantor vd., 2004) ve Yeh ve diğerleri. (Jien-Wei Yeh, 2004) bağımsız olarak eş atomlu veya eş atomlu çok bileşenli alaşımlar hazırlama fikrini öne sürmüştür (B.S. Murty, 2014). Yeh ve ark. (J-W Yeh vd., 2004) ikili bir konfigürasyonel entropisinin ($\Delta S_{conf} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$) olarak yani, elementler eş atomlu oranlarda olduğunda maksimum olduğu bilinen termodinamik gerçeğe işaret ederek bu alaşımları “YEA” olarak tanımladı (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. İkili sistem içerisinde eş atomlu bileşimde maksimuma ulaşan konfigürasyonel entropi (B.S. Murty, 2014).

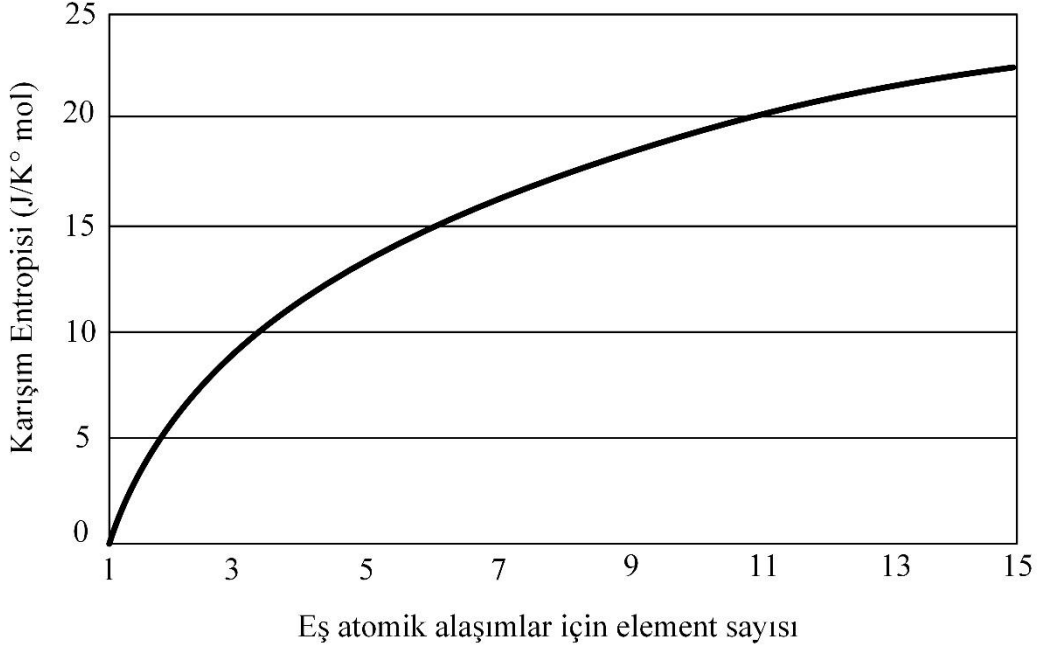
Termodinamik bir sistemde şartların uygun koşullarda olduğu zaman sistem Gibbs serbest enerjisini (G) düşürmeye eğilimlidir. Gibbs serbest enerjisinin en düşük değeri dengeyi oluşturur. Aşağıdaki denklemde sistemin serbest enerjisi ile arasındaki denklem verilmiştir:

$$G=H-TS$$

(2)

Burada G serbest enerjiyi, S entropiyi, H entalpiyi göstermektedir.

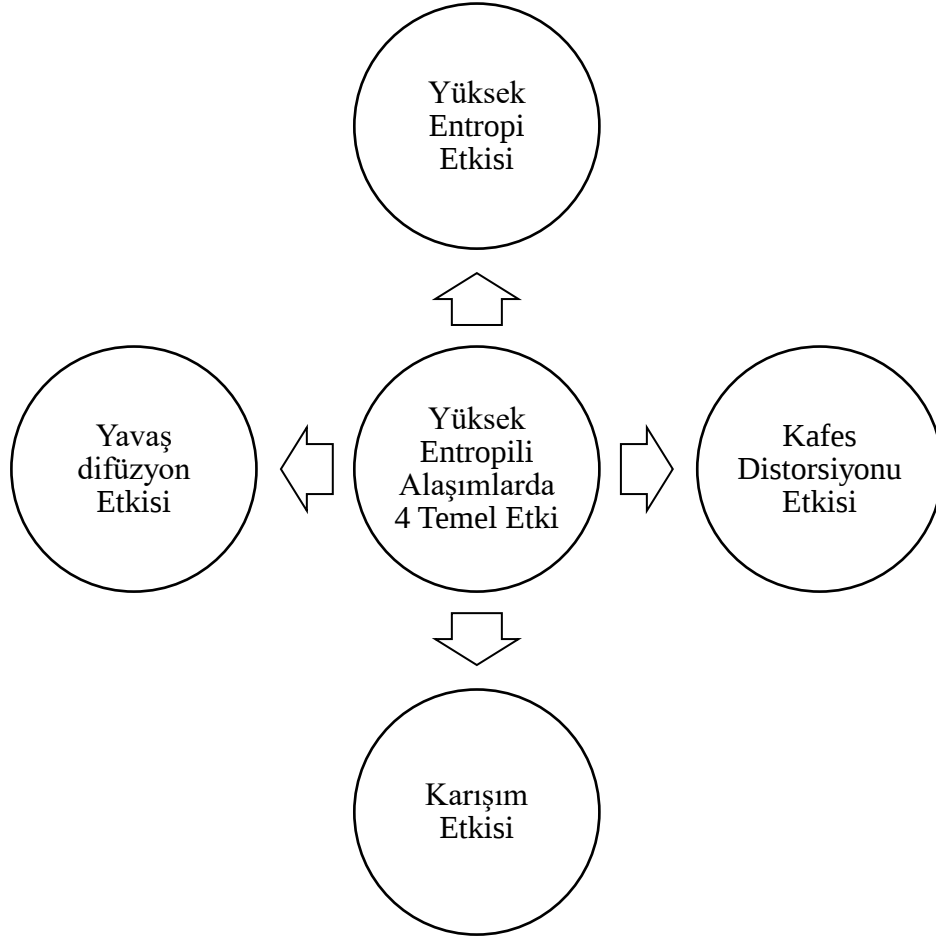
Herhangi bir sistemdeki maksimum konfigürasyon entropisi ($\Delta S_{\text{conf., max.}}=R\ln N$) sistemdeki eleman (N) sayısı arttıkça artar (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Çözelti halindeki eş atomlu alaşımlar için element sayısının bir fonksiyonu olarak konfigürasyonel entropisi (B.S. Murty, 2014).

1.3.3. Yüksek Entropili Alaşımlarda Çekirdek Etkisi

Yüksek entropili alaşımlarda başlıca 4 temel etki söz konusudur. 1) Termodinamik: yüksek entropi etkisi. 2) Kinetik: yavaş difüzyon etkisi. 3) Yapısal: kafes distorsiyonu etkisi. 4) Kokteyl etkisi. Kısaca, yüksek entropi etkisi malzemenin mikroyapısını basitleştirerek YMK ve hacim merkezli kübik yapı HMK katı çözeltilerini oluşturmak için önemli bir role sahiptir.



Şekil 1.5. Yüksek entropili alaşımlarda dört temel etki

a) Yüksek Entropi Etkisi

Yüksek entropi fazlarını, örneğin katı-çözelti fazlarını stabilize etme eğiliminde olan yüksek entropi etkileri ilk olarak Yeh tarafından önerildi (Popescu vd., 2014). Etkiler beklenmedik yönde gerçekleşti çünkü faz diyagramlarının merkezinde yer alan eş veya eş atoma yakın alaşım bileşimleri için intermetalik bileşik fazların oluşması bekleniyordu. Gibbs faz kuralına göre, denge koşulunda sabit basınçta belirli bir alaşımdaki faz sayısı (P) ise;

$$P=C+1-F \quad (3)$$

Burada C bileşen sayısıdır ve F ise sistemdeki maksimum termodinamik serbestlik derecesi sayısıdır. Belirli bir basınçta 6 bileşenli bir sistem durumunda, değişmez bir reaksiyonda maksimum 7 denge fazı beklenebilir. Ancak şaşırtıcı bir şekilde YEA' lar intermetalik fazlar yerine katı-çözelti fazları oluştururlar (Yong Zhang vd., 2014). Bu

durum, eş molar orandaki tüm çoklu bileşenleri faz diyagramının merkezinde katı çözelti fazları oluşturacağı anlamına gelmez. Katı çözelti fazı, çözücü adı verilen bir elemente dayanır ve çözünen olarak adlandırılan diğer küçük elementleri içerir. YEA' larda eş molar kısımları nedeniyle çözücüyü çözünenden ayırt etmek çok zordur. Birçok araştırmacı, çok ana elementli alaşımların yalnızca hacim merkezli kübik (HMK) veya yüzey merkezli kübik (YMK) katı çözeltilerin basit fazlarını oluşturabildiğini ve oluşan faz sayısının maksimum sayıdan çok daha az olduğunu bildirdi (Yong Zhang vd., 2014). Entropi, element sayısı arttıkça artar. Tablo 1.1'de gaz sabiti R olarak alındığında artan bileşen sayısı ile birlikte entropideki artış gösterilmektedir.

Tablo 1.1 Eş molar alaşımlar için element sayısı 13' e kadar olan karışım entropi değerleri(B.S. Murty, 2014)

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	0	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R	1.95R	2.08R	2.2R	2.3R	2.4R	2.49R	2.57R

Şekil 1.4 ve Tablo 1.1 'de üçlü bir eş atomlu alaşım sisteminde konfigürasyon entropi değeri 1R den fazla olduğu, dört elementli alaşımlarda orta entropi olarak sayılan 1.39R olduğu ve 5 elementten sonrasında ise 1.5R üzeri olduğu için yüksek entropi kabul edildiği görülmektedir. Tablo 1.2' de ise geleneksel alaşımların konfigürasyonel entropileri verilmektedir.

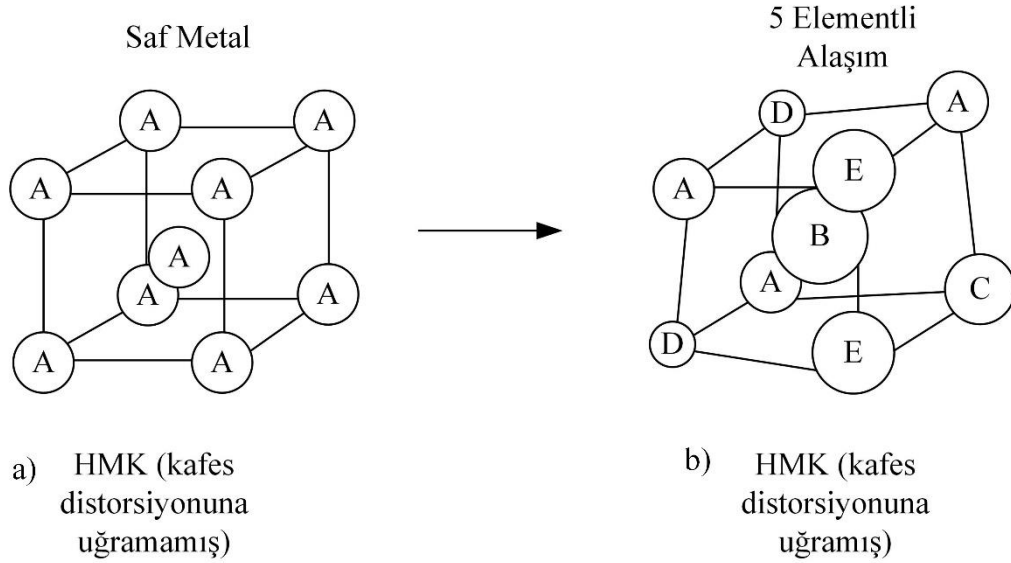
Tablo 1.2 Tipik geleneksel alaşımlar için eriyik halde verilen konfigürasyon entropi değerleri (J.-W. J. J. Yeh, 2013).

Sitem	Alaşımlar	ΔS_{conf} eriyik halde
Düşük alaşımlı çelik	4340	0.22R
Paslanmaz çelik	304	0.96R
	316	1.15R
Yüksek hız takım çeliği	M2	0.73R
Al alaşımı	2024	0.24R
Cu alaşımı	7-3 pirinç	0.61R
Ni bazlı süper alaşım	İnconel 718	1.31R
	Hastelloy X	1.37R

Tablodan görüldüğü üzere çoğu geleneksel alaşımın düşük entropili olduğu (1R den düşük) geri kalanların ise orta entropili olduğu (1R ve 1.5R arasında) görülmüştür. Süper alaşımlar orta entropi sınıfına girseler de hiçbir geleneksel alaşım 1.5R nin üzerinde karışım entropisine sahip olmadığı bilinmektedir (B.S. Murty, 2014).

b) Kafes Distorsiyonu Etkisi

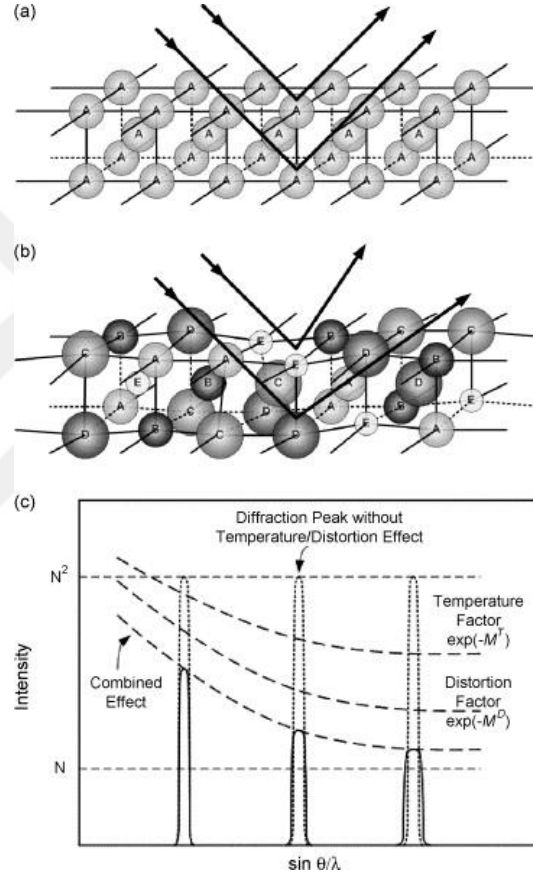
Kafes distorsiyonu etkisi, genellikle kafes bölgesinde esas olarak baskın bileşen tarafından işgal edildiği tek baskın element alaşımları ile karşılaştırılır. Yüksek entropili alaşımlar için kimyasal sıralama göz ardı edilirse, her bir elementin kafes bölgesini işgal etme olasılığı aynıdır. Bazı durumlarda elementlerin boyutları çok farklı olduğundan dolayı bu ciddi şekilde kafes distorsiyonuna yol açabilir (Yong Zhang vd., 2014). Şekil 1.6' da saf metal ve 5 elementli alaşıma ait kafes yapıları verilmiştir.



Şekil 1.6. a) Saf metale ait kafes yapısı b) Yüksek entropili alaşıma ait kafes yapısının şematik gösterimi (B.S. Murty, 2014).

Bir alaşımda atomların boyutlarının farklı olmasından kaynaklı meydana gelen distorsiyonlar, XRD analizinde görünen piklerin şiddetinde azalmaya yol açmaktadır. Yeh ve arkadaşları artan element sayısına göre azalan pik şiddetlerini, daha yüksek sıcaklık ile termal etki altındaki veya daha büyük uygulanan plastik deformasyon ile kafes gerinim etkisi altındaki etki benzer olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca aynı sıcaklık ve XRD ölçüm koşulları altında herhangi bir plastik gerinim uygulanmamış veya bu alaşımlarda büyük miktarda

amorf veya tane sınırı fazı mevcudiyeti olmaksızın, yalnızca tüm pik yoğunluklarına karşılık gelen saf bakırdan önemli ölçüde düşük olmaktadır. Aynı zamanda yüksek açılardaki yoğunluklar, düşük açılardaki yoğunluklardan çok daha fazla azaldığı görülmektedir (J.-W. Yeh vd., 2007). Latis distorsiyonu etkisi, YEA' larda (özellikle HMK yapılı) dayanımı açıklamak için önemli bir etkidir. Bunlara ek olarak bu konu hakkında daha fazla çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Yong Zhang vd., 2014). Distorsiyon etkisiyle ilişkili olarak ortaya çıkan XRD yapı faktörünün şematik görüntüsü Şekil 1.7' de verilmiştir.



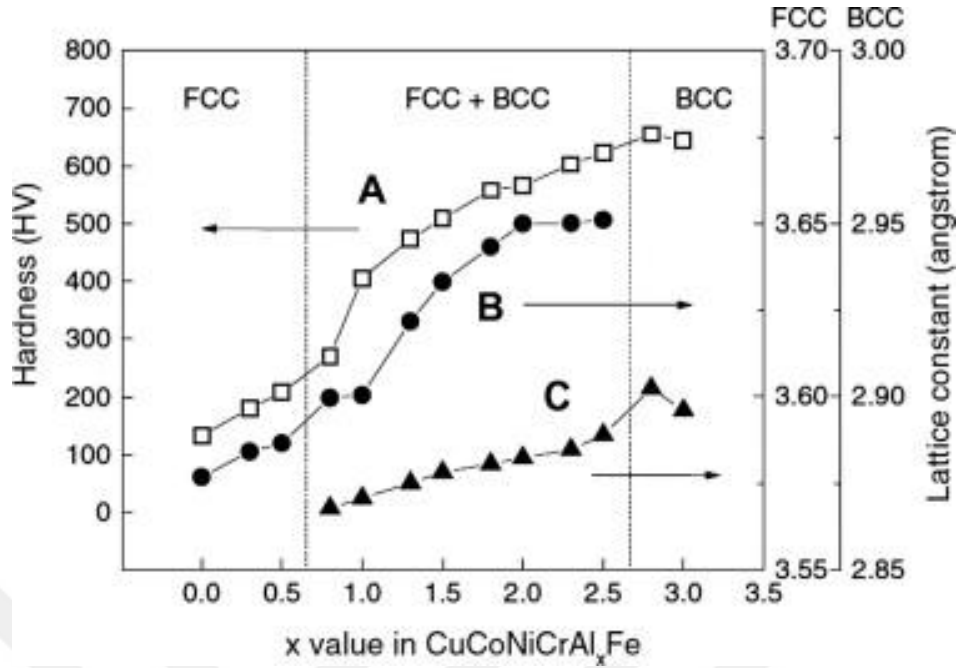
Şekil 1.7. Bragg kırınımı üzerindeki kafes distorsiyon etkisinin şematik gösterimi. a) aynı ortamlara sahip mükemmel kafes; b) bir istatistiksel ortama doluluk olasılığına göre kristal kafes içinde rastgele dağılması beklenen farklı büyüklükteki atomların katı çözeltisine sahip çarpık kafes; c) XRD yoğunluğu üzerindeki sıcaklık ve bozulma eğrileri (J.-W. Yeh vd., 2007).

c) Yavaş Difüzyon Etkisi

Yavaş difüzyon kinetiği, yüksek entropili alaşımların olağanüstü özelliklerine önemli bir katkıda bulunur. Difüzyon hareketi, yüksek sıcaklık dayanımına yüksek sıcaklıkta kararlılığa ve nanoyapıların oluşumuna yol açar (Tong vd., 2005). Yüksek entropili alaşımlarda difüzyon hızı sınırlıdır, bunun sebebi ise kafes çarpımlarının atomik hareketleri engellemesidir. Yeh saf metallerin, paslanmaz çeliklerin ve YEA' ların kıyaslamasını yapmıştır. Bahsedilen bu üç çeşit sistemde difüzyon oranı ilişkilerini $YEA < Paslanmaz \text{ çelik} < \text{saf metaller}$ olarak belirlemişlerdir (J.-W. Yeh vd., 2004). Tsai ve ark. İdeal çözelti benzeri Co,Cr,Fe,Mn,Ni alaşımlarında Co, Cr, Fe, Mn, Ni' nin difüzyon parametrelerini ölçmek için difüzyon ikilisi yöntemi kullandılar. Bu parametreler, çeşitli geleneksel yüzey merkezli kübik metallerdeki parametrelerle karşılaştırdılar. Sonucunda ise Co-Cr-Fe-Mn-Ni alaşımlarındaki difüzyon katsayılarının gerçekten de referans metallerinkinden daha düşük olduğunu gösterdiler (Tsai vd., 2013).

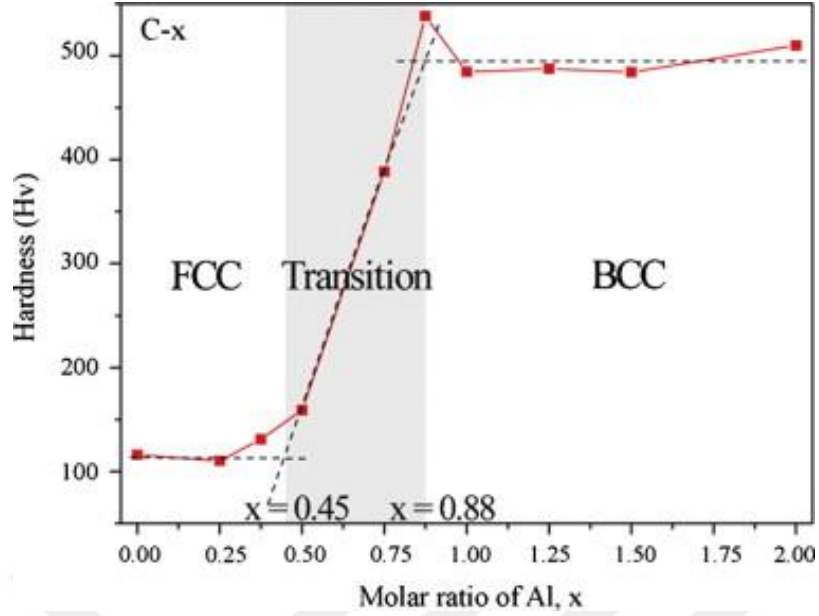
d) Karışım Etkisi

Karışım etkisi, herhangi bir elementin normal şartlarda metalik alaşımlar için sergileyemediği özelliklerin fazla sayıdaki elementin karıştırılarak elde edilmesiyle tanımlanabilir. Karışım etkisine dayanarak istenilen özelliklerin ayarlanabilmesi mümkündür ve farklı elementler eklenerek YEA' ların kapsamlı özellikleri geliştirilebilir. Örneğin Cr elementinin eklenmesiyle, mükemmel mekanik özellikler ve korozyon direnci elde edebilir. Yüzey merkezli kübik yapıya sahip Cu ilavesi, alaşımların plastisitesini geliştirerek geniş en-boy oranına sahip pul parçacıkları elde edebilir ve yüksek sıcaklık direncini ve korozyon direncini sağlar (X. Liu vd., 2021). Chang ve arkadaşları MoNbTaTiZr kaplamasını sert ve katı Mo ilavesine atfederken en yüksek modül ve sertliği sergilerken, HfNbTaTiZr, nispeten yumuşak Hf ilavesi nedeniyle en düşük değerlere sahip olmasını karışım etkisine yormuşlardı (Chang vd., 2022). Zhang vd. Şekil 1.8' de gösterildiği gibi alaşım özelliklerinin bileşim değişikliği ve alaşımlama ile yüksek oranlarda ayarlanabileceğini ima ederler ve CoCrCuNiAl_x alaşımlarının Al içeriğinin değişmesiyle YEA' ların sertliğinin önemli ölçüde değişebileceğini gösterir. Al içeriğinin artmasıyla, fazlar YMK' den HMK + YMK' ye ve sonrasında HMK yapılarına değişir (Yong Zhang vd., 2014).



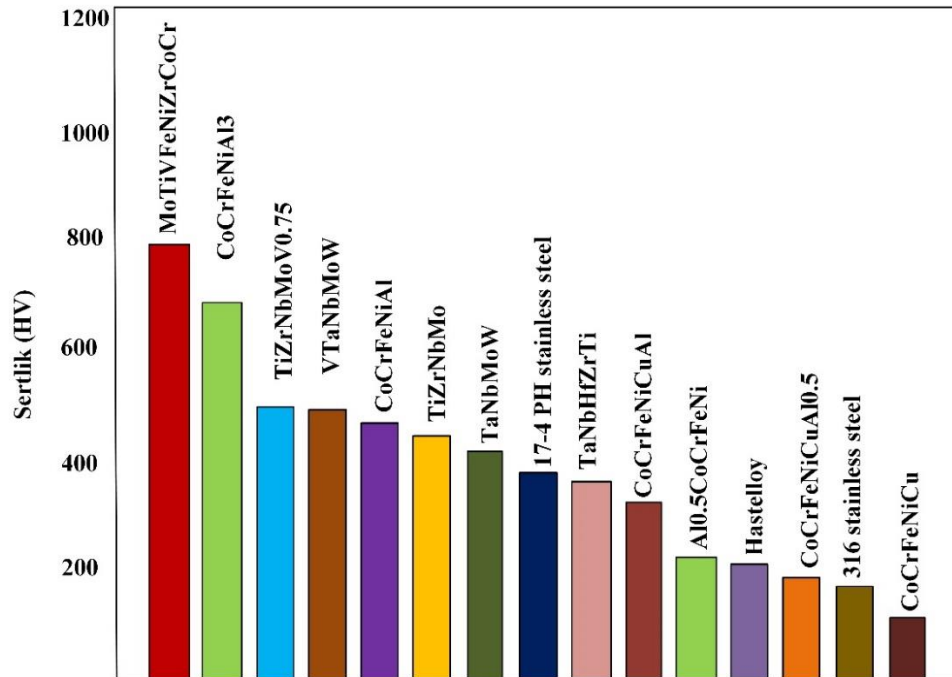
Şekil 1.8. Farklı x değerlerine sahip bir $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$ alaşım sisteminin sertlik ve kafes sabitleri: a) $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$ alaşımların sertliği, b) Bir FCC(YMK) fazının kafes sabitleri, c) Bir BCC(HMK) fazının kafes sabitleri (J-W Yeh vd., 2004).

Şekilde de görüldüğü gibi hem HMK hem de YMK yapıları için kafes sabitleri artar ve alaşımların sertliği artar. Şekil 1.9’ da Cu içermeyen CoCrFeNiAl_x YEA’ lar için Al oranının bir fonksiyonu olarak sertlik değişimini sunar. Al içeriği 0’ dan 0.45’ e değiştirildiğinde YMK fazının sertliği çok fazla değişmezken, HMK fazının sertliği Al içeriği 0.88’ den 2.0’ a yükseldikçe HV 538’ den 480’ e düşer (Yong Zhang vd., 2014).



Şekil 1.9. Farklı x değerlerine sahip bir CoNiCrAl_xFe alaşım sisteminin sertliği, Cu içermeyen alaşım, CuCoCrAl_xFe alaşımından daha düşük sertliğe sahiptir (Kao vd., 2009).

Şekil 1.10' da ise paslanmaz çeliklerle beraber verilen bazı YEA' ların sertliği azalan sırada gösterilmiştir. MoTiVFeNiZrCoCr alaşımı 800 HV üzerinde çok yüksek bir sertlik değerine sahipken CoCrFeNiCu alaşımı 200 HV' den düşük bir değerde yumuşaktır.



Şekil 1.10. YEA' ların paslanmaz çelikler ile sertlik değerlerinin karşılaştırılması (Yong Zhang vd., 2014).

1.3.4. Yüksek Entropili Alaşımların Tasarımı

Katı çözelti oluşumu için gerekli olan Hume-Rotary kuralları oldukça önemlidir. Alaşım elementlerinin özelliklerinin benzer olması gerekir. Elementlerin atom boyutlar farklılığı, elektron konsantrasyonları, aynı kristal kafes yapılarına sahip olmaları ve valans elektronların arasındaki fark katı çözelti oluşumunu belirlemektedir. Bunların aksine YEA' larda katı çözelti oluşumunda Hume-Rotary kuralı yeterli olmaz. Bir ana bileşimli alaşım konseptinden farklı olarak YEA' larda tüm bileşimler ana çözücü rolündedir. Örneğin eş atomik Co(SPH)- Cr(HMK)- Cu(YMK)- Fe(YMK)- Ni(YMK) alaşımının neden yüzey merkezli kübik yapı oluşturduğunu ve aynı alaşıma yine YMK yapıdaki Al elementi eklendiğinde yapının hacim merkezli kübik yapıya dönüşmesini açıklayamaz. Faz oluşumunu etkileyen en önemli unsur olarak, karışım entalpisi ($\Delta H_{krş}$) ve karışım entropisi ($\Delta S_{krş}$) etkileri söylenebilir. Bunların yanında atomik boyut farkı vardır. Faz kararlılığını yöneten üç ana faktörü daha iyi açıklamak için Guo ve ark. yapmış oldukları çalışmada ΔH_{mix} , δ ve ΔS_{mix} değerlerinin uygun aralıklarda yani, $0 \leq \delta \leq 8.5$, $-22 \leq \Delta H_{krş} \leq 7$ kJ/mol ve $11 \leq \Delta S_{krş} \leq 19.5$ J/(K·mol) olduğu belirtilmiştir. δ ne kadar düşük olursa o kadar uygundur. $\Delta H_{krş}$ değerinin yüksek pozitif değerlerde olması fazların ayrışmasına neden olmaktadır. Bu değer yüksek negatif değerlere sahip olması da intermetalik fazların oluşumuna sebep olabilir. Katı çözelti fazın kararlı hale gelmesinde $\Delta S_{krş}$ değerinin yüksek değerlerde olması oldukça önemlidir (Guo ve Liu, 2011). Tablo 1.3.' de literatürde yer alan YEA' larla ilgili çalışmalarda en çok kullanılan elementlerin bazılarının karışım entalpileri ($\Delta H_{krş}$) verilmiştir.

Tablo 1.3. Miedema modeli tarafından hesaplanan bazı elementlerin karışım entalpi değerleri $\Delta H_{krş}$ (kJ/mol) (Takeuchi ve Inoue, 2005)

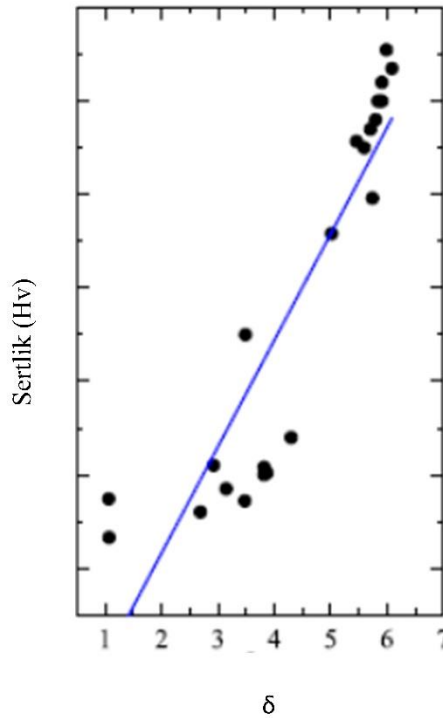
	Fe	Ni	Cr	Co	Al	Ti	Cu	Mn	V	Nb
Fe	Fe	-2	-1	-1	-11	-17	13	0	-7	-16
Ni	-2	Ni	-7	0	-22	-35	4	-8	-18	-30
Cr	-1	-7	Cr	-4	-10	-7	12	2	-2	-7
Co	-1	0	-4	Co	-19	-28	6	-5	-14	-25
Al	-11	-22	-10	-19	Al	-30	-1	-19	-16	-18
Ti	-17	-35	-7	-28	-30	Ti	-9	-8	-2	2
Cu	13	4	12	6	-1	-9	Cu	4	5	-4
Mn	0	-8	2	-5	-19	-8	4	Mn	-1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

Tablo 1.4.' de ise Senkov ve ark. yapmış olduğu çalışmada bazı elementlerin atomsal boyut değerleri verilmiştir.

Tablo 1.4. Bazı elementlerin atomsal boyut değerleri (Senkov ve Miracle, 2001).

Element	Yarıçap (Å)	Element	Yarıçap (Å)	Element	Yarıçap (nm)
O	0.48	Co	1.52	Au	1.74
N	0.56	Cu	1.45	Ag	1.65
C	0.67	V	1.71	Ti	1.76
Fe	0.42	Mn	1.61	Mg	1.45
Ni	1.49	Nb	1.98	Sn	1.45
Cr	1.66	Al	1.18	Pb	1.54

Katı çözelti sertleştirme mekanizması, dislokasyonların kolay hareketini engelleyen kristal kafesin distorsiyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 1.11' de atomsal boyut farkına bağlı olarak değişen sertlik değerleri verilmiştir. δ arttıkça sertlik değeri de artış gösterdiği görülmüştür.



Şekil 1.11. Atomal boyut farkının bir fonksiyonu olarak değişen sertlik değerleri (Tian vd., 2015).

1.3.5. Yüksek Entropili Alaşımlarda Faz Oluşumu Kuralları

YEA' ları tasarlarırken, oluşacak fazların sayısını ve türlerini tahmin etmek için bazı bilgilere sahip olmak önemlidir. Böylece, faz oluşum kuralları şeklinde adlandırılan deneysel olarak belirlenmiş bir dizi faktör geliştirilmiştir. Bunun nedeni en göze çarpan bilimsel soruların bu yüksek konsantrasyonlu çok bileşenli alaşımlarda katı çözelti fazlarının (intermetalik bileşikler değil) oluşması için mekanizma ve koşul olmasıdır. YEA' larda faz oluşumunu anlamak için karışım entalpisi ($\Delta H_{krş}$), karışım entropisi ($\Delta S_{krş}$), “ Ω ” parametresi, atomsal boyut farkı ve valans elektron konsantrasyonu (VEC) gibi fizikokimyasal parametreler kullanılır. $\Delta H_{krş}$ değeri aşağıdaki gibidir.

$$\Delta H_{karışım} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{karışım} c_i c_j \quad (4)$$

Yukarıdaki ‘n’ olarak verilen, alaşımın bileşen sayısını belirtmektedir. “ c_i ” ve “ c_j ”, i ve j elementlerinin alaşımdaki mol kesirlerini ifade etmektedir. $4\Delta H_{ij}^{karışım}$ ise Miedema yaklaşımından bulunur (Takeuchi ve Inoue, 2005).

Karışım entropi değeri aşağıdaki eşitlik yardımı ile bulunabilir.

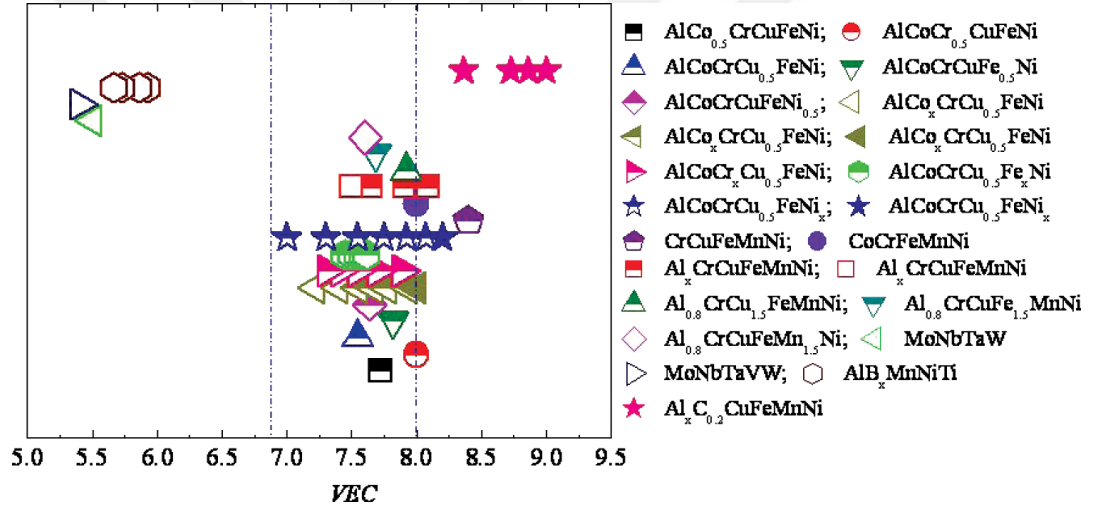
$$\Delta S_{karışım} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i) \quad (5)$$

R ile gösterilen gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ‘n’ alaşımın bileşen sayısını vermektedir.

“ Ω ” ise karışım entropisinin karışım entalpisine oranı şeklinde tanımlayabiliriz. Ω parametresinin 1.1 den büyük olması gerekir (Y. Zhang vd., 2008). Aşağıda ki denklem ile hesaplanır.

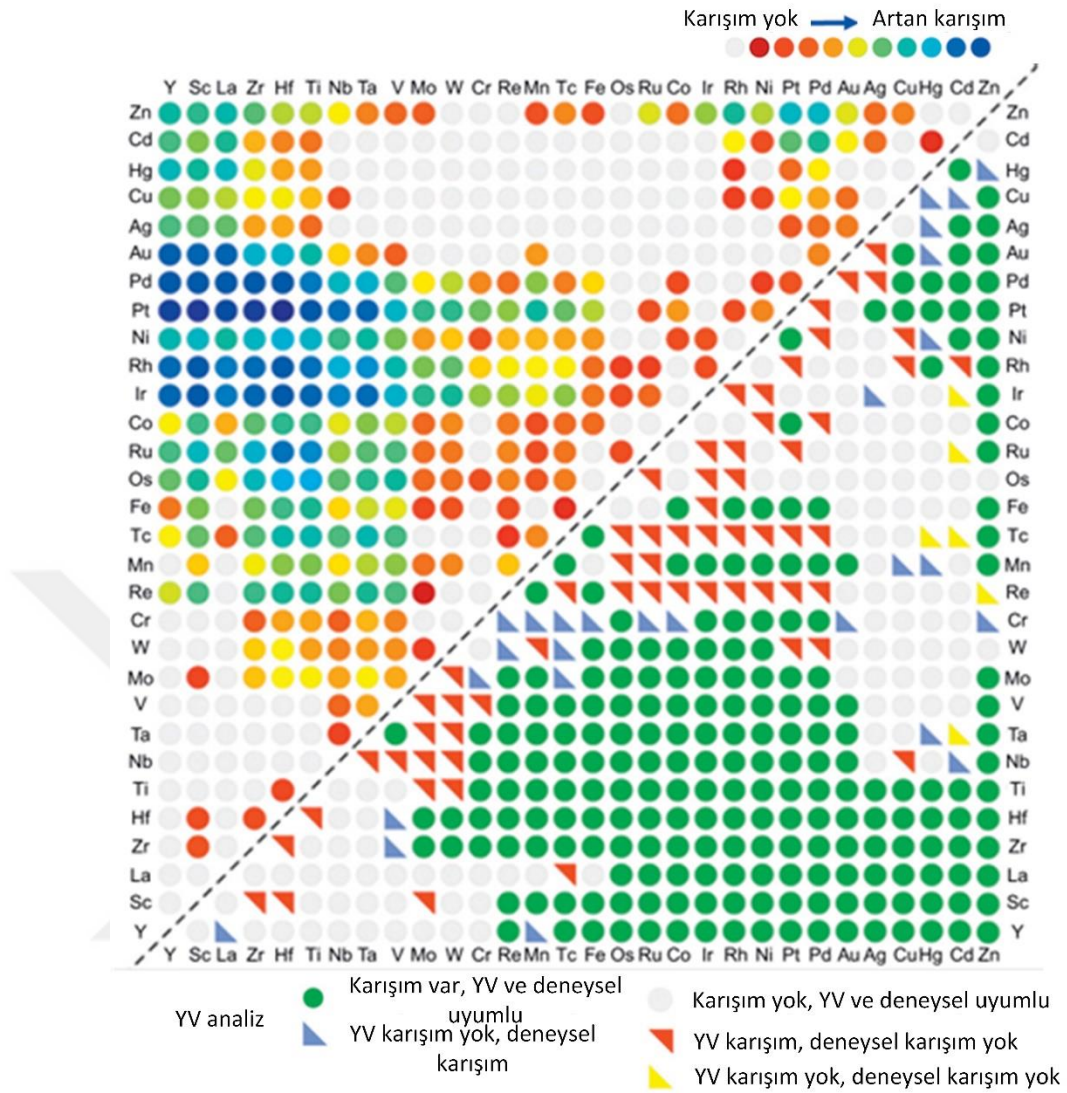
$$\Omega = T_m \Delta S_{karışım} / |\Delta H_{karışım}| \quad (6)$$

Değerlik elektron konsantrasyonu (VEC), bir alaşımdaki atom başına tüm değerlik elektronlarının sayısını gösterir ve bir sistemin yapısını ve özelliklerini tanımlamak için önemli bir parametredir. Bu terimin, oluşan fazların kristal yapılarını tahmin etmede faydalı olduğu kanıtlanmıştır. Örneğin, VEC değerleri 8'den büyük olan alaşımların YMK tipi fazları stabilize ettiği, VEC değerleri ~ 6.87 'nin altında olan alaşımların ise HMK yapılarını stabilize ettiği bulunmuştur. Şekil 1.12' de Valans elektron konsantrasyonuna bağlı bazı alaşımların faz kararlılığı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Benzer şekilde, değerli VEC'lere sahip alaşımların, YMK ve HMK tipi fazların bir kombinasyonunu oluşturması beklenir. Bu bağlamda, AlCoCrFeNi bazlı YEA' larda Co ve Ni gibi elementlerin FCC tipi fazları stabilize etme eğiliminde olduğu ve Al ve Ti' nin HMK ve/veya B2 tipi fazları stabilize etme eğiliminde olduğu iyi bilinmektedir.



Şekil 1.12. VEC'nin bazı YEA' ların kararlılığı üzerindeki etkisi. VEC ile YMK arasındaki ilişki. (Tek YMK fazları için tamamen kapalı semboller; tek gizli aşaması için tamamen açık semboller; YMK ve HMK fazlar karışımları için üst yarı kapalı semboller) (Guo vd., 2011).

Yukarıda bahsedilen farklı parametrelerden farklı faz tiplerinin oluşumunu tahmin etmek için hala evrensel bir kriter olmadığı söylenebilir. Buna rağmen, bu yaklaşımlar ve tahminler, düzensiz katı çözelti, kısmen düzenli katı çözelti, intermetalikler, yarı kristalli bileşikler ve metalik camlar gibi gerekli faz tiplerini elde etmek amacıyla kompozisyon tasarımı için çok faydalıdır. Curtarolo ve ark. yüksek verimli (YV) analizi, ikili intermetalikler ve Pettifor harita yaklaşımını kullanarak bileşik oluşturan ve bileşik oluşturmayan sistemleri gerçekleştirdi (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. İkili intermetaliklerin yüksek verimli analizi. **Sol üst üçgen:** Pettifor'un kimyasal skalası tarafından sıralanan elementler için ana metinde tanımlandığı gibi karışımların sıralama eğilimi. Gri daireler sıralama olmadığını gösterirken daha koyu mavi daireler kararlı bileşikler oluşturma kapasitesinin arttığını gösterir. **Alt sağ üçgen:** Yüksek Verimli (YV) ile deneysel sonuçların karşılaştırılması. Yeşil ve gri daireler, bileşiklerin varlığına (yeşil) veya yokluğuna (gri) ilişkin hesaplama ve deneysel veriler arasındaki anlaşmayı gösterir. Mor (kırmızı) üçgenler, deneysel varlığa (yokluk) karşı bileşik yokluk (varlık) ile ilgili YV tahminlerinin uyuşmadığını gösterir. Sarı üçgenler, verilerin karşılaştırma için uygun olmadığını gösterir (Curtarolo vd., 2013).

1.3.6. Eş Atomlu YEA'larda Katı Çözelti Oluşumu

YEA' lar intermetalik fazlar karışımı yerine YMK, HMK veya SPH yapılarına sahip düzensiz ve kısmen/tamamen düzenli katı çözelti fazları oluşturma eğilimindedir. Bu olay, yüksek entropili alaşımlardaki yüksek konfigürasyon entropisine atfedilir. Eş atomlu alaşımlar için, konfigürasyon entropisi, mol başına $\Delta S_{\text{conf}} = R \ln(n)$ olarak verilir. Burada n , eş atomlu alaşımdaki elementlerin sayısıdır ve R , evrensel gaz sabitidir. Yüksek konfigürasyonel entropisi, $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{conf}}$ ilişkisine göre katı çözeltilerin oluşumunun serbest enerjisini azaltır ve böylece özellikle yüksek sıcaklıklarda çözeltileri stabilize eder. Bu ilk olarak Yeh ve arkadaşları tarafından, döküm olarak CoCrCuFeNi alaışımının tek fazlı bir YMK yapısına sahip olduğunu ve AlCoCrCuFeNi alaışımının iki fazlı bir YMK ve HMK yapısı karışımına sahip olduğunu gösterdiği rapor edildi.

İkinci faz veya çok fazlı güçlendirmeye sahip malzemeler, özellikle yüksek mukavemet, yüksek sertlik yüksek sıcaklıkta yumuşama direnci ve sürünme direnci gerektirenler için pratik uygulamalarda genellikle büyük potansiyele sahiptir. Bununla birlikte kararlı tek bir faz oluşturabilen YEA' ları belirlemek ve özelliklerini incelemek oldukça ilgi çekicidir. YEA' ların çoğu HMK, YMK veya bu iki fazın bir karışımını içerir.

a) HMK Yapısı ile Katı Çözeltiler

HMK YEA' lar, genellikle YMK YEA' lardan daha yüksek akma mukavemeti ve çekme mukavemeti gösterdikleri için yüksek mukavemetli uygulamalarda önemlidir. HMK yapısının oluşumu, alaşımda bulunan ikili çiftlerin çoğu HMK kafesinde kristalleştiğinde tercih edilir. YEA' larda faz oluşumu tek tek elementlerden ziyade ilk olarak gelişen ikili bileşen çiftlerine bağlı görünmektedir. AlCoCrFeNi alaışımında faz gelişimini düşündüğümüzde bu açıkça görülmektedir. Refrakter elementlerin YEA' larının döküm durumunda tek fazlı HMK yapısına sahip olduğu gösterilmiştir. Senkov et al. (2010), MoNbTaW ve MoNbTaVW' nin herhangi bir karmaşık faz veya intermetalik oluşumu olmaksızın HMK yapısı sergilediğini bildirmiştir (Senkov vd., 2010). Özetle Al, Cr, Fe, Ti, Mo, Nb, V ve W olduğu söylenebilir. Al bir YMK yapısına sahip olduğu için benzersiz özellik taşır.

b) YMK Yapısı ile Katı Çözeltiler

YMK yapılı YEA' lar kapalı paket yapıları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda HMK yapılı YEA' lardan daha yavaş difüzyon kinetiği göstermesi beklenir ve bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamaları için daha uygundur. CoCrCuFeNi alaşımındaki ikili bileşenlerin, yani CoNi, CoFe, CuNi, FeNi' nin tümü YMK yapısına sahiptir ve dolayısıyla bu fazı stabilize eder. Tek fazlı YMK yapısı sergileyen CoCrFeMnNi alaşımını oluşturmak için Al' nin yerini Mn aldığı da benzer davranış görülebilir (G. X. Ye vd., 2012). CuNi, YMK kafesinde kristalleşen iyi bilinen bir izomorf sistemdir. Co, oda sıcaklığında SPH' dır ve 450°C' nin üzerinde YMK' ya dönüşür ve ana CuNi yapısına kolayca yerleşir.

1.3.7. İntermetalik Bileşikler

B2 fazı, HMK' ya dayalı sıralı bir yapıdır. Burada hacim merkezli konum bir tür atom tarafından işgal edilir ve köşeler başka tür atom tarafından işgal edilir. Bu yapıya sahip en yaygın bileşikler CsCl, CuZn, ve NiAl' dir. B2 fazı, çok sayıda YEA' da majör faz veya minör faz olarak gözlemlenmiştir. Bazı durumlarda, bu alaşımların ısıtılma işlemi sırasında bir HMK fazından çökeldiği gözlemlenmiştir. B2 fazının görüldüğü çoğu durumda, alaşımlar alüminyum elementi ile birlikte Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu gibi 3d geçiş elementleri içermiştir. Bunların arasında Al, Fe, Co ve Ni ile B2 fazı oluşturmaya eğilimlidir. Şimdiye kadar YEA literatürde, elementlerin yukarıdaki kombinasyonu olmadan B2 fazı gösteren bir alaşım bile rapor edilmemiştir.

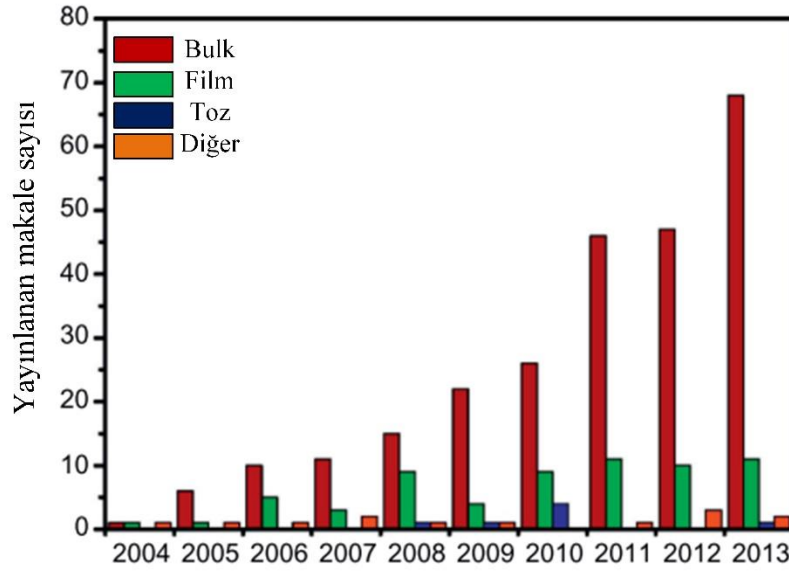
1.3.8. Yüksek Entropili Alaşımların Üretim Yöntemleri

Günümüzde ulaşım, enerji, havacılık, tıp ve endüstriyel yaklaşımlar gibi farklı uygulamalarda yüksek talepleri olan yenilikçi malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alanlarda optimum dayanım, sertlik, tokluk, süneklik, aşınma direnci, ısıl direnç, sürünme direnci gibi istenilen özelliklerin sağlanması gerekmektedir (Alshataif vd., 2020). YEA' ların üretimi için farklı teknikler uygulanabilir. YEA' lar dökümler, toz metalurjisi parçaları ve filmler gibi farklı şekillerde sentezlenebilir. Üretim yöntemleri, genel olarak, ergitme ve döküm, toz metalurjisi ve eklemeli üretim teknikleri olmak üzere üç gruba ayrılabilir. (B.S. Murty, 2014). Dengeli ve dengesiz soğutma oranlarına sahip şerit, çubuk gibi şekillerin üretilmesinde ergitme ve döküm teknikleri kullanılmıştır. En çok kullanılan ergitme yöntemleri vakumlu ark ergitme ve ergiyik döndürmedir. Mekanik alaşımlama ve ardından

yapılan sinterlemede ana katı hal üretim yöntemidir. Püskürtme, plazma nitrürleme ve kaplama farklı altlıklar üzerinde ince filmler ve kalın YEA katmanları üretmek için kullanılan yüzey işlemleri teknikleridir (B.S. Murty, 2014).

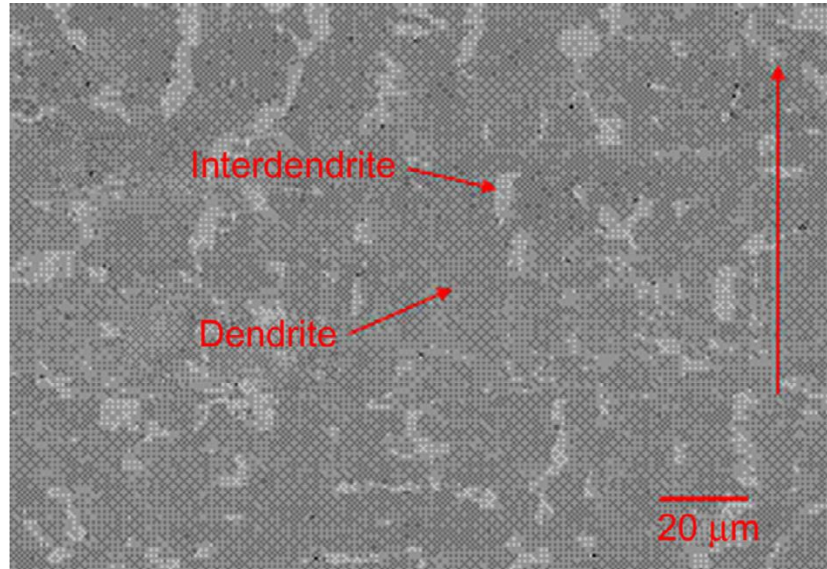
a) Ergitme ve Döküm Yöntemleri

YEA' ların üretilmesi için en yaygın olarak benimsenen yöntem, ergitme ve döküm yöntemidir. Bulk numuneler için popüler olan bu yöntemde vakumlu ark ergitme (, elektromanyetik indüksiyon kaldırma söndürme ve Bridman katılaşma gibi yöntemleri içerir. Şekil 1.14' te YEA' lar sentez biçimlerine göre gruplarına ayrılmıştır. Yüksek entropili alaşımların makale sayılarıyla ilgili bilgi vermektedir. Şekil 1.14' te ergitme ve döküm yöntemlerinin yayınlanan makale sayısına oranla %75' inin bu yolla üretildiği görülmektedir. Vakum ark ergitme yöntemi YEA' ların üretmek için kullanılan bileşen metallerinin çoğunu ergitmek için yeterli olan yüksek sıcaklıklar elde edilebileceğinden, YEA' ları ergitmek için tercih edilen teknik olmuştur. Bununla birlikte, bu tekniğin dezavantajı ise alaşım hazırlama sırasında belirli düşük kaynama noktası olan elementlerin buharlaşma olasılığıdır. Bu nedenle bileşim kontrolünü daha zor hale getirir. Böyle durumlarda alaşımları üretmek için indüksiyon ve dirençli ısıtma fırınları benimsenmiştir (Murty vd., 2019). Ergitme ve döküm yolunda karşılaşılan kısıtlamalardan biri, yavaş katılaşma hızının neden olduğu heterojen mikro yapının gelişmesidir. Ark ergitme ve döküm ile üretilen YEA' ların tipik katılaşma mikro yapısı Şekil 1.15'te gösterildiği gibi dentritik ve segregasyondan oluşan interdentritiktir (Murty vd., 2019).

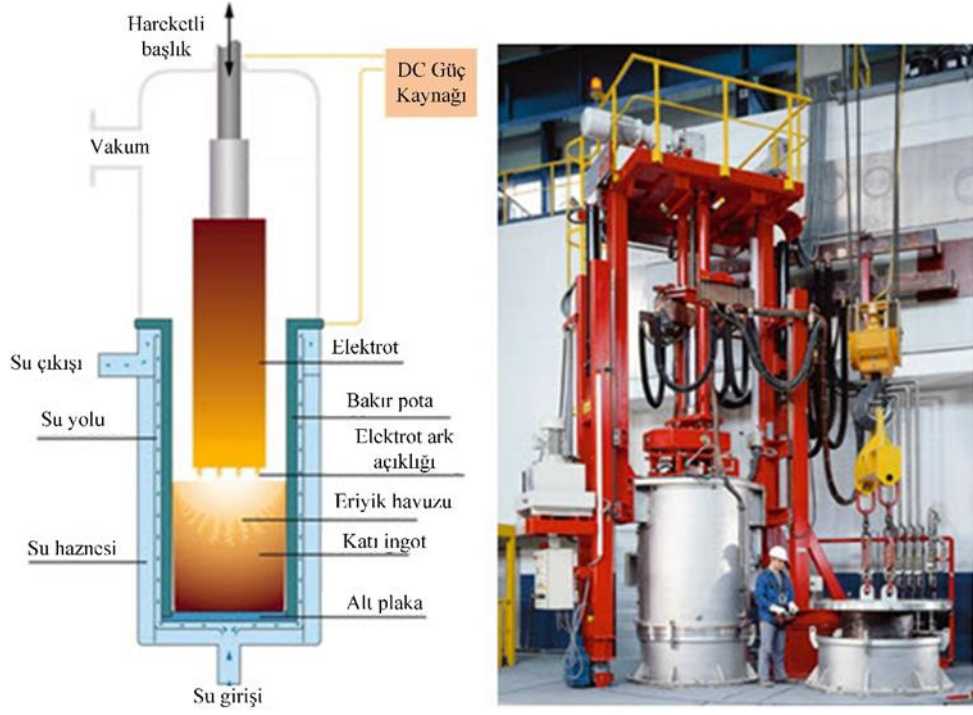


Şekil 1.14. Farklı işleme yollarıyla üretilen YEA' larda yayınlanan makalelerin sayısı (B.S. Murty, 2014).

Şekil 1.15' te tipik bir örneğin SEM görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı iki fazdan oluşmaktadır: YMK dentritik fazından oluşan α -YMK matris fazı ve interdentritik fazdan geliştirilen β -YMK fazı.



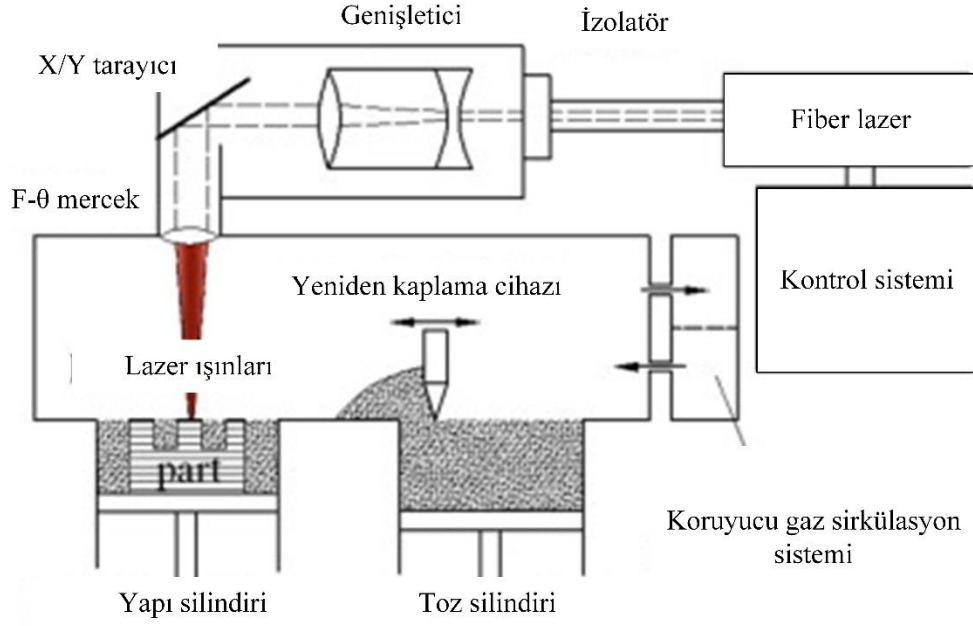
Şekil 1.15. Ark ergitme ve döküm ile üretilen döküm halindeki $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ alaşımının mikro yapısı (Hemphill vd., 2012).



Şekil 1.16. Ark ertitme şeması

b) Eklemeli Őretim Yűntemi

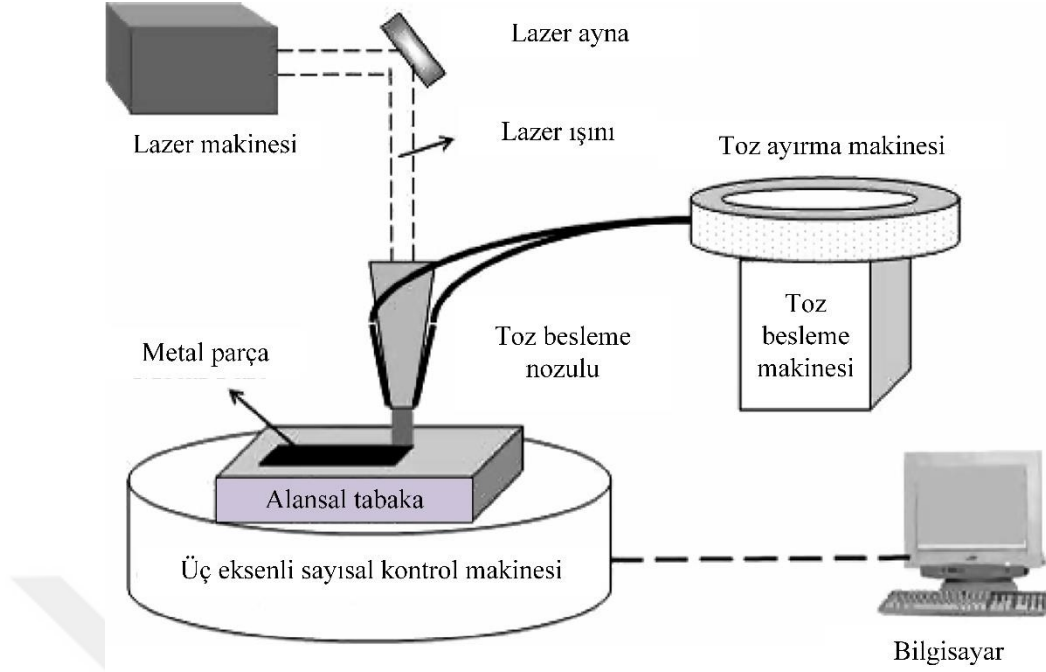
3D bakı olarak adlandırılan eklemeli ũretim, bir nesnenin bir toz tabakasının lokal olarak ertitilmesi ve ardından hızlı katılaŐma ile 3D sayısal modelden katman katman ũretildiđi sűreci ifade eder. Ertitme ve biriktirme iŐleminin gerçekleŐtirildiđi prosedűre bađlı olarak, dođrudan lazer ũretimi, seçici elektron ıŐını ertitme ve seçici lazer ertitme olmak ũzere ũ yűnteme ayrılır. Seçici lazer ertitme yűnteminde (Őekil 1.17) lazerden gelen enerji, bir toz katmanının seçilen bir bűlgesini eritmek için kullanılır ve ardından yeni bir toz katmanı eklenir. Toz katmanı yerleŐtirme ve eritme iŐlemi tekrarlanır, bűylece 3D katman oluŐur.



Şekil 1.17. Seçici lazer ergitme sisteminin şematik diyagramı (Y. Liu vd., 2015).

SEBM, SLM' ye benzer ancak eritme için lazer yerine elektron demeti kullanır. Bu da daha iyi yapım oranları üretir ancak nesnenin yüzey kaplamasını tehlikeye atar. Daha önce bahsedilen tekniklerin aksine DLF, biriken yüzey tabakası üzerinde önceden eritilmiş tozun füzyonunu içerir. Tozlar, eritmek üzere bir soy gaz aracılığıyla lazer ışınına taşınır.

Lazerle tasarlanmış net şekillendirme (LENS) yöntemi, yüksek güçlü lazer ışını ile odaklanan alana metal tozları enjekte ederek doğrudan toplu biçimde YEA' ları üretmek için kullanılabilir. Şekil 1.17 de gösterilen bu yöntem Sandia Ulusal Laboratuvarları tarafından geliştirilmiştir. Bu teknikte, metal tozu odaklanmış bir lazer ışınımına eş eksenli olarak yerleştirilmiş bir biriktirme başlığından beslenir. Tabla ve biriktirme başlığı, gerekli şekil ve boyutta bileşeni oluşturmak için bir dizi serbestlik derecesiyle hareket eder. Tozun oksidasyonu ve işlem sırasında oluşan eriyik havuzunu önlemek için kalkan olarak bir soy gaz kullanılır. YEA' ların geliştirilmesinde bu teknik farklı bileşimlere sahip katman katman gradyan YEA çubukları üretmek için kullanılır.



Şekil 1.18. LENS tekniğini gösteren şematik diyagram (Zhao vd., 2009).

Kunce ve diğerleri, LENS teknolojisi ile ön alaşımlı tozdan ince AlCoCrFeNi YEA numuneleri geliştirmiş ve soğutma hızı ve tarama hızının bu alaşımın mikro yapısı ve sertliği üzerindeki etkisini araştırmıştır. LENS yöntemi ile üretilen alaşımın döküm ile üretilen alaşımın sertliğinden %13 daha yüksek (543HV) sertliğe sahip olduğu görülmüştür. Alaşımın sertliği artan soğuma hızı ile artmıştır (Kunce vd., 2015).

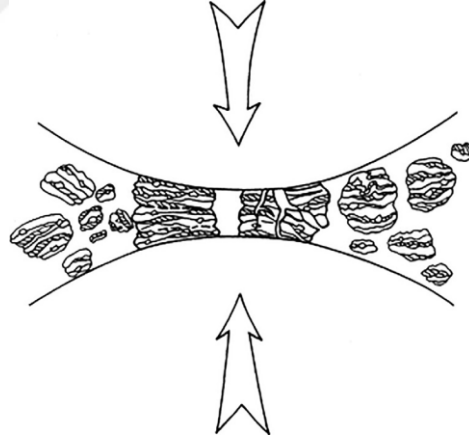
Ocelik ve diğerleri (2016), AlCoCrFeNi bazlı YEA' ların geleneksel ark ergitme, lazer ışını yeniden ergitme ve tozların lazer ışını biriktirme dahil olmak üzere farklı yöntemlerle hazırladı. Ark ergitme ile eritilmiş YEA' nın mikro yapısı HMK ve YMK' dan oluşur. AlCoCrFeNi alaşımındaki YMK fazı miktarı, Al içeriğinin 0.4-1M oranında artmasıyla %99.9' dan %65.3' e düşmüştür. Lazerle yeniden ergitilmiş YEA' lar ark ile ergitilmiş YEA' lardan daha yüksek sertlik değerleri sergiler. Yeniden ergitilmiş numunelerdeki daha yüksek sertlik değerleri, ince mikro yapıya ve artan HMK faz miktarına bağlanır (Ocelik vd., 2016).

c) Katı Hal Üretim Yöntemi

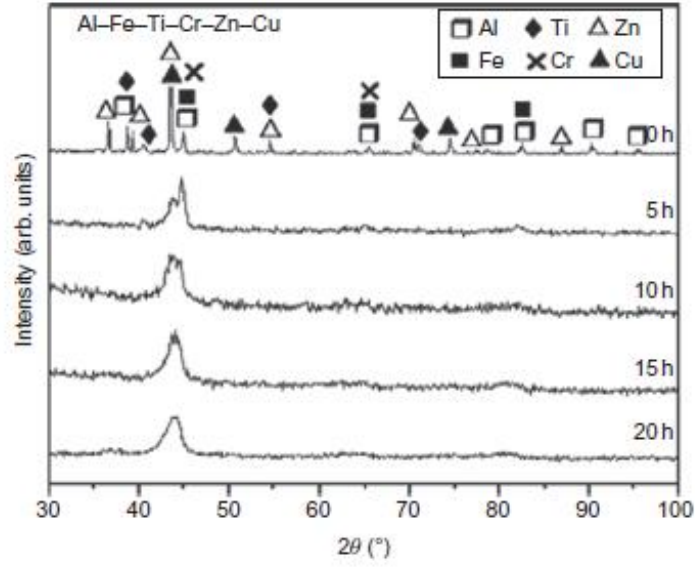
Yüksek entropili alaşımların nispeten ucuz bir yöntemi, temel karışımların MA' sını ve ardından konsolidasyonu içeren katı hal işlemesidir.

Şekil 1.19, sonunda nanokristalizasyona ve hatta amorfizasyona yol açan parçacıkların sürekli deformasyonunu, kırılmasını ve kaynaklanmasını içeren yüksek enerjili bilyeli öğütme sırasında bilyeden toza etkileşimi şematik olarak göstermektedir.

MA, homojen bir alaşım elde etmek için türlerin diğerine difüzyonunu içeren, temel toz karışımlarının yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemidir. Bu teknik ilk olarak Benjamin ve çalışma arkadaşları tarafından oksit dispersiyonu ile güçlendirilmiştir Ni bazlı süper alaşımlar üretmek için geliştirilmiştir. Murty' nin araştırma grubu, MA kullanarak yüksek termal kararlılığa ve iyi mekanik özelliklere sahip nanoyapılı YEA' ları geliştiren ilk gruptur (Varalakshmi vd., 2008). Şekil 1.20, bir AlFeTiCrZnCu eş atomlu element karışımında MA' dan sonra nano kristalin tek fazlı HMK oluşumunu gösterir. MA' nın avantajlarından biri ise alaşım bileşiminde mükemmel homojenlik üretme yeteneğinin EDS ve APT ile doğrulanmış olmasıdır.



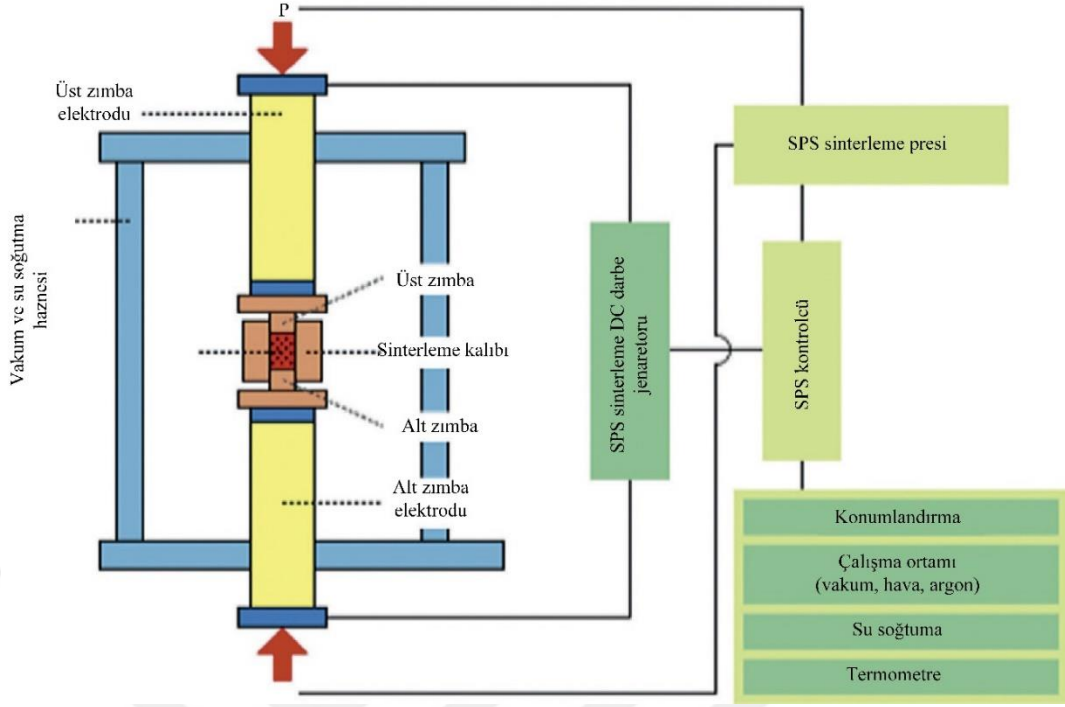
Şekil 1.19. Yüksek enerjili bilyeli öğütme sırasında bilye ve toz parçacıklarının çarpışması sırasında kırılma ve kaynak olayları (Murty vd., 2019).



Şekil 1.20. Mekanik alaşımlama ile elde edilen eş atomik AlCrCuFeTiZn yüksek entropili alaşımların XRD grafiği (Varalakshmi vd., 2008).

Yoğun bileşenler elde etmek için toz metalurjisi yolu ile elde edilen YEA' ların sinterlenmesi gerekir. Nanokristalin alaşım tozlarının uzun süreler boyunca sinterlenmesi önemli tane büyümesine yol açabilirken, Şekil 1.21'de gösterildiği gibi kıvılcım plazma sinterleme (SPS) çok kısa süreler için sinterlemeyi içerir.

Ji ve ark. mikroyapı gelişimini araştırdı. AlCoCrFeNi tavlama davranışı ve termal özellikleri MA ve SPS ile sentezledi. 30 saat öğütülen AlCoCrFeNi alaşımı, 20 nm tane boyutunda HMK katı çözeltisi verdi. Öğütülmüş YEA tozları, 500°C' ye kadar çok iyi termal stabilite sergilediğini, fakat 500°C' nin üzerinde tavlandığında YMK' ya dönüştüğünü söyledi. SPS konsolide numune hem YMK hem HMK fazlarının bir arada bulunması nedeniyle yüksek basınç dayanımı ve Vickers sertliği sergilediğini söyledi. SPS yöntemi çok kısa sürelerde sinterlemeyi içerdiği bahsetti. Şekil 1.21' de SPS yönteminin çalışma şeması gösterilmiştir.



Şekil 1.21. SPS çalışması şematik gösterimi

1.4. YEA'larda Geçiş Elementlerinin Etkisi

Geçiş elementleri YEA'ların önemli bileşenlerini oluşturur. YEA' larda fazı, kendi kristal yapılarına benzer şekilde stabilize ederler. Co (450 °C üzerinde), Cu ve Ni, YMK elementleridir ve YEA' larda YMK fazını stabilize ederken Cr, Mo, V ve Ti (yüksek sıcaklıkta) HMK yapısının oluşumunu destekler. Wang ve Zhang, $AlCo_xCrFeNiTi_{0.5}$ alaşımındaki kobalt içeriğinin $x=1$ in üzerine çıkarılmasının Co içeriğinde daha fazla artışla birlikte yoğunluğunda artan YMK fazının ortaya çıkmasına yol açtığını gösterdi.

Bakır, birçok ortak elementle, pozitif karışım entalpisi nedeniyle ID bölgesinde ayrışma eğilimindedir. Bu bazen, küçük YMK pikinin varlığıyla YEA'ların XRD desenlerine yansıtılır. Bakır miktarı, ayrışma mekanizmasına karar verir ve dolayısıyla alaşımların mikroyapısal özelliklerini etkiler. Mishra ve ark. (2012), farklı Ti/Cu atomik oranlarına sahip $CoCuFeNiTi$ alaşımlarındaki faz gelişimini inceledi. Daha düşük Ti/Cu=9/11, 11/9 ve 3/2) oranlarında, ID bölgesinde bakırca zengin sıvı ayrışarak, Ti_2Co tipinde bakırca zengin faz ve Laves fazının ötektik karışımının oluşmasına neden olur. Daha yüksek atomik oranlarda (Ti/Cu = 1/3, 3/7 ve 3/5), biri Co bakımından zengin ve diğeri Cu bakımından zengin faz olmak üzere iki katı çözelti fazı gözlenir. Bu, pozitif karıştırma entalpileri nedeniyle Cu açısından zengin ve Co açısından zengin sıvı arasındaki faz ayrımı nedeniyle oluşur.

Co ile karşılaştırıldığında, Ni daha güçlü bir YMK dengeleyicidir. Aslında Ni, tüm YMK stabilizatörleri arasında en güçlü YMK stabilizatörüdür. Ni ilavesi, HEA'larda YMK fazının görünmesine veya stabilizasyonuna neden olur.

Ti, oda sıcaklığında bir SPH yapısında kristalleşir ve daha yüksek sıcaklıklarda bir HMK yapısına dönüşür. Ti genellikle alaşımın korozyon direncini artırmak ve katı çözelti kuvvetlendirmesi veya çökelme sertleştirmesi ile mukavemeti arttırmak için eklenir. Ti'nin genellikle HMK yapısının oluşumunu desteklediği bulunmuştur.

1.5. Literatür Özeti

Yüksek entropili alaşımları, alaşım tasarımı konseptine dayanan geleneksel çözücü bazlı çok bileşenli alaşımlardan farklı olan eş molar çok ana elementli alaşımlardır. Bunun üzerine yapılan ilk çalışmada YEA'ların dört "temel" etki sergilediği varsayıldı: yüksek entropi, yavaş difüzyon, kafes distorsiyonu ve kokteyl etkisi. Önerilen bu dört çekirdek etkiden, yüksek entropi etkisi ve yavaş difüzyon etkisi literatürde en çok tartışılanlardır çünkü bu çekirdek etkiler YEA'ların termodinamik ve kinetik anlayışını doğrudan etkiler. Bu çekirdek etkilerin varsayılan etkileri, özelliklerin tüm YEA'lar için gerekçelendirilmesi veya genelleştirilmesi ile sonuçlandı. Örneğin, tüm YEA'lar yüksek entropi etkisine dayalı sıcaklık kararlılığı, sınırlı tane büyümesi nedeniyle yüksek sıcaklık mukavemeti, yavaş difüzyon nedeniyle iyi difüzyon bariyeri uygulaması göstermelidir (Mehta ve Sohn, 2021).

Yüksek entropili alaşımlar, dört çekirdek etkisi olan beş veya daha fazla ana elemente sahiptir. Yüksek entropi, yavaş difüzyon, kafes distorsiyonu ve kokteyl etkileri. Bu etkiler, YEA'ların bazı farklı özelliklerine yol açar. Bazı YEA'lar yüksek sıcaklık uygulamaları için umut vericidir. Bu alaşımlar Ni bazlı süper alaşımların yerini alma potansiyeline sahiptir (Chen vd., 2018).

CrMnFeCoNi' den oluşan Cantor yüksek entropili alaşımı (YEA) yüzey merkezli kübik yapıya sahip katı bir çözeltidir. Bu alaşımdaki plastik deformasyon genellikle dislokasyon kayması ve deformasyon ikizlenmesi hakim olsa da TEM deneyleri ultra ince taneli Cantor alaşımında kristalden amorf faz dönüşümünü ortaya koymaktadır. Bu tür katı hal amorfisasyonu, hem yüksek kafes sürtünmesinden hem de ultra ince taneli mikro yapılarda dislokasyon kaymasına karşı yüksek tane sınırı direncinden kaynaklanır. Çatlak ucu çıkık yoğunluklarında ortaya çıkan artış, kristalden amorf dönüşümü tetiklemek için yüksek gerilimlerin birikmesini teşvik eder. Ayrıca çatlak izinde amorf nano köprülerin

oluşumunu gözlemliyoruz. Bu amorfizasyon süreçleri, gerinim enerjilerini dağıtır, böylece YEA' lar için etkili sertleştirme mekanizmaları sağlar (H. Wang vd., 2021).

K.S.Chung ve arkadaşları, yapmış olduğu çalışmada Cantor alaşımından örnekler hazırladılar, yani $\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ ve nitrojeni külçe içinde eritmek için nitrojen-argon atmosferinde elektrik arkıyla yeniden erittiler ardından külçede nitrür çökeltmek için 800 °C' de 24 saat yaşlandırdılar. Üretilen üç alaşımın mikro yapısı, sertliği ve basınç dayanımı karakterize edildi ve karşılaştırıldı. Yaşlandırılan numunelerin sertliğinin ve basınç dayanımının arttığını gözlemlediler (Chung vd., 2021).

Karbon içeren CoCrFeMnNi yüksek entropi alaşımlarının (Cantor) çekme ve döngüsel deformasyon davranışlarına tane boyutunun etkisi araştırıldı. Sıcak haddelenmiş ve soğuk haddelenmiş numunelerin ısıtılma işlemi, ortalama tane boyutu $4 \leq d \leq 66 \mu\text{m}$ olan çeşitli mikro yapılar vermiştir. İnce taneli numuneler ($d \leq 15 \mu\text{m}$), çok benzer çekme deformasyon davranışları gösterdi. Bununla birlikte, iri taneli numunedeki ($d \sim 66 \mu\text{m}$) mekanik ikizlerin zenginliği, ince taneli olanlardan farklı bir gerinim sertleşmesi davranışına yol açmıştır. Sıcak haddelenmeden sonra ısıtılma işlem sıcaklığını azaltarak d'yi 10 μm 'ye kadar artırmak, mukavemeti arttırdı ve düşük döngü yorulma ömrünü uzattı. Bununla birlikte, benzer plastik gerinim genliklerinde hayatta kalabilmeleri için yorulma döngülerinde önemli bir değişiklik meydana gelmedi. Bu arada, soğuk haddelenmiş ve tavllanmış (800 °C'de) numune, en iyi akma mukavemeti ile $\sim 4 \mu\text{m}$ 'lik en iyi d'yi sundu, ancak aynı zamanda mikro yapıda kaba karbürleri de ortaya çıkardı (Shams vd., 2021).

Cantor alaşımı CoCrFeMnNi'nin çökelme sertleşmesi olasılığını kanıtlamak için titanyum ilavesinin çözünürlük sınırının üzerindeki etkisi araştırdılar. Şu anda yüksek entropili alaşımlar ilgi odağında olduğundan, bu yöntem, onların dikkate değer özelliklerini daha da geliştirmek için oldukça uygun bir olasılık olduğunu düşündüler. Homojenizasyon, çözelti ve çökeltme tavlamasından oluşan uygun ısıtılma işleminden sonra sertlikte önemli bir artış tespit ettiler. Yüksek sertliğe, TEM analizi ile tanımlanan nanometre boyutundaki çökeltmeler neden olmuştur (Eißmann vd., 2021).

L.L.Xiao ve ark. Cantor alaşımı olarak bilinen eş atomik CrMnFeCoNi yüksek entropi alaşımı (YEA), merak uyandıran mekanik özellikleri ve kırılma tokluğu nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Bununla birlikte, YEA, yüzey merkezli kübik kafes yapısından dolayı nispeten düşük akma mukavemeti sergilediğini göstermişlerdir (Xiao vd., 2020).

Wang ve ark. eş atomlu iki yüksek entropili alaşımı (YEA), AlCoCrCuMnFe ve AlCoCrCuMnTi, vakumlu ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir, döküm durumunda

mikroyapıları, termodinamikleri ve mekanik özellikleri incelemişlerdir. AlCoCrCuMnFe alaşımı YMK ve iki HMK fazdan oluşurken AlCoCrCuMnTi alaşımı bir YMK fazı ve iki HMK fazının yanı sıra intermetalik bazlı katı çözültiden oluştuğunu göstermişlerdir. İki YEA' nın basınç özellikleri sertlikleri ile birlikte incelenmiştir. AlCoCrCuMnFe alaşımına kıyasla AlCoCrCuMnTi alaşımı daha yüksek Vickers sertliğine akma dayanımına ve basınç dayanımına sahiptir ancak nihai gerilme daha düşüktür (Z. Wang vd., 2015).

Zhang ve ark. farklı alüminyum içeriklerine sahip ($x = 0, 0.1, 0.2$ ve 0.3) yüksek entropili alaşımlar indüksiyon ergitme ve döküm yöntemiyle sentezlemişlerdir. Yeni YEA' ların mikro yapıları ve çekme özelliklerini araştırmışlardır. Al içeriğinin artmasıyla mikroyapının dentritten lamelli ötektik yapıya dönüştüğü, YMK ve HMK fazlarından oluşan çift fazlı yapının dört numunenin hepsinde farklı oranlarda olduğu tespit etmişlerdir. Öte yandan, Al içeriği, kristal kafesin daha da bozulmasına neden olup alaşımın mukavemetini arttırmıştır (J. Zhang vd., 2021).

Eş atomlu bir CrMnFeCoNi alaşımı genellikle yüzey merkezli kübik yapıya sahip tek fazlı katı bir çözültidir. Bununla birlikte, iri taneli alaşımlarda 873 K ile 1073 K arasında uzun süreli ısı işleminden sonra tetragonal yapıya sahip Cr bakımından zengin bir σ fazı oluşur bu da alaşımın yarı kararlılığının göstergesidir. Watanabe ve ark. yapmış oldukları çalışmada ısı işlem, yeniden kristalleştirilmemiş YMK matrisinde benzersiz bir σ - hacim merkezli kübik agrega morfolojisi üretmişlerdir (Watanabe vd., 2021).

Bir CoCrFeMnNi yüksek entropi alaşımı üzerine yapılan çalışmada seçici lazer eritme (SLM) kullanılarak eklemeli imalat yoluyla üretildi. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözültisi içinde SLM ile üretilen ve dökülen CoCrFeMnNi yüksek entropili alaşımın korozyon davranışı karşılaştırıldı. SLM ile üretilen YEA' da daha homojen bileşim ve daha ince taneler gözlemlendi. SLM ile üretilen YEA üzerinde oluşturulan pasif film, daha kararlı ve daha güçlü bir koruyucu özelliğe sahipti (Z. Xu vd., 2020).

Al_{0.5}CoCrFeNi yüksek entropili alaşımının lazer kaynağı detaylı olarak incelendiği çalışmada lazer kaynağı, dentritlerin Cr-Fe açısından zengin ve interdendritlerin Al-Ni açısından zengin bölgeler olduğu kaynak metalinde Al açısından zengin parçacıkların çözünmesiyle sütunlu dentritik mikro yapının evrimi ile sonuçlanmıştır (Sokkalingam vd., 2020).

S.Shuang ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada FeCrNiCoNb_{0.5} (atomik %) bileşimine sahip bir nanoyapılı ötektik yüksek entropi alaşımı geliştirdiler. Kompakt amorf yüksek

entropili pasif filmin oluşumu ve iki fazlı nanoyapı nedeniyle, YEA'nın düşük korozyon akım yoğunluğu, geniş pasivasyon bölgesi olduğunu göstermişlerdir (Shuang vd., 2020).

Yüksek entropili alaşımların (YEA) termal sprey (TS) üretimi zorlu mühendislik ortamlarına yönelik yeni koruyucu kaplamalara potansiyel sunar. Meghwal vd. yapmış olduğu araştırmada, mekanik alaşımlı besleme stoğu kullanılarak atmosferik plazma spreyi ile eş atomik AlCoCrFeNi YEA kaplamaları sentezledi ve mikroyapı ile mekanik özellikler arasında hem sertlik hem de aşınma açısından çok ölçekli seviyelerde bir korelasyon kuruldu (Meghwal vd., 2021).

Yüksek entropili alaşımların (YEA), geniş ölçüde ayarlanabilen bileşimlerine ve benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle elektrokatalitik malzemeler olarak iyi işlev görmesi beklenmektedir. Son zamanlarda, YEA katalizörleri, elektrokataliz alanında kapsamlı bir şekilde çalışmaktadır (Yiqiong Zhang vd., 2022).

Kareer vd' nin yaptığı çalışmada iki yeni düşük aktivasyonlu yüksek entropi alaşımı TiVZrTa ve TiVCrTa, çekirdek içi yapısal nükleer malzemeler olarak kullanılmak üzere incelenmiştir. Düşük aktivasyon, yüksek seviyeli radyoaktif atık miktarlarını azaltmak amacıyla ve füzyon uygulamalarında değerlendirmek üzere nükleer reaktörler için istenilen bir özelliktir. İncelenen bu alaşımların döküm olarak üretilen TiVNbTa alaşımıyla karşılaştırılabilir sertlik ve sertlik modülü sergilediği görülmüştür (Kareer vd., 2019).

Bu çalışmada bir Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ çift fazlı yüksek entropi alaşımının (DP-HEA) NaCl çözeltisindeki korozyon davranışı incelenmiştir. Tüm korozyon sonuçları, eş atomlu bir CoCrFeMnNi yüksek entropi alaşımının (YEA) sonuçlarıyla karşılaştırıldı. 14 gün boyunca NaCl'ye daldırıldıktan sonra her iki alaşımın yüzeyinde oluşan korozyon ürünü filmleri, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM) ile ilk kez doğrudan görüntülendi. Her iki alaşım da potansiyodinamik polarizasyon testinde benzer pasivasyon ve pozitif histerezis süreçleri sergiledi. Ancak Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ DP-HEA, CoCrFeMnNi YEA ile karşılaştırıldığında daha dar bir pasif bölge ve daha düşük çukurlaşma potansiyeli (Epit) değeri sergiledi (Lu vd., 2020).

Al_xCoCr₃Fe₅Ni farklı alüminyum içeriklerine sahip (x = 0, 0.1, 0.2 ve 0.3) yüksek entropili alaşımlar indüksiyon ergitme ve döküm yöntemiyle sentezlendiği çalışmada yeni YEA'ların mikro yapıları ve çekme özellikleri araştırıldı. CoCr₃Fe₅Ni matris YEA' nın farklı bölgeleri farklı mikro yapılara sahiptir. Al içeriğinin artmasıyla mikroyapının dentrit lamelli ötektik yapıya dönüştüğü ve YMK ve HMK fazlarından oluşan çift fazlı yapının dört numunenin hepsinde farklı oranlarda olduğu tespit etmişlerdir. HMK fazının hacim oranı

artttığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan Al içeriği, kristal kafesin daha da bozulmasına neden oldu ve alaşım mukavemetini arttırdı (J. Zhang vd., 2021).

Chung-Jin Tong ve ark. çok ilkeli sahip alaşım sistemlerinin tasarımı için yeni bir yaklaşım sunmaktadır. Farklı alüminyum içeriklerine sahip $Al_xCoCrCuFeNi$ alaşımları iyi geliştirilmiş bir ark ergitme ve döküm yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bu alaşımlar basit YMK/HMK yapılarına sahipti ve faz diyagramları mikro yapı karakterizasyonu ve diferansiyel termal analizler ile tahmin edildi. Çok az alüminyum ilavesiyle alaşımlar, basit bir YMK katı-çözelti yapısından oluşuyordu (Tong vd., 2005).

$AlCoCrCuFeNi$ yüksek entropili alaşım sistemi, iyi geliştirilmiş bir ark ergitme ve döküm yöntemi kullanılarak sentezleyen Chung-ChinTung, mikroyapılar ve sertlik üzerindeki temel etkileri, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskopu ve Vickers sertlik testi ile araştırdı. Alaşımlar oldukça basit YMK ve HMK katı çözelti fazlarını sergilediler. Co, Cu ve Ni elementleri, alaşım sisteminde YMK fazının oluşumunu arttırırken Al ve Cr, HMK fazının oluşumunu arttırır. HMK fazları soğutma sırasında spinodal bir yapı oluşturur. Bakır, interdentrin bölgesinde ayrılma eğilimi gösterir ve Cu açısından zengin bir YMK fazı oluşturur. Düşük bakır içeriği, interdentrini ince bir film ve dökülmüş yapıyı yeniden kristalize edilmiş tane yapısı gibi yapar. HMK fazlarının oluşumu, alaşım sisteminin sertlik seviyesini önemli ölçüde arttırdığını söyler (Tung vd., 2007).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, eş molar CoCuFeMnNiTi_x ($x = 0.0-0.5$ in at%) ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), içeren yüksek entropili alaşımlar, sürekli su soğutmalı bir vakumlu ark ergitme cihazında, argon atmosferinde sentezlendi. Elementlerin her biri %99.9 saflıkta olup Alfa Aesar markadır. CoCuFeMnNi alaşımına farklı Ti elementi eklenerek altı farklı alaşım hazırlanmıştır. Alaşımların her biri 50 gr olacak şekilde yapılmıştır. Alaşım hazırlama sürecinde ark ergitme fırını basıncı 10^{-2} mbar' a düşürülmüştür ve ergitme işlemleri yüksek saflıktaki argon gazında 400 mbar basınçta gerçekleşmiştir. Hazırlanan ingotlar, homojenliği sağlamak için beş kez yeniden ergitildi ve her ergitme öncesi ters çevrildi. Üretilen ingot alaşımlar 5x5x2 mm boyutlarında tel erozyon yöntemi ile kesilerek yapısal incelemeler için numuneler hazırlanmıştır. Analizler kapsamında yüksek entropili alaşım numunelerine mikroyapı ve korozyon analizleri uygulanmıştır.

2.1. Kullanılan Alaşımlar

Bu çalışmanın esas amacı, belirlenen yüksek entropili alaşımları üretilen yapısal ve karakteristik özelliklerini incelemek ve geliştirmektir. CoCuFeMnNiTi_x alaşımlarına eş molar olarak Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti elementleri eklenerek üretilmiştir. Belirlenen yüksek entropili alaşımları Cantor alaşımları olarak literatürde yerini alan CrMnFeCoNi alaşımına yüksek sıcaklık uygulamalarında segregasyona neden olduğu için tercih edilen Cu elementi eklenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Üretilen alaşımlar titanyum oranının atomikçe %0.1 oranında artırılarak 0 – 0.5 arasında alınmıştır.

Tablo 2.1. Tez kapsamında çalışılan alaşımlar, elementler ve gramca ağırlıkları.

Alaşım Element	CoCuFeMnNi	CoCuFeMnNiTi _{0.1}	CoCuFeMnNiTi _{0.2}	CoCuFeMnNiTi _{0.3}	CoCuFeMnNiTi _{0.4}	CoCuFeMnNiTi _{0.5}
Co	10.0282	7.7811	7.0752	7.3013	7.3386	7.7087
Cu	10.8131	8.3902	7.6290	7.8728	7.9130	8.3121
Fe	9.5027	7.3734	6.7044	6.9187	6.9540	7.3048
Mn	9.3484	7.2536	6.5955	6.8063	6.8411	7.1861
Ni	9.9874	7.7495	7.0464	7.2716	7.3087	7.6774
Ti	-	0.6320	1.1493	1.7790	2.3842	3.1306
Toplam	49.68	39.18	36.20	37.95	38.74	41.32

2.2. Vakum Ark Ergitme Sistemi

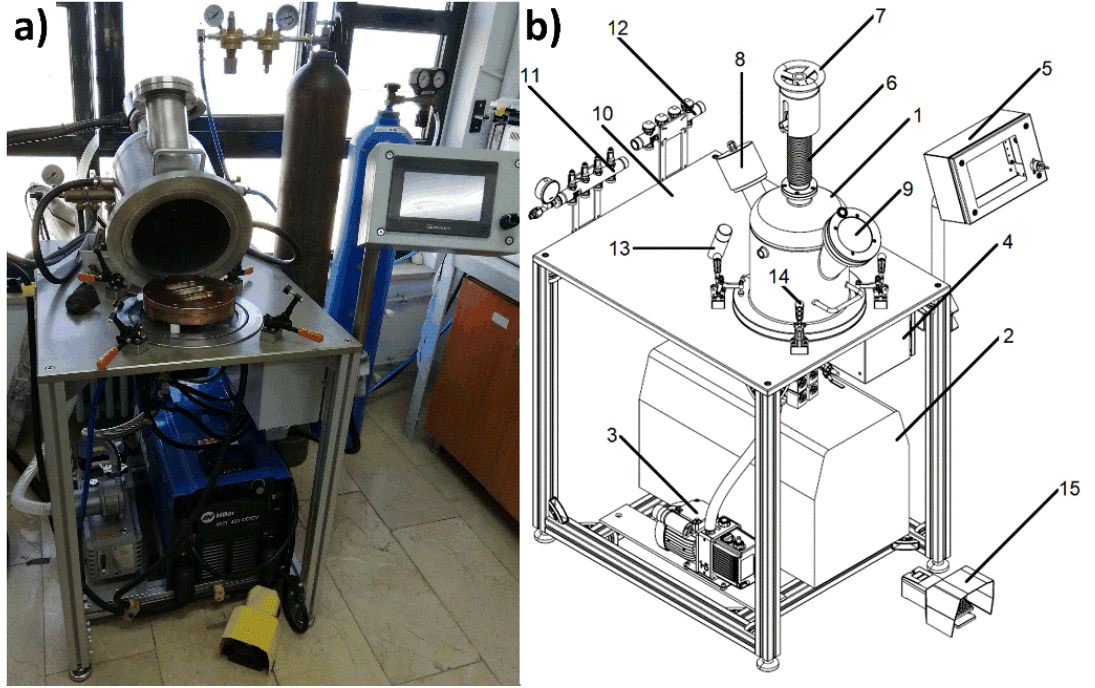
Tez çalışması kapsamında alaşımların ingot haline gelebilmesi için vakumlu ark ergitme cihazı kullanılmıştır. Kullanılan vakum ark ergitme cihazı özel bir firma ve laboratuvar ekibi tarafından tasarlanarak üretilmiştir. İlgili cihazın patentini tescillemek amacıyla Türk patent Enstitüsü' ne başvuru yapılmış (Başvuru tarihi ve numarası: 2019/068813). Cihazın görüntüsü ve şematik resmi Şekil 2.1'de verilmiştir.

Aşağıda görüleceği üzere, vakumlu ark ergitme cihazını üç kısımda ayırarak açıklanabilir. Birinci kısım (masa üstü); paslanmaz çelik gövdeyi (kule), bakır potayı, tungsten elektrotu, bakır pota içerisindeki soğutma suyu giriş ve çıkış mekanizmalarını tungsten elektrotun hareketini sağlayan elektrot tutucuyu, paslanmaz çelik gövdenin kapanmasını ve hava sızdırmamasını sağlayan O-ringi, 4 adet manivelalı klempleri (mengene) ve paslanmaz çelik gövdenin oturduğu paslanmaz çelikten taban kısmı içermektedir. Paslanmaz çelik gövde üzerindeki camlı gözlem penceresinden arkın oluşumunu, yönünün ayarlanması ve düzgün bir şekilde ergitme yapılabilmesi için izlenebilmektedir.

İkinci kısım (masa altı); akım ve voltajı sağlayan güç kaynağı jeneratörden, paslanmaz çelik gövdenin vakuma alınmasını sağlayan vakum pompasından, basınç ventilinden valf

sisteminden, argon gazı gönderilmesini sağlayan argon gazı tüpünden ve ark kontrol pedalından oluşmaktadır.

Üçüncü kısım, PLC esaslı kontrol panelinden oluşmaktadır. Kontrol paneli aracılığı ile sistemin vakum değeri, bakır potayı soğutan suyun sıcaklığı ile tungsten elektrot torcu soğutma suyu sıcaklığı, akım ve voltaj değerlerinin ayarlanması ve gövde içerisinde gönderilen Ar gazı basıncı ayarlanabilmektedir.



Şekil 2.1 Vakum ark ergitme cihazı a) Fotoğraf görüntüsü, b) Şematik resmi (1: Paslanmaz çelik gövde, 2: Güç ünitesi (jeneratör), 3: Vakum pompası, 4: Kontrol panosu elektrik aksamı, 5: Kontrol ünitesi, 6: Körük, 7: Elektrot hareket tekerleği, 8: Aydınlatma penceresi, 9: Gözetleme penceresi, 10: Tabla, 11: Su girişi kontrol devresi, 12: Su çıkışı kontrol devresi, 13: Destekleme aparatı, 14: Sabitleyici menteşe, 15: Ark kontrol pedalı)

2.3. Vakum Ark Ergitme ile Alaşımların Üretimi

Tez konusunda yer alan alaşımların hazırlanmasında saf metal parçaları kullanılmıştır. Ufak parçalar şeklinde hazırlanmış metaller hassas terazi ile tartılıp vakum ark ergitme cihazının bakır potasına yerleştirilmektedir. Sonrasında ise vakum sistemi kapatılıp vakuma alma işlemi gerçekleştirilmektedir. Ergitme işleminde alaşımın oksitlenmemesi amacıyla, vakum odası yüksek saflıkta argon gazı (400 mbar) ile doldurulmuştur. Tungsten elektrotun

elementlere temas etmesi ve bu temasla oluşan ark sayesinde ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

a) Mikroyapı Analizleri

Vakumlu ark ergitme cihazı ile üretilen CoCuFeMnNi , $\text{CoCuFeMnNiTi}_{0.1}$, $\text{CoCuFeMnNiTi}_{0.2}$, $\text{CoCuFeMnNiTi}_{0.3}$, $\text{CoCuFeMnNiTi}_{0.4}$, $\text{CoCuFeMnNiTi}_{0.5}$ alaşımların mikroyapı incelemeleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss Marka Evo LS model taramalı elektron mikroskopunda (SEM) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

b) Yapısal Analizler

Ark ergitme yöntemi ile üretilen tez konusu dâhilindeki altı adet alaşım ingotların faz yapıları XRD analizleriyle ortaya çıkartılmıştır. Bu analizler Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan PANalytical X'pert Powder3 model XRD cihazında gerçekleştirilmiştir

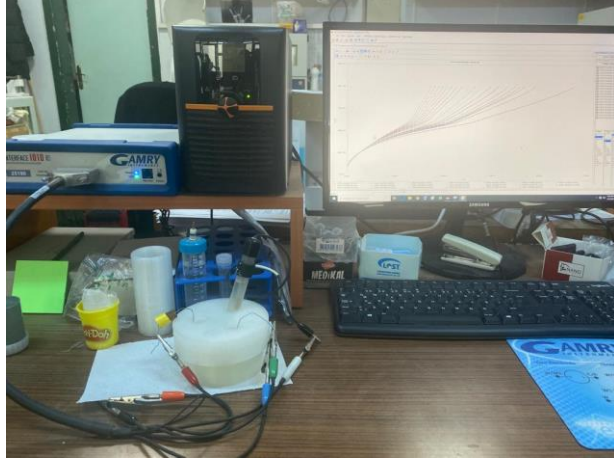


Şekil 2.3. X-ışınları diffraktometresi (XRD)

c) Elektrokimyasal Analizler

Ark ergitme yöntemiyle üretilen alaşımlar potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi [(EIS) Nyquist ve Bode] ölçümleri yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Gamry Interface 1010E model cihazda ve analizler ise Gamry Echem Analyst yazılımı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4). Tafel ve EIS ölçümleri, 3 elektrotlu elektroliz hücresi içerisinde 3.5% NaCl çözeltisinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Korozyon testleri, referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş KCl ile daldırılmış), karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrotu olarak yüksek entropili alaşım numunesi kullanılarak üç elektrotlu bir hücre sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden önce tüm numunelere 3600 s boyunca açık devre potansiyeli (OCP) uygulandı. Üretilen alaşımların elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri 10 mHz ile 1000 kHz arasındaki frekansta ve 10 mV/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik- polarizasyon testleri -1.5 V' luk bir başlangıç potansiyelinden 10 mV/dk'lık sabit bir tarama hızı ile 1,5 V'luk bir son potansiyele kadar gerçekleştirilmiştir. Her korozyon testinden sonra cilalı numunenin yüzeyindeki değişiklikler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ikincil elektron modunda incelenmiştir.

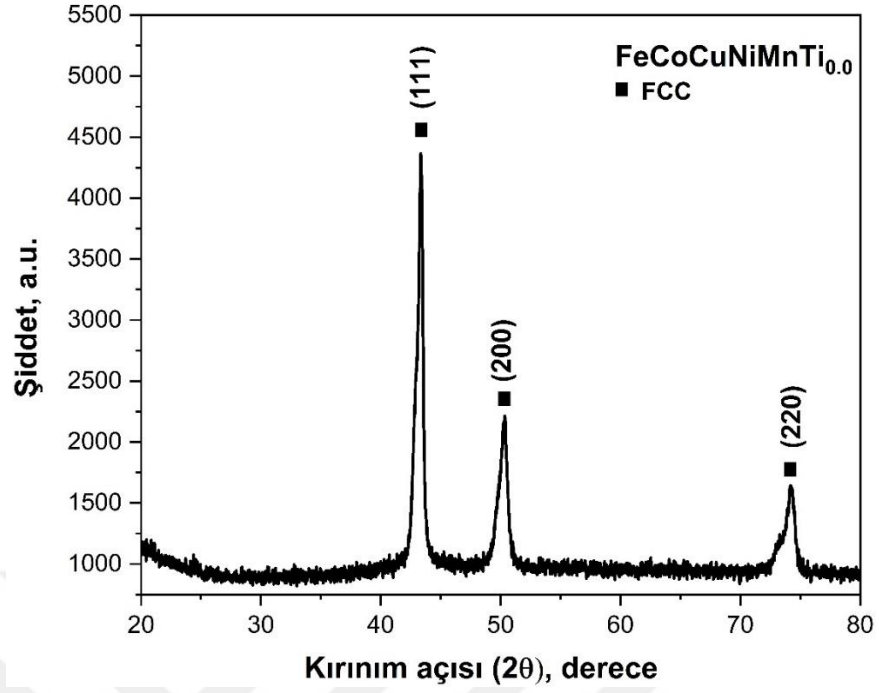


Şekil 2.4. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği Gamry marka Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.

3. BULGULAR VE İRDELEME

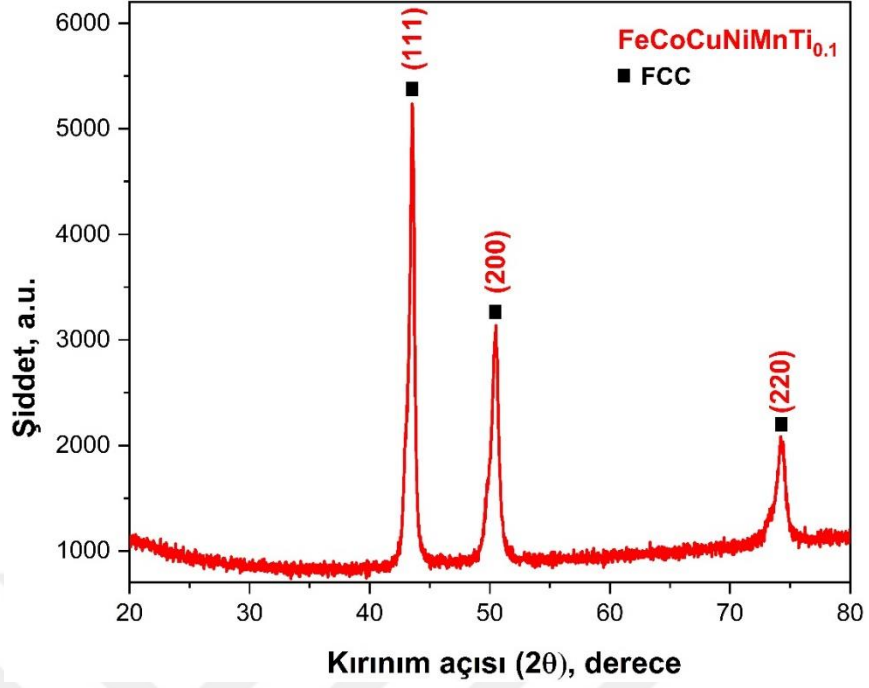
3.1. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımın Faz Yapılarının İncelenmesi

Şekil 3.1’de vakum ark melting yöntemiyle üretilen CoCuFeMnNiTi₀ alaşımlarına ait kırınım desenleri gösterilmiştir. Şekil 3.1 incelendiğinde yüzey kübik merkezli yüksek entropili alaşımların tipik kırınım desenleri görülmektedir. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen tüm alaşımların kırınım desenlerinde (111), (200) ve (220) düzlemlerinde görülen üç farklı kırınım piki belirlenmiştir. Kırınım desenindeki piklerin keskin olmaması katılaşmanın vakum ark ergitme yönteminde kullanılan sürekli su soğutmalı potada tamamlanmasından dolayı olabilir. Katılaşma sırasında yüksek hızda soğuma atomların yarı karalı veya karasız yapıda katılaşmasına sebep olur. Bu durumun x-ışını kırınım deseninde görülen piklerin genişlemesine ve yüksekliğinin azalarak keskin olmayan piklerin görülmesine neden olur. Ghassemali ve ark. yapmış oldukları çalışmada sürekli soğutmalı kalıpta CoCuFeMnNi yüksek entropili alaşımı üretmişlerdir (Ghassemali vd., 2017). Yaptıkları çalışmada, katılaşma tamamlandıktan sonra uygulanan tavlama işleminden sonra kırınım desenindeki piklerin dar ve keskin piklere dönüştüğü rapor etmişlerdir. CoCuFeMnNi alaşımın kırınım desenindeki en şiddetli pik $2\theta=43.20^\circ$ belirlenmişken diğer iki küçük şiddetli pik sırasıyla 50.20° ve 74.07° görülmüştür. Şekil 3.1 te verilen kırınım deseni, CoCuFeMnNiTi_{0.0} alaşımına aittir.

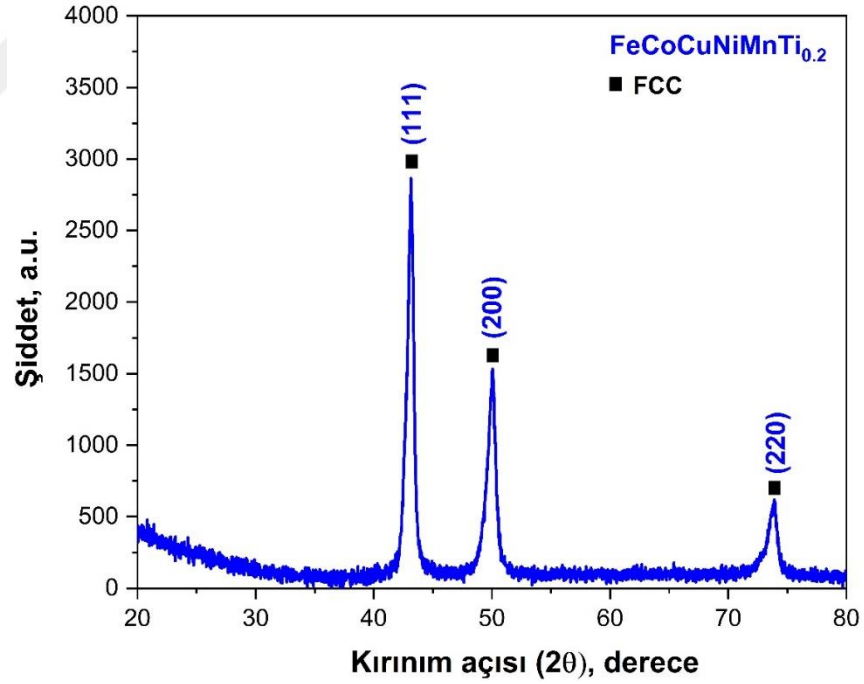


Şekil 3.1. CoCuFeMnNiTi_{0.0} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.

CoCuFeMnNi alaşımına Ti eklenmesiyle yeni bir fazın görülmemesi, titanyumun matris faz içerisinde tamamen çözündüğünü göstermektedir. Diğer taraftan, atomikçe 0.1 ve 0.2 Ti eklenen CoCuFeMnNiTi_x alaşımlarının (111) düzlemindeki kırınım pikinin şiddeti azalmıştır. Şekil 3.2' de CoCuFeMnNiTi_{0.1} x-ışını kırınım deseni verilmiştir. Şekil 3.3' de ise CoCuFeMnNiTi_{0.2} x-ışını kırınım deseni gösterilmiştir.



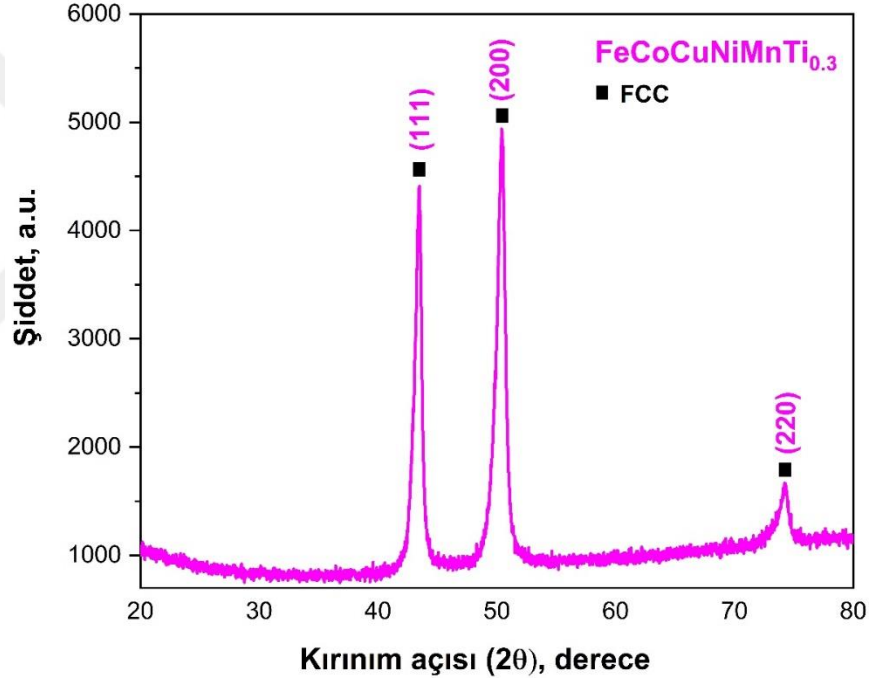
Şekil 3.2. CoCuFeMnNiTi_{0.1} alaşımlarına ait x-ışını kırınım deseni.



Şekil 3.3. CoCuFeMnNiTi_{0.2} alaşımlarına ait x-ışını kırınım deseni.

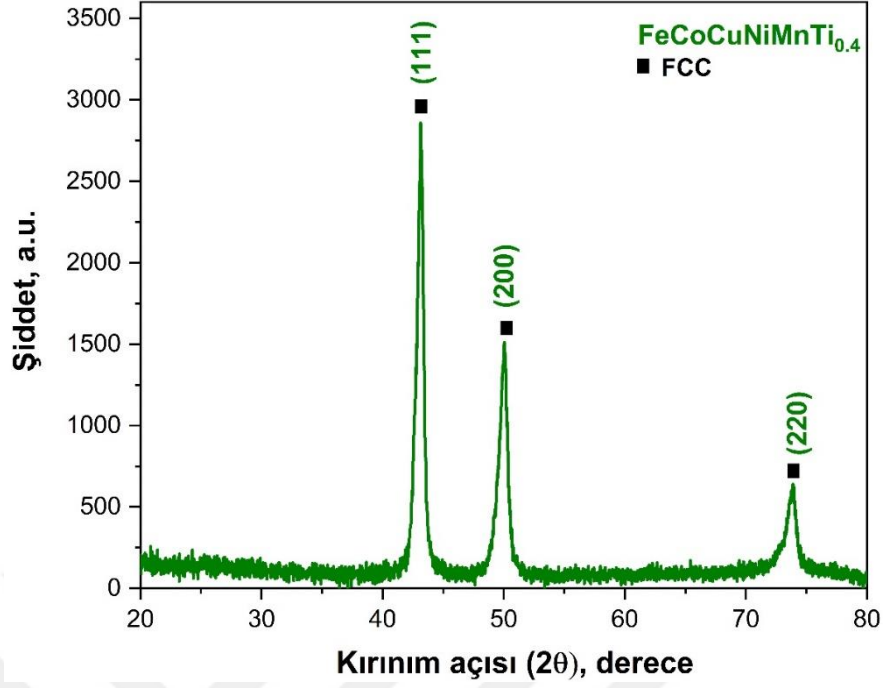
Şekil 3.4' te verilen CoCuFeMnNiTi_{0.3} alaşımlarına ait kırınım deseninde pik şiddeti için (200) düzleminde görülen pikin şiddetinin artmıştır. Pik şiddetindeki bu değişim yüzey merkezli kübik yapıdaki latis parametrelerinin değişmesinden dolayı ortaya çıkmıştır. Latis parametrelerindeki değişim yüksek entropili alaşımın (CoCuFeMnNiTix) içerdiği

elementlerin atom çapları arasındaki farktan kaynaklanır. Alaşımdaki dop elementi olan Ti elementinin atom çapının (1.76 Å), kobaltın (1.52 Å), bakırın (1.45 Å), demirin (1.56 Å), manganın (1.61 Å) ve nikelin (1.49 Å) atom çapından daha büyük olması pik şiddetinin değişmesine neden olmaktadır. Peng Cui ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Cu içermeyen CoFeMnNi alaşımına 0, 0,25 ve 0,5 oranlarında Ti elementi eklenmiş ve Ti elementi oranına (0-0.75 at.%) göre kristal yapı özelliklere göre değişimini incelemişlerdir. YMK kristal yapılı yüksek entropili alaşımın a kafes parametresinin Ti oranıyla birlikte arttığı ve özellikle yaklaşık $2\theta=50^\circ$ pik şiddetinin 0,25, 0,5 ve 0,75 oranlarında pik şiddetinin değiştiğini tespit etmişlerdir. Peng Cui ve arkadaşlarının belirlediği sonuçlar bu çalışmayla paralellik göstermektedir (Cui vd., 2018).

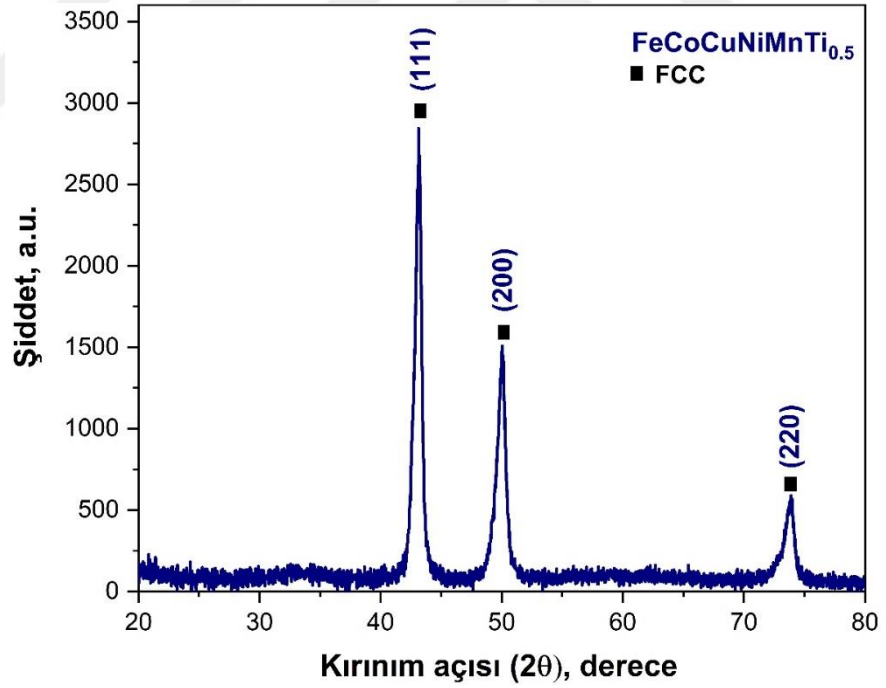


Şekil 3.4. CoCuFeMnNiTi_{0.3} alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.

Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 da aynı durum söz konusudur. Bunun sebebi dop edilen Ti elementi miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.

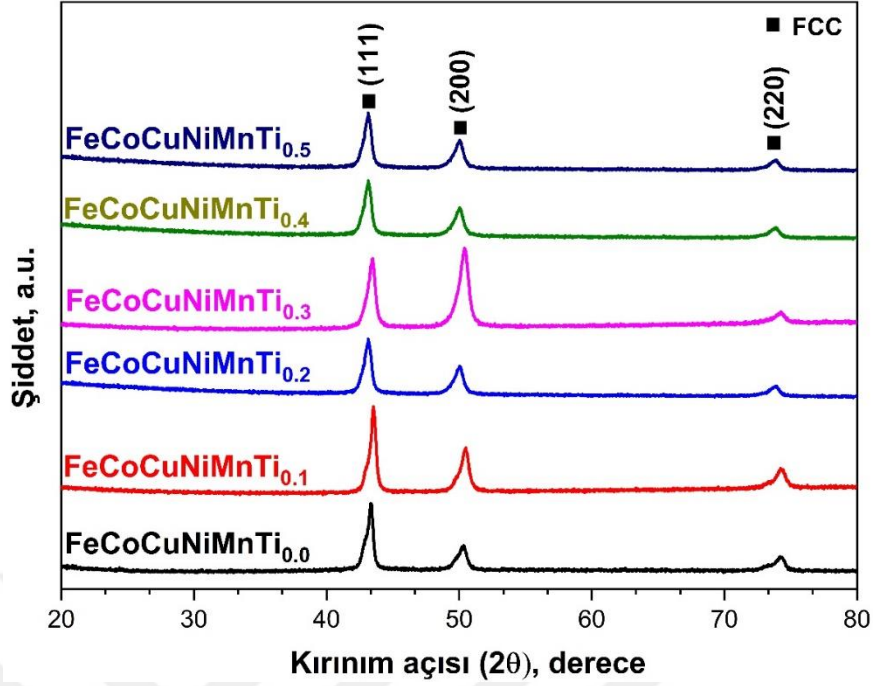


Şekil 3.5. $\text{CoCuFeMnNiTi}_{0.4}$ alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.



Şekil 3.6. $\text{CoCuFeMnNiTi}_{0.4}$ alaşımına ait x-ışını kırınım deseni.

Şekil 3.7 ise $\text{CoCuFeMnNiTi}_{(0.0-0.5)}$ alaşımlarına ait x-ışını kırınım desenlerindeki pik şiddetlerinin değişimini ortaya koyabilmek için bir arada gösterilmiştir.

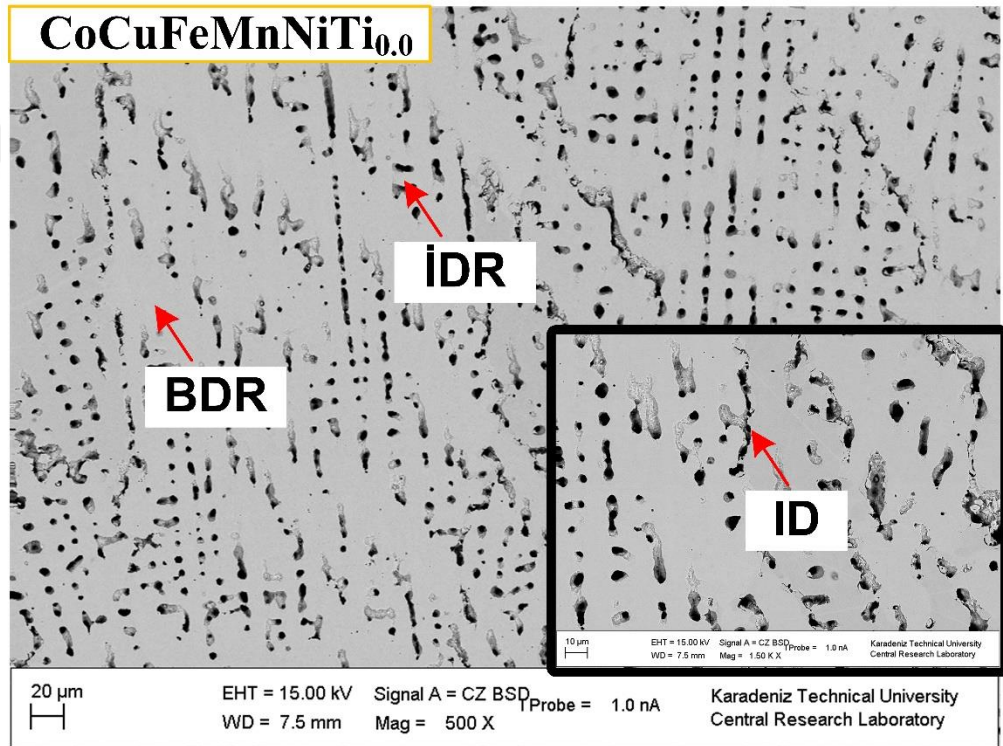


Şekil 3.7. CoCuFeMnNiTi(0.0-0.5) tüm alaşımlara ait x-ışını kırınım desenleri.

3.2. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Mikroyapıları

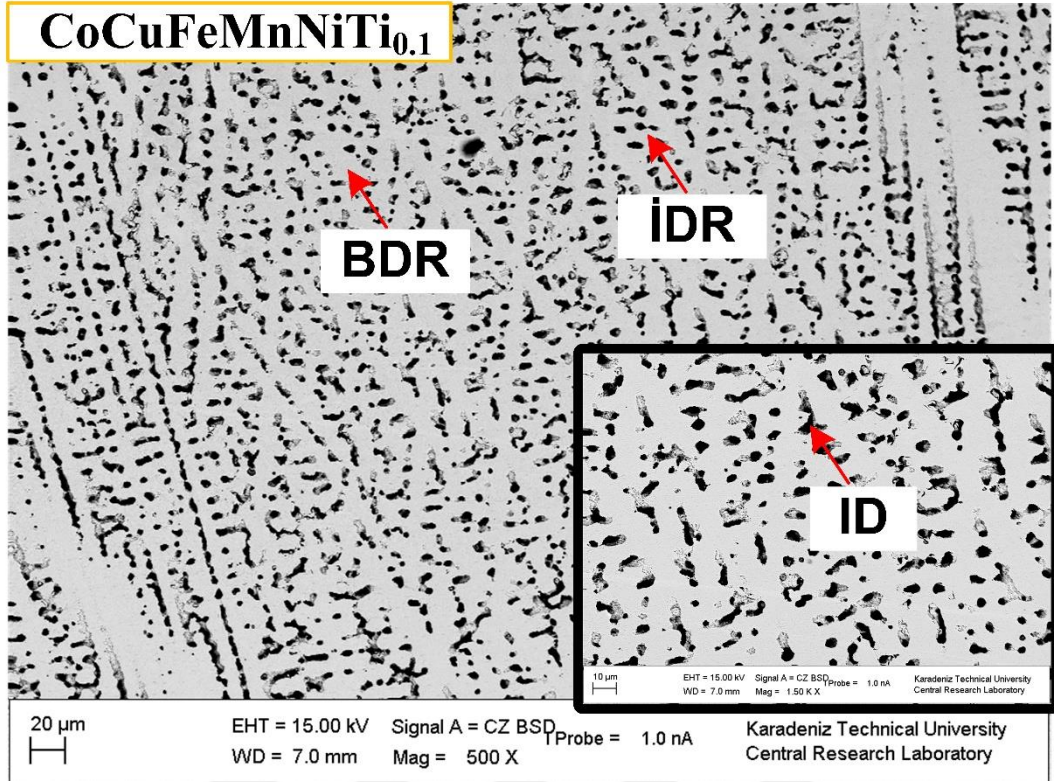
Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen CoCuFeMnNiTi_x (x=0-0.5 at.%) alaşımlarının geri saçılan elektron modunda (BSD) alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenmiştir. Şekil 3.8’ de gösterilen CoCuFeMnNi ait SEM görüntüsüne göre birincil dentrit kolların ince ve ikincil dentrit kollar birbiriyle neredeyse birleştiklerinden dentritler arası bölgelerin Ti içeren alaşımlara göre çok daha az olduğu belirlenmiştir. Bu tez kapsamında, yüksek sıcaklıktaki σ -Cr ayrışmasını engellemek amacıyla Cr yerine eklenen Cu elementinin mikroyapısal etkisini incelemek amacıyla Cr bulunan CoCrFeMnNi alaşımın mikroyapısıyla karşılaştırılmıştır. Bu amaçla W. Kai ve arkadaşlarının vakum ark ergitme yöntemiyle ürettikleri CoCrFeMnNi alaşımın mikroyapısı kullanılmıştır (Kai vd., 2016). Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen CoCrFeMnNi alaşım dentritik olarak katılaşmış ve yapıda birincil (BDR) ve ikincil dentritik kolların (İDR) oluştuğu görülmüştür. Ancak, ikincil dentritik kollar arasındaki mesafe sebebiyle yapıda dentritler arası bölgeler oluşmuştur. Bu çalışmada Şekil 3.8’ de Cu içeren CoCuFeMnNiTi_{0.0} alaşımın mikroyapısında dentritler arası bölgelerin azalmasının temelde iki sebebi olabilir. Bunlardan birincisi vakum ark ergitme fırınında kullanılan bakır potada gerçekleşen katılaşma hızındaki farktır. W. Kai ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada soğuma

hızının düşük olmasından dolayı dentritler arası bölgelerin oluşmuştur. Diğer bir sebep ise Cu elementinin katılaşma üzerindeki etkisidir. Şöyle ki, Cu'nun Fe (+13 kJ/mol), Co (+6 kJ/mol), Ni (+4 kJ/mol) ve Mn (+4 kJ/mol) göre (Takeuchi ve Inoue, 2005), yüksek pozitif karışım entalpisine sahip olması dolayısıyla inter-dendrit (ID) bölgelere itilmektedir. Bununla birlikte, inter-dendrit bölgelerde bulunan Cu da katılaşma sırasında yeni çekirdek kümeler oluşturur ve katılaşma bu bölgelerde de devam eder. Katılaşmanın bu bölgelerde gerçekleşmesi inter-dendrit bölgelerin azalmasına neden olmuştur (Hassan vd., 2021).



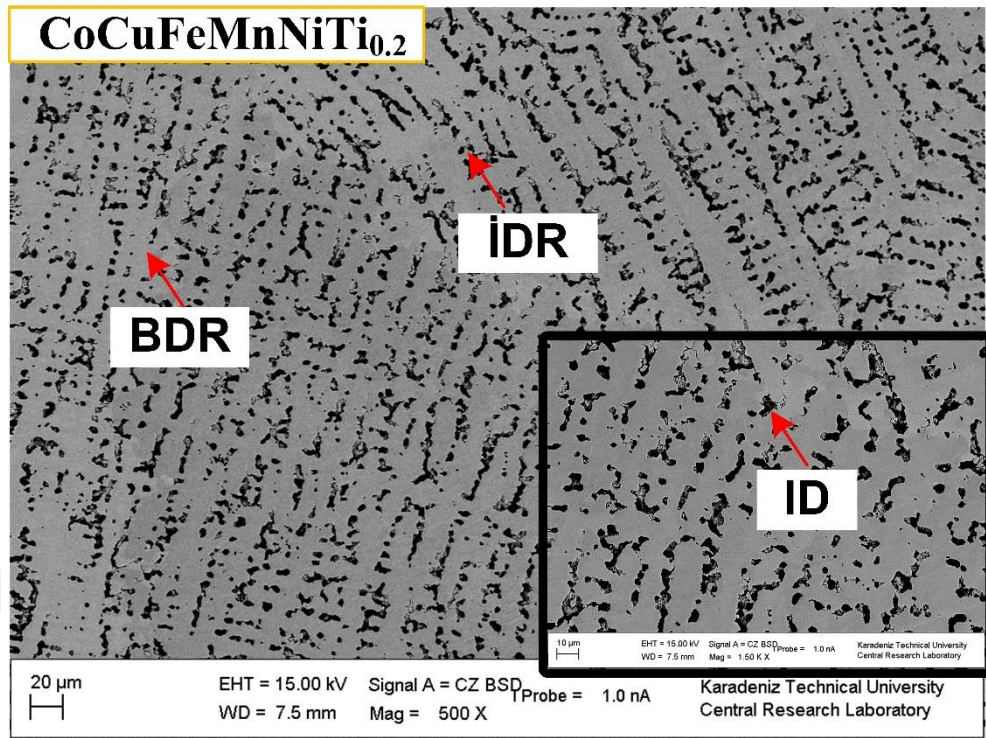
Şekil 3.8. CoCuFeMnNiTi_{0.0} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü.

Şekil 3.9, Ti dop edilmiş CoCuFeMnNiTi_x alaşımının SEM görüntüleri incelendiğinde inter-dendrit bölgelerin Ti düşük oranlarda dahi ilave edilmesiyle oluştuğu görülmektedir. Inter-dendrit bölgelerin varlığı Ti oranından bağımsız olarak tüm Ti oranlarında görülmüştür.

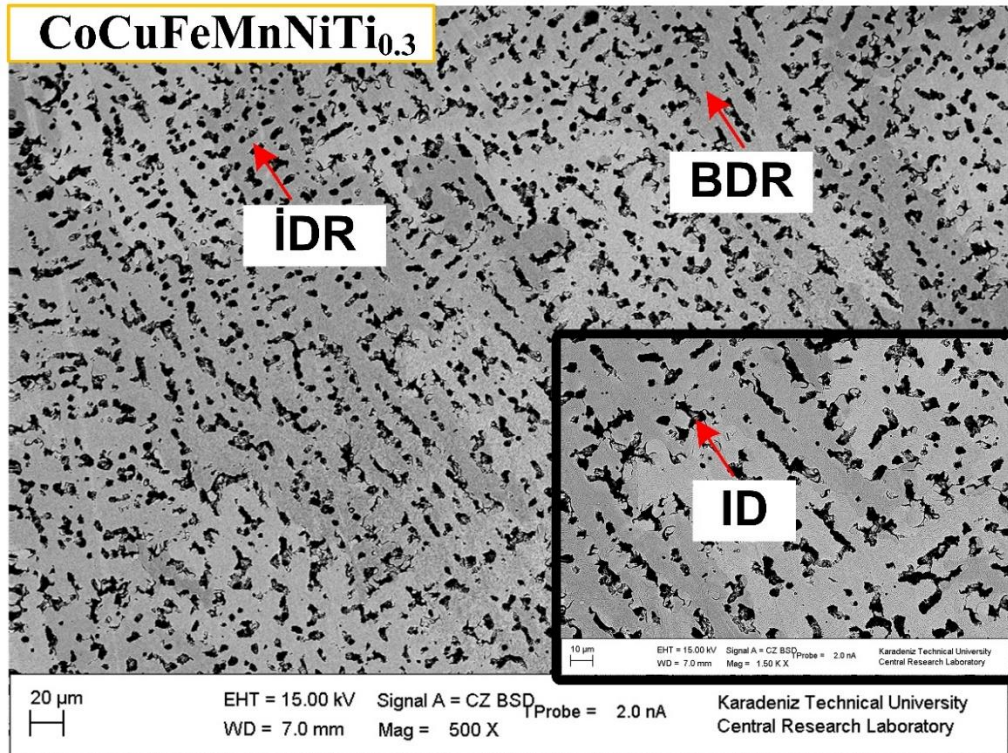


Şekil 3.9. CoCuFeMnNiTi_{0.1} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü

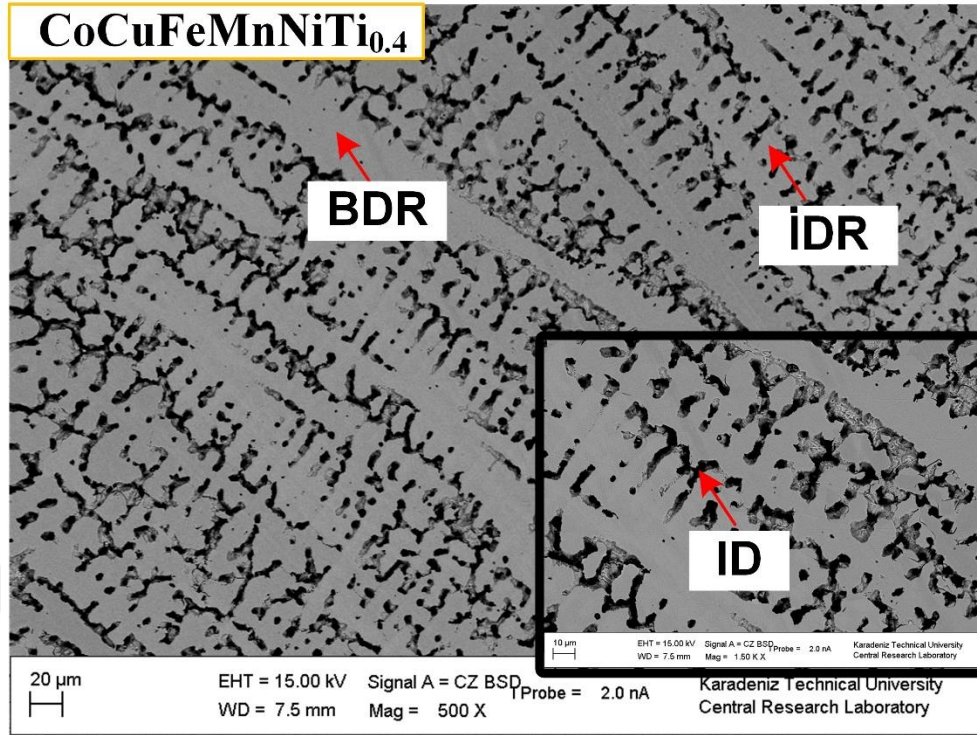
Interdendrit bölgelerin tekrar oluşması Cu'nın Ti elementine göre (-9 kJ/mol) (Takeuchi ve Inoue, 2005) negatif karışım entalpisi olmasıyla açıklanabilir. Ti oranının artmasıyla artan negatif karışım entalpisi bu interdendrit bölgelerin varlığını korumasını sağlar. Ti elementi geleneksel alaşımlarda tane inceltici alaşım elementi olarak kullanılmaktadır (Durga vd., 2021; Ikehata ve Jägle, 2021). Şekil 3.8' de Ti içermeyen ve Şekil 3.9'da 0,1 Ti içeren alaşımın mikroyapısı incelendiğinde tanelerin inceldiği görülmektedir. Düşük oranlardaki ilave edilen Ti elementi bu özelliğini CoCuFeMnNiTi_{0.1} yüksek entropili alaşımında da görülmüştür. Ancak, 0.2-0.5 at.% oranında Ti içeren alaşımların SEM görüntülerine göre artan Ti oranıyla birlikte mikroyapının kabalaştığı belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde artan Ti oranıyla birincil dendrit kol kalınlığının sürekli olarak arttığı görülmektedir. Şekil 3.10, da görüldüğü gibi birincil dendritik kol kalınlığının artışı mevcuttur. Bu yapıyı Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13' te de görülmüştür.



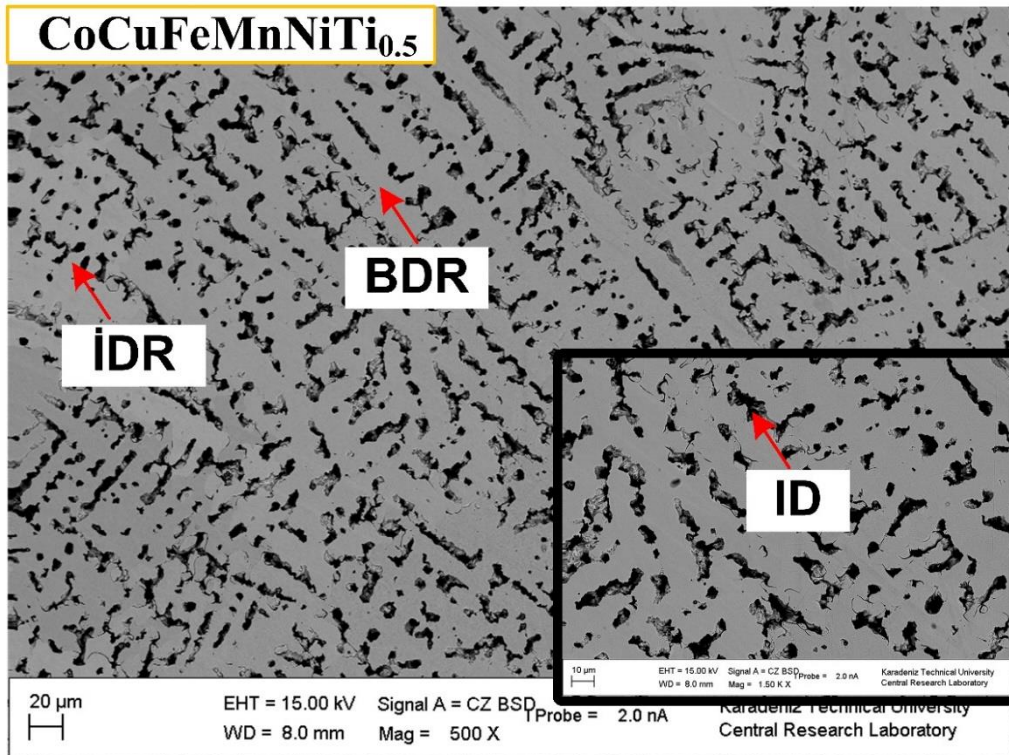
Şekil 3.10. CoCuFeMnNiTi_{0.2} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü



Şekil 3.11. CoCuFeMnNiTi_{0.3} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü

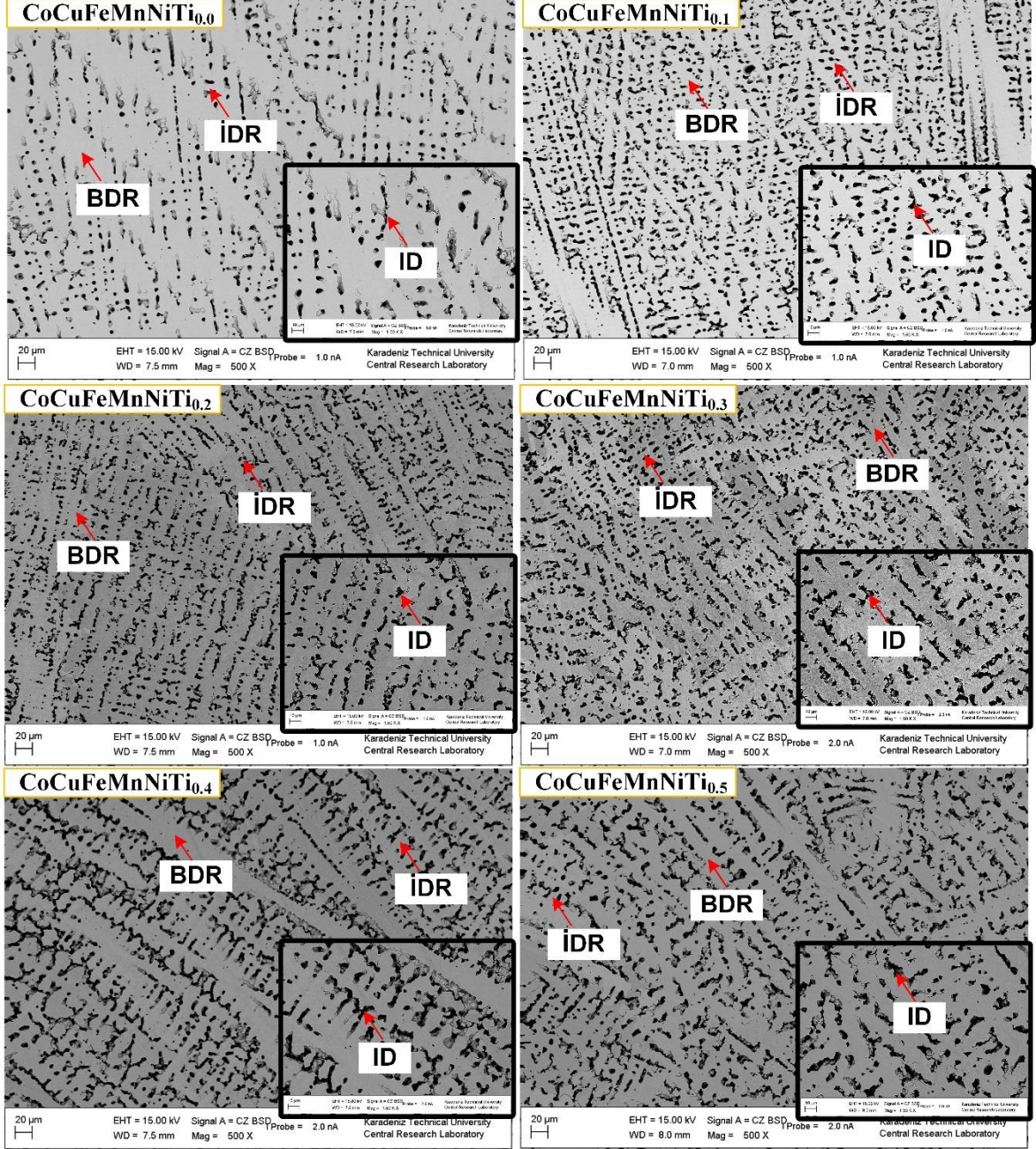


Şekil 3.12. CoCuFeMnNiTi_{0.4} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü



Şekil 3.13. CoCuFeMnNiTi_{0.5} alaşımına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüsü

Şekil 3.14' te gösterilen SEM görüntülerine göre tüm alaşımların dentritik olarak katılaştığı belirlenmiştir. Şekil 3.14' te tüm alaşımlar için mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.14. CoCuFeMnNiTi_(0.0-0.5) alaşımlarına ait 500 X ve 1.5K X mikroyapı görüntüleri

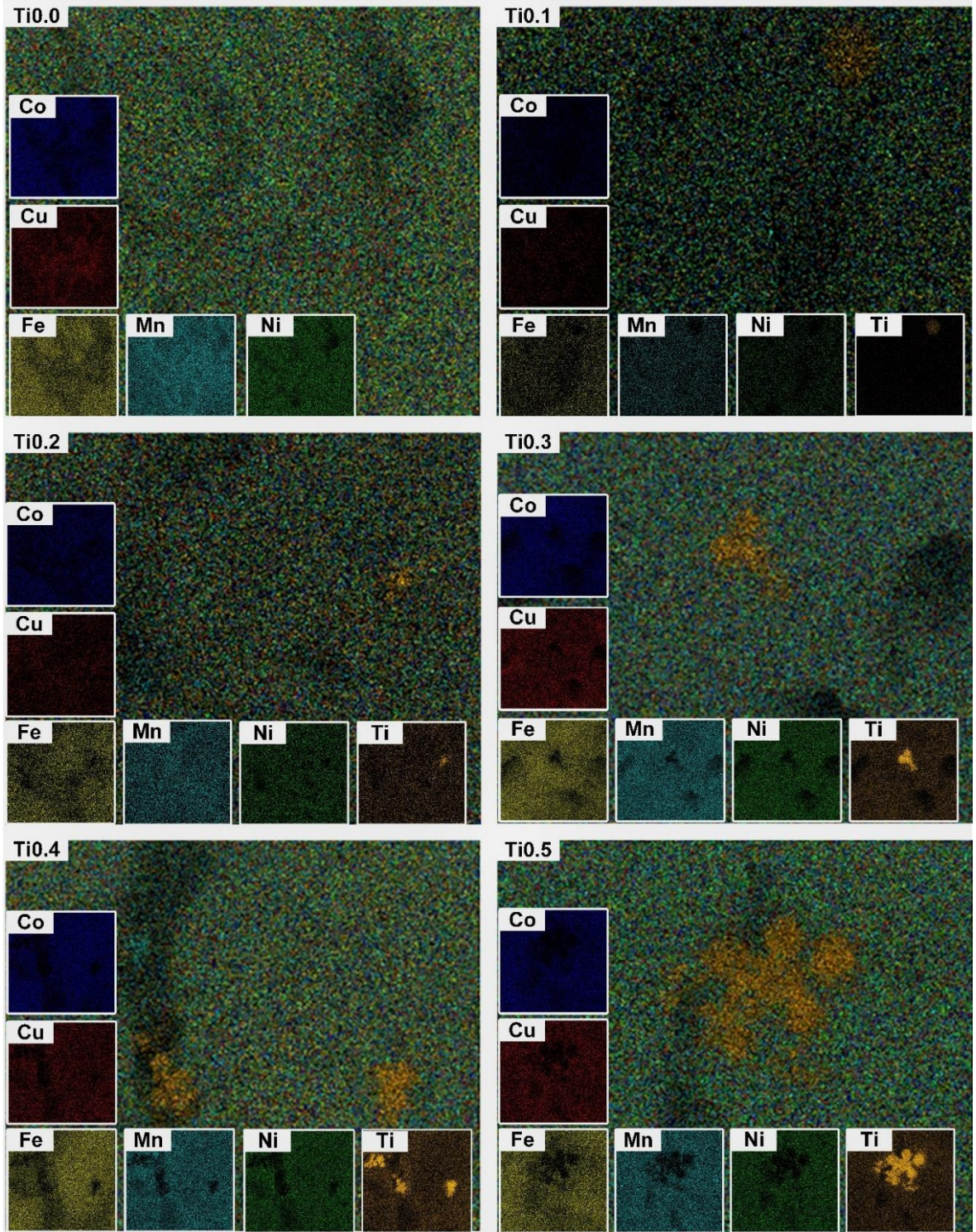
Tablo 3.1 ark ertitme yöntemiyle üretilen alaşımların birincil ve ikincil dentritik bölgeler (BDR, IDR) ve interdendritik (ID) bölgelere ait nokta EDS analiz sonuçları verilmiştir. CoCuFeNiMn alaşımın dentritik bölgenin bileşimi atomikçe 25.58% Co, 11.57% Cu, 25.85% Fe, 16.37% Mn ve 20.01% Ni kompozisyonundan oluşurken interdendritik bölge

atomik olarak 24.51% Co, 11.34% Cu, 25.17% Fe, 19.80% Mn ve 19.18% Ni içermektedir. Ti dop edilmemiş CoCuFeNiMn alaşımasının mikroyapısında belirlenen dentritik bölgeler (BDR, İDR) ile interdentritik bölgeler (ID) arasında kimyasal olarak önemli bir farklılık görülmemiştir. Elde edilen bu sonuç Şekil 3.15 CoCuFeNiMn için verilen EDS haritasıyla doğrulanabilir. Şekil 3.15’ de görüldüğü üzere IR bölgelerde Fe ve Co elementleri DR bölgelere göre daha az bulunurken alaşımanın içerisinde bulunan diğer üç elementin (Cu, Mn ve Ni) yapıda hem DR hem de IR bölgelerde homojen olarak dağılmıştır. Liu ve arkadaşları (L. Liu vd., 2013) FeMnNiCuCoSnx vakum ark fırını ile üretilmiş alaşım için benzer sonuçlar elde etmiştir. FeMnNiCuCoSnx alaşımında $x < 0.05$ oranları için herhangi bir segregasyon oluşmadığını raporlamışlardır. Şekil 3.14’ te mikroyapı analizlerinde açıklandığı gibi Cr elementi yerine eklenen Cu elementinin sahip olduğu pozitif karışım entalpisi homojen bir mikroyapı oluşumunu sağlamıştır. Elde edilen bu sonuç bir termodinamik yaklaşımla açıklanabilir. Termodinamik olarak, en az 5 element içeren yüksek entropili alaşımlar için Gibbs serbest enerjideki değişim (ΔG_{mix}), karışım entalpisi (ΔH_{mix}) ile sıcaklık ve karışım entropisi ($T\Delta S_{mix}$) arasındaki fark ile hesaplanmaktadır. Yüksek entropili alaşımlarda stabilize katı çözelti fazı oluşturulması için karışım Gibbs serbest enerji değişiminin azaltılması ve intermetalik fazların oluşumuna neden olan negatif karışım entalpisinin yükseltilmesi gerekir. ΔS_{mix} stabilize katı çözelti fazı oluşturulması üzerindeki etkisi ise yüksek konfigürasyon entalpisi ($\Delta S_{config.}$) ile sağlanır (Otto vd., 2013; X. D. Xu vd., 2019; Y. F. Ye vd., 2016). Cantor ve arkadaşları (Cantor vd., 2004) tarafından geliştirilen CoCrFeMnNi alaşımanın çok fazlı bir mikroyapıya sahip olduğu bulunmuştur. Ancak, yapıya herhangi bir element dop edilmediği sürece $\Delta S_{config.}$ değişmeyeceğinden alaşımanın tek fazlı yapı oluşturulması ΔH_{mix} ve soğuma hızına bağlıdır. Bu çalışmada Cr elementi yerine ikame edilen bakırda karışım entalpisini artırmasından dolayı homojen bir yapı elde edilmiştir. CoCuFeNiMn alaşımına atomik olarak 0.1-0.5 oranlarında Ti ilave edilmesiyle dentritik bölgeler arasında önemli bir fark oluşmasa da interdentritik bölgeler arasında kimyasal olarak bir ayrışma olduğu Tablo 1’de verilen noktasal EDS analizlerinden ve Şekil 3.15’ te verilen EDS haritalarından görülebilir. CoCuFeNiMn alaşımına Ti elementi eklenmesiyle birlikte interdentritik bölgelerde Titanyumca zengin bölgeler oluşmuştur. Şekil 3.15’te verilen EDS haritaları incelendiğinde Titanyumca zengin bölgedeki Ti yoğunluğunun (turuncu renk) alaşımanın içerdiği Ti oranının artmasıyla artmaktadır. Örneğin CoCuFeNiMnTi0.1 alaşımında interdentritik (IR) bölgede at. 74.10% oranında Ti bulunurken, CoCuFeNiMnTi0.3 ve CoCuFeNiMnTi0.5 alaşımlarında sırasıyla at. 75.68% ve 81.32%

bulunmaktadır. Dentiritik (DR) bölgelerin kimyasal kompozisyonunda önemli bir değişiklik görülmekle birlikte 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Ti oranlarında bu bölgelerdeki Ti konsantrasyonu sırasıyla 2.26%, 4.37%, 6.24%, 7.27% ve 7.80% içermektedir. Wang ve arkadaşlarının (Sun vd., 2011) yapmış oldukları çalışmada AlFeCuCoNiCr allaşımına Ti eklenmesiyle azalan karışım entalpisi sebebiyle Ti elementinin interdendritik bölgede yoğunlaştığı belirlenmiştir. CoCuFeNiMn alaşımına Ti eklenmesiyle ΔS_{config} yükselmektedir. Ancak, Ti elementinin alaşımın yapısında bulunan Co, Cu, Fe, Mn, Ni elementleriyle ikili karışım entalpileri sırasıyla 28 kJ/mol, -9 kJ/mol, -17 kJ/mol, -8 kJ/mol, -35 kJ/mol olması alaşımın katılaşması sırasında segregasyon oluşturur. Bu nedenle interdritik bölgelerde bulunan alaşım elementleri dentritik bölgelere yönelmesine neden olmuştur. Örneğin, Cu elementini göz önüne aldığımızda, Cu göre karışım entalpisinin (ΔH_{mix}) negatif olması interdendritik bölgede de bulunan bakırın dentritik bölgelere yönelmesine neden olmaktadır. Bu durum Tablo 3.1’ de verilen noktasal EDS analizlerinde görülmektedir. Ti oranın artmasıyla birlikte interdendritik bölgedeki Cu elementi oranı 11.34%’den 2.96%’ya kadar azalmıştır.

Tablo 3.1. Üretilen yüksek entropili alaşımlarda element oranlarındaki değişim.

		Co		Cu		Fe		Mn		Ni		Ti	
		at %	ERR. %	at %	ERR. %	at %	ERR. %	at %	ERR. %	at %	ERR. %	at %	ERR. %
CoCuFeNiMn	N	20.00		20.00		20.00		20.00		20.00			
	PDA	25.58	5.49	11.57	9.96	25.85	4.98	16.37	5.78	20.01	6.80	---	---
	SDA	25.58	5.49	11.57	9.96	25.85	4.98	16.37	5.78	20.01	6.80	---	---
CoCuFeNiMnTi _{0.1}	N	19.61		19.61		19.61		19.61		19.61		1.95	
	PDA	25.20	6.60	9.93	13.30	29.76	5.56	14.62	7.07	18.22	8.71	2.26	16.99
	SDA	25.20	6.60	9.93	13.30	29.76	5.56	14.62	7.07	18.22	8.71	2.26	16.99
CoCuFeNiMnTi _{0.2}	N	19.23		19.23		19.23		19.23		19.23		3.85	
	PDA	23.81	6.47	10.89	11.84	27.45	5.77	15.78	6.91	18.16	7.69	4.37	9.63
	SDA	23.81	6.47	10.89	11.84	27.45	5.77	15.78	6.91	18.16	7.69	4.37	9.63
CoCuFeNiMnTi _{0.3}	N	18.87		18.87		18.87		18.87		18.87		5.65	
	PDA	21.94	5.88	11.54	9.49	25.43	4.87	16.75	5.44	18.11	7.14	6.24	7.33
	SDA	21.94	5.88	11.54	9.49	25.43	4.87	16.75	5.44	18.11	7.14	6.24	7.33
CoCuFeNiMnTi _{0.4}	N	15.52		15.52		15.52		15.52		15.52		7.40	
	PDA	21.65	5.68	12.39	8.91	23.58	5.05	16.10	5.48	19.00	6.70	7.27	6.51
	SDA	21.65	5.68	12.39	8.91	23.58	5.05	16.10	5.48	19.00	6.70	7.27	6.51
CoCuFeNiMnTi _{0.5}	N	18.18		18.18		18.18		18.18		18.18		9.10	
	PDA	21.53	5.66	12.32	9.33	25.42	4.93	15.45	5.77	17.48	7.20	7.80	6.68
	SDA	21.53	5.66	12.32	9.33	25.42	4.93	15.45	5.77	17.48	7.20	7.80	6.68



Şekil 3.15. Üretilen yüksek entropili alaşımda elementlerin dağılımı

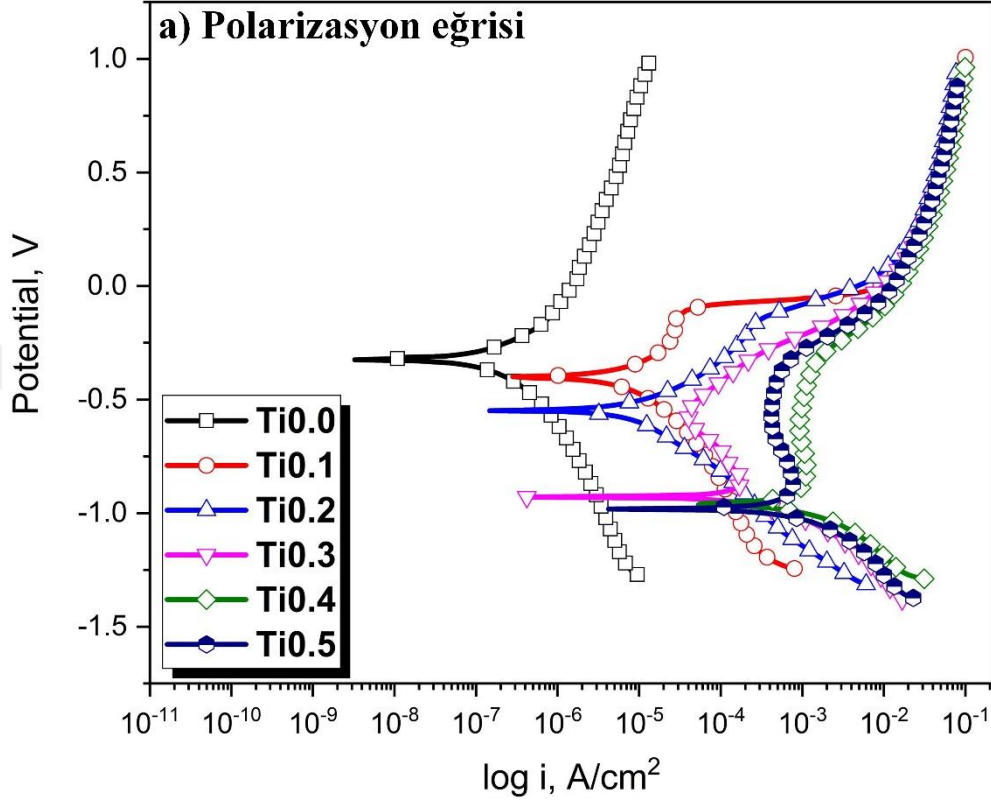
3.3. Vakum Ark Ergitme ile Üretilen Alaşımların Elektrokimyasal Analizleri

Endüstriyel olarak kullanılan birçok mühendislik alaşımında malzeme ve çevre arasındaki etkileşimi inceleyen korozyon oldukça önemli bir bilim dalıdır. Bu çalışmada, CoCrFeMnNi alaşımında, yüksek sıcaklıklarda Cr ayrışmasını engellemek için Cr yerine Cu elementi eklenmiş, alaşımın yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmek için Ti dop edilmiş ve elde edilen CoCuFeMnNiTi_x alaşımının NaCl ortamındaki korozyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.20’ de gösterilmiştir. Ark ergitme yöntemiyle hazırlanmış CoCuFeMnNiTi_x (x=0-0.5 at.%) alaşımının %3,5 NaCl solüsyonundaki aktif ve pasif korozyon özelliklerini içeren potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 3.16’ da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, alaşımların korozyon potansiyelleri (E_{corr}) -0.322 V ile -0.982 V arasında oluşurken, korozyon akım yoğunluğu (İ_{corr}) ise 6.30×10^{-7} ’den 1.16×10^{-3} ’e artmıştır. Artan Ti oranı ile birlikte, E_{corr} azalmış İ_{corr} ise artmış, ancak İ_{corr} değerindeki artış hızı 0,3, 0,4 ve 0,5 Ti oranları için daha düşüktür. Korozyon akım yoğunluğuna (İ_{corr}) göre hesaplanan korozyon oranları (mm/yıl) %0.0-0.4 Ti oranları için, İ_{corr} değerlerine paralel olarak hızlı bir şekilde artarken, artış hızı %0.4 Ti oranından %0.5 Ti oranına belirgin şekilde yavaşlamıştır. Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde, artan Ti oranıyla birlikte alaşımların korozyon dirençlerinin azaldığı gözlemlenmiştir ve bu durum üç farklı sebebe dayandırılabilir. Bunlardan birincisi, CoCuFeMnNi alaşımında, diğer elementlere göre pozitif karışım entropisine sahip Cu'nun alaşımın korozyon özelliklerini nasıl etkilediğiyle alakalıdır. Şekil 3.16’ da verilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde, Ti içermeyen CoCuFeMnNi alaşımının polarizasyon eğrisinin Ti içeren CoCuFeMnNiTi_x alaşımların polarizasyon eğrilerinden oldukça farklı olduğu görülecektir. Ti elementi eklenmesiyle alaşımların yüzeyinde bir pasivasyon tabakası oluşmaktadır. Orijinal CoCrFeMnNi alaşımında Cr pasifleştirici bir etkiye sahiptir (Shi vd., 2017). Lu ve arkadaşlarının (Lu vd., 2020) vakum ark ergitme yöntemiyle eş atomik oranda hazırladıkları yüksek entropili CoCrFeMnNi alaşımının polarizasyon eğrisinin pasivasyon tabakasının oluştuğunu ortaya koyduğunu belirtmişlerdir. Cr yerine alaşıma eklenen Cu ile birlikte oluşan CoCuFeMnNi alaşımında herhangi bir pasivasyon tabakası oluşmamaktadır. Bu çalışmada denenen CoCuFeMnNi alaşımı ve Lu ve ark. tarafından denenen CoCrFeMnNi alaşımının aynı korozyon çözeltisindeki (%3,5 NaCl) E_{corr} ve İ_{corr} değerleri kıyaslanmıştır. CoCrFeMnNi alaşımın E_{corr} ve İ_{corr} sonuçları sırasıyla -0.268 V ve 6.44×10^{-8} A/cm² şeklinde elde edilirken, CoCuFeMnNi alaşımı için E_{corr} ve İ_{corr} sonuçları

sırasıyla -0.322 V ve 6.30×10^{-7} A/cm² olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi, CoCrFeMnNi alaşımasının Ecorr değeri CoCuFeMnNi alaşımasının Ecorr değerinden yüksek iken, İcorr değeri CoCuFeMnNi alaşımına göre daha düşük olmuştur ve burada CoCuFeMnNi alaşımındaki Cu elementi alaşımanın korozyon özelliklerinde azalmaya neden olmuştur. Burada CoCrFeMnNi alaşımında Cr'nin etkisiyle yüzeyde bir pasivasyon tabakası oluşmaktadır. Buna karşın Cr yerine Cu içeren CoCuFeMnNi alaşımanın anodik ve katotik polarizasyon eğrilerinde önemli bir fark bulunmamaktadır. Bu da her iki reaksiyonun büyük ölçüde aynı oranda gerçekleştiğini göstermektedir. Her iki reaksiyonun aynı hızda ilerlemesinin sebebi mikroyapıda oluşan fazların yaklaşık olarak aynı kimyasal bileşime sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Polarizasyon eğrileri ile alakalı ikinci yaklaşım ise Cr ile Cu elementi arasındaki negatif karışım entalpisine dayanmaktadır (Qiang vd., 2017). Mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak üretilen Co_xCrCuFeMnNi alaşımasının korozyon davranışının incelendiğinde bir çalışmada (R.-F. Zhao vd., 2019), x=1 değeri için Ecorr (-0.787 V) ve İcorr (3.84×10^{-5} A/cm²) olarak elde edilmiştir. Co_xCrCuFeMnNi alaşımasının, bu çalışmada üretilen CoCuFeMnNi alaşımına kıyasla, Ecorr değerinin düşük ve İcorr değerinin ise yüksek olması, Co_xCrCuFeMnNi alaşımasının CoCuFeMnNi alaşımına göre korozyon direncinin düşük olmasına yol açmıştır. Benzer bir çalışmada, Cu ve Cr elementlerini içeren ve döküm yöntemiyle üretilmiş FeCoNiCrCu alaşımasının 3.5% NaCl ortamında korozyon özellikleri incelenmiştir. FeCoNiCrCu alaşımasının, Ecorr (-0.33 V) ve İcorr (1.32×10^{-6} A/cm²) değerleri, FeCoNiCrCu alaşımın korozyon direncinin bu çalışmada üretilen CoCuFeMnNi alaşımına göre düşük olduğunu göstermektedir. Söz konusu CoCuFeMnNi alaşımda Cu ile geride kalan CoFeMnNi elementleri arasında pozitif karışım entalpisi bulunmaktadır. Alaşımda Cr elementi bulunmadığı için Cu-Cr arasındaki negatif karışım entalpisi burada oluşmamaktadır. Negatif karışım entalpisi, alaşımda galvanik korozyona neden olan farklı enerjili bölgeler oluşturarak korozyon direncini düşürmektedir.

Üçüncü yaklaşım, alaşıma Cr yerine katılan ve genellikle korozyon özelliklerini olumlu yönde etkileyen Ti' nin neden olduğu faz ayrışması ile alakalıdır (Qiu vd., 2014; Su vd., 2020). 0.1-0.5 arasında Ti içeren alaşımların Şekil 3.16' da verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden, Ti elementinin alaşımların korozyon özellikleri üzerinde önemli derecede etkili olduğu görülmektedir. Ti elementinin katılmasıyla, Cr elementinin yukarıda belirtilen etkilerine benzer şekilde, alaşımlarda pasivasyon içeren potansiyodinamik eğriler ortaya çıkmıştır. Şekilde verilen anot polarizasyon eğrisinde üç farklı bölge bulunmaktadır. Bunlardan birincisi Ecorr değerine yakın bir potansiyelde görülen aktif çözünme bölgesi,

ikincisi alaşımların pasifleşme eğiliminde olduğu pasiflik bölgesi ve son olarak, pasiflik bölgesinde oluşan pasivasyon tabakasının korozyona uğradığı anodik çözünmenin bölgesidir.



Şekil 3.16. Üretilen yüksek entropili alaşımların potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.

Ti içeren her bir alaşımda bu üç bölge olduğu görülmüştür. CoCuFeMnNiTix alaşımlarının polarizasyon eğrisi ve titanyumsuz CoCuFeMnNi alaşımının polarizasyon eğrisi incelendiğinde, Ti içeren alaşımlarda pasivasyonun olduğu görülmektedir. Ancak, oluşan bu pasivasyon korozyon prosesi devam ettikçe bozulmaktadır. Ti oranının artmasıyla birlikte pasivasyonun görüldüğü ΔE potansiyelinin sürekli olarak arttığı göze çarpmaktadır. Bunun nedeni Ti oranı ile açıklanabilir. Daha önce de bahsedildiği gibi artan Ti oranı CoCuFeMnNiTix alaşımının mikroyapısında segregasyona neden olmaktadır. Alaşımların mikroyapılarında oluşan dentritik (birincil ve ikincil dentritik kolları içeren bölgeler) ve interdendritik bölgelerin oranı, artan Ti oranıyla birlikte artmaktadır. İnterdendritik bölgelerde titanyumca zengin bölgelerin oluşması potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinde galvanik bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Pasivasyon bölgesinde

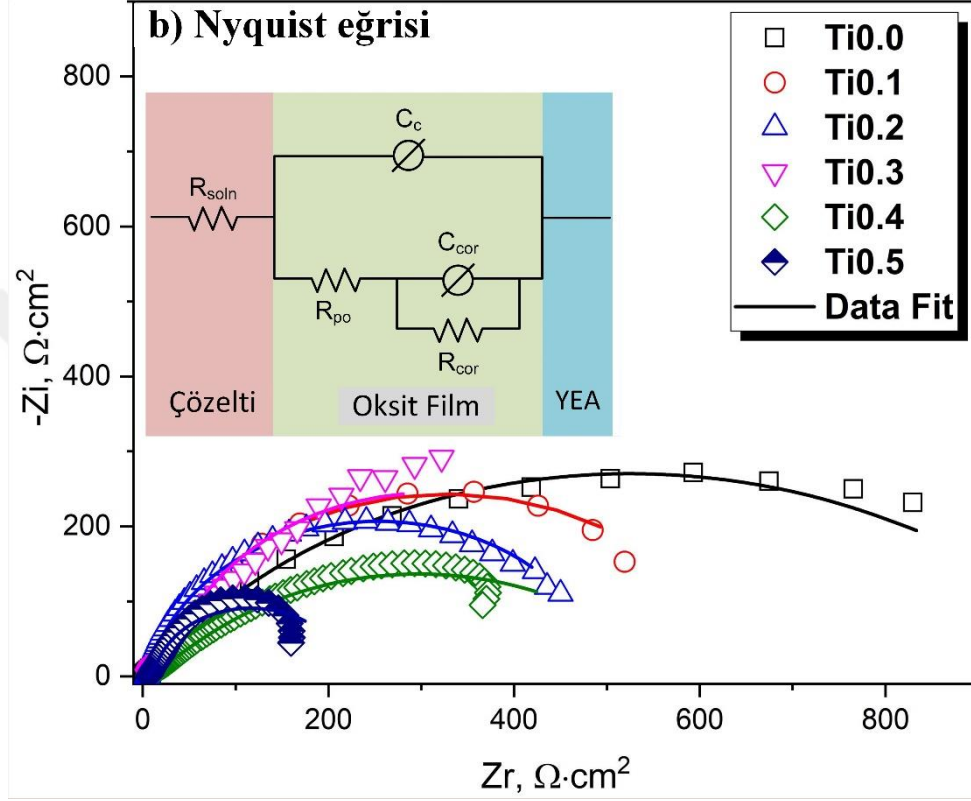
korozyona karşı direnç gösteren bu faz, daha sonra anodik olarak hızlıca çözünmesiyle birlikte korozyon direnci önemli ölçüde azaltmıştır. Diğer bir ifade ile, yüksek entropili alaşımlarda negatif entropiye sahip Ti gibi elementler faz ayrışmasına neden olarak alaşımlarda galvanik korozyon oluşturmaktadır. Bu nedenle artan Ti elementi oranı alaşımın korozyon direncini azaltmıştır. Tablo 3.2’ de görüldüğü gibi, Ti oranı artıkça E_{corr} değerinin daha negatif değerlere kayması ve i_{corr} değerlerinin sıfıra yaklaşması (yani artması) korozyon direncinin azaldığını göstermektedir. Her ne kadar Ti oranı artıkça pasivasyon bölgesi genişlese de oluşan tabakanın koruyucu olmaması korozyon direncinin düşmesine neden olmaktadır.

Tablo 3.2. Üretilen yüksek entropili alaşımın elektrokimyasal özellikleri

Alloys	E_{corr} V	i_{corr} A.cm ⁻²	Corrosion rate mm/year
CoCuFeMnNi	-0.322	6.30×10^{-7}	0.00657
CoCuFeMnNiTi _{0.1}	-0.401	1.89×10^{-5}	0.190
CoCuFeMnNiTi _{0.2}	-0.766	2.99×10^{-5}	0.302
CoCuFeMnNiTi _{0.3}	-0.929	2.10×10^{-4}	2.14
CoCuFeMnNiTi _{0.4}	-0.961	1.03×10^{-3}	10.5
CoCuFeMnNiTi _{0.5}	-0.982	1.16×10^{-3}	11.9

Vakum ark ergitme ile üretilen CoCuFeMnNiTi alaşımların impedans spektroskopisi yöntemi ile belirlenen Nyquist, Bode ve Faz açısı grafikleri Şekil 3.17, Şekil 3.18, Şekil 3.19 gösterilmiştir. Şekil 3.17’ de Nyquist grafiğinde (empedans plot), redoks reaksiyonları (oksidasyon) sonucu yarım daire formunda eğriler oluşmuştur ve bu eğrilerin çapları elektron transfer direncine eşittir. Oluşan yarım dairenin çapının artması elektron transfer direncinin arttığını gösterirken, küçük çaplar ise elektron transfer direncinin düştüğünü göstermiştir. Dolayısıyla, yüksek frekanslardaki yarım dairenin çapı korozyon direnciyle doğrudan ilişkilidir. Büyük yarım daire çapı yüksek korozyon direnci anlamına gelmektedir. CoCuFeNiMn ve CoCuFeNiMnTi_x alaşımlarına ait Nyquist eğrileri karşılaştırıldığında (Şekil 3.17); titanyumsuz alaşımın yarım daire çapının Ti içeren alaşımlardan daha büyük olduğu, titanyumlu alaşımlarda Ti miktarının yükselmesiyle birlikte yarım daire çapının azaldığı görülecektir. Yukarıda da açıklandığı gibi, Nyquist eğrilerinde yarım daire çapı doğrudan korozyon potansiyeli ile ilişkili olduğundan, artan Ti oranı korozyon direncinin düşmesine neden olmaktadır. Nyquist eğrilerinden belirlenen bu sonuç Şekil 3.16 verilen polarizasyon eğrileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 3.5% NaCl

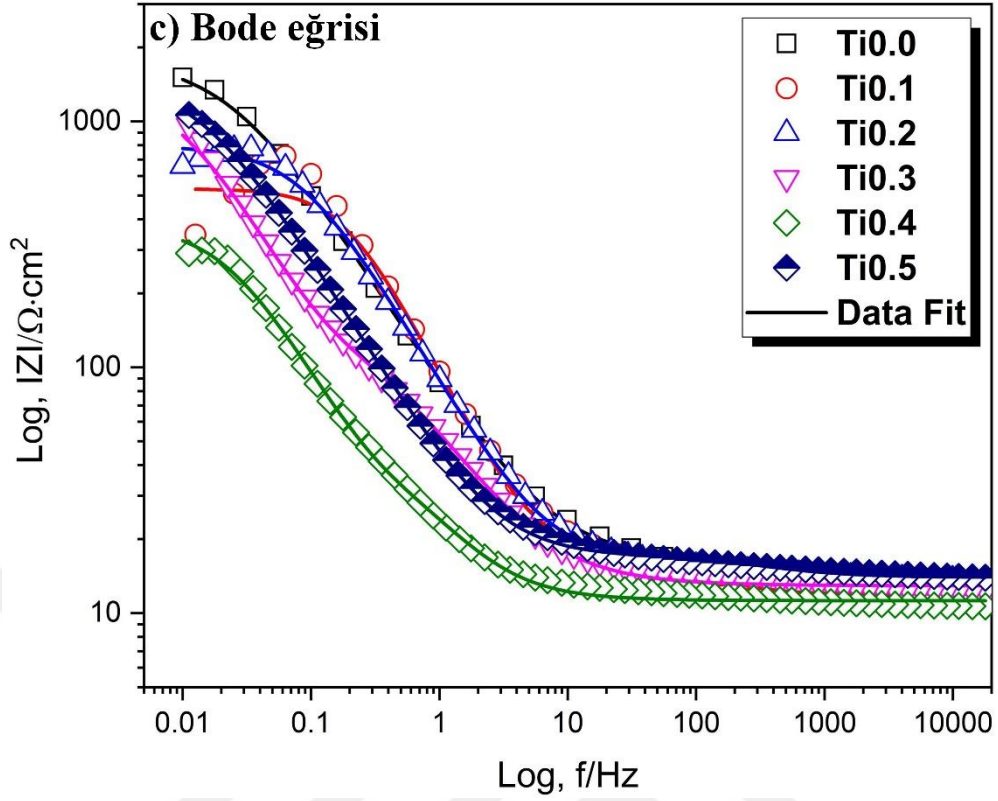
ortamında gerçekleştirilen empedans ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 3.17 arasında en önemli fark titanyumsuz alaşımda görülmüştür. Titanyumsuz CoCuFeNiMn alaşımında düşük frekans bölgesinde iyon hareketinin neden olduğu malzeme taşınımı görülürken, bu olay Ti içeren diğer alaşımlarda görülmemiştir.



Şekil 3.17. CoCuFeNiMnTi_(0.0-0.5) alaşımlarına ait Nyquist eğrisi

Farklı oranlarda Ti içeren CoCuFeNiMnTi_x alaşımlarının Nyquist eğrilerinin biçimleri karşılaştırıldığında, at.%0,3 Ti içeren alaşımda Nyquist eğrisinin yüksek frekans bölgesinde düz ve tamamlanmamış yarı daire olduğu farkedilmektedir. Nyquist grafiğinde görülen düz çizgi durumu elektrokimyasal ölçüm sırasında oluşan ve esas itibariyle malzemeye korozyon direnci sağlayan oksidasyon filminin sonraki aşamada bozunmasını ifade etmektedir. Burada, yapıya dop edilen Ti elementinin alaşımda korozyon potansiyelini düşürdüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca, at.%0,3 Ti oranı alaşımda korozyon potansiyeli açısından kritik bir değer olarak nitelendirilebilir. CoCuFeNiMnTi_x alaşımında %0,3'e kadar olan Ti oranında korozyon direncindeki azalış nispeten düşük seviyededir. Bu durum alaşımda oluşan segregasyonla açıklanabilir. %0,3 Ti oranına kadar

alaşımda düşük düzeyde segregasyon oluşurken, $x > 0.3$ durumu için segregasyon oranı artmaktadır. Düşük oranda titanyum içeren alaşımlar ($x < 0.3$) için Cu ve Ni elementlerini ihtiva eden koruyucu oksit tabakası etkindir. Ancak, yüksek titanyum oranlarında ($x > 0.3$), alaşımların yüzeyinde interdendritik bölgelerde görülen titanyumca zengin bölgelerin artması ve bu bölgelerde şiddetli gerçekleşen galvanik korozyon Ti oksit filminin bozulmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak korozyon direnci düşmektedir. Bu durum Şekil 3.17 verilen Nyquist grafiklerinde korozyon potansiyelinin önemli ölçüde azalmasını ifade eden yarım daire çapının düşmesiyle kendini göstermiştir. Şekil 3.18 ve Şekil 3.19 CoCuFeNiMnTix alaşımlarına ait sırasıyla bode ve faz açısı grafikleri gösterilmiştir. Şekil 3.18’ de verilen bode grafiğinde, sabit 10^{-1} Hz frekansına karşılık gelen empedansın mutlak değeri ($|Z|$) %3,5’lik NaCl çözeltisi içindeki alaşımın korozyon direncini yansıtmaktadır (Luo vd., 2018; Ray ve Singh, 2011). Buna göre, titanyum içermeyen CoCuFeNiMn alaşımın 0,1 Hz frekansındaki ($|Z|$) değeri (mutlak değer empedansı) 4.96×10^2 olarak ölçülmüştür. CoCuFeNiMn alaşımın empedans değerinin CoCuFeNiMnTix ($x=0.1-0.5$) alaşımlarından yüksek olması Şekil 3.16 ve Şekil 3.17 verilen polarizasyon ve Nyquist eğrilerini doğrulamaktadır. CoCuFeNiMn alaşımına Ti dop edilmesiyle empedansın mutlak değerinin azalması titanyum içeren alaşımların (CoCuFeNiMnTix) korozyon direncinin azaldığını göstermektedir. Empedansın mutlak değerindeki azalma büyük olasılıkla katılaşma sırasında Ti oranına bağlı olarak interdendritik bölgelerin aktif çözünmesinden ve alaşımların yüzeylerinde meydana gelen kolay yük transferinden kaynaklanmaktadır. CoCuFeNiMnTix alaşımlarında bode eğrilerinin yaklaşık $f > 20$ Hz değerlerinden sonra $|Z|$ platosu şeklinde olduğu görülmektedir. Mutlak değer empedansında görülen bu plato olayı korozyon hücresi geometrisini, elektrot direncini, kullanılan iletkenlerin empedanslarını ve referans elektrotunu içeren çözelti direncine karşılık gelmektedir. Şekil 3.18’ de verilen bode eğrileri 0,1 ile 10 Hz arasında frekansa ve $\log|Z|$ cinsinden yaklaşık -1 karşılık gelen doğrusal bir eğime sahiptirler.

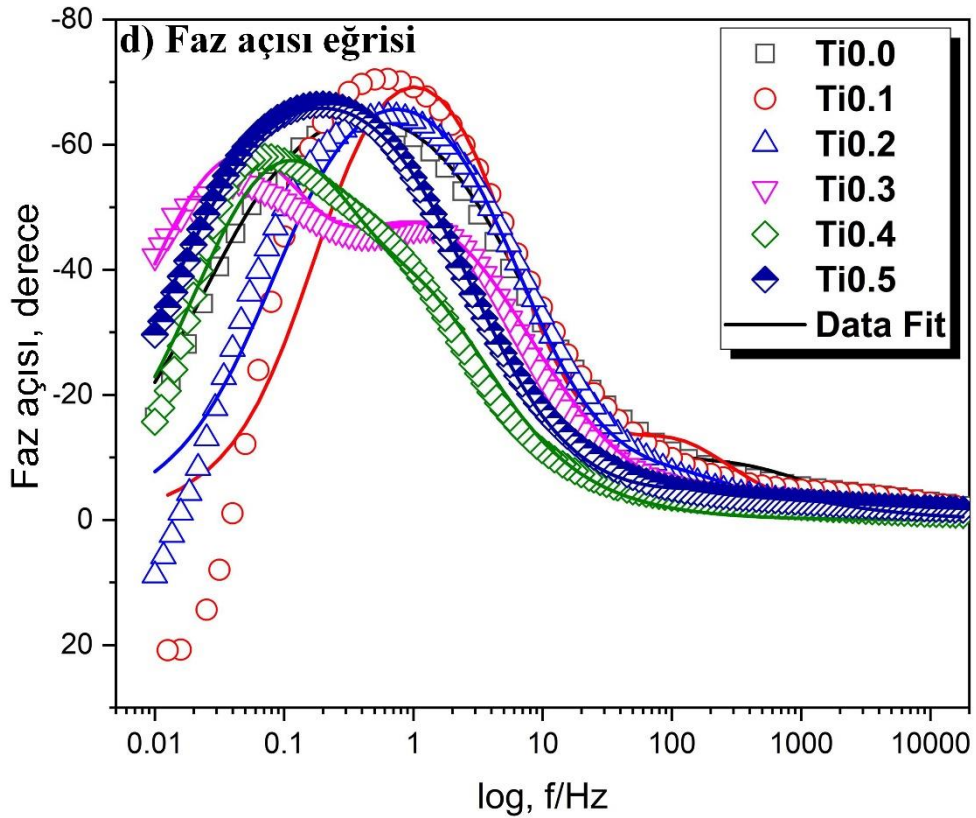


Şekil 3.18. CoCuFeNiMnTi_(0.0-0.5) alaşımlarına ait Bode eğrisi

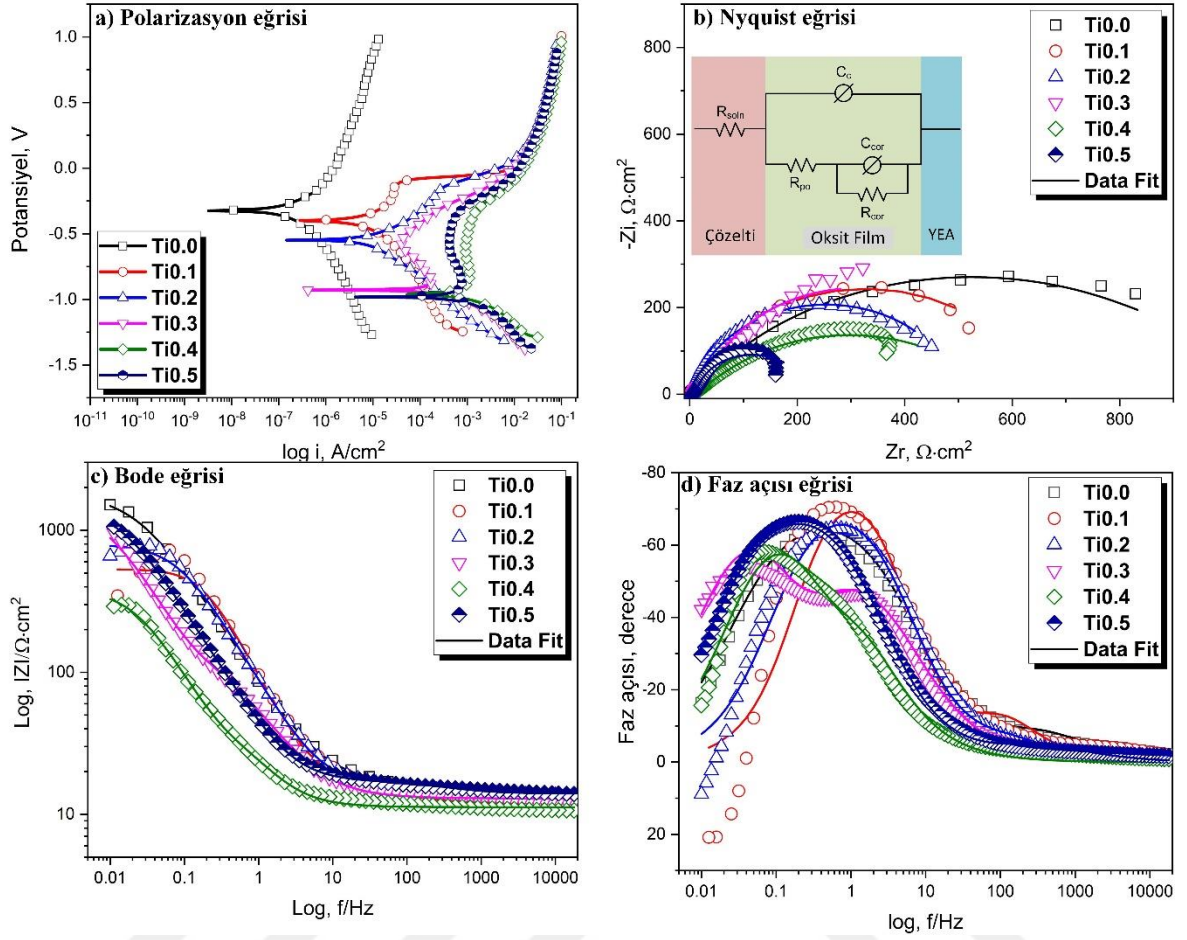
Buna karşın, aynı frekans bölgesinde maksimum faz açısı -80° 'nin altında görülmektedir (Şekil 3.20). Bu davranış korozyon ölçümleri sırasında alaşımların yüzeyinde oluşan oksit tabakasının südokapasitif (pseudocapacitive) yapısını gösterir (Luo vd., 2018).

Diğer bir ifade ile faz açısı, elektronik olarak iletken yüzey tabakasının dielektrik özelliklerini tanımlar ve elektrodun kapasitif tepkisi ile ilişkilidir (Ruiz-Luna vd., 2019). Faz açısının -90° 'den küçük olması hem titanyumsuz CoCuFeNiMn hemde titanyum dop edilmiş CoCuFeNiMnTi_x alaşımların yüzeyinde korozyon direncini arttıran koruyucu yalıtkan bir filmin oluşmadığını gösterir. Dolayısıyla, titanyumun etkisi ile mikro yapıda interdendritik ve dendritik bölgeler arasında bir akım kaçığının oluşması söz konusudur. Şöyle ki, faz açısının -90° 'den küçük olması yüzeyde korozyon ölçümleri sırasında oluşan oksit tabakasının çözeltiden gelen iyonlara karşı geçirgen olduğunu gösterir. Titanyumsuz CoCuFeNiMn alaşımında maksimum faz açısı değeri yaklaşık 1 Hz frekansta $-70,5^\circ$ olarak belirlenmiştir. CoCuFeNiMn alaşımına 0.1 oranında Ti dop edilmesiyle birlikte faz açısı aynı frekans değerinde (1 Hz) -64.5° 'ye azalmıştır. Benzer şekilde, alaşımdaki Ti oranı 0.2'ye arttırıldığında (CoCuFeNiMnTi_{0.2}), aynı frekans değerinde faz açısında önemli bir değişim gözlenmemiştir. CoCuFeNiMnTi_{0.3} alaşımının logf-faz açısı eğrisinin diğer

alaşımlarinkinden farklı olduğu görülmektedir. Buna, daha önce belirtildiği üzere, kritik olarak tanımlanan 0,3 Ti oranında alaşımların yüzeyinde iki farklı oksit tabakasının neden olduğu söylenebilir. CoCuFeNiMnTi_x alaşımlarında Ti oranının belirli bir kritik seviyenin üzerine çıkması durumunda alaşımların yüzeyinde muhtemelen TiO₂ gibi ikinci bir oksit tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, daha küçük frekans değerinde (yaklaşık 0,05 Hz) ikinci bir yavaşlama süreci (relaxation process) görülmüştür. Ti oranının kritik seviyenin üzerine çıkmasıyla tekrar bir yavaşlama süreci eğrilerden görülmektedir. Ancak, mikroyapıda interdendritik bölgelerdeki titanyumca zengin faz oranının artması alaşımların yüzeyinde düşük frekans bölgesinde daha yalıtkan bir oksit tabakası oluşmasını sağlamıştır. Bu tabakanın faz açısının -90°'den küçük olması çözeltiden gelen iyonlara karşı koruyucu olmadığını göstermektedir. Şekil 3.20' de ise korozyon analizlerindeki tüm eğriler bir arada verilmiştir.



Şekil 3.19. CoCuFeNiMnTi_(0.0-0.5) alaşımlarına ait Faz açısı eğrisi

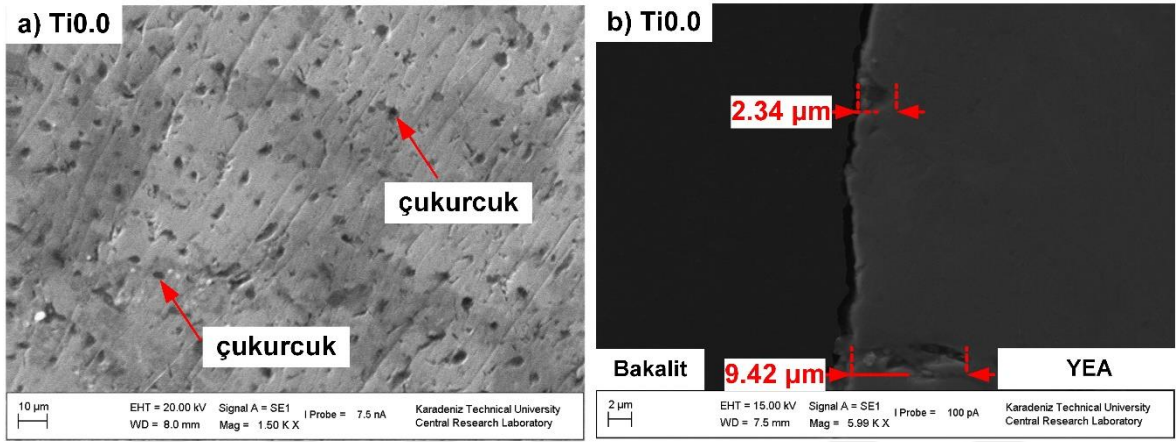


Şekil 3.20. Üretilen yüksek entropili alaşımların potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (a), Nyquist eğrisi (b), Bode eğrisi (c) ve faz açısı eğrisi (d).

Malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla uygulanan korozyon ölçümleri yüzey reaksiyonları hakkında genellikle nicel bilgi sağlar. Ayrıca bu ölçümlerde korozyona uğrayan malzeme yüzeyinden gelen ortalama sinyaller analiz edilir. Bu nedenle elektrokimyasal ölçümler korozyon yüzeyinde gerçekleşen lokal reaksiyonların neden olduğu morfoloji hakkında detaylı bilgi sağlamaz. Bu çalışmada, korozyon yüzeyindeki değişimleri incelemek için EIS ölçümlerinden sonra numunelerin yüzey morfolojisindeki değişimler taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Vakum ark eritme ile üretilen CoCuFeNiMnTix alaşımların %3,5 NaCl solüsyonunda yapılan korozyon deneyi sonrası taramalı elektron mikroskopundaki yüzey ve yan kesit görüntüleri incelenmiştir. İlk olarak korozyon yüzeyi görüntüleri incelendiğinde CoCuFeNiMn ve CoCuFeNiMnTix birbirinden farklı morfolojilerde korozyona uğradıkları anlaşılmaktadır. Daha öncede bahsedildiği gibi geleneksel alaşımlarda olduğu üzere yüksek entropili alaşımlarda da korozyon özellikleri büyük ölçüde mikroyapıya göre değişir. Şekil 3.21’de CoCuFeNiMn

alaşımına ait korozyon sonrası yüzeyinde çukurcukların olduğu görülmektedir. CoCuFeNiMn alaşımın mikroyapısal özelliklerinin açıklandığı bölümde bahsedildiği gibi (Şekil 3.8 ve Şekil 3.15.a) alaşımda mikroyapıdaki segregasyonun oluşmaması korozyonu çukurcuk korozyon şeklinde oluşturmuştur. CoCuFeNiMn alaşımında korozyon sırasında oluşan çukurcuklarının oluşumunu açıklamak için farklı çalışmalar incelenmiştir. Bunlardan ilki, Warraky ve arkadaşları tarafından bakırın klorit çözeltilerindeki çukurcuk korozyonunu inceledikleri çalışmadır. Bu çalışmada, klorit oranlarına bağlı olarak yüzeyde Cu_2O koruyucu oksit tabakasının oluşmasının ardından çukurcuk korozyonu ortaya çıkmıştır. Ayrıca çalışmada klorür iyonlarının Cu_2O tabakasının oluşumunda rol oynadığı gibi aynı zamanda çukurcukların oluşmasında önemli etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir. Şöyle ki, çözeltide bulunan klorür iyonları Cu iyonlarıyla reaksiyonu sonucu oluşan belirli bölgelerde çözünür- CuCl_2 'nin oluşmasıyla mikro düzeyde çukurcuklar oluşur. Thorhallsson ve arkadaşlarının (El Warraky vd., 2004), CoCrNiFeMo ve CoCrNiFeMoCu alaşımları üzerinde yapmış oldukları çalışmada Cu içeren alaşımın yüzeyinde belirli bölgelerde yoğun bir bakırca zengin korozyon tabakasının olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, bakırsız alaşımdaki Mo'nin neden olduğu Mo' ce zengin faz segregasyonun oluşmasına rağmen, aynı alaşıma Cu eklenmesiyle birlikte oluşan ikincil bir segregasyon korozyon direncinin düşmesine neden olduğunu ifade etmişlerdir. Genel olarak Cu ilaveli yüksek entropili alaşımlarda bakırın segregasyona ve dolayısıyla korozyon hassasiyetine meyilli olduğu ifade edilmiştir (Abolkassem vd., 2021; Hsu vd., 2005). FeCoNiCrCu alaşımının korozyon özelliklerinin incelendiği başka bir çalışmada Cu elementinin interdendritik bölgelerde neden olduğu faz segregasyonu nedeniyle galvanik korozyon olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalar birlikte değerlendirildiğinde CoCuFeNiMn alaşımında Cr elementi yerine eklenen Cu elementi sahip olduğu pozitif karışım entropisinden dolayı YMK fazını stabilize etmeye yardımcı olmaktadır. Bu sebeple, diğer çalışmalardan farklı olarak Cu ilavesiyle homojen dağılımlı bir yapı elde edilmiştir. Elementlerin homojen dağılmasından dolayı diğer çalışmalarda görülen galvanik korozyon gerçekleşmemiştir. Galvanik korozyon yerine saf bakırdakine benzer şekilde çukurcuk korozyonu ortaya çıkmıştır. Korozyon ölçümü sırasında çözeltideki Cl^- iyonlarının katkısıyla Cu_2O oluşmaktadır. Alaşımın yüzeyinde oluşan Cu_2O tabakasının çözünür- CuCl_2 ile reaksiyonu sonucu bölgesel olarak hasara uğraması bu bölgelerde çukurcuk korozyonuna neden olmuştur. Bu durum Şekil 3.26.a' da verilen EDS harita analizinden görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi yüzeyde olduğu düşünülen Cu_2O tabakasının belirli bölgelerde hasara uğraması sonucu oluşan çukurcuklarda

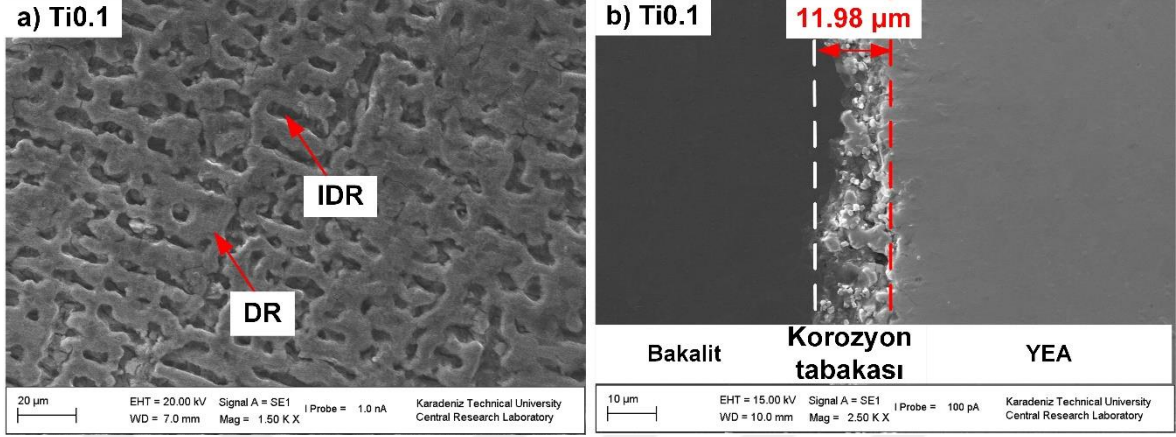
Cu ve O elementlerinin yoğunlaştığı görülmektedir. Ayrıca bu bölgelerde Fe ve Co element oranlarının yoğunluğunun diğer elementlere (Mn ve Ni) göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Çukurcukların içerisinde oluşan zayıf bakır oksit tabakası yeniden Cl-iyonları tarafından tekrarlı bir şekilde reaksiyona girmesiyle çukurların derinleştiği ve korozyonun bu şekilde ilerleyeceği düşünülmektedir. Buna bağlı olarak da EDS haritasında bu bölgelerdeki Cu ve O element yoğunluğu diğer bölgelere göre daha yoğun olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 3.21.b CoCuFeNiMn alaşımının kesit görüntüsünde farklı büyüklüklerde çukurcukların oluşmasıyla kanıtlanabilir.



Şekil 3.21. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi_{0.0} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi_{0.0} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi_{0.0} ait yan kesit görüntüsü (b).

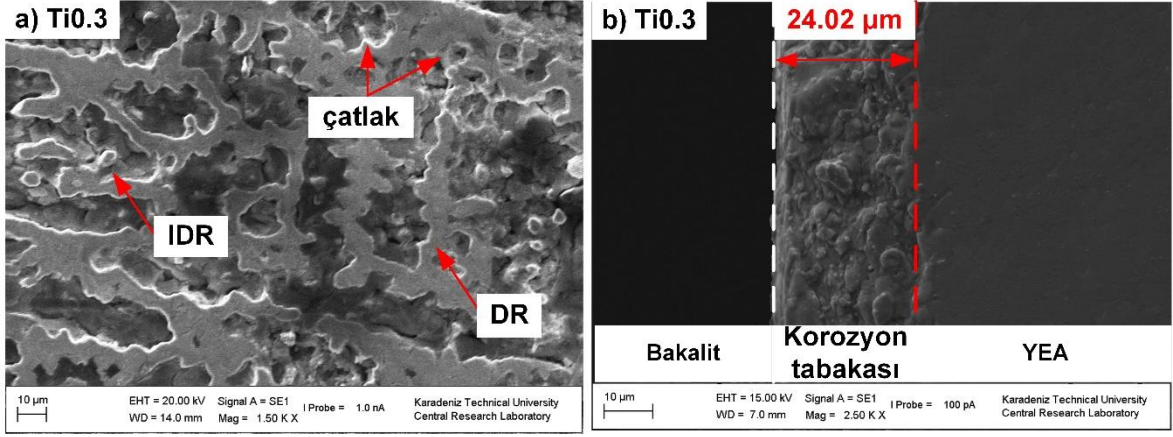
Tüm Ti dop edilen alaşımların görüntüleri birbirlerine benzediğinden dolayı sadece Ti_{0.1}, Ti_{0.3} ve Ti_{0.5} dop edilen alaşımlar verilmiştir. Ti dop edilen alaşımların faz yapıları YMK kalırken mikroyapılarında değişim meydana geldiği daha önce detaylı açıklanmıştı. Mikroyapıdaki bu değişimin korozyon özelliklerini değiştirdiği de şekillerden açıkça görülmektedir. Titanyumca zengin olan alaşımda çukurcuk korozyonu meydana gelirken, Ti dop edilen alaşımlardaki Titanyumca zengin interdendrit bölgelerin oluşması galvanik korozyona dönüşmesine neden olmuştur. Cantor alaşımında Cr ayrışmasını engellemek amacıyla krom yerine eklenen Cu alaşımıyla oluşturulan homojen dağılımlı mikroyapı, Ti eklenmesi sonucu kimyasal olarak birbirinden farklı dendritik (BDR, İDR) ve titanyumca zengin interdendritik bölgeler oluşturmuştur. Katılaşma sırasında oluşan BDR ve IDR bölgeler birbirinden farklı korozyon potansiyellerine sahip olmasından dolayı korozyon ölçümlerinde anodik ve katodik bölgeler oluşturur. Şekil 3.22.a CoCuFeNiMnTi_{0.1} alaşımına

ait SEM görüntüsü incelendiğinde korozyon sonucu mikroyapı görüntülerine interdendritik bölgelerin çözündüğü görülmüştür.

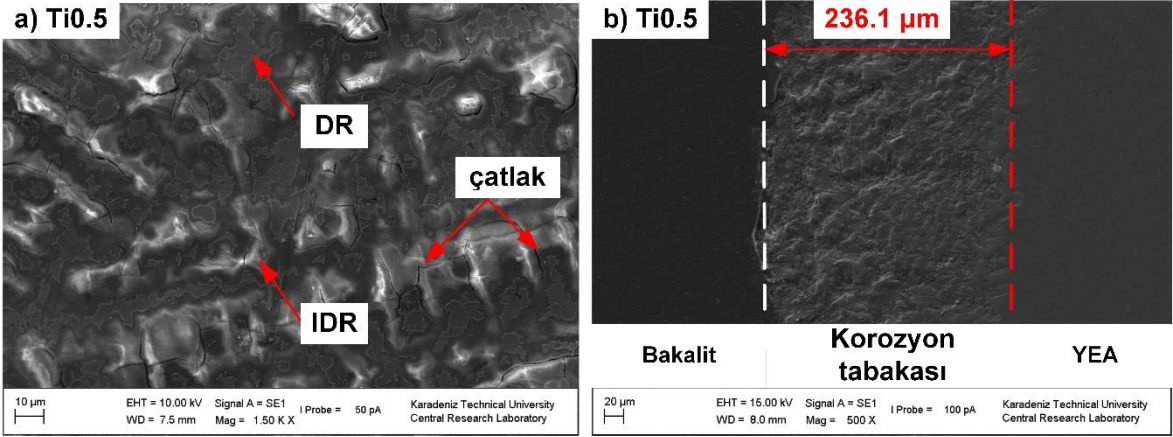


Şekil 3.22. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi_{0.1} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi_{0.1} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi_{0.1} ait yan kesit görüntüsü (b).

Bu benzer durum, %0.3 titanyum içeren CoCuFeNiMnTi_{0.3} alaşımında da ortaya çıkmıştır (Şekil 3.23.a). Alaşımların korozyon sonrası yüzeylerinden gözlenen bu sonuç Şekil 3.22.b ve Şekil 3.23.b sırasıyla %0.1 ve %0.3 Ti dop edilmiş alaşımlara ait yan kesit görüntülerinden görülebilir. Şekil 3.22.b' deki CoCuFeNiMnTi_{0.1} alaşımında korozyona uğrayan tabaka kalınlığı 11.98 µm iken Şekil 3.23.b' deki CoCuFeNiMnTi_{0.3} alaşımı için 24.02 µm olarak ölçülmüştür. Bu olayın temel sebebi, şekillerden de anlaşılacağı üzere alaşımın kompozisyonundaki Ti miktarının artmasından kaynaklı olarak interdendritik bölgelerin genişlemesidir. Titanyumun oranına bağlı olarak ortaya çıkan bu etki mikroyapı fotoğraflarda görüldüğü gibi aynı zamanda Şekil 3.22.a ve Şekil 3.23' de verilen görüntülerde de görülmektedir. CoCuFeNiMn alaşımına dop edilen Ti miktarının belirli bir orana ulaşmasıyla birlikte korozyona uğrayan yüzeyde Cu₂O tabakasıyla birlikte TiO₂ pasivasyon tabakaları oluşmaktadır.

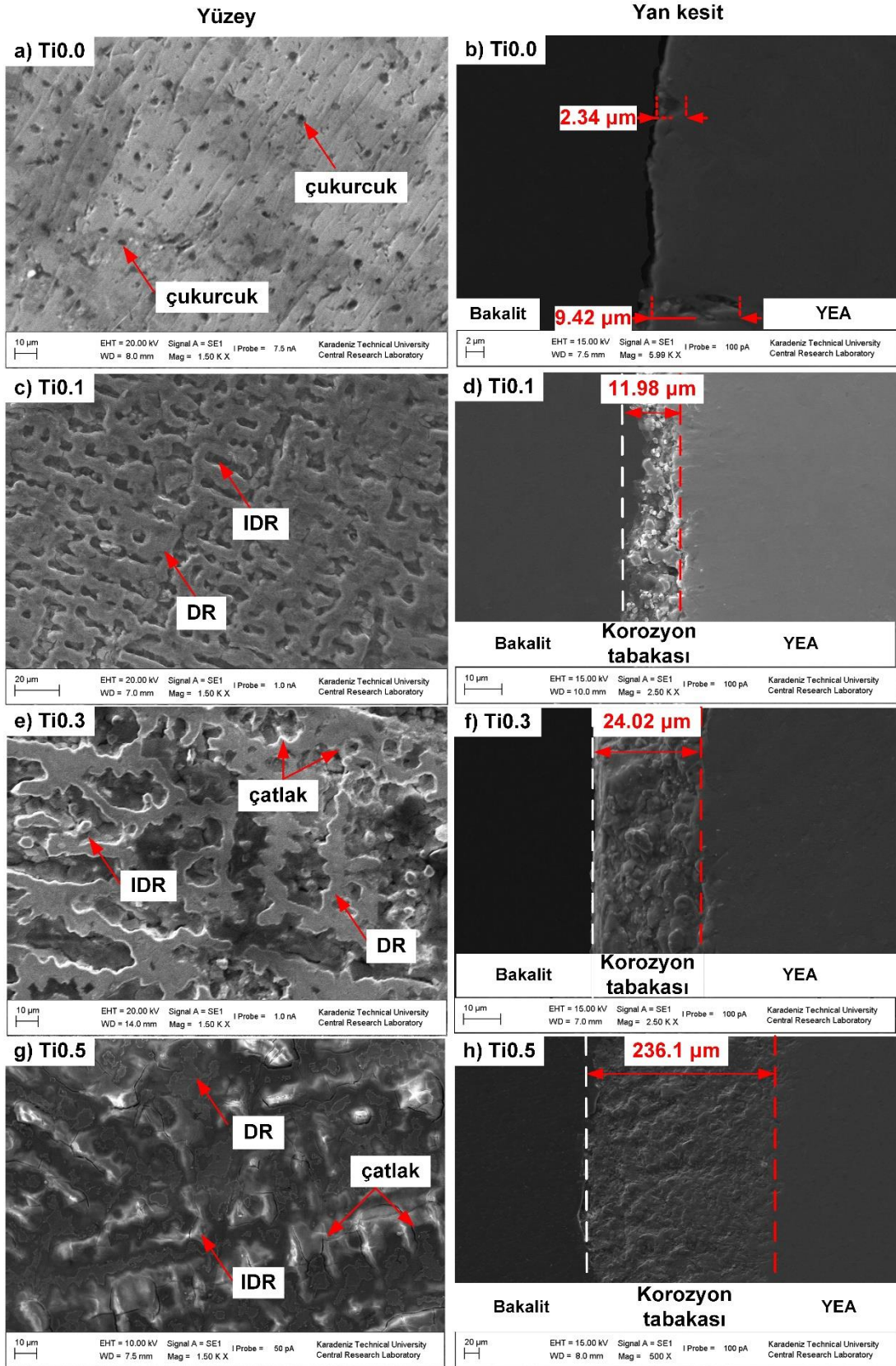


Şekil 3.23. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi_{0.3} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi_{0.3} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi_{0.3} ait yan kesit görüntüsü (b).



Şekil 3.24. Yüksek entropili CoCuFeNiMnTi_{0.5} korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri. CoCuFeNiMnTi_{0.5} alaşımına ait yüzey görüntüsü(a), CoCuFeNiMnTi_{0.5} ait yan kesit görüntüsü (b).

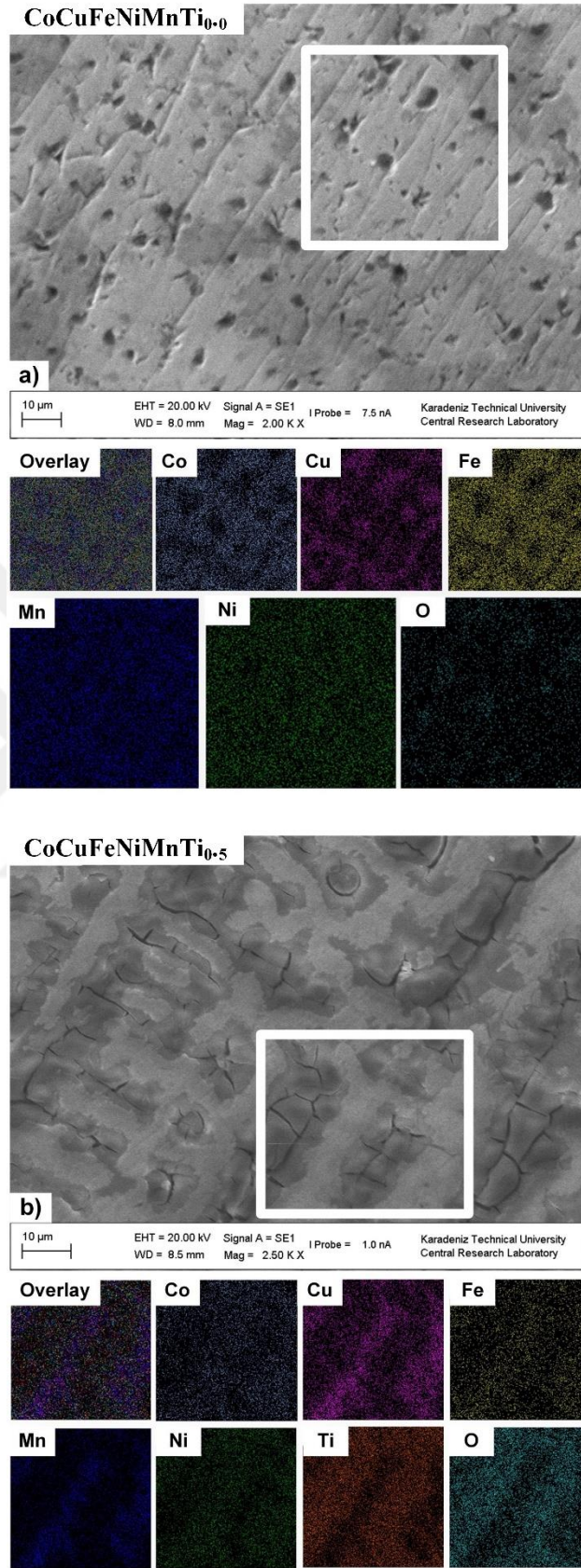
Cu elementinin korozyon üzerindeki bu olumlu etkisi literatürdeki bazı çalışmalarda ifade edilmiştir. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen CoCuFeNiMn yüksek entropili alaşımına 0.1-0.5 oranlarında Ti dop edilmesiyle değişen mikroyapı özellikleri korozyon özelliklerini de tamamen değişmesine neden olmuştur. CoCuFeNiMnTi_{0.1}, CoCuFeNiMnTi_{0.3} ve CoCuFeNiMnTi_{0.5} alaşımlarının korozyondan sonraki yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 3.22.a, Şekil 3.23.a, Şekil 3.24.a, yan kesit görüntüleri Şekil 3.22.b, Şekil 3.23.b, Şekil 3.24.b, verilmiştir.



Şekil 3.25. Yüksek entropili alaşımların korozyon sonrası yüzey ve yan kesit görüntüleri

Bu tabakanın oluşu Şekil 3.26.b' de verilen EDS görüntüsünden anlaşılmaktadır. EDS analizine göre dendritik bölgelerde Cu ve O elementlerinin yoğunluğu görülürken, interdendritik bölgelerde Ti ve O elementlerinin yoğun olduğu görülmektedir. Cu ve O yoğun olduğu dendritik bölgenin kompozisyonu atomikçe %8.24 Co, %28.41 Cu, %4.01 Fe, %11.25 Mn, %13.91 Ni %10.73 Ti ve %23.45 O olduğu belirlenmiştir. Ti ve O yoğun olduğu interdendritik bölge atomikçe %1.26 Co, %6.86 Cu, %1.63 Fe, %3.22 Mn, %4.07 Ni %12.45 Ti ve %70.51 O kompozisyonundan oluşmaktadır. CoCuFeNiMnTi_{0.5} alaşımında görülen bu durum Şekil 3.20.d verilen faz açısı eğrisinde de tespit edilmiştir. %0.4 ve %0.5 Ti içeren alaşımlarda yaklaşık 0.05 Hz frekansında faz açısının yükselmesi, yüzeyde daha yalıtkan bir oksit tabakasının oluştuğu sonucu SEM analizlerini doğrulamaktadır. Kritik Ti oranının aşılmasıyla yüzeyde oluşan yalıtkan TiO₂ pasivasyon tabakası üzerinde oluşan çatlaklar tabakanın koruyucu olmadığını ve korozyonun alaşımın iç bölgelerine doğru ilerlediğini göstermektedir. Bu durum Şekil 3.25.h CoCuFeNiMnTi_{0.5} alaşımına ait yan kesit görüntüsünden anlaşılmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi oluşan korozyona uğramış tabakanın kalınlığı 236.1 µm'dur. CoCuFeNiMnTi_{0.3} ve CoCuFeNiMnTi_{0.5} alaşımlarının korozyon sonrası yan kesit görüntüleri karşılaştırıldığında oluşan korozyon tabakasının yaklaşık 10 kat artışı belirlenmiştir. Korozyon hızından kaynaklı olarak korozyon tabakaları arasındaki fark Tablo 2'de verilen İcorr ve corrosion hızı ile orantılıdır. Literatüre göre Ti elementinin Cr, Al, Ni gibi elementlerden daha düşük elektrot potansiyeline sahip olmasına karşın pasivasyon yeteneği bu elementlerden daha yüksek olduğu bilinmektedir (Abolkassem vd., 2021; Fu vd., 2021). Ti elementi, birçok sulu çözeltide sahip olduğu pasivasyon potansiyeli sebebiyle mükemmel yakın korozyon direnci gösterir. Ancak, literatürün aksine bu çalışmada Ti miktarının artmasına rağmen YEA alaşımın korozyon direnci azalmaktadır. Ti içeren yüksek entropili alaşımlarda korozyon sırasında Ti sahip olduğu pasivasyon potansiyeli sebebiyle daha geniş pasif bir bölge ve daha yüksek bozunma potansiyeli oluşmaktadır. Bu durum yüksek entropili alaşımlarda Ti çukurcuk korozyon direncini geliştirerek alaşımın hasara uğrama süresini uzatır. Yüksek entropili alaşımların yüzeyinde pasif filmin oluşmasında metal/film ve film/çözelti ara yüzlerinde gerçekleşen reaksiyon etkilidir. Alaşım yüzeyinde oluşan pasif filmin bozunması ara yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlardan dolayı metal ve çözeltideki iyon değişimlerinden kaynaklanmaktadır. Alaşımda bulunan metal ve oksijen boşluklarından (metal vacancies) alaşımın yüzeyinde oluşan pasif filmin içerisine ve dışarısına doğru metal iyonları taşınır. Pasif filmin altındaki oksitlenmemiş metal iyonlarının varlığı pasif film tabakasında

bozunmaya neden olur. Ti içeren alaşımlarda kompozisyonu birbirinden farklı bölgelerin oluşması veya çok fazlı yapıların bulunması pasif filmin özellikleri üzerinde olumsuz etki oluşturur. Şöyle ki, bu çalışma için %0.4 ve %0.5 Ti içeren CoCuFeNiMnTi alaşımlarında yüzeyde oluşan pasif TiO_2 filminde çatlakların oluşması ve bu çatlakların altındaki oksidasyona uğramamış metal iyonlarının solüsyonla tekrarlı şekilde reaksiyona girmesi sonucu kalın bir korozyona uğramış tabaka oluşur. Bu çalışmada da bu hipotez üzerinden yola çıkıldığında YEA alaşımının yüzeyinde oluşan pasif filmin korozyona karşı direnç oluşturmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, CoCuFeNiMn alaşımına Ti eklenmesi çukurcuk korozyonuna karşı direnç oluşturmaya rağmen, yüzeyde oluşan pasif filmin tekrarlı bir şekilde kırılması korozyon hızını artırmaktadır. Fu vd. (Fu vd., 2021) ve Zhao vd. (Y. Zhao vd., 2019)' nin yapmış oldukları çalışmalarda Ti elementinin YEA alaşımlardaki olumsuz etkisi ortaya konmuştur. Ayrıca bu çalışmaya benzer şekilde artan Ti oranının çukurcuk korozyonunu engellediği sonucu ortaya çıkartılmıştır.



Şekil 3.26. Üretilen yüksek entropili alaşımların korozyon sonra elementlerin dağılımları

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, vakum ark eritme yöntemiyle üretilen yüksek entropili alaşım CoCuFeNiMnTix ($x=0,0-0,5$) ve %3,5 NaCl çözeltisinde Ti ilavesinin alaşımın mikroyapısı ve korozyon özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- σ -Cr fazının ayrışmasını önlemek için Cr yerine yüksek entropili alaşımlarda YMK stabilizatörü olarak da kullanılan Cu eklendiğinde tek fazlı bir YMK yapısı oluşmuştur.
- Ti içermeyen CoCuFeMnNi alaşımı ve Ti katkılı CoCuFeNiMnTix ($x=0,0-0,5$) alaşımları dendritik olarak katılaşmıştır. CoCuFeMnNiTi_{0.1} alaşımı, CoCuFeMnNi alaşımından daha ince bir mikro yapıya sahip olmuştur, ancak Ti oranının 0,1' den çıkarak 0,5'e gelmesiyle, özellikle birincil dendritik kolların kalınlaşmasıyla mikro yapı kabalaşmıştır.
- Cu elementinin pozitif karışım entalpisi nedeniyle Ti içermeyen CoCuFeMnNi alaşımı için homojen bir mikro yapı oluşmuş, ancak alaşıma Ti ilavesi interdendritik bölgelerde Ti bakımından zengin faz oluşumuna neden olmuştur.
- CoCuFeNiMnTix alaşımlarının korozyon direnci Ti ilavesinin artmasıyla azalmıştır. CoCuFeNiMn alaşımı için Ecorr ve Icorr değerleri sırasıyla - 0,322 V ve $6,30 \times 10^{-7}$ A.cm⁻² olarak bulunmuş ve bu değerler CoCuFeNiMnTi_{0.5} için sırasıyla - 0,982 V ve $1,16 \times 10^{-3}$ A.cm⁻² olarak ölçülmüştür.
- Ti içermeyen CoCuFeNiMn alaşımında çukurcuk korozyonu meydana gelirken, Ti katkılı CoCuFeNiMnTix alaşımlarında Ti bakımından zengin interdendritik bölgelerin oluşması korozyon tipinin galvanik korozyona dönüşmesine neden olmuştur.
- Alaşımdaki Ti miktarı kritik bir oranı aştığında yalıtkan TiO₂ pasivasyon tabakasında çatlaklar oluşur ki bu oksit tabakasının koruyucu olmadığını gösterir ve korozyon alaşımın iç kısımlarına doğru ilerler.

5. ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda yüksek entropili alaşımlar CoCuFeNiMnTix ($x=0,0-0,5$) üretilmiş *Journal of Alloys and Compounds* dergisinde makale yayınlanmıştır. Bu çalışmalar doğrultusunda CoCuFeNiMn alaşımlarının geliştirilmesine yönelik öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- CoCuFeNiMn alaşımlarına korozyon direnci yüksek elementler dop edilebilir.
- CoCuFeNiMn alaşımlarına titanyumun oluşturduğu negatif karışım entalpisi yerine pozitif karışım entalpisi sağlayan diğer elementler eklenebilir.
- Refrakter elementler ilave edilip alaşımın fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abolkassem, S. A., Mohamed, L. Z., Gaber, G. A. ve Elkady, O. A., 2021. Microstructure and corrosion behavior of FeNiCoCrCu and FeNiCoCrMn high entropy alloys manufactured by powder metallurgy in different acid media, Journal of Materials Research and Technology, 10, 1122-1142.
- 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, 26,8, 1099-1133.
- Braic, V., Balaceanu, M., Braic, M., Vladescu, A., Panseri, S. ve Russo, A., 2012. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 10, 197-205.
- Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. ve Vincent, A. J. B., 2004. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Materials Science and Engineering: A, 375-377, 213-218.
- Carroll, R., Lee, C., Tsai, C.-W., Yeh, J.-W., Antonaglia, J., Brinkman, B. A. W., LeBlanc, M., Xie, X., Chen, S., Liaw, P. K. ve Dahmen, K. A., 2015. Experiments and Model for Serration Statistics in Low-Entropy, Medium-Entropy and High-Entropy Alloys, Scientific Reports, 5,1, 16997.
- Chang, C.-C., Hsiao, Y.-T., Chen, Y.-L., Tsai, C.-Y., Lee, Y.-J., Ko, P.-H. ve Chang, S.-Y., 2022. Lattice distortion or cocktail effect dominates the performance of Tantalum-based high-entropy nitride coatings, Applied Surface Science, 577, 151894.
- Chen, J., Zhou, X., Wang, W., Liu, B., Lv, Y., Yang, W., Xu, D. ve Liu, Y., 2018. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties, Journal of Alloys and Compounds, 760, 15-30.
- Chou, H.-P., Chang, Y.-S., Chen, S.-K. ve Yeh, J.-W., 2009. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys, Materials Science and Engineering: B, 163,3, 184-189.
- Chou, Y. L., Yeh, J. W. ve Shih, H. C., 2010. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_x$ in aqueous environments, Corrosion Science, 52,8, 2571-2581.
- Chung, K. S., Yiu, P. M., Hung, T. F. ve Shek, C. H., 2021. Strengthening and deformation mechanism of a $\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ high entropy alloy with high nitrogen content, Journal of Alloys and Compounds, 871, 159587.

- Cui, P., Ma, Y., Zhang, L., Zhang, M., Fan, J., Dong, W., Yu, P., Li, G. ve Liu, R., 2018. Effect of Ti on microstructures and mechanical properties of high entropy alloys based on CoFeMnNi system, Materials Science and Engineering: A, 737, 198-204.
- Curtarolo, S., Hart, G. L. W., Nardelli, M. B., Mingo, N., Sanvito, S. ve Levy, O., 2013. The high-throughput highway to computational materials design, Nature Materials, 12,3, 191-201.
- Durga, A., Pettersson, N. H., Malladi, S. B. A., Chen, Z., Guo, S., Nyborg, L. ve Lindwall, G., 2021. Grain refinement in additively manufactured ferritic stainless steel by in situ inoculation using pre-alloyed powder, Scripta Materialia, 194, 113690.
- Eißmann, N., Mühle, U., Gaitzsch, U., Walther, G., Weißgärber, T. ve Kieback, B., 2021. Precipitation hardening of high entropy alloy CoCrFeMnNi containing titanium, Journal of Alloys and Compounds, 857, 157610.
- El Warraky, A., El Shayeb, H. A. ve Sherif, E. M., 2004. Pitting corrosion of copper in chloride solutions, Anti-Corrosion Methods and Materials, 51,1, 52-61.
- Fu, Y., Li, J., Luo, H., Du, C. ve Li, X., 2021. Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys, Journal of Materials Science & Technology, 80, 217-233.
- Gali, A. ve George, E. P., 2013. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys, Intermetallics, 39, 74-78.
- Ghassemali, E., Sonkusare, R., Biswas, K. ve Gurao, N. P., 2017. In-situ study of crack initiation and propagation in a dual phase AlCoCrFeNi high entropy alloy, Journal of Alloys and Compounds, 710, 539-546.
- 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, 21,6, 433-446.
- Guo, S., Ng, C., Lu, J. ve Liu, C. J. J. o. a. p., 2011. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, 109,10, 103505.
- Hassan, M. A., Yehia, H. M., Mohamed, A. S. A., El-Nikhaily, A. E. ve Elkady, O. A., 2021. Effect of Copper Addition on the AlCoCrFeNi High Entropy Alloys Properties via the Electroless Plating and Powder Metallurgy Technique, 11,5, 540.
- Hemphill, M. A., Yuan, T., Wang, G. Y., Yeh, J. W., Tsai, C. W., Chuang, A. ve Liaw, P. K., 2012. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys, Acta Materialia, 60,16, 5723-5734.
- Hsu, Y.-J., Chiang, W.-C. ve Wu, J.-K., 2005. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution, Materials Chemistry and Physics, 92,1, 112-117.

- Ikehata, H. ve Jäggle, E., 2021. Evaluation of microstructure and tensile properties of grain-refined, Ti-alloyed ferritic stainless steel fabricated by laser powder bed fusion, Materials Science and Engineering: A, 818, 141365.
- Jien-Wei Yeh, S.-K. C., Su-Jien Lin, 2004. <Yeh_et_al-2004-Advanced_Engineering_Materials.pdf>.
- Kai, W., Li, C. C., Cheng, F. P., Chu, K. P., Huang, R. T., Tsay, L. W. ve Kai, J. J., 2016. The oxidation behavior of an equimolar FeCoNiCrMn high-entropy alloy at 950°C in various oxygen-containing atmospheres, Corrosion Science, 108, 209-214.
- Kao, Y.-F., Chen, T.-J., Chen, S.-K. ve Yeh, J.-W., 2009. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0≤x≤2) high-entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds, 488,1, 57-64.
- Kareer, A., Waite, J. C., Li, B., Couet, A., Armstrong, D. E. J. ve Wilkinson, A. J., 2019. Short communication: ‘Low activation, refractory, high entropy alloys for nuclear applications’, Journal of Nuclear Materials, 526, 151744.
- Kunce, I., Polanski, M., Karczewski, K., Plocinski, T. ve Kurzydowski, K. J., 2015. Microstructural characterisation of high-entropy alloy AlCoCrFeNi fabricated by laser engineered net shaping, Journal of Alloys and Compounds, 648, 751-758.
- Liu, L., Zhu, J. B., Li, L., Li, J. C. ve Jiang, Q., 2013. Microstructure and tensile properties of FeMnNiCuCoSn_x high entropy alloys, Materials & Design, 44, 223-227.
- Liu, X., Duan, Y., Yang, X., Huang, L., Gao, M. ve Wang, T., 2021. Enhancement of magnetic properties in FeCoNiCr_{0.4}CuX high entropy alloys through the cocktail effect for megahertz electromagnetic wave absorption, Journal of Alloys and Compounds, 872, 159602.
- Liu, Y., Yang, Y., Mai, S., Wang, D. ve Song, C., 2015. Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder, Materials & Design, 87, 797-806.
- Lu, C.-W., Lu, Y.-S., Lai, Z.-H., Yen, H.-W. ve Lee, Y.-L., 2020. Comparative corrosion behavior of Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ dual-phase high-entropy alloy and CoCrFeMnNi high-entropy alloy in 3.5 wt% NaCl solution, Journal of Alloys and Compounds, 842, 155824.
- Luo, H., Li, Z., Mingers, A. M. ve Raabe, D., 2018. Corrosion behavior of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy compared with 304 stainless steel in sulfuric acid solution, Corrosion Science, 134, 131-139.
- MacDonald, B. E., Fu, Z., Wang, X., Li, Z., Chen, W., Zhou, Y., Raabe, D., Schoenung, J., Hahn, H. ve Lavernia, E. J., 2019. Influence of phase decomposition on mechanical behavior of an equiatomic CoCuFeMnNi high entropy alloy, Acta Materialia, 181, 25-35.
- Meghwal, A., Anupam, A., Luzin, V., Schulz, C., Hall, C., Murty, B. S., Kottada, R. S., Berndt, C. C. ve Ang, A. S. M., 2021. Multiscale mechanical performance and

- corrosion behaviour of plasma sprayed AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings, Journal of Alloys and Compounds, 854, 157140.
- Mehta, A. ve Sohn, Y. H., 2021. Fundamental Core Effects in Transition Metal High-Entropy Alloys: “High-Entropy” and “Sluggish Diffusion” Effects, Diffusion Foundations, 29, 75-93.
- Miracle, D. B., Miller, J. D., Senkov, O. N., Woodward, C., Uchic, M. D. ve Tiley, J., 2014. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications, 16,1, 494-525.
- Murty B.S. ve Ranganathan J. W. Y., S., 2014. B.S. Murty, Jien-Wei Yeh and S. Ranganathan (Auth.) - High Entropy Alloys-Butterworth Heinemann, Butterworth-Heinemann.
- Murty, B. S., Yeh, J.-W., Ranganathan, S. ve Bhattacharjee, P., 2019. High-entropy alloys, Elsevier.
- Ocelík, V., Janssen, N., Smith, S. N. ve De Hosson, J. T. M., 2016. Additive Manufacturing of High-Entropy Alloys by Laser Processing, JOM, 68,7, 1810-1818.
- Otto, F., Yang, Y., Bei, H. ve George, E. P., 2013. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, Acta Materialia, 61,7, 2628-2638.
- Popescu, G., Csaki, I., Popescu, C., Matara, M. ve Vasile, E., 2014. Microstructure and hardness investigation on high entropy alloy matrix composite material reinforced with graphite particles.
- Qiang, Y., Zhang, S., Guo, L., Zheng, X., Xiang, B. ve Chen, S., 2017. Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid, Corrosion Science, 119, 68-78.
- Qiu, X. W., Zhang, Y. P. ve Liu, C. G., 2014. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTix high-entropy alloy coatings, Journal of Alloys and Compounds, 585, 282-286.
- Ray, M. ve Singh, V. B., 2011. Effect of sulfuric acid on corrosion and passivation of 316 SS in organic solution, Journal of the Electrochemical Society, 158,11, C359-C368.
- Ruiz-Luna, H., Porcayo-Calderón, J., Mora-García, A. G., López-Báez, I., Martínez-Gómez, L. ve Muñoz-Saldaña, J., 2019. Corrosion Performance of AISI 304 Stainless Steel in CO₂-Saturated Brine Solution, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 55,6, 1226-1235.
- Senkov, O. N. ve Miracle, D. B., 2001. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys, Materials Research Bulletin, 36,12, 2183-2198.
- Senkov, O. N., Wilks, G. B., Miracle, D. B., Chuang, C. P. ve Liaw, P. K., 2010. Refractory high-entropy alloys, Intermetallics, 18,9, 1758-1765.

- Shams, S. A. A., Kim, G., Won, J. W., Kim, J. N., Kim, H. S. ve Lee, C. S., 2021. Effect of grain size on the low-cycle fatigue behavior of carbon-containing high-entropy alloys, Materials Science and Engineering: A, 810, 140985.
- Shi, Y., Yang, B. ve Liaw, P. K., 2017. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review, 7,2, 43.
- Shuang, S., Ding, Z. Y., Chung, D., Shi, S. Q. ve Yang, Y., 2020. Corrosion resistant nanostructured eutectic high entropy alloy, Corrosion Science, 164, 108315.
- Sokkalingam, R., Sivaprasad, K., Duraiselvam, M., Muthupandi, V. ve Prashanth, K. G., 2020. Novel welding of Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy: Corrosion behavior, Journal of Alloys and Compounds, 817, 153163.
- Su, Y., Liang, X., Liu, Y. ve Dai, Z., 2020. Effect of Ti Addition on the Microstructure and Property of FeAlCuCrNiMo_{0.6} High-Entropy Alloy, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 33,7, 957-967.
- Sun, H. F., Guo, N., Wang, C. M., Li, Z. L. ve Zhu, H. Y., 2011. Study of the Microstructure of High-Entropy Alloys AlFeCuCoNiCrTiX (x=0, 05, 1.0), Applied Mechanics and Materials, 66-68, 894-900.
- Takeuchi, A. ve Inoue, A., 2005. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, MATERIALS TRANSACTIONS, 46,12, 2817-2829.
- Tian, F., Varga, L. K., Chen, N., Shen, J. ve Vitos, L., 2015. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness, Intermetallics, 58, 1-6.
- Tong, C.-J., Chen, Y.-L., Yeh, J.-W., Lin, S.-J., Chen, S.-K., Shun, T.-T., Tsau, C.-H. ve Chang, S.-Y., 2005. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, Metallurgical and Materials Transactions A, 36,4, 881-893.
- Tsai, K. Y., Tsai, M. H. ve Yeh, J. W., 2013. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys, Acta Materialia, 61,13, 4887-4897.
- Tung, C.-C., Yeh, J.-W., Shun, T.-t., Chen, S.-K., Huang, Y.-S. ve Chen, H.-C., 2007. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, Materials Letters, 61,1, 1-5.
- Varalakshmi, S., Kamaraj, M. ve Murty, B. S., 2008. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 460,1, 253-257.
- Wang, H., Chen, D., An, X., Zhang, Y., Sun, S., Tian, Y., Zhang, Z., Wang, A., Liu, J., Song, M., Ringer, S. P., Zhu, T. ve Liao, X., 2021. Deformation-induced crystalline-to-amorphous phase transformation in a CrMnFeCoNi high-entropy alloy, 7,14, eabe3105.

- Wang, Z., Wang, X., Yue, H., Shi, G. ve Wang, S., 2015. Microstructure, thermodynamics and compressive properties of AlCoCrCuMn-x (x=Fe, Ti) high-entropy alloys, Materials Science and Engineering: A, 627, 391-398.
- Watanabe, H., Murata, T., Nakamura, S., Ikeo, N., Mukai, T. ve Tsuchiya, K., 2021. Effect of cold-working on phase formation during heat treatment in CrMnFeCoNi system high-entropy alloys with Al addition, Journal of Alloys and Compounds, 872, 159668.
- Xiao, L. L., Zheng, Z. Q., Guo, S. W., Huang, P. ve Wang, F., 2020. Ultra-strong nanostructured CrMnFeCoNi high entropy alloys, Materials & Design, 194, 108895.
- Xu, X. D., Guo, S., Nieh, T. G., Liu, C. T., Hirata, A. ve Chen, M. W., 2019. Effects of mixing enthalpy and cooling rate on phase formation of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys, Materialia, 6, 100292.
- Xu, Z., Zhang, H., Du, X., He, Y., Luo, H., Song, G., Mao, L., Zhou, T. ve Wang, L., 2020. Corrosion resistance enhancement of CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated by additive manufacturing, Corrosion Science, 177, 108954.
- Ye, G. X., Wu, B., Zhang, C. H., Chen, T., Lin, M. H., Xie, Y. J., Xiao, Y. X., Zhang, W. J., Zhang, L. K., Zheng, Z. H. ve Wang, C., 2012. Study of Solidification Microstructures of Multi-Principal High-Entropy Alloy FeCoNiCrMn by Using Experiments and Simulation, Advanced Materials Research, 399-401, 1746-1749.
- Ye, Y. F., Wang, Q., Lu, J., Liu, C. T. ve Yang, Y., 2016. High-entropy alloy: challenges and prospects, Materials Today, 19,6, 349-362.
- Yeh, J.-W., Chang, S.-Y., Hong, Y.-D., Chen, S.-K. ve Lin, S.-J., 2007. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements, Materials Chemistry and Physics, 103,1, 41-46.
- Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H. ve Chang, S.-Y., 2004. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, 6,5, 299-303.
- Yeh, J.-W. J. J., 2013. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys, 65,12, 1759-1771.
- Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H. ve Chang, S. Y., 2004. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, Advanced Engineering Materials, 6,5, 299-303.
- Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H. ve Chang, S. Y. J. A. E. M., 2004. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, 6,5, 299-303.
- Zhang, J., Qiu, H., Zhu, H. ve Xie, Z., 2021. Effect of Al additions on the microstructures and tensile properties of Al_xCoCr3Fe5Ni high entropy alloys, Materials Characterization, 175, 111091.

- Zhang, Y., Wang, D. ve Wang, S., 2022. High-Entropy Alloys for Electrocatalysis: Design, Characterization, and Applications, 18,7, 2104339.
- Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L. ve Liaw, P. K., 2008. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys, 10,6, 534-538.
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. ve Lu, Z. P., 2014. Microstructures and properties of high-entropy alloys, Progress in Materials Science, 61, 1-93.
- Zhao, J., Cao, W., Ge, C., Tan, Y., Zhang, Y. ve Fei, Q., 2009. Research on laser engineered net shaping of thick-wall nickel-based alloy parts, Rapid Prototyping Journal, 15,1, 24-28.
- Zhao, R.-F., Ren, B., Cai, B., Liu, Z.-X., Zhang, G.-P. ve Zhang, J.-j., 2019. Corrosion behavior of $\text{Co}_x\text{CrCuFeMnNi}$ high-entropy alloys prepared by hot pressing sintered in 3.5% NaCl solution, Results in Physics, 15, 102667.
- Zhao, Y., Wang, M., Cui, H., Zhao, Y., Song, X., Zeng, Y., Gao, X., Lu, F., Wang, C. ve Song, Q., 2019. Effects of Ti-to-Al ratios on the phases, microstructures, mechanical properties, and corrosion resistance of $\text{Al}_{2-x}\text{CoCrFeNiTi}_x$ high-entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds, 805, 585-596.

ÖZGEÇMİŞ

Furkan ALPTEKİN İlköğretim eğitimini 4 Eylül İlköğretim okulunda, ortaöğretimi Fatih İlköğretim okulunda bitirdikten sonra lise eğitimini Tire Kutsan Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 2014 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başlamış 2019 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl içerisinde Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans programına başlamıştır. Lisansüstü eğitimi boyunca 3 TÜBİTAK projesi içerisinde 2'sinde bursiyer olarak görev alırken 1'inde Trabzon TEKNOKENT'de Ar-Ge mühendisi olarak görev almıştır. Bunların dışında 5 Bilimsel Araştırma Projesinde (BAP) araştırmacı ünvanı ile çalışmıştır. Yaptığı çalışmalar neticesinde şu ana kadar Q1 olmak üzere 2 SCI yayın ve 6 bildirisi bulunmaktadır.