



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TİTANYUM (Ti) KATKILI AlCoCuNi YÜKSEK
ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN MEKANİKSEL
ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Feyzullah KAYA

Danışman
Doç. Dr. Mustafa OKUMUŞ

Aralık-2021
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Feyzullah KAYA tarafından hazırlanan “Titanyum (Ti) Katkılı AlCoCuNi Yüksek Entropili Alaşımların Mekaniksel Alaşımlama ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 10/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Serkan ÖZEL

Danışman

Doç. Dr. Mustafa OKUMUŞ

Üye

Prof. Dr. Yahya Hışman ÇELİK

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Tarık ARAL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdür V.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Feyzullah KAYA

Tarih: 10/12/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİTANYUM (Ti) KATKILI AlCoCuNi YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN MEKANİKSEL ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Feyzullah KAYA

BATMAN ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Mustafa OKUMUŞ

2021, 61 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mustafa OKUMUŞ

Prof. Dr. Serkan ÖZEL

Prof. Dr. Yahya Hışman ÇELİK

Bu tez çalışmasında %4-8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımları farklı öğütme sürelerinde mekanik alaşımlama ile nanoyapılı toz olarak üretildi. Üretilen alaşımların mikroyapısal karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu/enerji dağıtıcı X-ışını (SEM/EDX) analizleri yapıldı ve ayrıca termal karakterizasyonu diferansiyel termal analiz (DTA) ile yapıldı. Toz metalürjisi prosesleri sonucu oluşturulan numunelerin yüzey morfolojileri optik mikroskop (OM) ile incelendi ve ayrıca mikrosertlik analizi de yapıldı. XRD sonuçları 80-120 saat öğütmelerde intermetalik ve katı çözültü fazlarının oluştuğunu gösterdi ve ayrıca öğütme süresi arttıkça kristalit boyutunda azalma olurken kafes gerilmesinde ve dislokasyon yoğunluğunda artma olduğunu gösterdi. XRD taramasında elde edilen maksimum pik değerlerinin Scherrer denkleminde kullanarak minimum kristalit boyutu değeri %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşım için yaklaşık 3 nm olarak bulundu. SEM/EDX analizleri öğütme süresi arttıkça parçalanma, kırılma, topaklaşma ve kaynaklaşmalar olduğunu, partikül boyutunun küçüldüğünü ve daha homojen bir yapı oluştuğunu gösterdi. DTA analizleri düşük öğütme sürelerinde (0-30 saat) yaklaşık 565 °C sıcaklıkta AlNi₃ fazının kristalleşmesini işaret eden bir ekzotermik pik gösterirken yüksek öğütme sürelerinde (30-120 saat) herhangi bir pik göstermemiştir. OM analizleri öğütme süresi 0 saatten 120 saate arttıkça partikül boyutlarında küçülmeler, daha homojen bir yapı ve boşluk miktarında azalmalar olduğunu gösterdi. Preslenen ve sinterlenen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşım numunelerinde öğütme süresi arttıkça yeni intermetalik veya katı çözültü fazların oluşumu sonucu mikrosertliğin arttığı gözlenmiştir. Üretilen alaşımlarda maksimum mikrosertlik değeri 120 saat öğütme ile üretilen ve 815 °C'de sinterlenen %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşım numunesinde 882 ± 20 HV olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre 120 saat öğütme ile üretilen %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımın mekanik özelliklerinin bu çalışmada üretilen diğer tüm alaşımların mekanik özelliklerinden daha üstün olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mekanik alaşımlama, Mikrosertlik, Mikroyapısal özellikler, Termal özellikler, Yüksel entropili alaşımlar

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM (Ti) DOPED AlCoCuNi HIGH ENTROPY ALLOYS BY MECHANICAL ALLOYING

Feyzullah KAYA

**INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES
OF BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa OKUMUŞ

2021, 61 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mustafa OKUMUŞ

Prof. Dr. Serkan ÖZEL

Prof. Dr. Yahya Hışman ÇELİK

In this thesis, 4-8% (at.) Ti doped AlCoCuNiTi high entropy alloys were produced as nanostructured powder by mechanical alloying at different milling times. The microstructural characterization of the produced alloys was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray (SEM/EDX) analyzes, and also thermal characterization was performed by differential thermal analysis (DTA). The surface morphologies of the samples formed as a result of powder metallurgy processes were examined with an optical microscope (OM) and microhardness analysis was also performed. XRD results showed the formation of intermetallic and solid solution phases at 80-120 h milling, and also showed that as the milling time increased, the crystallite size decreased while the lattice stress and dislocation density increased. By using the maximum peak values obtained in XRD scanning in the Scherrer equation, the minimum crystallite size value was found to be approximately 3 nm for the 8% Ti doped AlCoCuNiTi high entropy alloy. SEM/EDX analyzes showed that as the milling time increased, fragmentation, breakage, aggregation and welds occurred, the particle size decreased and a more homogeneous structure was formed. DTA analyzes showed an exothermic peak indicating the crystallization of the AlNi₃ phase at a temperature of about 565 °C at low milling times, while it did not show any peak at high milling times (30-120 hours). OM analyzes showed that as the milling time increased from 0 to 120 hours, there was a decrease in particle size, a more homogeneous structure and a decrease in the amount of voids. It was observed that the microhardness of the pressed and sintered AlCoCuNiTi high entropy alloy samples increased as the milling time increased as a result of the formation of new intermetallic or solid solution phases. The maximum microhardness value in the produced alloys was found to be 882 ± 20 HV₁ in the 8% Ti added AlCoCuNiTi alloy sample produced by milling for 120 h and sintered at 815 °C. According to the results obtained, it was understood that the mechanical properties of the 8% Ti doped AlCoCuNiTi alloy produced by milling for 120 h were superior to the mechanical properties of all other alloys produced in this study.

Keywords: High entropy alloys, Mechanical alloying, Microhardness, Microstructural properties, Thermal properties

ÖNSÖZ

Bu çalışmada farklı oranlarda Ti katkılı “AlCoCuNi” yüksek entropili alaşımları mekaniksel alaşımlama yöntemiyle üretilip alaşımın yapısal karakterizasyonu incelenmiştir.

Batman Üniversitesi Yüksek Lisans programının nihayi noktasına gelmiş bulunmaktayım. Yüksek Lisans eğitimim boyunca yol göstermekten hiç çekinmeyen ve bu tez çalışmasının belirlenmesinde, başlangıcından bitişine kadar olan tüm süreçte yardım etmekten adeta keyif alan değerli danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Mustafa OKUMUŞ’a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu günlere gelmem için maddi ve manevi olarak destek ve fedakârlıktan çekinmeyen, bu tez çalışmam esnasında her zaman yanımda olan, emek vermekten keyif alan, beni daima sabır ve anlayışla karşılayan ve moralimi hep üst seviyede tutan sevgili aileme ve eşim Hasanet KAYA’ya desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Feyzullah KAYA
BATMAN-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Alaşımlar.....	3
1.1.1. Demir esaslı alaşımlar.....	5
1.1.2. Demir dışı alaşımlar.....	5
1.1.2.1. Alüminyum alaşımları	8
1.1.2.2. Bakır alaşımları.....	8
1.1.2.3. Kurşun, nikel ve çinko alaşımları	9
1.2. Yüksek entropili alaşımlar	9
1.2.1. Yüksek entropili alaşımların amacı	11
1.2.2. Yüksek entropili alaşımların üretimi	11
1.2.2.1. Katı hal üretim yöntemi	12
1.2.2.1.1. Öğütme süresi	13
1.2.2.1.2. Öğütme ortamı/atmosferi	14
1.2.2.1.3. Bilya /toz oranı.....	14
1.2.2.1.4. Öğütme hızı.....	14
1.2.2.1.5. Öğütücü tipi	14
1.2.2.2. Sıvı hal üretim yöntemleri	15
1.2.2.3. Gaz hal üretim yöntemleri	17
1.2.3. Yüksek entropili alaşımlarda kafes yapısı	17
1.2.4. Yüksek entropili alaşımlarda temel etkiler	18
1.2.4.1. Yüksek entropi etkisi	19
1.2.4.2. Kafes çarpılmaları.....	20
1.2.4.3. Yavaş difüzyon etkisi (kinetik).....	22
1.2.4.4. Kokteyl (Karışım) malzeme etkisi	22
1.2.5. Yüksek entropili alaşımların gösterimi.....	23
1.2.6. YEA'ların uygulama alanları ve özellikleri.....	24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Malzemelerin Hazırlanması	28
3.2. Mekaniksel alaşımlama işlemi.....	30
3.2.1. Mekaniksel alaşımlamanın avantajları.....	31
3.3. Alaşımların Preslenmesi	31
3.4. Alaşımların Sinterlenmesi.....	32

3.5. Alaşımların Parlatılması	33
3.6. Alaşımların Dağlanması	34
3.7. Alaşımların Karakterizasyonu	34
3.7.1. XRD Analizleri	34
3.7.2. OM Analizleri	36
3.7.3. Sertlik Analizleri.....	37
3.7.4. DTA Analizleri	38
3.7.5. SEM/EDX Analizleri.....	38
3.7.6. Yoğunluk Analizleri	38
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	40
4.1. XRD Analiz Sonuçları	40
4.2. Optik Mikroskop Analiz Sonuçları.....	46
4.3. Sertlik Analiz Sonuçları.....	49
4.4. DTA Analiz Sonuçları	50
4.5. SEM/EDX Analiz Sonuçları.....	52
4.6. Yoğunluk Analiz Sonuçları	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
5.1. Sonuçlar	59
5.2. Öneriler	60
KAYNAKLAR	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Demir dışı metallerin alaşımları ve alaşımların işleme tekniği	7
Şekil 1. 2. Tek bir elemente (a), geleneksel alaşıma (b), yüksek entropili bir alaşıma (c) ait kafes yapısının şematik gösterimi	10
Şekil 1.3. YEA üretim yöntemleri	12
Şekil 1.4. Mekanik alaşımlama işlemi	13
Şekil 1.5. Değirmenin çalışma prensibi	15
Şekil 1.6. Bridgman katılaşma metodu	16
Şekil 1.7. Lens yöntemi.	17
Şekil 1.8. Karışım entropilerine göre yüksek entropili alaşımların sınıflandırılması.....	19
Şekil 1.9. Alaşımdaki element sayısına göre karışım entropisinin değişimi	20
Şekil 1.10. Saf metal ile 5 bileşenli YEA'ya ait latislerinin şematik görünümü	21
Şekil 1.11. Latis distorsiyonu etkisinin Bragg kırınımı üzerindeki şematik gösterimi: a) aynı atomlardan oluşan mükemmel kafes b) farklı büyüklükteki atomların katı çözeltisi olan distorsiyona uğramış kafes, c) XRD şiddeti üzerinde sıcaklık ve distorsiyon etkileri	21
Şekil 1. 12. Farklı x değerlerine sahip CuCoNiCrAl _x Fe alaşım sisteminin sertlik değerleri ve latis sabitleri A) Alaşımın sertlik değerleri B) YMK yapıda latis sabiti değerleri C) HMK yapıda latis sabiti değerleri	23
Şekil 3. 1. Elementlerin tartması esnasında kullanılan hassas terazi	29
Şekil 3. 2. Mekanik alaşımlama cihazının görünümü	30
Şekil 3. 3. Havan ve bilyalar	31
Şekil 3. 4. Soğuk presleme esnasında kullanılan kalıp ve preslenen numuneler	32
Şekil 3. 5. Sinterleme fırınının iç ve dış görünümü	33
Şekil 3. 6. Sinterlenmiş numuneler	33
Şekil 3. 7. Parlatma ve zımparalama cihazı	34
Şekil 3. 8. XRD cihazı ve kısımları	35
Şekil 3. 9. XRD sonucun ekrana yansması	35
Şekil 3. 10. Optik mikroskop	37
Şekil 4. 1. %4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın XRD sonuçları	40

Şekil 4. 2. %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı kristalit boyutu ve kafes gerinimi.....	41
Şekil 4. 3. %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı dislokasyon yoğunluğu.....	43
Şekil 4. 4. % 8 Ti katkılı AlCoCuNi yüksek entropili alaşımların XRD sonuçları.....	44
Şekil 4. 5. %8 Ti katkılı AlCoCuNi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı kristalit boyutu ve kafes gerinimi.....	44
Şekil 4. 6. %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı dislokasyon yoğunluğu.....	46
Şekil 4. 7. % 4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların optik mikroskop görüntüleri, (a): 0 h, (b): 30 h, (c): 50 h, (d): 80 h, (f): 120 h.....	47
Şekil 4. 8. % 8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların optik mikroskop görüntüleri, (a): 30 h, (b): 50 h, (c): 80 h, (d): 120 h.....	48
Şekil 4. 9. % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı olarak mikrosertlik (HV) değerleri.....	49
Şekil 4. 10. % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın mikrosertlik (HV) değerleri.....	50
Şekil 4. 11. % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın DTA sonuçları.....	51
Şekil 4. 12. Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın DTA sonuçları.....	51
Şekil 4. 13. Farklı öğütme sürelerinde üretilen % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın SEM görüntüleri, a): 20 saat, b): 40 saat, c): 80 saat, d): 120 saat...	53
Şekil 4. 14. 20 saat öğütme ile üretilen %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın EDX analizi.....	53
Şekil 4. 15. 20 saat alaşımlama ile üretilen % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımın SEM-EDX elementel haritalaması, (a): SEM görüntüsü, (b): Elementel dağılım.....	54
Şekil 4. 16. 120 saat alaşımlama ile üretilen % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımın SEM-EDX elementel haritalaması, (a): SEM görüntüsü, (b): Elementel dağılım.....	55
Şekil 4. 17. Farklı öğütme sürelerinde % 8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın SEM görüntüleri, a): 50 saat, b): 80 saat, c): 120 saat.....	56
Şekil 4. 18. 120 saat öğütme ile üretilen %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımın SEM-EDX analizi.....	56

Şekil 4. 19. 120 saat alaşımlama ile üretilen % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımının SEM-EDX elementel haritalaması, (a): SEM görüntüsü, (b): Elementel dağılım.....57



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1. 1. Literatürde bulunan bazı alaşımlar	4
Tablo 1. 2. Bazı ağır metallerin sembol, yoğunluk ve ergime sıcaklığının gösterimi	6
Tablo 1. 3. Bazı hafif metallerin sembol, yoğunluk ve ergime sıcaklığının gösterimi	7
Tablo 3. 1. Kullanılan elementler ve belirlenen yüzde olarak ağırlıkça oranları	28
Tablo 3. 2. Elde edilen numuneler ve uygulanan deney parametreleri	29
Tablo 4. 1. Bazı alaşımlara ait kütle, çap, yükseklik, hacim, deneysel yoğunluk ve teorik yoğunluk değerleri	58



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	: Alüminyum
°C	: Santigrat derece
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Li	: Lityum
Ln	: Logaritma fonksiyonu
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
MPa	: Megapaskal
N	: Alaşımdaki bileşen sayısı
Ni	: Nikel
Si	: Silisyum
Ti	: Titanyum
Zn	: Çinko

Kısaltmalar

ALD	: Atomik Katman Biriktirme
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
HMK	: Hacim Merkezli kübik
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
LENS	: Lazer ile Net Şekillendirme
MBE	: Moleküller Işın Epitaksi
OM	: Optik Mikroskop
PLD	: Puls Lazer Depozisyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
XRD	: X-ışını Kırınımı
VEC	: Valans Elektronu
YEA	: Yüksek Entropili Alaşımlar
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik

1. GİRİŞ

Günümüz sanayi alanlarındaki teknolojik gelişmelerin hızlanması mühendislik malzemeleri ile ilgili çalışma yapan araştırmacıların farklı arayışlar içerisine girmelerine sebep olmaktadır. Geleneksel malzemeleri geliştirmek, elde edilen malzemelerin daha yüksek sıcaklıklarda çalışıp daha yüksek aşınma direncine sahip malzeme elde etmek ve elde edilen malzemelerin daha yüksek korozyon direncine sahip olmasını sağlamak gibi özellikler elde edilmesi istenilen durumlardır. Bunlara ilaveten, malzemelerin dinamik yük ve mekanik yük altında çalışmasını ve gerektiğinde çalışma yükünü daha yükseklerle çıkarttırılmasını sağlamaktır (Bin ve ark., 2012). Malzemelere bu özellikleri kazandırma yöntemlerinden bir tanesi de saf malzemeler kullanarak bileşenlerine göre daha üstün özellikli alaşım yapmaktır. Alaşım yapmakla arzu edilen niteliklerde malzeme elde etmek, malzemenin fiziksel özelliklerini değiştirmek, malzemenin mekaniksel özelliklerini değiştirmek, malzemeyi ısı işlemlere uygun hale getirmek ve malzemenin maliyetini düşürmek gibi çok sayıda faydalı özellikler sağlanabilir. Geleneksel alaşımlar, bazı ilave katkı maddeleri ile birlikte bir ana çözücü element içerir. Bu ilave katkı maddeleri ana çözücü elementin çalışma özelliklerini iyileştirme yönünde işlev görürler, ancak bazı ilave katkı maddelerinin ana çözücü elementin kırılgenliğini ve alaşımların işleme sırasında bazı istenmeyen fonksiyonların ortaya çıkmasına neden olabilirler. Bu sebepten dolayı geleneksel alaşımlar ile elde edilemeyen özellikleri elde etmek için çok elemanlı (bileşen olarak) veya diğer adıyla bilinen yüksek entropili alaşımlar (YEA) son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Vallauri ve ark., 2008). Özellikle 2004'te Jien-Wei Yeh ve ekibi tarafından son derece mükemmel olan ve halen günümüzde hem mükemmelliğini koruyan hem de gelişmeye devam eden bu alaşımlar (YEA) olarak tanımlanmıştır. YEA, basit konfigürasyonları ve üstün performanslarından dolayı bilimsel araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Bin ve ark., 2012). Yeh ve arkadaşları 2012'de yaptığı çalışmada, yüksek entropili alaşımları eşit veya eşite yakın atomik oranlarla (%5 ile %35 arası) katı ergiyik şeklinde birden fazla ana elementler içeren çok bileşenli alaşımlar olarak tanımlamışlardır. YEA'lar üzerinde yapılan çalışmaların çok düşük bir kısmında ana element olmayan element %5 in altındadır. Fakat bu alaşımların katı ergiyik haldeki durumları geleneksel alaşımlara göre yüksek karışım entropisine sahip oldukları için bunlarda yüksek entropili alaşımlar gurubunda yer alır. Bu çalışmanın (AlCoCuNiTi) ilk aşamasında Ti elementinin atomik olarak %4 olmasına rağmen yüksek entropili alaşım olarak tanımlanmasının sebebi

belirtilen durumdur. YEA'ların temel özelliği yüksek karışım entropisine sahip olmalarıdır. Bu özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda dahi katı ergiyik fazları intermetaliklere nazaran daha kararlı olurlar. Dolayısıyla rahatça sentezlenebilir, analiz edilebilir ve üretilebilirler. YEA'lar yüzey merkezli kübik (YMK) ve hacim merkezli kübik (HMK) gibi basit katı fazların yanında intermetalik bileşenler olarak da çözeltilerini gösterebilirler. YEA'lar ana elementlerin karıştırılmasının yanında kompleks bileşikler ve fazların oluşması sonucunda ortaya çıkmaktadırlar (Vallauri ve ark., 2008; Ming ve ark., 2014). YEA'lar kimyasal yapılarında alaşım elementlerinin atomik ağırlıklarına göre karıştırılırken, Gibbs serbest enerjisi azalır ve bazılarında ise en basit kristal yapı ile bir çözelti oluşur. Bundan da anlaşılabileceği üzere YEA'lar çok çeşitli özelliklerin kazanılması sonucu gelişmişlerdir. Farklı sanayi alanları ve endüstri alanlarında kullanılmaktadırlar (Yurkova ve ark., 2019). 300 'den fazla yüksek entropili alaşımın geliştirildiği alanlar mevcut olmakla beraber, bu gelişmiş alaşımların hem diğer metal malzemelerin hem de intermetalik malzemelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu çalışmalar mekanik özellikler, mikroyapı ve fazlar arasındaki ilişkiyi bulmasına yardımcı olur (Tsai, 2013). Yüksek entropili alaşımların piyasalarda popüler olmasının birçok nedeni olmakla beraber bunlardan bir kaç; yüksek sıcaklıklarda çalışabilme, yüksek dayanım özellikleri, yüksek sürünme dayanımı, yüksek sertlik ve manyetik özellikleri ile birlikte korozyona karşı dirençli olma gibi özellikleri vardır (Gludovatz ve ark., 2014). Ayrıca yüksek entropili alaşımların yukarıda saydığımız özellikleri hem piyasalarda bulunma hem de piyasalarda halen önemini korumaya neden olmaktadır. YEA'lar bu özelliklerinden dolayı rakiplerine karşı daha avantajlı konuma yerleşmektedirler. Aynı zamanda bu özellikler YEA'ların avantajlarını da göstermektedirler (Li ve ark., 2018).

Bu çalışmada ağırlıkça farklı oranlarda Titanyum (Ti) katkılı AlCoCuNi yüksek entropili alaşımları mekanik alaşımlama yöntemiyle toz olarak üretilmiştir. Üretilen alaşımda Alüminyum (Al) elementinin seçilmesinin nedeni alüminyum elementinin doğada en çok bulunan üçüncü element olmasının yanı sıra alüminyumun düşük yoğunluğa sahip olması, sünek, hafif ve kolay işlenebilen bir metal olmasıdır. Kobalt (Co) sert bir metal olup üretilecek alaşımın sertliğini yükseltmede aktif rol oynayacaktır. Burada Bakır (Cu) elementinin sünek ve kolay işlenebilme özelliği bakırın seçilmesinin temel sebebi olmaktadır. Nikel (Ni) ise yüksek yoğunluğa sahiptir. Ancak yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi sünek, sert ve korozyona dayanıklı olması

nikelin seçilmesinde önemli parametrelerdir. Ti ortalama yoğunluğa sahip yüksek sıcaklıklarda çalışma özelliği ile dayanıklı ve parlak olması tercih sebebi olmuştur. Bu tez çalışmasında üretim metodu olarak 1960'lı yıllarda geliştirilen mekanik alaşımlama (MA) metodu uygulanmıştır. Mekanik alaşımlama yöntemi katı halinde olan tozların bilyalar yardımıyla işlenmesi tekniğidir. Mekanik alaşımlamada hazırlanan katı elementel tozlar havan (kap)'ın içine konularak alaşım tozunun genellikle ağırlıkça 10 katı kadar bilya konulup öğütme cihazına bağlanarak dönme işlemi ile başlatılır. Dönme esnasında mekanik enerji elementel tozlara aktarılmasıyla elementel tozların tane boyutu küçülerek harmanlanır ve difüzyon mesafeleri azalır. Öğütme esnasında sıcaklığın da artmasıyla elementel tozlar birbiri içerisinde homojen olarak dağılmasıyla tozların alaşımlanmasına yol açar. Burada kabın dönme hızı bilyaların toza vurma hızını en üst noktaya çıkaracak şekilde ayarlanır. Dolayısıyla bilyaların toza vurma hızının mikroyapısal gerinimlerini yükseltir ve tozların mekanik özelliklerinde artış gözlenir. Böylece mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen tozlar düzensiz kafes yapısına sahip olmakla yüksek entropili alaşımlar hazırlanmış olur. Mekanik alaşımlamada öne çıkan parametreler; başlangıçta kullanılan tozların yapısı, öğütücü maddenin çeşidi, tozların içine konulduğu kabın malzemesi, öğütme süresi ve kullanılan atmosferdir. Alaşımın özelliklerini incelemek için XRD, optik mikroskop, sertlik, DTA ve SEM/EDX analizleri yapılmıştır. Alaşımlar üzerinde üretim parametreleri incelenerek hem çalışmanın amacı hem de elde edilen veriler ile birlikte literatüre yeni bir yüksek entropili alaşım kazandırılması hedeflenmiştir.

1.1. Alaşımlar

Bir ana metalin yanına belli oranlar içinde, bir ya da birkaç metal katılarak oluşturulan yeni homojen metale alaşım denir. Elde edilen bu yapı metal karakterli homojen bir alaşım olur. Alaşım sistemleri elde edilmesi muhtemel olan bütün kimyasal bileşimlere sahip alaşımları içine alır. Bir alaşım sistemi genellikle karıştırılan element sayısı ile telaffuz edilir. Örneğin iki elementten meydana gelen sisteme iki bileşenli veya ikili alaşım sistemi, üç elementten meydana gelen sisteme üç bileşenli veya üçlü alaşım sistemi adını alırlar. Alaşım sistemleri denge ya da faz diyagramlarına göre alaşımlar da yapılarına göre, sınıflandırılabilir (Savaşkan, 2009). Bir alaşım durumunun belirlenmesinde alaşımın hangi fazda bulunduğu, fazların sayısının kaç tane olduğu, fazlarda meydana gelen bileşen oranları, alaşımın içinde oluşan faz dizilimi ve alaşım

içindeki fazların özellikleri etki etmektedir. Endüstri alanlarında kullanılan metaller genellikle saf halde olmayıp alaşım sistemleri halindedirler. Metal üretiminde farklı bir yapı elde etmek için ergiyik faz aşamasında arzu edilen özelliklere göre ana metalin yanında istenildiği kadar alaşım elementi katarak istenilen yapı elde edilebilir (Karaaslan, 2010).

Alaşım ile genel olarak kendisini oluşturan elementlerden daha üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilir. Alaşım ile genel olarak kendisini oluşturan elementlerden hem daha sert hem de daha dayanıklıdır. Dolayısıyla alaşım oluşturulan malzeme istenilen standartlarda mekanik özellikler elde edilir. Alaşımın fiziksel özellikleri alaşımı oluşturan elementlerin fiziksel özelliklerinden daha üst seviyelerde olur. Alaşımın aktiflik özellikleri kendilerini oluşturan elementlerin aktiflik özelliklerinden daha düşüktür. Bir diğer elde edilen özellik ise alaşım sayesinde elde edilen malzeme ısı işlemlere uygun olur. Alaşım alaşımın bünyesine giren ve az ergiyebilen elementlerden alaşımlama sayesinde daha fazla ve kolay bir şekilde ergiyebilirler. Alaşımlardan günümüz şartlarında beklenen en önemli beklenti ise alaşım ile üretilen malzeme maliyetini düşürüp kalitesini artırılabilir. Alaşımlama ile oluşturulan malzemenin korozyona karşı direncini artırılır. Daha saymadığımız birçok özellikleri elde etmek için alaşım ve alaşım sistemleri yapılır. Yapılan en önemli alaşım Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. 1. Literatürde bulunan bazı alaşım

1. ELEMENT	2. ELEMENT	3. ELEMENT	ALAŞIM
Çinko	Bakır	–	Pirinç
Kalay	Bakır	–	Tunç
Gümüş	Altın	–	Yeşil altın
Bakır	Gümüş	Altın	İngiliz altını
Kalay	Kurşun	–	Lehim
Demir	Nikel	–	Ampul teli
Demir	Volfram	–	Tungsten çeliği
Bakır	Nikel	–	Asit tankları

Alaşımlardan maksimum fayda elde edilebilmek için ana metale ilave edilen metallerin özelliklerini bilip alaşıma nasıl tesir edeceğini bilmek gerekir. Alaşımlarla amaç istenilen fiziksel özelliklere sahip malzeme üretilmesini sağlamaktır. Yani saf metallerin yetersiz kaldığı durumlarda istenilen özelliklere sahip alaşım malzemeleri kullanılır. Örneğin demirin sertliğinin yetersiz kaldığı durumlarda demirin alaşımı olan ve demirden daha sert olan çelikleri kullanmak daha faydalı olabilmektedir. Metalik malzemeler asıl olarak demir dışı ve demir esaslı olmak üzere iki türde sınıflandırılır. Burada demir esaslı demek ana elementin demir bileşeni olduğunu ifade eder. Bunun dışında kalan bütün malzemeler ise demir dışı malzemeler olarak adlandırılır. Bir başka sınıflandırma şekli ise malzemenin işlenebilirliği üzerinden yapılabilir. Mevcut malzeme kolayca şekillenemiyorsa bu malzemeyi elde etmenin yolu döküm yöntemidir. Elde edilen yönteme bağlı olarak buna döküm alaşımı da denir. Mevcut malzeme kolayca şekillenebiliyorsa bu malzeme dövülerek elde edilir ki bunlara da dövme alaşımları denir. Malzemelerin dayanım özellikleri genellikle ısı işlem (malzemeye ısı vererek yapılan işlem) ve soğuk işlem (ısı vermeden yapılan işlem) yöntemleri ile arttırılır (Erdoğan, 2000).

1.1.1. Demir esaslı alaşımlar

Demir metalinin ana bileşen olduğu alaşımlardır. Piyasada en çok üretimi yapılan metalik malzeme türüdür. Bunun temel sebebi demir elementinin doğada hammadde olarak bol miktarda bulunması ve ucuza mal edilmesinden kaynaklı bir durumdur. Aynı zamanda demire kolay şekil verme özelliği demirin tercih sebeplerini arttırmış durumdadır. Demirin en önemli dezavantajı ise korozyona karşı direncin zayıf olmasıdır. Demir esaslı (ana bileşen demir olan) alaşımlarda önemli olan karbon elementidir. Karbon elementinin değişen oranına göre alaşım çok farklı özelliklerde olabilmektedir. %2,0 altında karbon elementini bulunduran alaşımlar çelik, daha yüksek oranda karbon elementi bulunduran demir alaşımları ise dökme demir alaşımları olarak adlandırılır.

1.1.2. Demir dışı alaşımlar

Demirin ana bileşen olmadığı alaşımlar bu guruba girer. Demir dışı alaşımlar literatürde demir esaslı alaşımlar kadar kullanılsa da ekonomik ve teknik olarak

demir esaslı alaşımlar kadar önemlidir. Demir dışı alaşımların kullanım alanları oldukça özel olabilir. Örneğin elektronikte ısı iletkenliğinden dolayı bakır tercih edilirken havacılıkta ise hafif olmasından dolayı alüminyum tercih edilir. Demir dışı metaller genel olarak ağır metaller ve hafif metaller olarak ikiye ayrılır. Bunlar yoğunluğuna göre; $\rho \geq 5 \text{ g/cm}^3$ ağır metaller ve yoğunluğu $\rho \leq 5 \text{ g/cm}^3$ olan ise hafif metaller olarak adlandırılır. Bazı ağır metalleri Tablo 1.2 ile hem sembolünü hem de yoğunluğunu ve ergime sıcaklığını bir arada görmek mümkün olacaktır

Tablo 1. 2. Bazı ağır metallerin sembol, yoğunluk ve ergime sıcaklığının gösterimi

Adı	Sembolü	Yoğunluğu (g/cm^3)	Ergime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
Antimon	Sb	6,7	630
Kurşun	Pb	11,4	327
Kadmiyum	Cd	8,6	321
Krom	Cr	7,2	1860
Kobalt	Co	8,90	1493
Bakır	Cu	8,96	1083
Mangan	Mn	7,4	1240
Molibden	Mo	10,2	2600
Nikel	Ni	8,908	1453
Vanadyum	V	6,1	1890
Bizmut	Bi	9,8	271
Wolfram	W	19,3	3380
Çinko	Zn	7,1	419
Kalay	Sn	7,3	232

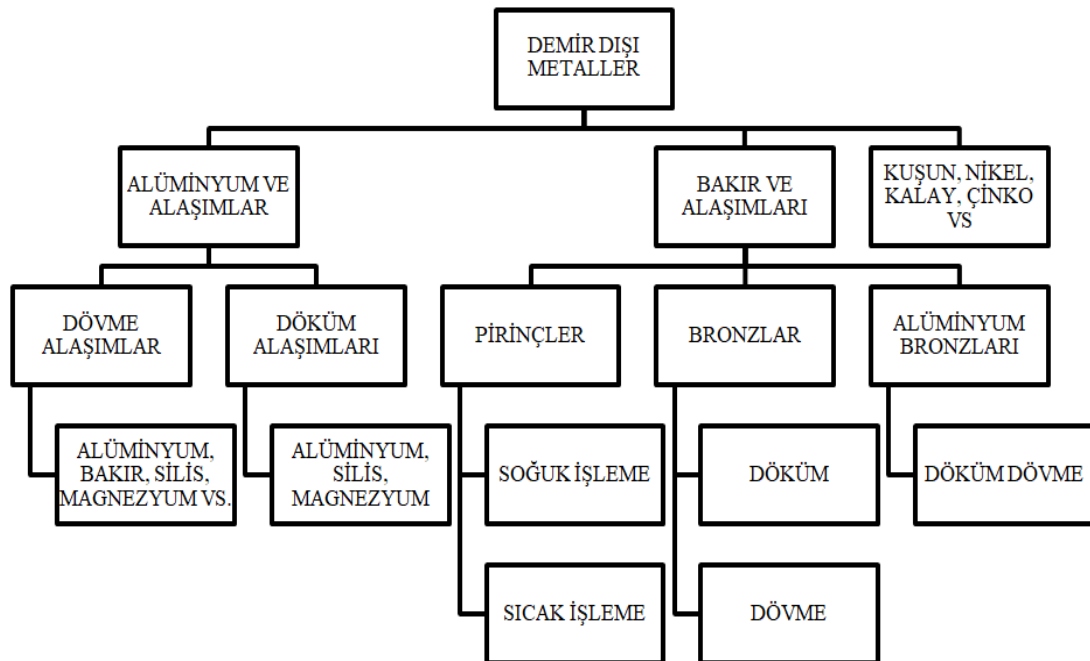
Ağır metalleri gösterdiğimiz gibi şimdi de bazı hafif metalleri aşağıdaki Tablo 1.3 ile sembolünü, yoğunluğunu ve ergime sıcaklığını gösterelim. Tablo 1.3'te gösterdiğimiz gibi bir metalin malzeme olarak kullanılabilmesi için sadece tabloda bulunan özellikleri bilmek yeterli değildir. Hatta metalin teknik özellikleri dediğimiz; dökülebilirlik, dövülebilirlik, kaynak edilebilirlik gibi özellikleri de bilmek yeterli olamaz bazen ayrıca o metalin piyasada yeteri kadar bulunması ve fiyatının da uygun

olması gerekir. Ancak demir dışı metallerden beklenen özellikler; metalin dövülebilir olması, işlenebilir olması, kaynak edilebilir olmasının yanında korozyon direncinin yüksek olması istenir.

Tablo 1. 3. Bazı hafif metallerin sembol, yoğunluk ve ergime sıcaklığının gösterimi

Adı	Sembolü	Yoğunluğu (g/cm ³)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Alüminyum	Al	2,7	660
Berilyum	Be	1,6	1283
Magnezyum	Mg	1,8	650
Titanyum	Ti	4,5	1665

Bu malzemelerin (demir dışı metallerin) mukavemetlerini arttırmak için şu işlemler yapılabilir. Metallerle alaşımlama yapmak, metallerin tane boyutunu küçültmek veya soğuk işlem uygulama gibi işlemlerden bir tanesi uygulayarak demir dışı metallerin mukavemetleri artırılabilir. Son olarak demir dışı metallerin oluşturduğu alaşımları ve alaşımların işleme tekniğini aşağıdaki Şekil 1.1 ile de gösterelim.



Şekil 1.1. Demir dışı metallerin alaşımları ve alaşımların işleme tekniği

1.1.2.1. Alüminyum alaşımları

Doğada alüminyum elementinin çok bulunması sebebiyle mühendislik çalışmalarında çelikten sonra en çok kullanılan ikinci metaldir. Alüminyum yoğunluğu çeliğe nazaran çok düşüktür. Alüminyum hafif olmasına rağmen bazı alüminyum alaşımlarının akma sınır değeri 500 MPa değerini geçmektedir. Alüminyum alaşımlarının hafiflik özelliğinden dolayı özellikle uçakların kanat ve gövde kaplamalarında büyük ölçüde kullanılmaktadır. Alüminyum alaşımları genel olarak yüksek korozyon dirençleri, düşük yoğunlukları ve elektriksel iletkenlikleri ile birlikte yüksek termal özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Alüminyum elementi YMK kafes yapısına sahip olduğundan düşük sıcaklıklarda bile kolayca şekillendirilebilir. Düşük ergime sıcaklığı (660°C) alüminyum alaşımların alanlarını en çok sınırlandıran şeydir. Dayanımları ısıtılma işlemi ve soğuk işlem ile artırılabilirler. Bununla birlikte dövme ve döküm yöntemleri olarak iki gruba ayrılabilir. Zn, Mg, Cu, Mn, Si elementleri alüminyum alaşımlarında en çok kullanılan elementlerdir. Son zamanlarda Al gibi düşük yoğunluğa sahip Ti, Mg ve Li gibi metaller de yapılan malzemelerin ağırlıklarını düşürmek için büyük dikkat çekmektedirler (Can, 2006).

1.1.2.2. Bakır alaşımları

Bakır elementi gerek metal olarak gerekse de alaşımlar içerisinde yaygın kullanılır. Dolayısıyla mühendislik alanlarında kullanılan önemli bir metaldir. Bakırın ısı ve elektrik iletkenliği gümüş kadar olmasa da alüminyumdan yaklaşık 1,5 kat daha fazladır. Bu yüzden bakırın yüksek elektrik iletkenliği sebebiyle elektrik endüstrisinin esas malzemesi haline gelmiştir. Bakırın mükemmel korozyon dayanımı ve aşınmaya karşı dirençli olması bakır alaşımlarını mühendislikte eşsiz kılmıştır. Ayrıca bakır metalinin diğer metallerle oluşturduğu bronz ve pirinç alaşımların çeşitliliği ile bakır elementi mühendislik alanları için vazgeçilmez bir hal almıştır. Başlıca bakır elementinin oluşturduğu alaşımlar; pirinç ve bronzdur. Pirinç alaşımı bakır metalinin çinko metaline ile oluşturduğu alaşımdır. Bronz alaşımı ise fazladan Al, Ni, Si ve Sn elementlerden birini içerir. Bronz alaşımı pirinç alaşımlarına göre daha dayanıklı ve korozyon direnci daha yüksektir (Erdoğan, 2001). Bakır alaşımların avantajları ise; sürtünme özelliği az olmasına karşın aşınmaya karşı iyi direnç göstermesi, elektrik ve

ısıyı iyi iletmesi, sünek olması ve kolaylıkla işlenebilir olması yanında geri dönüşüm özellikleri sayılabilir.

1.1.2.3. Kurşun, nikel ve çinko alaşımları

Kurşun alaşımları mavi-gri renkte olan ağır bir metaldir. Asitlere karşı korozyon durumu vardır. Röntgen ve radyoaktif ışınlarını yutmakla beraber bunlara karşı iyi bir koruyucudur. Fakat kurşun bileşikleri zehirlidir. Kurşun dökümü ve haddelemesi kolay yapılır. Akü yapımında ve optik cam yapımında kullanılır.

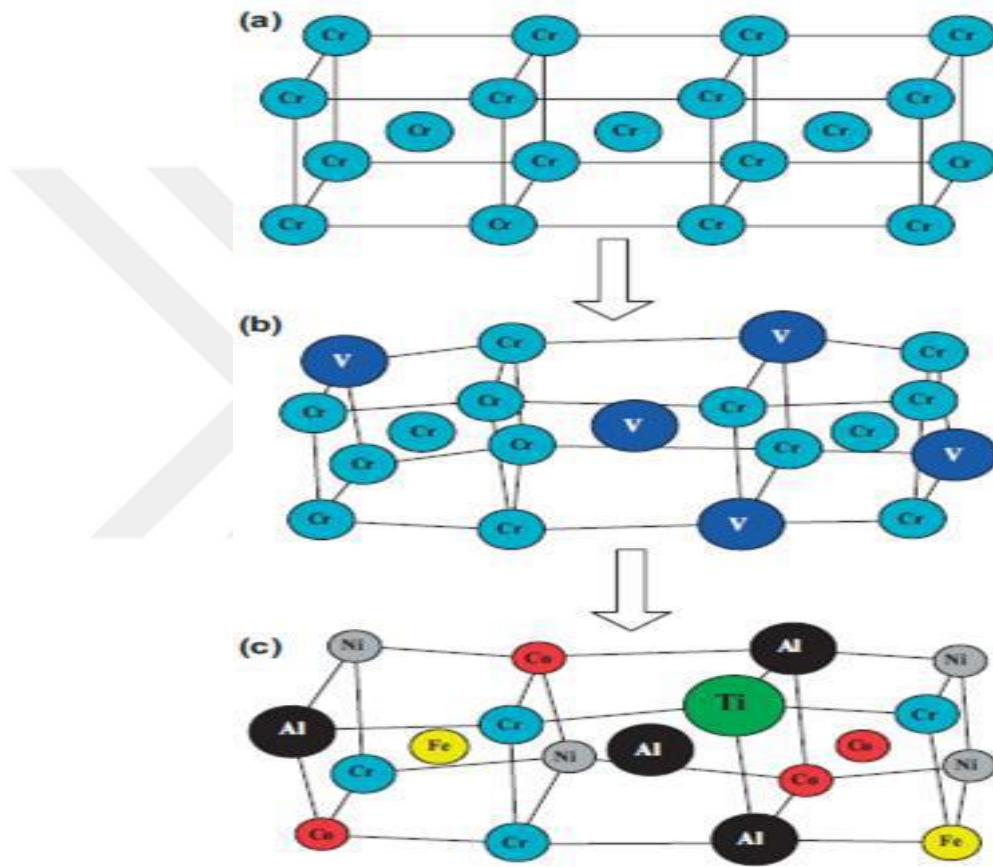
Nikel alaşımları korozyona karşı oldukça dayanıklı alaşımlardır. Nikel alaşımlarına şekil vermek oldukça kolaydır. Son olarak nikel alaşımları yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve genlik katsayıları düşük olan alaşımlardır.

Çinko alaşımlarında genellikle Al ve Cu elementleri bulunur. Çinko alaşımları daha çok döküm için uygundur. Basınçlı döküm yoluyla yapılan çinko alaşımları mukavemet açısından daha yüksektir. Yatak malzemesi olarak kullanılan bu alaşımlar sonsuz vida redüktöründe bulunan büyük dişli genelde çinko alaşımından yapılır.

1.2. Yüksek entropili alaşımlar

Günümüze kadar genellikle Al, Fe, Ti, Mg, Cu, ve Ni elementleri kullanılarak elde edilen alaşımlar ile yaklaşık 30'a yakın alaşımların oluşturduğu alaşım sistemleri geliştirilmiştir. Bu alaşımların en önemli özelliklerinden bir tanesi de birden fazla ana element üzerine alaşım sistemleri oluşturulup diğer alaşım elementlerin özelliklerini temin etmek amacıyla yüksek entropili alaşımlar elde edilir. Günümüzde kullanılan performansları yüksek olan alaşımların çoğu 1970'lerde, geleneksel (yüksek entropili olmayan) alaşımlar doygunluğa ulaştığında geliştirilmiştir. Günümüz gelişen teknolojiye bağlı olarak talep edilen özelliklerde malzemeleri karşılamak için çeşitli yollar aranmaktaydı. Aranılan yollardan biri de yüksek entropili alaşımlardı. Yüksek entropili alaşım (YEA) terimi ilk olarak Yeh'in (Yeh, 2004) yaptığı bir çalışmada çok bileşenli olarak ürettikleri alaşımları bu isimle adlandırılmasıyla literatüre bu şekilde girmiştir. Yüksek entropili alaşımlar eşit veya eşite yakın atomik oranlarla (%5 ile %35 arası) katı eriyik şeklinde elementler içeren çok bileşenli alaşımlardır. Günümüzde geleneksel olarak kullanılan alaşımlarda içinde bir tane ana metal element olmasıyla yanına alaşımlama özelliklerini geliştirmek amacıyla az miktarda diğer element ilave edilir. Yüksek entropili alaşımlarda ise bir ana metal element anlayışının yerine birden

çok ana metal elementin eşit veya eşite yakın atomik oranlarla bir arada bulunmasıyla elde edilir. Bundan dolayı yüksek entropili alaşımlarda benzersiz kafes dizilimleri elde edilmektedir. Bu durum YEA’larda kimyasal kararlılığı oluşturmaktadır. Bu dizilimlerden bir tanesini gösteren Şekil 1.2’de, tek bir elementin oluşturduğu kafes dizilimi (a), bir alaşım elementi eklenerek oluşturulan kafes dizilimi (b) yüksek entropili bir alaşımı gösteren (c) kafes dizilimleri görülmektedir (Zhang ve ark., 2014).



Şekil 1. 2. Tek bir elemente (a), geleneksel alaşıma (b), yüksek entropili bir alaşıma (c) ait kafes yapısının şematik gösterimi (Zhang ve ark., 2014).

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi alaşım elementlerinin artmasıyla kafes düzenlerinde düzensizliğin arttığı gözlenmektedir. Bu gözlem YEA’larda istenilen temel özelliklerden bir tanesidir. Yüksek entropili alaşımlarda ana alaşım elementleri %5 ila %35 arasında bir atomik orana sahiptirler. YEA’lar çoklu kafes dizilimleri ile istenilen özellikte alaşımlar ve istenilen şekilde ayarlanabilen birden fazla özelliği bir arada bulunduran alaşımları elde etmek mümkündür (Miracle ve ark., 2014).

1.2.1. Yüksek entropili alaşımların amacı

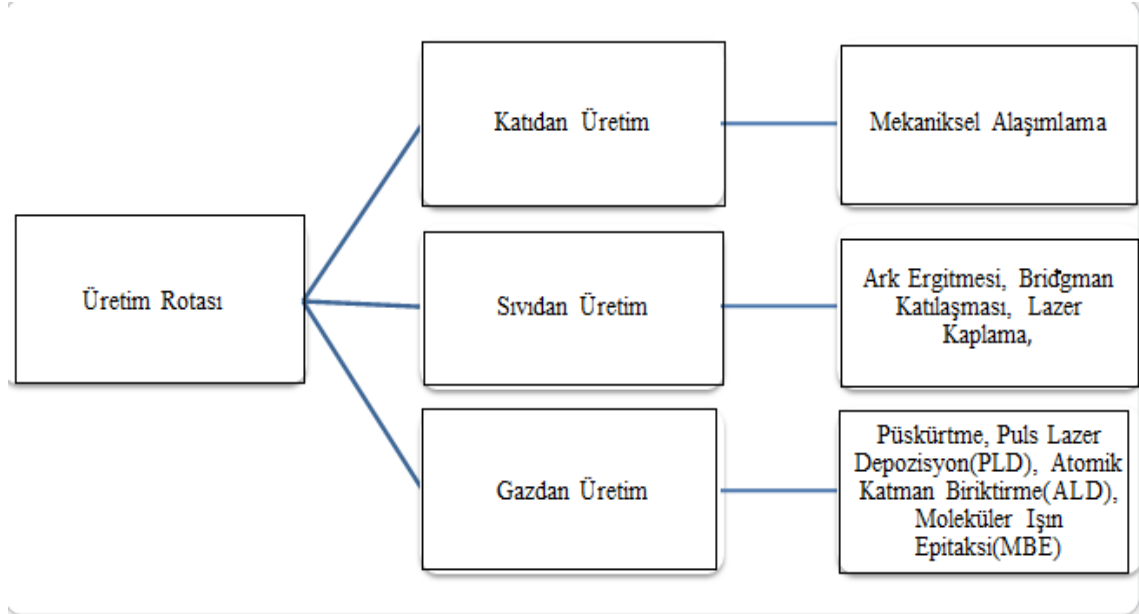
Genellikle alaşım elementleri malzemelere istenilen özelliklerini kazandırmak, geliştirmek ve iyileştirmek amacıyla ilave edilir. Böylece geleneksel alaşımlarla elde edilemeyen özellikler yüksek entropili alaşımlarla daha kolay ve zamandan tasarruf edilerek edilme imkânına sahiptirler. Elde edilen başlıca üstün özellikler;

- Yüksek tokluk ve dayanım,
- Yüksek aşınma direnci,
- Yüksek sıcaklıklara karşı yüksek dayanımı,
- Farklı ortamlarda çalışma imkânı,
- Düşük ağırlılık,
- Kolay şekillenebilirlik,
- Manyetiklik,
- Çevreye daha az zarar etkileri gibi üstün özellikleri elde etmek amacıyla yüksek entropili alaşımlar üretilir.

1.2.2. Yüksek entropili alaşımların üretimi

Bir YEA sistemi genel olarak minimum 5 alaşım elementi ve her bir alaşım elementinin de eşit atomik oranlar veya birbirine yakın atomik oranlarda elementler içerir (Yeh ve ark. 2004). Genel anlamda YEA'ların her biri %5-35 arasındaki bir atomik yüzdeye sahiptir. Ayrıca ana element olmayan fakat katkılama etkisi incelemek istenen element veya elementlerin atomik yüzdesi %5'ten az olmaması gerektiği vurgulanmaktadır (Yeh ve ark. 2004). Fakat literatür çalışmalarının çok düşük bir kısmında ana element olmayan elementin yüzdesi %5'ten az olduğu görülmesine rağmen yüksek entropili alaşım olarak değerlendirilmesinin nedeni karışım entropisinin geleneksel alaşımlardan daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek entropili alaşımların üretim fazları; katı, sıvı ve gaz fazları olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılır (Gao ve ark., 2016). Katı fazdan üretim başlığı adı altında mekanik alaşımlama ve mekanik alaşımlamanın türevleri; sıvı fazdan üretim yöntemleri de Bridgman Katılaşması, ark ergitmesi, lazer kaplama ve lazer ile net şekillendirme (LENS) teknikleri sayılabilir. Son olarak gaz fazdan üretimi ise puls lazer deposisyon

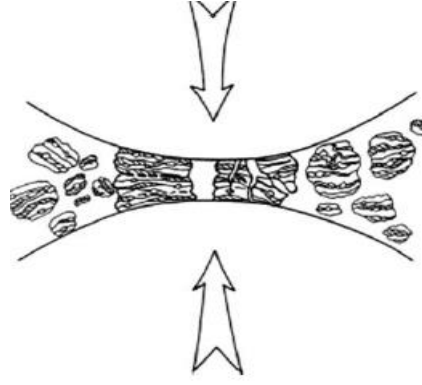
(PLD), püskürtme, moleküler ışın epitaksi (MBE), atomik katman biriktirme (ALD) gibi yöntemler yüksek entropili alaşımların üretiminde kullanılabilir. Bunların şematiksel gösterimi de Şekil 1.3 te verilmektedir.



Şekil 1.3. YEA üretim yöntemleri (Yeh ve ark., 2007)

1.2.2.1. Katı hal üretim yöntemi

Şimdiye kadar malzeme bilimcilerin çalışmalarına göre rapor edilen YEA'ların %5'e yakın üretimi katı hal üretim yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Katı hal üretim yönteminde genellikle mekanik alaşımlama metodu kullanılmaktadır. Mekanik alaşımlama metodunda işlem şu şekilde devam eder. Farklı element tozlarının belirlenen oranda karıştırılmasıyla birlikte bu tozlar enerjisi yüksek olan değirmenlerde işleme tabi tutularak difüzyon işlemiyle homojen bir yapı elde edilinceye kadar devam eden bir işlemdir. Şekil 1.4 te katı hal üretim yönteminin şematik görüntüsü verilmiştir. Şekilde 1.4'te görüldüğü gibi tozlar ve bilyalar arasındaki yüksek enerjili etkileşim ile meydana gelen parçacıkların sürekli deformasyon, kaynak ve kırılma sebebiyle öğütme hızına bağlı olarak parçacık boyutunda sürekli değişim gösterilmektedir (Zhang ve ark., 2014; Murty ve ark., 2014).



Şekil 1.4. Mekanik alaşımlama işlemi (Murty ve ark., 2014)

Bu yöntem ile elde edilen YEA'ların alaşımların yoğun parçacık haline gelmesi için sinterleme işlemine ihtiyaç vardır. Geleneksel sinterleme yöntemlerinde alaşımların tozlarının yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalması sebebiyle nanokristalin alaşımlarda tane büyümesi meydana gelebilmektedir. Bu sorundan kaçınmak için mekanik alaşımlanmış nanokristalin alaşımlar spark plazma sinterleme (SPS) ile sinterlenmektedir. SPS yöntemi, genellikle bir grafit kalıp içinde tutulan örnek üzerinden yüksek amper darbeleri akımı (5000 A'ya kadar) uygulamayı içerir, aynı anda yaklaşık 100 MPa'lık bir değere kadar da basınç uygulanabilir. Darbeleri akımı ile kısa partikül arayüzünde kıvılcım plazmasının oluşumuna ve toz parçacıklarının ani ısıtılmasına neden olur. Sinterleme yoğunluğuna ulaşmak için birkaç saat süren konvansiyonel sinterlemenin aksine sinterlemenin birkaç dakika gibi kısa bir süre içinde tamamlanmasına neden olur. Aynı zamanda böylece tane kabalaşması için uygun zamanın azalması ve böylece mekanik alaşımlama ile elde edilen nanoyapıların mikroyapı içinde kalması sağlanabilmektedir (Fu ve ark., 2013a; Fu ve ark., 2013b; Fang ve ark., 2014; Murty ve ark., 2014). Mekanik alaşımlama yöntemine aynı anda birden fazla parametrelerin birbiriyle etkileşim içerisinde olduğundan dolayı mekanik alaşımlama kompleks bir hal alabilmektedir. Fakat arzu edilen homojenlikte bir yapının elde edilmesi için işlemin öğütme süresini, öğütme ortamı/atmosferini, bilya/toz oranı, öğütme hızı, öğütücü tipini, bilyaların tipini ve öğütme sıcaklığının Mekanik Alaşımlama (MA) işlemi için iyi bilinmesi gerekir.

1.2.2.1.1. Öğütme süresi

Öğütme süresi öğütücünün toz/bilya oranına ve öğütücü tipine göre değişiklik gösterdiği için öğütme süresi MA için önemli bir parametre oluşturur. Burada dikkat edilmesi gereken başka bir husus ise parçacıklarda soğuk kaynaklanmaların ve

kırılmaların ideal bir dengeye ulaştıktan sonra öğütme işlemin durdurulması gerektiğinin bilinmesidir. İşlem durdurulmadığı zaman alaşımında istenmeyen fazların oluşacağı bilinmelidir. Prusa ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada, ısınmayı ve oksidasyonu azaltmak için istenilen yapıya ulaşana kadar belli aralıklarda sistem durdurulması gerektiğini savunmuşlardır. Bu tez çalışmasında MA cihazı 20 dakika çalışıp 20 dakika dinlenme şeklinde işlem tamamlanmıştır.

1.2.2.1.2. Öğütme ortamı/atmosferi

MA işleminde genellikle paslanmaz çelik bilyalar kullanılarak işlem yapılır. Çünkü işlem sırasında bilyaların sertlik özelliklerini kaybetmemeleri gerekir. Ayrıca MA işleminde bilya-kap aynı malzeme olması, birbiriyle tepkimeye girme riskini azaltacağından kullanılan öğütme haznesinin de bilyalarla aynı özellikte olması istenir. Yapılan MA işlemi esnasında tozların oksitlenmesini engellemek için tozlar helyum ya da argon gaz ortamına konularak kapatılır.

1.2.2.1.3. Bilya /toz oranı

Literatür çalışmalarına bakıldığında kullanılan oranın genellikle 10/1 oranı olduğu görülmüştür. Bu oran MA işlemi için ideal olduğu belirtilmiştir. Fakat farklı oranlarda da çalışmaların mevcut olduğu unutulmamalıdır.

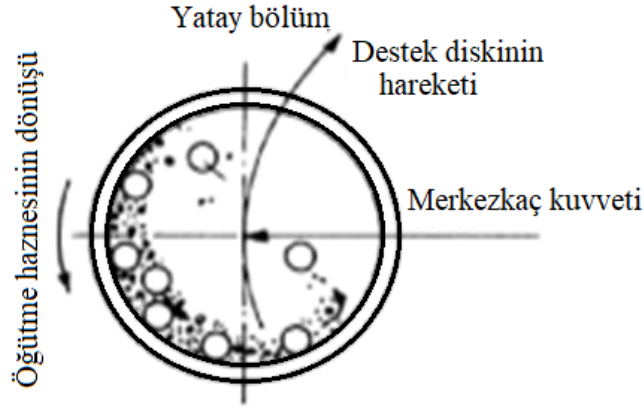
1.2.2.1.4. Öğütme hızı

MA işleminde öğütme hızı her sistem için farklılık göstermektedir. Ancak öğütme hızı çok yükseklerde olması demek sisteme fazla enerji verilmiş olduğu unutulmamalıdır. Bu durum da yapıda istenmeyen kristallenmelerin oluşacağı anlamına geldiğinden dolayı ideal hızda olması gerekir. Bu çalışmada sistem 350 devir/dakika hızda çalıştırılmıştır.

1.2.2.1.5. Öğütücü tipi

MA işleminde birden fazla öğütücü tipi olmakla beraber en çok tercih edilen daire şeklinde dönen yüksek enerjili değirmenlerdir. Bu değirmenlerde dönen yatay bir

tabla vardır. Bu tabla döndükçe bilyalar metal tozun üzerine düşerek toz boyutunun küçülmesine neden olur. Bu sistemin çalışma şekli görsel olarak Şekil 1.5 te gösterilmiştir.

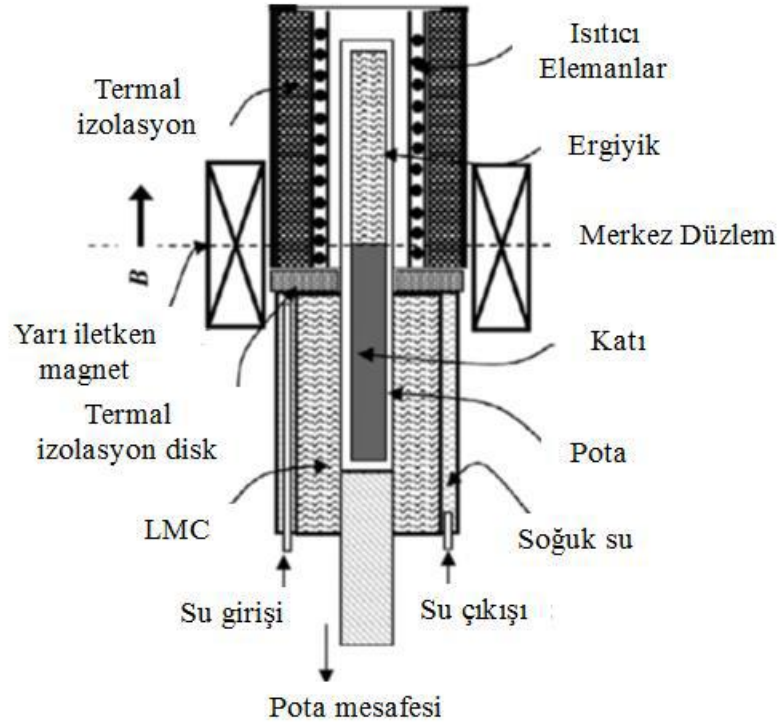


Şekil 1.5. Değirmenin çalışma prensibi (Suryanarayana, 2001)

1.2.2.2. Sıvı hal üretim yöntemleri

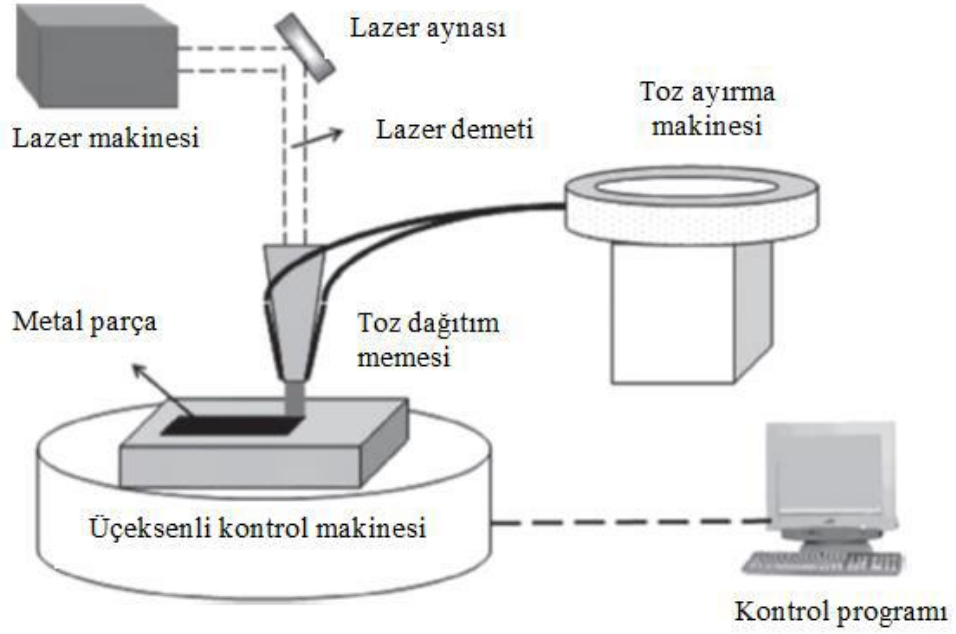
Sıvı hal üretim yöntemleri içinde en çok kullanılan metotlar ergitme ve döküm metotlarıdır. Ergitme metotlarından da en çok kullanılan vakum ark ergitmesidir. Bu yöntemde kullanılan sıcaklığın çok yüksek olması yüksek ergime noktasına sahip metalleri bile ergitebilmektedir. Fakat metodun en büyük dezavantajı ise düşük ergime noktasına sahip metallerin buharlaşmaya uğramasıdır. Buharlaşan metal olduğu zaman YEA'nın formülü değişeceğinden farklı bir YEA sistemi üzerinde çalışılmış olunur. Bundan dolayı alaşım hazırlarken kullanılan metallerin ergime noktalarının bilinmesi gerekmektedir. Böyle bir durumda direnç ısıtma fırını alaşım hazırlama için benimseyen metot olabilir (Murty ve ark., 2014; Michael ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2014).

Diğer bir sıvı hal üretim metodu ise Bridgman katılaşma metodudur. Şekil 1.6 da bu metodun çok kristalli malzemelerin ergime sıcaklığına kadar ısıtılması ve çekirdek kristalin bulunduğu taraftan yavaş olarak soğutulma işlemidir. Bridgman katılaşma metodunda dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise soğutma işlemi yaparken ayarında yapılması aksi halde heterojen bir yapının oluşma ihtimali ortaya çıkar. Bu metodun yatay veya dikey yönde olabilir. Bridgman metodu genellikle Czochralski metodunun zor olduğu durumlarda kullanılan yaygın bir metottur (Zhang ve ark., 2014; Ma ve ark., 2013).



Şekil 1.6. Bridgman katılaşma metodu (Suryanarayana, 2001)

Yüksek entropili alaşımlarda kullanılan bir diğer metot ise lazer demeti ile hızlı üretim metodu olan lazer kaplama (LENS)'dir. Metot katı metalik parçaları yüksek enerji gücüne sahip lazer demeti ile tozdan, bilgisayar destekli tasarım yardımıyla üretmektedir. Şekil 1.7'de lens yönteminin görünümü verilmiştir. Bu yöntemle metal toza odaklanmış bir lazer ışınına eş eksenli olarak yerleştirilen bir biriktirme başlığı ile beslenir. X-Y tablası ve birikim kafası, gerekli şekil ve boyuta sahip bileşeni oluşturmak için bir dizi serbestlik derecesinde hareket eder. İşlem sırasında oluşan tozun ve eriyik havuzun oksidasyonunu önlemek için koruyucu bir gaz kullanılır. YEA'ların gelişiminde bu metot değişen bileşimlere sahip katmanlı YEA'ların üretiminde kullanılmaya devam etmektedir (Kunce ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2014).



Şekil 1.7. Lens yöntemi (Zhao ve ark., 2009).

1.2.2.3. Gaz hal üretim yöntemleri

Burada genellikle ince bir film ile kaplama metotları kullanılmaktadır. Gaz hal üretim yöntemlerinde magnetron püskürtme ve plazma nitrürleme iki yaygın metottur. Magnetron püskürtme metodunda manyetik ve elektrik alanlar elektron iz uzunluğunu arttırmak için kullanılır ve bu yüksek oranda püskürtme ile biriktirme oranlarına düşük argon basınçlarında izin verir. Magnetron püskürtme YEA'lar için en çok kullanılan kaplama metodudur. Plazma nitrürleme ise magnetron püskürtme yöntemine göre sertleştirilmiş yüzey oluşturmak için çok daha az kullanılmaktadır. Bu metot magnetron püskürtmeye göre daha kalın tabakaların üretiminde kullanılır (Feng ve ark., 2013; Lai ve ark., 2006; Murty ve ark., 2014).

1.2.3. Yüksek entropili alaşımlarda kafes yapısı

Yüksek entropili alaşımlar diğer alaşımlar gibi YMK (Yüzey Merkezli Kübik), HMK (Hacim Merkezli Kübik) ve HSP (Hegzagonal Sıkı Paket) gibi basit kristal kafes dizilimlerine sahiptirler. Kafes yapılarını bulmak için VEC (Valans Elektronu) hesabı kullanılmaktadır. Hesabı gösteren denklem aşağıda verilmiştir.

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

c_i : Elementin atomik yüzdesi (1.1)

VEC (Valans Elektronu) hesabının sonucunda;

$$VEC < 6,87 \text{ ise, HMK}$$

$$VEC \geq 8,00 \text{ ise, YMK}$$

VEC $6,87 < \text{HMK-YMK} \leq 8,00$ olmaktadır (Huo ve ark., 2015).

Yüksek entropili alaşımlarda, YMK kristal yapısını elde etmek için genellikle kullanılan bazı elementler Cu, Al ve Ni'dir. HMK kristal yapısını elde etmek için genellikle kullanılan bazı elementler Mo, Si ve Cr'dir. Bir de HSP kristal yapısını elde etmek için kullanılan bazı elementler ise, Co ve Zn örnek verilebilir. Bu çalışmada YMK kristal yapısına sahip elementler kullanıldığı için XRD sonucunda YMK yapısına sahip fazlar elde edilmiştir.

1.2.4. Yüksek entropili alaşımlarda temel etkiler

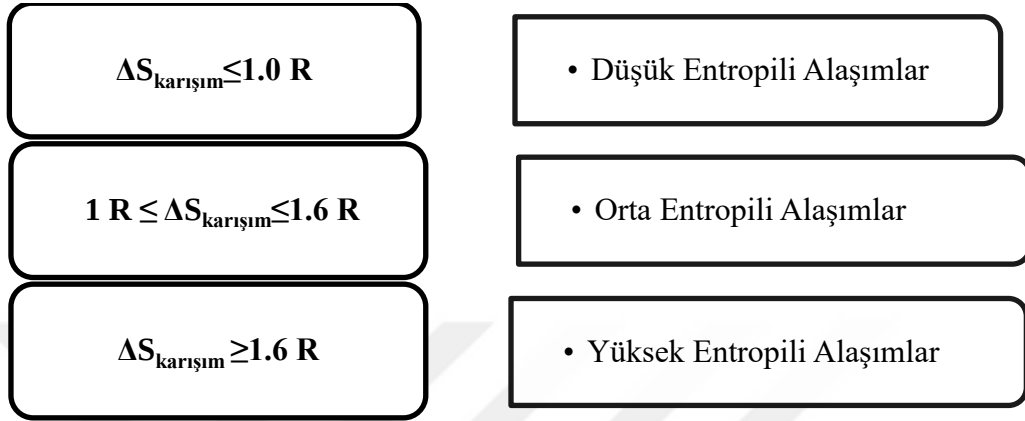
1. Entropinin yüksek olma etkisi,
2. Kafes çarpılmaların etkisi,
3. Yavaş difüzyon etkisi (kinetik),
4. Karışım malzeme (kokteyl malzeme) etkisi

olarak belirtilmektedir (Gao ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2014; Miracle ve Senkov, 2017; Yeh, 2013). Yüksek entropili alaşımların entropi sınıflandırılmasını yapmak için entropi karışım hesabı aşağıdaki denklem ile gerçekleştirilir.

$$\Delta S_{\text{karışım}} = R \ln(N) \quad (1.2)$$

R: Gaz sabiti (8.31 J/K mol), N: Bileşen sayısını göstermektedir.

Yüksek entropili alaşımlarda $\Delta S_{\text{karışım}}$ değeri $1.6 R$ 'den büyük olmalıdır. Saf metaller için bu değer $2 R$ olabilir. Entropili alaşımların sınıflandırılması Şekil 1.8'de ifade edilmiştir.



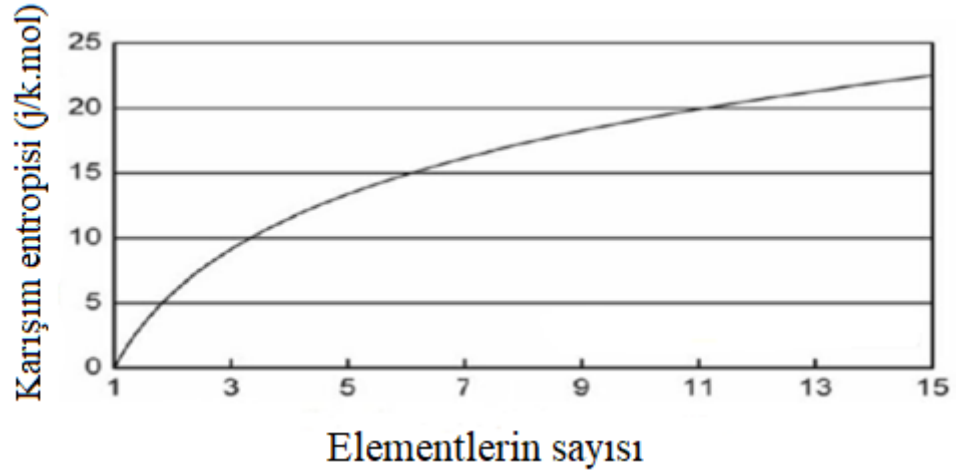
Şekil 1.8. Karışım entropilerine göre yüksek entropili alaşımların sınıflandırılması

Yukarıdaki denklem (1.2) ile gereken hesaplama yapıldığında ana elementin 1-2 arasında olduğu alaşımlar düşük entropili, 3-4 arasında ana alaşım elementinden oluşan alaşımlar orta entropili alaşımlar ve son olarak beş ve üstü ana alaşım elementinden oluşan alaşımlar ise yüksek entropili alaşımlar olarak adlandırılmaktadır.

1.2.4.1. Yüksek entropi etkisi

Entropi sistem içerisindeki düzensizlikleri ifade eder. Sistem ne kadar düzenli ise entropi o kadar düşük olur. Entropi ani olarak enerjiyi belirlemek için kullanılan termodinamik bir terimdir. Eş atomik oranlarda elementlerin kullanıldığı bir sistemin karışım entropisi Denklem (1.2) yardımı ile hesaplanır.

Denklem (1.2) de görüldüğü üzere, elementlerin çok sayıda olması karışım entropisinin artışına işaret eder ve bu entropiyi katı çözelti fazını stabilize etmeye yardımcı olan Gibbs serbest enerjisini düşürmeye katkıda bulunur (Yeh ve ark., 2006). Şekil 1.9, element sayısındaki artış ile karışım entropisinde meydana gelen değişikliği göstermektedir. Bu nedenle yüksek entropiyi artırma yöntemlerinden bir tanesi de element sayısını arttırarak sağlanabilmektedir.

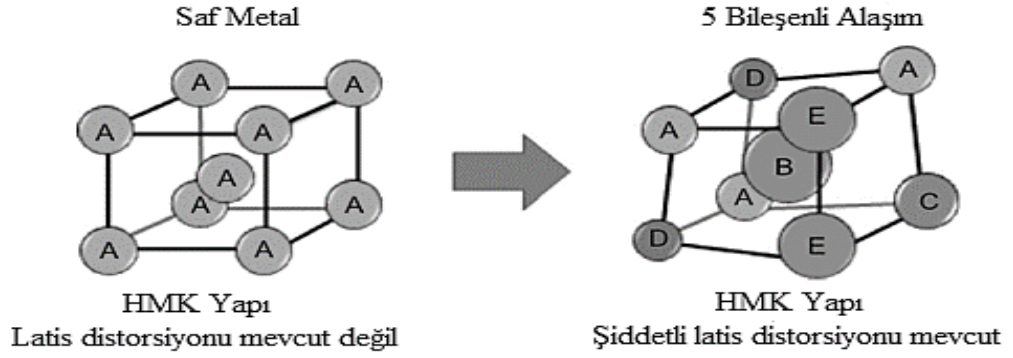


Şekil 1.9. Alaşımdaki element sayısına göre karışım entropisinin değişimi (Yeh ve ark., 2004)

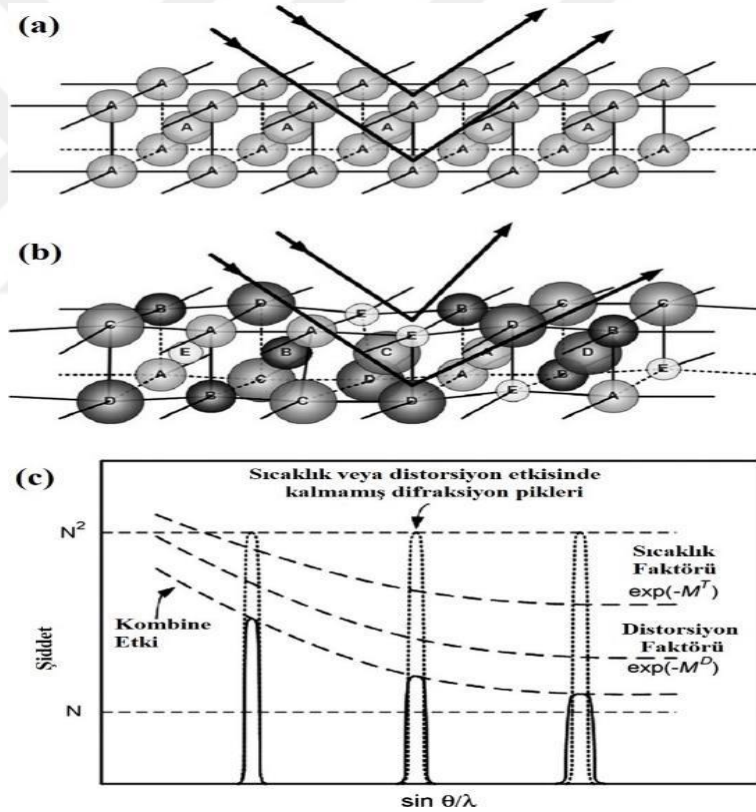
1.2.4.2. Kafes çarpımları

Yüksek entropili alaşımları oluşturan atomların yapısı olarak, çok elementli bir kafeste, tüm atomlar birbirine simetrik olarak bağlanamazlar. Bundan dolayı kafes yapısı ciddi şekilde bozulmaktadır. Bu durum YEA için kafes çarpımların etkisi veya şiddetli latis distorsiyonu etkisi olarak isimlendirilmektedir (Zhang ve ark., 2014; Miracle ve Senkov, 2017). Yüksek entropili alaşımlarda hacim merkezli kübik (HMK) yapısına sahip YEA'ların mukavemetlerin daha yüksek olduğunu akademik çalışmalar göstermektedir (Zhang ve ark., 2013). Şekil 1.10'da HMK yapıya sahip kafes çarpımları şematik olarak verilmiştir.

Saf metalde atomlar düzgün dağılmışken yüksek entropili alaşımda farklı boyutlarda atomların var olmasından dolayı gelişen bu kafes yapısında bariz bozulmaların olduğu görülmektedir. Çok bileşenli kafes çarpımları XRD piklerinin şiddetlerinde bir azalmaya sebebiyet vermektedir (Zhang ve ark., 2014). Şekil 1.11'de distorsiyona uğramış bir kafes yapısının görünümü ve bu durumun XRD piklerinde meydana getirdiği değişimler gösterilmektedir (Yeh ve ark., 2007). Şekilden de görüldüğü üzere düzenli kafes yapısına sahip tek elementlerin XRD'lerindeki pik şiddeti, düzensiz kafes yapısına sahip YEA ların XRD'lerindeki pik şiddetinden daha şiddetli olduğu görülmektedir (Yeh ve ark., 2007).



Şekil 1.10. Saf metal ile 5 bileşenli YEA'ya ait latislerinin şematik görünümü (Murty ve ark., 2014)



Şekil 1.11. Latis distorsiyonu etkisinin Bragg kırınımı üzerindeki şematik gösterimi: a) aynı atomlardan oluşan mükemmel kafes b) farklı büyüklükteki atomların katı çözeltisi olan distorsiyona uğramış kafes, c) XRD şiddeti üzerinde sıcaklık ve distorsiyon etkileri (Yeh ve ark., 2007)

Şiddetli kafes çarpımlarının etkisi, YEA ların, özellikle de HMK yapıdaki YEA ların yüksek mukavemetini açıklamak için kullanılmaktadır (Zhau ve ark., 2007; Miracle ve Zhang, 2016).

1.2.4.3. Yavaş difüzyon etkisi (kinetik)

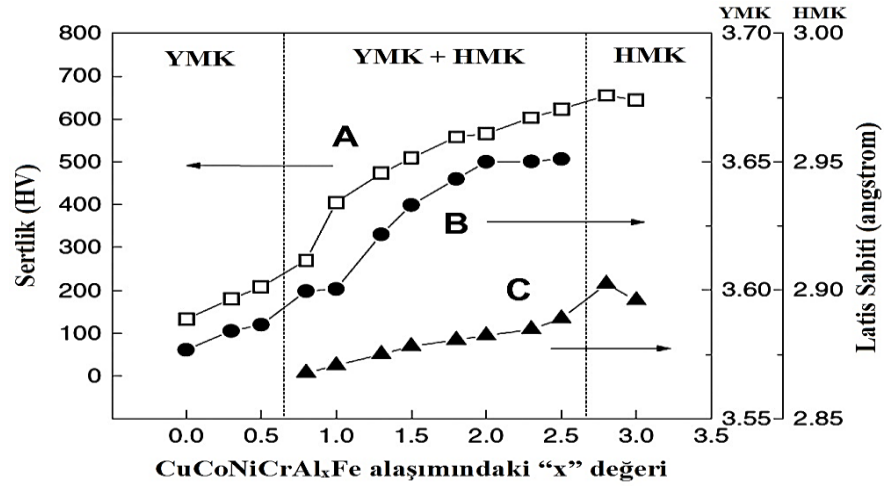
Yüksek entropi alaşımlarının difüzyon katsayıları, diğer alaşım ve saf metallere oranla çok daha düşüktür. Bu durumun nedeni kafes çarpımlarıdır. Dolayısıyla difüzyon gerçekleşmesi gerekirken YEA’larda nano boyuttaki çökeltiler oluşur ve difüzyona etki eder. Difüzyon hızının en fazla saf metallerde, en az da YEA’larda olduğunu belirtmiştir (Zhang, 2014). YEA’lar faz oluşumu, esnasında büyük bir etkiye sahip olan yavaş difüzyon etkisi sayesinde difüzyon bariyer kaplamaları olarak da kullanılabilmektedirler (Tsai ve ark., 2011).

Tsai ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada YEA’larda ki element sayısı arttıkça difüzyon hızlarının daha ağır oldukları kanıtlamışlardır (Tsai ve ark., 2013).

1.2.4.4. Kokteyl (Karışım) malzeme etkisi

Yüksek entropili alaşımlarda karışım malzeme etkisi, tek başına bir elementten elde edilemeyen özelliklerin birçok elementin bir arada karışık halde bulunmasıyla elde edilmektedir. Bu durum ilk olarak Ranganathan, (2003) tarafından açıklanmıştır YEA’larda karışım (kokteyl) malzeme etkisi, yüksek entropili alaşımların özelliklerinin ve kompozisyonların değiştirilmesinde farklı alaşım elementlerinin eklenmesi ile büyük ölçüde ayarlanabileceğini ifade etmektedir (Murty ve ark., 2014).

Örneğin Şekil 1.12’de CoCrCuNiAl_xFe yüksek entropili alaşımında Al içeriğinin değiştirilmesi ile sertlikte, kafes yapısında ve latis sabitlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir.



Şekil 1. 12. Farklı x değerlerine sahip $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$ alaşım sisteminin sertlik değerleri ve latis sabitleri
 A) Alaşımın sertlik değerleri B) YMK yapıda latis sabiti değerleri C) HMK yapıda latis sabiti değerleri
 (Yeh ve ark., 2004)

Şekil 1.12 incelendiğinde alüminyum (Al) oranının değişmesiyle yüksek entropili alaşımın hem mekanik hem de yapı özelliklerinde önemli değişikliklerin olduğu görülmektedir. Ayrıca alüminyum (Al) oranının değişmesi ile sertlik özelliklerinin artmasında önemli derecede etki etmektedir. YMK kafes yapısına sahip yüksek entropili alaşımın kafes yapısı önce YMK+HMK daha sonra HMK kafes yapısına dönüştürülmüştür. Böylece yüksek entropili alaşımın mukavemetinde artış olduğu görülmektedir.

1.2.5. Yüksek entropili alaşımların gösterimi

YEA'lar en az beş elementten oluştuğu için bir formül olarak gösterimi mümkün olamamaktadır. Ayrıca farklı gösterimleri bulunmaktadır. Sistemleri birbirlerinden daha kolay ayırt edebilmek için genellikle elementleri alfabetik düzende yazmak en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Kullanılan gösterimlerden bir tanesi eş molar alaşımlar $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ biçiminde gösterilebilmektedir. Ancak CoCrFeMnNi gösterimi daha sade olduğu için genellikle bu gösterim tercih edilmektedir (Gao ve ark., 2016; Miracle ve Senkov, 2017; Murty ve ark., 2019). Eğer sistemdeki elementler eş molar değilse element derişimleri mutlaka formülasyonda belirtilmelidir. Örneğin, $\text{Co}_5\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{30}$ veya $\text{Co}_{0.4}\text{CrFeMn}_{1.25}\text{Ni}_{1.5}$ gibi derişimler farklı biçimlerde gösterilebilmektedir. Sadece bir element farklı derişimlerde çalışılırken diğerlerinin derişimlerinin sabit olduğunu göstermek için $\text{Ag}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 1$) yazımı kullanılmaktadır (Habashi, 2008).

1.2.6. YEA'ların uygulama alanları ve özellikleri

YEA lar günümüz kullanım alanları ve kullanım özellikleri maddeler halinde gösterilmiştir.

1. Motor malzemeleri – oksidasyon, yüksek sıcaklık ve sıcak korozyona karşı dayanımı,
2. Nükleer malzemeler – düşük nötron absorpsiyonu ve yüksek sıcaklık dayanımı,
3. Takım malzemeleri – aşınma, yüksek sıcaklık, darbe dayanımı, korozyon düşük sürtünme ve oksidasyon dayanımı,
4. Atık yakma – korozyon, yüksek sıcaklık, aşınma ve oksidasyon dayanımı,
5. Refrakter bina kaplama – yangın esnasında yüksek sıcaklık dayanımı,
6. Hafif nakliye malzemeleri – iyi dayanım, sürünme dayanımı, tokluk ve işlenebilirlik,
7. Yüksek frekans iletişim malzemeleri – manyetik geçirgenlik (3GHz üzerinde) ve yüksek elektriksel dayanım,
8. Fonksiyonel kaplamalar – yapışmaz, aşınma dayanımı, anti-bakteriyel, parmak izi bırakmaz,
9. Hidrojen depolama malzemeleri – düşük maliyet, hidrojenin yüksek tersinir hacimsel ve gravimetrik yoğunluğu,
10. Süper iletkenler – yüksek sıcaklık
11. Uçak, gemi füze – yüksek korozyon dayanımı ve yüksek mukavemet dayanımı,
12. Protez malzemesi – biyolojik olarak uyumlu,
13. Kesici malzemeler – Yüksek sertlik,
14. Nükleer endüstri – korozyon dirençlerinin yüksek olması,
15. Hız çelikleri – yüksek sertlik dayanımı,
16. Termodinamik uygulamalar - yüksek aşınma direnci,

Burada dikkat edilmesi gereken geleneksel alaşımlar ile elde edilemeyen özelliklerin YEA lar yardımıyla elde edilecek olmasıdır. Bir diğer husus ise 2000'li yılların başlarında beri üzerinde çalışılan YEA'lar kısa bir süre içerisinde hayatımızın hemen hemen her alanında kullanılıyor olabilmesi aynı zamanda bunların işlenebilirlik özelliklerinin olduğu kanıtlar niteliktedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Chen ve ark. (2005), yüksek entropili alaşımların mikroyapı ve elektrokimyasal özelliklerinin tip 304 paslanmaz çelik ile karşılaştırılması adlı çalışmasında yüksek entropili alaşımlı matrisin dentritik olduğunu göstermişlerdir. Dentritler ise gizli yapıya sahip olduğu kristal olmayan bir fazdan oluştukları çalışmalarında göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmada YEA'nın sertliğinin 304 tipi paslanmaz çelikten daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

Liu ve ark. (2012), ark ergitme metodu ile FeCoCuNi yüksek entropili alaşımların üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında yüksek entropili alaşıma kalay eklenmesiyle yüksek entropili alaşımın mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu yüksek entropili alaşımın kafes düzeninin YMK olduğunu tespit etmişlerdir. %0.05'e kadar kalay eklendiği halde YMK kafes düzeninin değişmediğini görmüşlerdir. %0.05 üzerindeki kalay miktarlarda ise $\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$ intermetalik bileşiklerin oluştuğunu görmüşlerdir. Mekanik özellikleri bakımından ise yüksek entropili alaşımın çekme dayanımının 450 ila 633 MPa arasında olduğunu bulmuşlardır.

Singh ve Subramaniam (2014), CuCoFeNi yüksek entropili alaşım üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada kullandıkları yöntem ark ergitme yöntemi olup 850 °C'de tavlama işlemi uygulanmışlardır. Çalışma sonucunda alaşımın iki farklı YMK fazın oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2014), yüksek entropili alaşımların mikroyapıları ve özellikleri adlı çalışmasında özetle; YEA'ların mühendislik özellikleri anlatılmıştır. Bu çalışmada YEA'ların oluşum kriterleri, termodinamiğini, YEA'ların işlenmesini, kinetiğini, mekanik özellikleri ve bilgisayar modellemeleri özetlenmiştir. Derin bir çalışma ile gelecekte YEA'ların daha fazla özelliği tanımlanacak ve geliştirilecektir.

Chen ve ark. (2016), Zr (zirkonyum) elementinin AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımın mekanik özellikleri ve mikroyapısına nasıl eki ettiğini incelemişlerdir. Burada kullanılan yöntem olarak elektrikli ark ergitmedir. Bu çalışmada hem HMK hem de YMK fazların oluştuğu tespit edilmiştir. Zr eklenmesiyle mekanik özelliklerin arttığı sonucuna varılmıştır.

Moravcika ve ark. (2017), CoCrNi orta entropili alaşımın üzerinde yaptıkları çalışmalarında toz metalürjisi yöntemi kullanılarak orta entropili alaşımın mekanik ve

mikroyapısal karakterizasyonunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda mekanik özellikler;

Çekme dayanımı 652 MPa, gerilme mukavemeti 1024 MPa, çekme uzaması %25,9, elastik modülü 222 GPa olduğunu bulmuşlardır. Mikroyapısı ise termal olarak kararlı olduğunu bulup MMC için kararlı matris malzemesi verdiğini söylemişlerdir.

Todai ve ark. (2017), metalik biyomalzeme olarak yeni bir eş atomlu ‘TiNbZrMo’ adlı yüksek entropili alaşım geliştirdiler. Burada YEA’nın kurucu unsurları biyolojik olarak karşılaştırılarak YEA şu parametrelere dayalı olarak tasarlandı. Bunlar; karıştırma entalpisi, omega parametresi (Ω), delta parametresi (δ) ve değerlik elektron konsantrasyonu (VEC) dur. Bu çalışmada YEA’nın saf Ti karşılaştırılıp deforme özellikleri ve üstün biyoyumluluk ile önemli bir güç gösterdi. Bu çalışma ile YEA’lar yeni bir metalik biyomalzeme sınıfı olarak kullanma olasılığını göstermiştir.

Unnikrishnan ve ark. (2017), yaptıkları bir çalışmada kobalt (Co), titanyum (Ti) ve silisyum (Si) elementlerinin yüksek entropili alaşımların üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu elementlerin yüksek entropili alaşımların sertliğinin arttırmada önemli etken oldukları bulunmuştur. Ayrıca çalışma sonucunda yüksek entropili alaşımların sertliğinin geleneksel alaşımlardan daha yüksek olduğunu ve aşınma katsayısı oranının geleneksel alaşımlardan daha düşük olduğu bulmuşlardır.

Xiao ve ark. (2017), yüksek entropili alaşımların üzerine yapmış oldukları çalışmada YEA’ların mikroyapı, mekanik ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Cr ve Ti elementlerinin %16,7 de yüksek entropili alaşıma ilave edilmesindeki davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada Cr’ nin aynı oranda titanyumdan farklı olarak yüksek ve düşük hacim merkezli kübik katı çözelti fazı oluşturulduğu tespit etmişlerdir.

Lee ve ark. (2017) AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımın üzerinde yaptıkları çalışmada deformasyonun ve sıcak tavlamanın AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımın mikroyapı üzerindeki etkilerini incelemişler. Alaşımın Cr ve Fe bakımından zengin olduğu ve sıcaklığın 1100 °C sıcaklığa ulaştığında HMK kafes yapısından YMK kafes yapısına geçtiğini bulmuşlardır. En son oluşan YMK kafes yapısında ise AlNi bakımından zengin olduğu tespit etmişlerdir.

Fu ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada TiNiFeCrCoAl yüksek entropili alaşıma TiB₂-TiC bağlayıcılar için araştırma yapmışlardır. Ayrıca mikroyapı ve mekanik özellikleri hakkında şu sonuçlara varmışlardır. TiB₂ ve TiC yüksek entropili alaşımların

1550 °C sıcaklıkta yoğunlukların %67'ye kadar geliştirebilir olduklarını savunmuşlardır ve TiB_2 ve TiC yüksek entropili alaşımların yüksek kırılma tokluğuna sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Batchelor ve ark. (2019), 'yüksek entropili alaşımların elektrokataliz keşfi' adlı çalışmada yüksek entropili alaşımların elektrokatalizörleri açısından ilginç potansiyele sahip olduklarını çalışmalarıyla göstermişlerdir. Bir YEA'nın yüzeyi yaklaşık olarak bir adsorpsiyon enerjisi sağladıkları bunun için birçok yüzey konfigürasyona sahip olan yüksek entropili alaşımlar ile tam adsorpsiyon enerji seti elde edilebilir olduğu anlaşılmıştır. Dolayısıyla YEA'lar herhangi bir yüzey reaksiyonuna uygulanabilir oldukları anlaşılmıştır. Mevcut çalışmalarında bir ara maddenin adsorpsiyon enerjisi anahtar tanımlayıcıdır. Model adsorpsiyon enerjisi arasındaki yüzey yapısı için optimizasyon başarısı sağlar. Optimizasyon yoluyla bulunan ikili alaşımlar kesinlikle YEA'lardan daha ucuz olmadığı mevcut çalışmalarıyla kanıtlamışlardır. Dolayısıyla bu işlemleri YEA'lar ile yapılması önermişlerdir.

Yurkova ve ark. (2019), mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen spark plazma ile sinterlenen yüksek entropili $AlCuNiFeCr$ alaşımın mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Mekanik alaşımlama sırasında çözünürlüğün yüksek olduğu için denge durumlarının oluşmadığı belirtip katı çözeltilerin oluştuğunu görmüşlerdir. Oluşan katı çözeltilerin yüzey merkezli kübik (YMK) kafes yapısına sahip bu kafesin $(Fe, Cr)_{23}C_6$ temsil ettiği tespit etmişlerdir. Spark plazma ile sinterlenen $AlCuNiFeCr$ yüksek entropili alaşımın 25 °C sıcaklık koşullarında basınç dayanımının 1960 MPa olduğunu ve 800 °C test sıcaklığında 110 MPa'ya düştüğünü vurgulamışlardır.

Amar ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada TiC takviyeli $CrMnFeCoNi$ yüksek entropili alaşımların üretilebileceği üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Yüksek entropili alaşıma farklı oranlarda titanyum (Ti) elementinin eklenerek yüksek entropili alaşımı incelemeye çalışmışlardır. Ayrıca yüksek entropili alaşımın mekanik özelliklerini iyileştirmek için yeni oluşum ve gelişmelere odaklanmışlardır. $CrMnFeCoNi$ yüksek entropili alaşıma titanyum karbür eklenme oranının en iyi %5 olduğu tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemelerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında elde edilecek numuneler için ilk önce kullanılacak olan elementler ve onların atomik ağırlık yüzdeleri belirlenmiştir. Bunlar belirlenirken, yapılan literatür çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur. Tablo 3.1’de deneylerde kullanılan elementler ve belirlenen elementlerin yüzde olarak atomik ağırlıkları verilmiştir.

Tablo 3. 1. Kullanılan elementler ve belirlenen yüzde olarak ağırlıkça oranları

Kullanılan Elementler	Atomik Ağırlıkça Oran (% at.)	
Ti	4	I. Grup
Al	24	
Co	24	
Cu	24	
Ni	24	
Ti	8	II. Grup
Al	23	
Co	23	
Cu	23	
Ni	23	

Burada dikkat edilmesi gereken bir husus Ti (Titanyum) elementin atomik oranının değişmesiyle diğer bütün elementlerin atomik oranları değişmiştir. Tablo 3.1’den de görüldüğü gibi Ti (titanyum) elementi dışında diğer bütün elementler ana bileşendir. Elementleri tartmak için Batman Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İmalat Laboratuvarı’nda bulunan 0,1 mg hassasiyetli ‘RADWAG’ markalı hassas terazi (Şekil 3.1) kullanılmıştır.



Şekil 3. 1. Elementlerin tartması esnasında kullanılan hassas terazi

Tablo 3.1’de belirtilen oranlarda elementleri hazırlayıp Şekil 3.1’de gösterilen hassas terazi ile yüksek entropili olan AlCoCuNiTi alaşımın başlangıç tozları hazırlandı. Hazırlanan bu tozlar mekanik alaşımlama cihazında 20, 30, 50, 80 ve 120 saat öğütme sürelerinde alaşımlandı. Buradaki temel amaç literatüre yeni ve üstün özellikteki bir yüksek entropili alaşım olan AlCoCuNiTi kazandırmaktır. Bu alaşımdan elde edilen numuneler ve numunelere uygulanan deney parametreleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3. 2. Elde edilen numuneler ve uygulanan deney parametreleri

Numune	Alaşımlama süresi (saat)	Presleme	Sinter	Sinter	Titanyum
		Basıncı (Mpa)	Sıcaklığı (°C)	Süresi (saat)	Yüzdesi
AlCoCuNiTi	0	250	815	1,5	4
AlCoCuNiTi	20	250	815	1,5	4
AlCoCuNiTi	40	250	815	1,5	4
AlCoCuNiTi	60	250	815	1,5	4
AlCoCuNiTi	80	250	815	1,5	4
AlCoCuNiTi	120	250	815	1,5	4
AlCoCuNiTi	30	250	815	1,5	8
AlCoCuNiTi	50	250	815	1,5	8
AlCoCuNiTi	80	250	815	1,5	8
AlCoCuNiTi	120	250	815	1,5	8

Tablo 3.2’de görüldüğü gibi, %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımının 40 saat ve 60 saat öğütme verileri %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımının 40 saat ve 60 saat öğütme sonucundaki deneysel verilerle yaklaşık benzer olduğu görülmüştür. Bundan dolayı %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımında bu öğütme süreleri yerine 30 saat ve 50 saat öğütme ile üretilen numunelerin analizleri yapılmıştır.

3.2. Mekaniksel alaşımlama işlemi

Mekaniksel alaşımlama (MA) katı halde olan tozların bilyalar yardımıyla öğütülerek katı tozların alaşımlanmasıdır. MA yöntemiyle üretilen alaşımlara herhangi bir ısı verme işlemi yapılmamıştır. Bu tez esnasında yapılan AlCoCuNiTi alaşım tozları Batman Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İmalat Laboratuvarı’ndaki XQM-2 markalı mekanik alaşımlama cihazı kullanılarak öğütme işlemi yapıldı. Öğütme esnasında kullanılan havan, bilyalar ve kullanılan cihazın görünümü Şekil 3.2 ve 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3. 2. Mekanik alaşımlama cihazının görünümü



Şekil 3. 3. Havan ve bilyalar

Çalışma prensibi paslanmaz çelik (316L) bilyalar paslanmaz çelik havanın içine bilya toz oranı 10:1 olacak şekilde konuldu ve cihaz 350 devir/dakika hızla 20 dakika çalışıp 20 dakika dinlendirilerek 20, 30, 50, 80 ve 120 saat öğütme sürelerinde mekanik alaşımlama işlemi yapıldı.

3.2.1. Mekaniksel alaşımlamanın avantajları

Mekanik alaşımlama (MA) katı hal işlemi olduğu için katı halde bulunan karışımlara uygulanabilen bir yöntemdir. MA günümüz gelişen teknolojisine uygun malzemelerin üretilmesinin sağlayan yeni yöntemlerden biridir. MA yöntemiyle üretilmesi zor olan alaşımların üretilmesi mümkün olmakla birlikte MA ile bilinenden çok daha fazla kombinasyonlara sahip malzeme üretilebilir. MA ile tasarlanan malzemenin üretiminin kolay olması ve alaşımların oluşum zamanını kolay kontrol ettiğinden istenilen mikroyapıda alaşım üretmek mümkün olmaktadır. Sayılan bu özellikler MA yönteminin avantajlarıdır.

3.3. Alaşımların Preslenmesi

Mekaniksel alaşımlama işlemi ile üretilen toz halindeki numunelerin mikroyapı ve mekanik özelliklerini elde edebilmek için numunelere soğuk presleme işlemi uygulanmıştır. Soğuk presleme işleminde presleme basıncı 250 MPa olarak belirlenmiştir. Soğuk presleme işlemi için Batman organize sanayisinde bulunabilinen hidrolik manuel pres cihazı kullanılmıştır. Soğuk presleme işleminde kullanılan kalıp ve işlem sonrasında oluşan 10 mm çapında 9 gram ağırlığındaki numuneler Şekil 3.4 te verilmiştir.



Şekil 3. 4. Soğuk presleme esnasında kullanılan kalıp ve preslenen numuneler

3.4. Alaşımların Sinterlenmesi

AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın mekanik olarak bilyalar yardımıyla öğütülerek hazırlanan alaşımların sıcaklığa bağlı değişen mikroyapı özelliklerinin göstermek için alaşımlara 815 °C sıcaklıkta sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme işlemi için Batman Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan 30 °C– 3000 °C sıcaklıklar arasında kullanılabilen Nabertherm marka fırın kullanılmıştır. Bu fırının en önemli özelliği fırını istenilen sıcaklıkta sabitlenebilme özelliğine sahiptir. Dolayısıyla istenilen sıcaklığı sabitleyip bekleme sürelerine gereken ehemmiyet verdikten sonra alaşımlarda istenilen yapıyı elde etme şansı muazzam derecede artmaktadır. Sinterleme işlemi için kullanılan fırın Şekil 3.5 te gösterilmiş olup 815 °C sıcaklıkta ve 1.5 saatte sinterlenen bazı alaşımlar ise Şekil 3.6 da verilmiştir.



Şekil 3. 5. Sinterleme fırınının iç ve dış görünümü



Şekil 3. 6. Sinterlenmiş numuneler

3.5. Alaşımların Parlatılması

Alaşımlar Şekil 3.7 de verilen cihaz kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işlemi sırasıyla 400, 800 ve 1200 mesh zımparalar kullanılarak sinterlenmiş olan alaşımlara uygulandı. Alaşımların parlatılması sırasında yüksek sıcaklığı engellemek amacıyla numunelere su ile soğutma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra numunelerin hassas parlaklığını göstermek için çuha kullanıldı. Çuha kullanılma esnasında sıcaklığın numune yüzeyini bozmasını engellemek ve numunenin yüzeyini temizlemek için 60 °C lik kolonya kullanılarak parlatma işlemi tamamlandı.



Şekil 3. 7. Parlatma ve zımparalama cihazı

3.6. Alaşımların Dağlanması

Hazırlanan numunelerin yüzeylerini optik mikroskop, mikrosertlik ve SEM çalışmalarında net sonuçlar elde edilmesi için hazırlanan numunelere dağlama işlemi uygulandı. Hazırlanan numuneler kloroform (CHCl_3) çözeltisi içerisine daldırıp (10 sn) çıkarttıktan sonra numune yüzeyi iyice kurutulup numuneler dış ortamdan etkilenmeyecek şekilde paketlenildi.

3.7. Alaşımların Karakterizasyonu

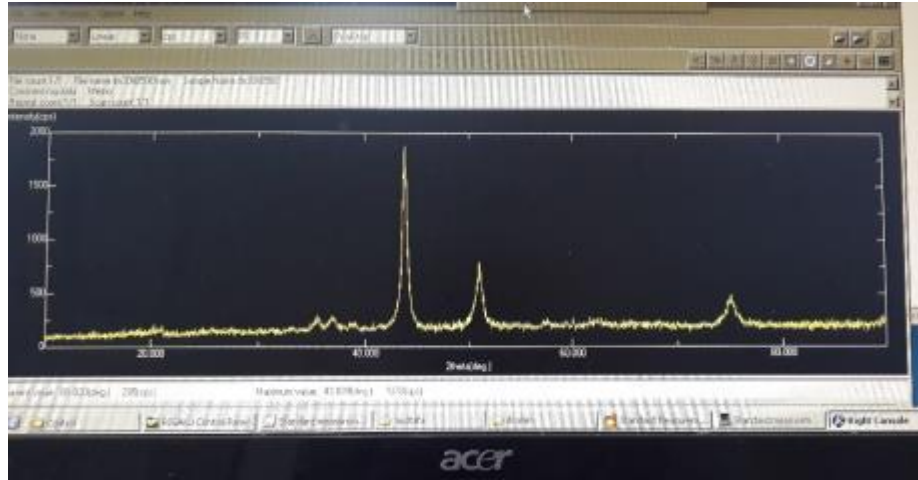
3.7.1. XRD Analizleri

X- ışınları ile faz tanımlaması kolay bir şekilde yapılabilmektedir. Literatür çalışmalarında en çok kullanılan X-ışını kırınımı metodu malzemelerin kristal yapısının analizleri için kullanılmaktadır. Ayrıca bir kristalin kendine özgü faz paternini ortaya çıkarır. Bu çalışmada, AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın mekaniksel alaşımlama yöntemi kullanılarak üretilen alaşımların yapısal faz analizi için XRD çalışmaları Rigaku marka MiniFlex II model XRD cihazı ile yapılmıştır. Cihazın çalışma parametreleri; 30 mA akım ve 40kV gerilim ile Cu- K_α radyasyonu ($\lambda=0,154056$ nm) olan $2\theta = 10-90^\circ$ açı aralığında, $0,02^\circ$ adımda ve 0,5 (2 θ /s) hızında ölçümler alınarak yapılmıştır. Analizlerin yapıldığı XRD cihazı ile ilgili fotoğraflar Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3. 8. XRD cihazı ve kısımları

Şekil 3.9’da ise AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların XRD sonuçlarını gösteren bir ekran yansıması verilmiştir.



Şekil 3. 9. XRD sonucun ekrana yansıması

XRD verileri kullanılarak kristal boyut hesaplamaları için literatürde en çok kullanılan denklemlerden bir tanesi olan Debye Scherrer denklemi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Kullanılan eşitlik Denklem 3.1 de görüldüğü gibidir.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada, D ortalama kristal boyutu, λ kullanılan X-ışını dalga boyu, B yarı pik genişliği (radyan) ve θ Bragg kırınım açısıdır.

XRD analizlerinde dislokasyon yoğunluğunu hesaplamak için kullanılan eşitlik Denklem 3.2 de kullanılmıştır.

$$\rho_D = 2\sqrt{3} \frac{(\varepsilon^2)^{1/2}}{D \cdot b} \quad (3.2)$$

Burada, b dislokasyonun burgers vektörünü ifade ederek HMK yapısı için 3/2 ye eşittir. D ortalama kristalitin boyutu ε ise iç gerilmeleri ifade eder.

Ayrıca alaşımların kafes gerinimini hesaplamak için en çok kullanılan denklem olan Stokes – Wilson denklemi (Cullity ve ark., 2001) kullanılmıştır. Bu denklem eşitlik 3.3 te verilmiştir.

$$\varepsilon = \frac{\beta_2}{4 \tan \theta} \quad (3.3)$$

Burada ε kafes gerinimini gösterir, β_2 pikin yarı yükseklikteki tam genişlik değerini θ ise pikin yansıma açısını temsil etmektedir.

3.7.2. OM Analizleri

Hazırlanan alaşımlar zımparalama ve parlatma işlemlerini uyguladıktan sonra alaşımların mikroyapılarında tane sınırlarını belirginleştirmek için alaşımlara dağlama işlemi uygulandı. Sonrasında yüksek entropili alaşımlarda en önemli noktalardan biri olan mikroyapısını görüntülemek için hazır hale gelen alaşımların mikroyapı görüntülerini CCD kamera ile alındı. CCD kameraya sahip Leica markalı optik mikroskop Şekil 3.10 da gösterilmiştir.



Şekil 3. 10. Optik mikroskop

3.7.3. Sertlik Analizleri

Mekanik özellikleri belirlemek için yapılan bir diğer çalışma sertlik deneyidir. Hazırlanan alaşımlar Vickers uçlu Shimadzu Modeli olan mikrosertlik cihazında, 9,807 N yük kullanılarak 10 saniye süresince bekletilerek alaşımların yüzeyindeki mikrosertlik değişimi Vickers (HV_1) cinsinden ölçülmüştür. Mikrosertlik değerleri denklem 3.4 te verilen eşitlikle hesaplanmıştır.

$$H_v = \frac{1.854P}{d^2} \quad (3.4)$$

Burada; P uygulanan yük d ise uygulanan yükten oluşan köşegen uzunluğudur. İdeal sonuçlar elde etmek için her numune yüzeyinden belirli noktalardan 10 farklı ölçüm alınıp, alınan bu değerlerin aritmetik ortalaması hesaplanarak sertlik değerleri belirlenmiştir.

3.7.4. DTA Analizleri

Mekaniksel alaşımlama yöntemi ile üretilen alaşımların termal özellik analizlerini incelemek için SII 6300 EXSTAR Diferansiyel Termal Analiz (DTA) kullanıldı. Bu analiz yönteminin amacı sürekli sıcaklık altında faz dönüşümlerini ve kristallenme sonucu çıkan enerji değişimlerini belirlemek olduğu için hazırlanan numunelerin hem faz dönüşümlerine hem de mikroyapıdaki kristallenmelerine bakmak için numunelerden 15-20 mg ağırlıklarında alınıp seramik pan içine konularak azot gazı altında inceleme yapıldı.

3.7.5. SEM/EDX Analizleri

Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların yüzey morfolojik özelliklerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanıldı. SEM incelemeleri Kahramanmaraş Sütçü imam Üniversitesinde bulunan LaB6 flamenti takılı ZEISS EVO LS10 markalı cihaz ile 15 kev potansiyeli altında yapıldı. SEM/EDX incelemeleri yapılacak olan alaşımların temizlik işlemleri yapıldıktan sonra alaşımlar cihazın tablasına yatay olarak yerleştirildi. Analiz yapılacak olan alaşım yüzeyi ile elektron demeti arasında kalan açı 90° olacak şekilde ayarlama yapıldı.

3.7.6. Yoğunluk Analizleri

Üretilen alaşımların hem teorik yoğunluklarını hem de deneysel yoğunluklarını belirlemek için hesaplamalar yapıldı. Deneysel yoğunluk hesabı için her bir numune 0,001 g hassasiyetli Radwag marka hassas terazi ile tartma işlemi yapıldıktan sonra numune çapı ve yüksekliğini belirlemek için kumpas kullanıldı. Sinterlenmiş olan numunelerin deneysel yoğunluk ölçümleri kütle-hacim prensibine dayalı olarak hesaplandı. Daha sonra silindir şeklinde olan numunelerin çaplarını ve yükseklikleri ölçülerek silindirin hacim hesabı yapıldı. Son olarak da silindirik alaşımların ağırlıkları hassas terazi yardımı ile ölçüldü ve deneysel yoğunluk değerlerine ulaşıldı. Kütle-hacim hesabı olarak bilinen deneysel yoğunluk denklemi eşitlik 3.5 te verilmiştir.

$$\rho_{deneysel} = \frac{m}{v} \quad (3.5)$$

Burada;

$\rho_{deneysel}$ = Deneysel yoğunluk değeri (g/cm³)

m = silindirik numunenin kütlesi (g)

V = silindirik numunenin hacmi (cm³)

$V = \pi r^2 h$ burada ise silindirin hacim hesabı yapıldı, r = silindirik numunenin yarıçapı ve

h = silindirik numunenin yüksekliğidir.

Benzer şekilde teorik yoğunluk değerin hesaplaması da kütle hacim prensibine dayalı olmakla birlikte denklemin düzenlenmiş hali eşitlik 3.6 da verilmiştir.

$$\rho_{teorik} = \frac{m_{Al} + m_{Co} + m_{Cu} + m_{Ni} + m_{Ti}}{(m_{Al}/\rho_{Al}) + (m_{Co}/\rho_{Co}) + (m_{Cu}/\rho_{Cu}) + (m_{Ni}/\rho_{Ni}) + (m_{Ti}/\rho_{Ti})} \quad (3.6)$$

Elde edilen alaşımlarda kullanılan elementlerin yoğunluk değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

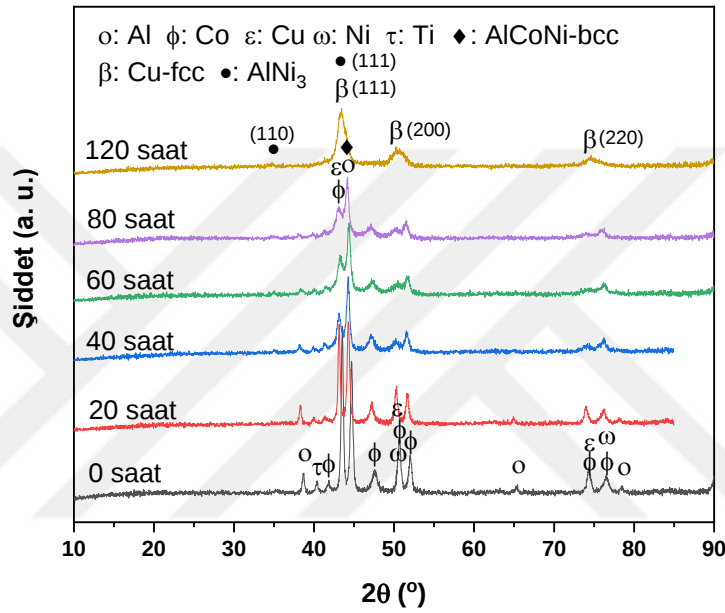
Tablo 3.3. Alaşım üretiminde kullanılan elementlerin yoğunluk değerleri

Elementler	Yoğunluk (g/cm ³)
Alüminyum (Al)	2.7 g/cm ³
Nikel (Ni)	8.908 g/cm ³
Kobalt (Co)	8.90 g/cm ³
Bakır (Cu)	8.96g/cm ³
Titanyum (Ti)	4.5 g/cm ³

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. XRD Analiz Sonuçları

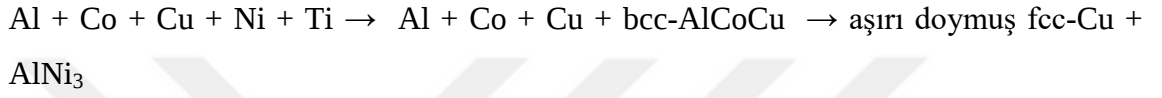
Yüksek entropili AlCoCuNiTi alaşımı atomik ağırlıkça % 4-8 (at.) oranlarında Ti katkılanması yapılarak mekanik alaşımlama metodu ile farklı öğütme sürelerinde üretilmiştir. % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımın XRD analiz sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4. 1. %4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın XRD sonuçları

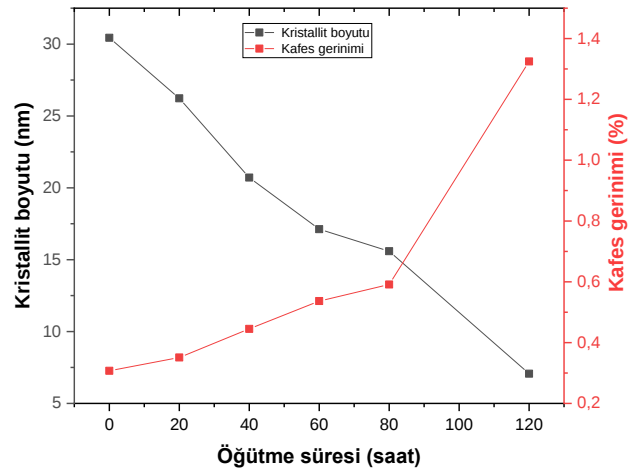
Şekil 4.1 incelendiğinde öğütme süresine bağlı olarak intermetalik fazlarına ve katı çözeltilerine ait XRD pikleri görülmektedir. Öğütme işlemi yapılmayan yani öğütme süresi 0 saat iken alaşım içindeki elementlerin her biri kendi fazlarına ait pikleri göstermektedir. Fakat öğütme süresi 0 saatten 40 saate artınca elementel tozların sürekli kırılmalar ve kaynaklaşmalar nedeniyle bileşen fazlarına ait pik sayılarında azalmalar olduğu görülmektedir. Örneğin $2\theta=65.36^\circ$ ve $2\theta=78.54^\circ$ ’de görülen Al faz pikleri 40 saat ve sonraki öğütmelerde görülmemiştir. Bunun nedeni alaşımlamanın başlamasıyla Al fazının alaşım içerisinde çözünmesidir. Öğütme süresi 80 saate çıktığında alaşım içerisinde bcc (HMK) yapıda AlCoNi katı çözeltilerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Öğütme süresi 120 saate çıkarıldığında alaşımı oluşturan elemental tozlar tamamen çözünmekte veya alaşımlanmakta olduğundan bu fazlara ait pikler görülmemekte,

intermetalik AlNi_3 fazı ve fcc (YMK) yapılı Cu bazlı katı çözelti fazların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.1’de görüldüğü gibi öğütme süresi arttıkça fazların pik şiddetlerinde azalma ve piklerin genişliklerinde artma olmuştur. Bu değişiklik alaşımı oluşturan partiküllerin tane boyutlarında azalmanın olduğunu işaret etmektedir. Sonuç olarak AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımı 120 saate kadar mekanik alaşımlama işlemiyle üretilmesiyle alaşım yapısı amorf yapıda olmayıp kristalit yapılar içeren kompozit yapıdadır. Bununla birlikte, 120 saat sonunda alaşımın yapısında aşırı doymuş fcc-Cu fazını içeren denge fazı oluşmuştur. Bu sonuçlarla mekanik alaşımlama süresince ortaya çıkan reaksiyon durumlarını aşağıdaki şekilde gösterebiliriz.



Elde edilen sonuçların, geleneksel birçok Al-bazlı alaşımların mekanik öğütülmesi sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Suryanarayana, 2004; Calin ve ark., 2004; Benameur ve ark., 1994; Das ve ark., 2005; Samanta ve ark., 2007; Deng ve ark., 2020).

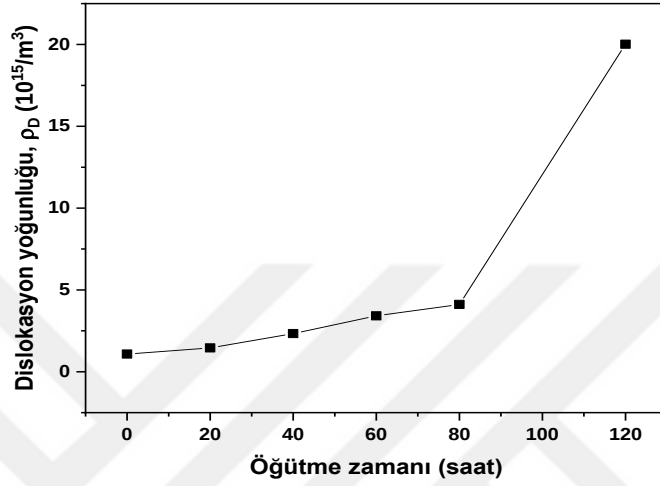
%4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların öğütme süresine bağlı olarak kristalit boyutunda ve kafes gerinimindeki değişimi gösteren grafik Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4. 2. %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı kristalit boyutu ve kafes gerinimi

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi mekanik alaşımlamada öğütme süresi arttıkça kafes gerinimi artmakta, kristalit boyutu ise azalmaktadır. Kristalit boyutu, her numune için maksimum şiddetli XRD pikler esas alınarak elde edilen değerlerin Debye-Scherrer denkleminde kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda; mekanik alaşıma başlanmadan önce yani 0 saat öğütmede kristalit boyutu yaklaşık 30 nm iken öğütme süresi 120 saate çıkarıldığında kristalit boyutu yaklaşık 7 nm olmuştur. Öğütme süresinin artmasıyla kristalit boyutunun iyice küçüldüğünü AlCoCuNiTi alaşım tozlarında oluşan soğuk kaynaşma ve alaşım tozlarında oluşan kırılma ile daha homojen bir yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Yüksek entropili alaşımların kristalit boyutunda değişme kafes gerinimine sebebiyet vermektedir. Bu değişim, metalik alaşımların mekanik alaşımlama ile üretilmesinde görülen genel bir sonuçtur (Suryanarayana, 2004). Çünkü alaşım bileşenleri yani toz partiküller öğütme süresince devamlı olarak kırılma, parçalanma ve soğuk kaynaklanma gibi deformasyonlara uğramaktadır. Bu sayede yüksek enerjili bilyelerdeki enerji öğütülen toz partiküllerinde saklanarak kafes geriniminde artışa neden olmaktadır. Ayrıca, kafes geriniminin artmasının bir diğer sebebi ise; öğütme süresi devam ettikçe öğütme işleminde kullanılan bilyelerin tozlar üzerindeki darbe etkisinin artmasıdır. Bu nedenle toz partiküllerinin kristalit boyutu küçülmeye devam ederken kafes gerinim değerleri de artmaya devam etmektedir. Uzun öğütme sürelerinde alaşım tozları belirli bir fazda doygunluğa ulaştığında kristalit boyutu değeri de yaklaşık sabitlenmektedir. Bu esnada kafes gerinim değerleri de değişmemektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatürde görülen benzer çalışmalarda da rapor edilmiştir (Mula ve ark., 2009; Nayak ve ark., 2010). Şekil 4.2’de görüldüğü gibi AlCoCuNiTi alaşımının kristalit boyutu ve kafes gerinimindeki bu değişiklikler X- ışını paterni (XRD) şiddetinin düşürülmesine neden olmaktadır (Zhang ve ark., 2014). 60-80 saatleri arasında öğütme işlemi olmasına rağmen kristalit boyutunda değişimin oldukça yavaş olduğu görülmektedir. Bu durum alaşımların kırma işlemi sırasında kristalitlerin işlenip sertleştiğini göstermektedir. 80 – 120 saatleri arasında kafes geriniminin hızlı bir şekilde artması alaşımlardaki kırılmaların çok olduğunu, kafes çarpılmaların arttığını ve ayrıca homojenliğin arttığını göstermektedir. Alaşım elementlerinde kafes geriniminden dolayı plastik deformasyonlar meydana gelmesiyle kristal fazlarda oluşan birçok dislokasyon hareketleri engellenmiştir. Bu durum malzemenin mekanik özelliklerini değiştirebilmektedir.

%4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme zamanına bağlı olarak dislokasyon yoğunluğu Şekil 4.3'te verilmiştir.

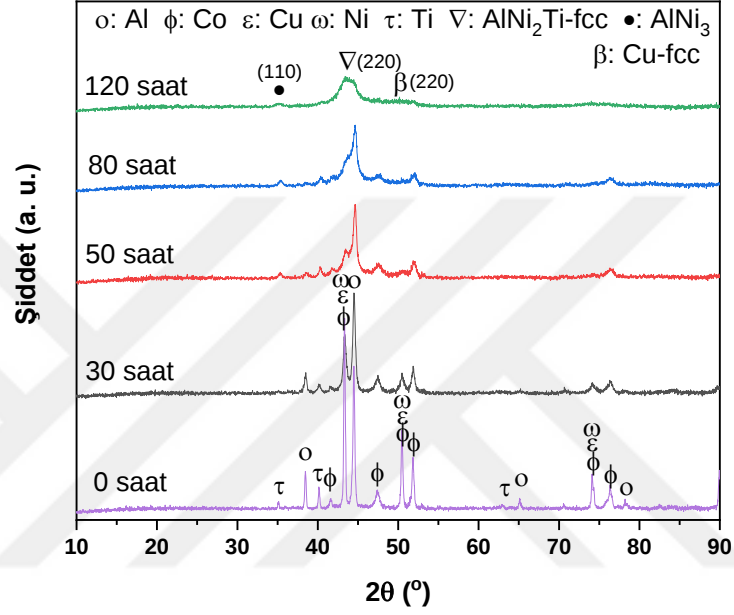


Şekil 4. 3. %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı dislokasyon yoğunluğu

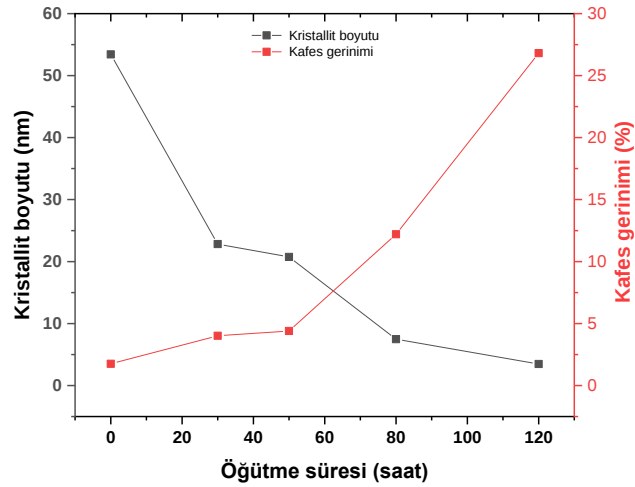
Şekild 4.3'te görüldüğü gibi 0 ila 80 saat aralığında dislokasyon yoğunluğunda hızlı bir değişim olmamasına rağmen 80 saatten sonra dislokasyon yoğunluğunun hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Öğütme sırasında alaşım elementlerinin dağılımlarındaki ani değişiklikler nedeniyle kristal fazlar içerisinde düzensizliklere neden olur. Öğütme zamanı artınca AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın içerisinde oluşan yeni fazlar nedeniyle faz dağılımları ani değişmekte ve değişim sonucunda dislokasyon yoğunluğu da hızlı bir şekilde artmaktadır. Dislokasyon yoğunluğunun artması AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın içerisindeki düzensizliklerin artmasına neden olur. Bu durum yüksek entropili alaşımların özelliğini ortaya koymaktadır. Dislokasyon yoğunluğunun yüksek olması kafeslerdeki şekil değiştirmelerin de fazla olduğunu göstermektedir.

AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımında Ti elementinin, alaşımın özelliklerine etkisini araştırmak için alaşım içerisindeki Ti oranı atomik ağırlıkça %4'ten %8'e artırılarak tekrar MA yöntemiyle AlCoCuNiTi alaşımı üretilmiştir. Şekil 4.4 %8 Ti katkılı AlCoCuNi yüksek entropili alaşımın XRD analizinin sonuçlarını göstermektedir.

Şekil 4.4 incelendiğinde 0 saatte görülen ve alaşım bileşenlerine ait pikler öğütme süresi arttıkça ya görülmemekte ya da pik şiddetlerinde küçülme olmaktadır. Öğütme süresi 120 saate çıkarılınca intermetalik AlNi_3 , fcc yapılı AlNi_2Ti fazları ve fcc yapıda Cu katı çözelti fazı oluşmuştur. Şekilde dikkat edilirse AlNi_3 ve fcc-Cu fazlarının şiddetleri oldukça küçüktür. Bu durum, bu fazların alaşım içerisindeki oranının düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 4. %8 Ti katkılı AlCoCuNi yüksek entropili alaşımların XRD sonuçları



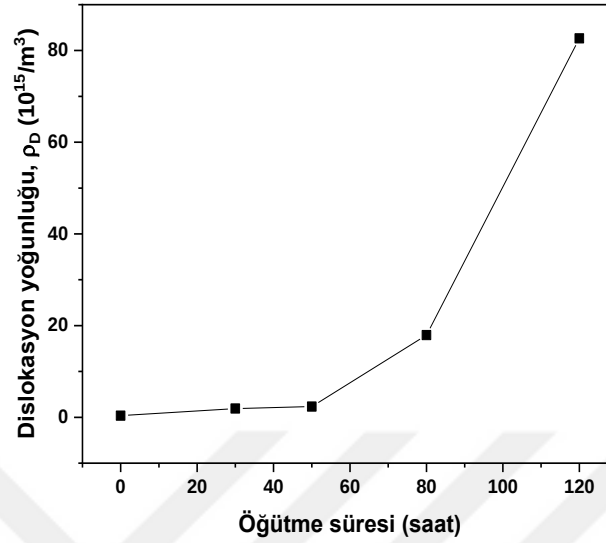
Şekil 4. 5. %8 Ti katkılı AlCoCuNi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı kristalit boyutu ve kafes gerinimi

Yani alaşım içerisindeki baz elementler ağır deformasyon ve soğuk kaynaklanma sonucu alaşımın fcc yapılı tek bir faz gibi davranmasına imkan vermiştir. Bu sonuçlara göre alaşımda Ti elementinin atomik ağırlıkça oranı %4'ten %8'e çıkarılması AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. Elde edilen bu sonuç SEM ve mikrosertlik analizleriyle uyumlu olup ayrıca literatürde (Deng ve ark., 2020) bulunan çalışma sonuçlarıyla da uyum içindedir.

% 8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı olarak kristalit boyutu ve kafes gerinimi şekil 4.5'te verilmiştir. şekil 4.5'te görüldüğü gibi AlCoCuNiTi alaşımın kristalit boyutunda sıfır 0 ila otuz 30 saat aralığında hızlı bir düşüşün olduğu gözlemlenmektedir. 30 saat öğütme işleminden sonra alaşımın kristalit boyutu 23 nm olarak hesaplanmıştır. Burada hızlı azalışın nedeni mekanik öğütmeyle alaşım elementleri partiküllerinin aşırı deformasyon sonucu kırılmaların meydana gelmesidir. 30-80 saatleri arasında soğuk kaynaklanmaların oluşmaya başlaması ve kırılmaların azalması kristalit boyutunda yavaş bir azalmaya sebep olmuştur. Öğütme süresi 80 saatten 120 saate çıkarıldığında ise alaşımın kristalit boyutundaki düşüş iyice azalmış ve yaklaşık 3nm olarak hesaplanmıştır. şekil 4.2 ile şekil 4.5 karşılaştırıldığında aynı öğütme süreleri dikkate alınırrsa alaşım içerisinde Ti oranı arttıkça aşırı deformasyon sonucu kırılmaların arttığı ve böylelikle alaşımın kristalit boyutunda daha fazla düşüş olduğu görülmektedir. Ayrıca, kristalit boyutunda azalma oldukça kafes arpılmalarından dolayı kafes geriniminde de artışın olduğu şekil 4.5'te açıkça görülmektedir. Elde edilen bu sonuçların literatürde rapor edilen benzer çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür (Mula ve ark., 2009; Nayak ve ark., 2010).

AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımında atomik ağırlıkça Ti oranı %8 olduğuunda oluşan dislokasyon yoğunluğu öğütme süresine bağlı olarak şekil 4.6'da verilmiştir. şekil 4.6'da görüldüğü gibi 0-50 saat öğütmede dislokasyon yoğunluğuındaki artış hızı oldukça düşük iken 50-80 öğütme süresi aralığında dislokasyon yoğunluğuındaki artış hızı oldukça yüksektir. Bu ğtme sürelerinde dislokasyon yoğunluğuındaki hızlı artmanın sebebi toz partiküllerin aşırı enerji altında plastik deformasyon ve soğuk kaynaklanmalar sonucu alaşımlama oluşarak yeni intermetalik fazların oluşması olabilir. şekil 4.3 ile şekil 4.6 karşılaştırıldığında 120 saat öğütmeyle üretilen alaşım içerisindeki Ti oranı %8'e çıkarılınca dislokasyon yoğunluğuunun yaklaşık $20 \cdot 10^{15}/m^3$ 'den $80 \cdot 10^{15}/m^3$ 'e dört kat arttığı görülmektedir. Bu

sonuç malzemede düzensizliğin yani amorflaşma oranının arttığını ifade eder ki bu da malzemenin mekanik özelliklerinde iyileşmenin olduğunu gösterir.



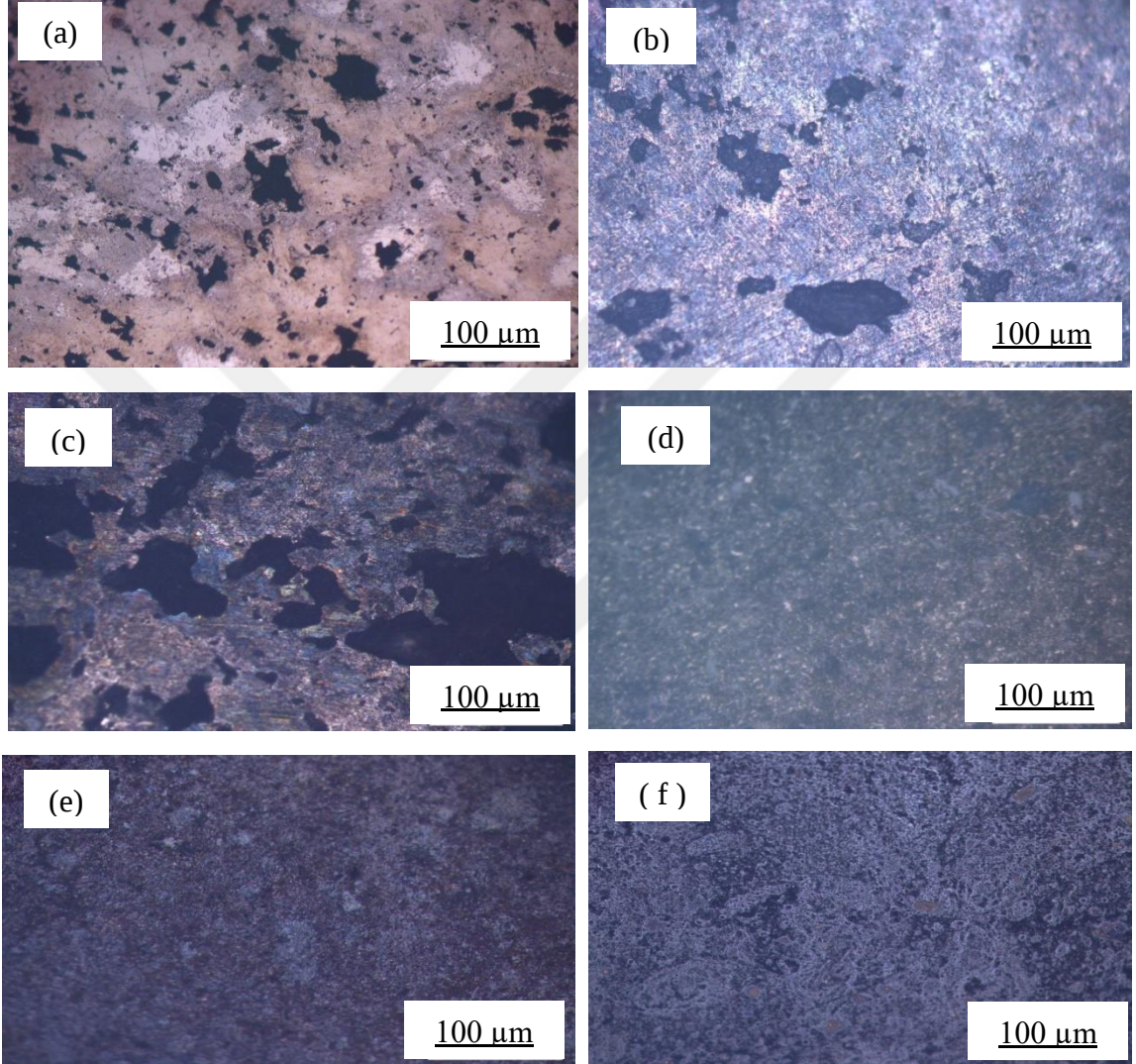
Şekil 4. 6. %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı dislokasyon yoğunluğu

4.2. Optik Mikroskop Analiz Sonuçları

Mekanik alaşımlama ile üretilen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşım tozları presleme, sinterleme, parlatma ve dağlama işlemleri sonucu metalografik olarak incelemeye hazır hale getirildi ve yüzey morfolojisi optik mikroskop (OM) ile incelendi.

Şekil 4.7’de mekanik alaşımlama yöntemiyle farklı öğütme sürelerinde üretilen %4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların metalografik işlemler sonrası numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.7a’da görüldüğü gibi öğütme yapılmayan malzemede numune bileşenlerine ait baz fazlar net olarak görülmekte fakat numune içerisinde Ti oranı oldukça küçük olduğundan Ti fazı görülemez. Malzeme 0 saatte öğütmede heterojen yapının maksimum seviyede olduğu ve sinterleme ile eriyen Al fazı içerisinde diğer fazların gömülü kaldığı anlaşılmaktadır. Öğütme süresi 0 saatten 120 saate arttıkça aşırı deformasyonla partikül boyutu küçülmelerinden ve soğuk kaynaklanmalardan ve ayrıca yüksek sinterleme enerjisi sonucu numune bileşen fazları birbiri içerisinde çözündüğü veya yeni

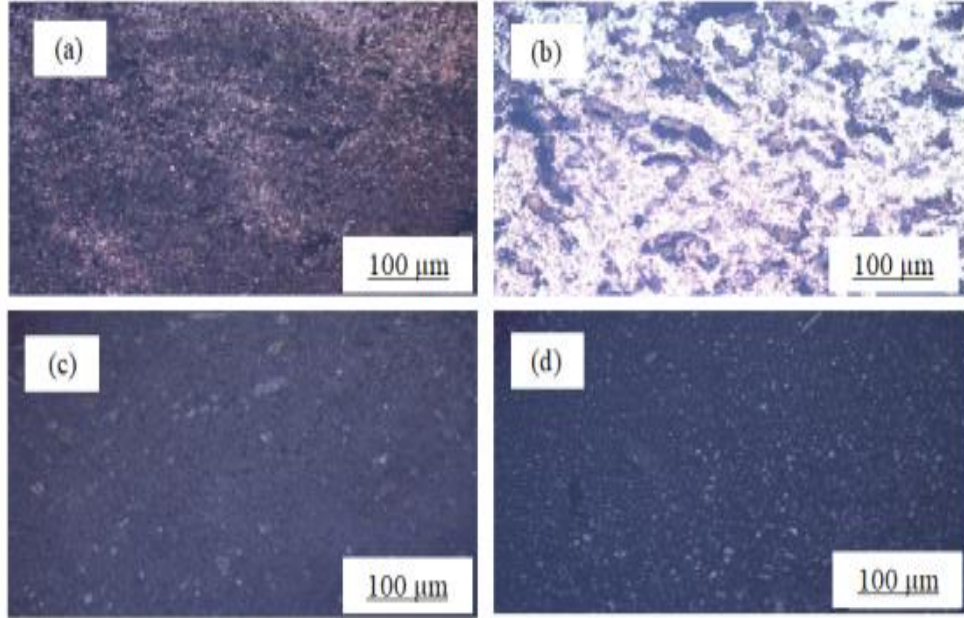
intermetalik fazların oluştuğu anlaşılmaktadır. İntermetalik faz tespiti XRD analizi ile yapılmıştır. Şekil 4.7b’de verilen 30 saat öğütme ile üretilen numunenin OM görüntüsünde görüldüğü gibi elementlerin faz tespiti zor olmakta ve öğütme kaynaklı elementler arası kaynaşmaların olduğu ve homojen yapının artmasıyla beraber boşlukların azaldığı görülmektedir.



Şekil 4. 7. % 4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların optik mikroskop görüntüleri, (a): 0 h, (b): 20 h, (c): 40 h, (d): 60 h, (e): 80 h, (f): 120 h

Sonuç olarak öğütme süresi arttıkça (Şekil 4.7a-f) partikül boyutu ve boşluk miktarı azalmakta, homojenlik artmaktadır. Elde edilen bu görüntülere göre 120 saat öğütme sonucunda yapı görüntüsü tamamen değişmekte, her ne kadar homojenlik yüzde yüz olmasa da tamamen farklı tek bir faz gibi görülmektedir. Bu da yüksek özellikli AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların oluştuğunu göstermektedir. Buytoz ve ark. (2014), yaptıkları bir çalışmada yüksek entropili alaşımlarda elementlerin homojen

dağılması malzemenin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerinde olumlu etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

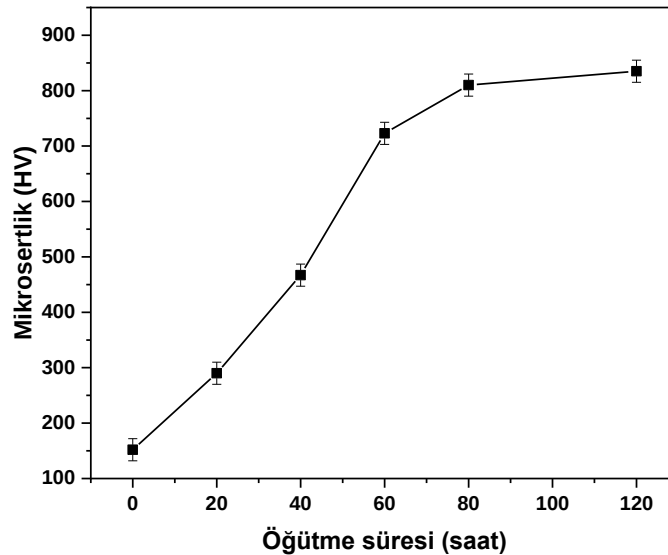


Şekil 4. 8. % 8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların optik mikroskop görüntüleri, (a): 30 h, (b): 50 h, (c): 80 h, (d): 120 h

Şekil 4.8’de mekanik alaşımlama yöntemiyle farklı öğütme sürelerinde üretilen %8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi görüntülerin 30 saatten itibaren verilmeye başlamasının nedeni öğütülmeyen numune yüzey görüntüsü Şekil 4.7a’da verilen görüntüye benzer olmasıdır. Öğütme süresi 30 saatten 80 saate artırıldığında AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın içerisindeki elementel tozlar arasında kaynaklaşmanın artması homojenliğin artmasına ve mikroskobik yapının tek bir faz gibi görünmesine neden olmuştur. Aynı zamanda boşlukların azaldığı da görülmektedir. Öğütme süresi 120 saate çıkarıldığında yeni intermetalik fazların oluştuğu ve bu fazların alaşım içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.7 ile Şekil 4.8 karşılaştırması yapılırsa Ti yüzdesinin artması boşluk sayısının azalması ve daha homojen bir yapının oluşması mikroskobik görüntünün değişmesine neden olmaktadır. Bu durumun XRD ve SEM sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

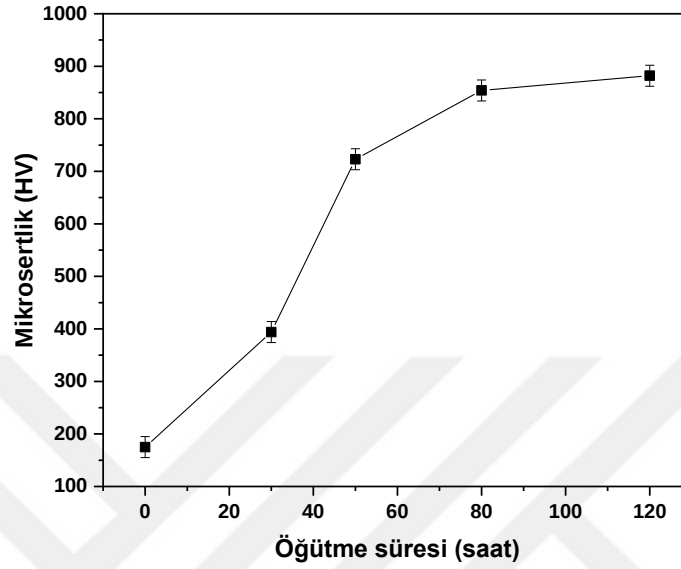
4.3. Sertlik Analiz Sonuçları

Şekil 4.9, mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen ve farklı öğütme sürelerinde üretilen %4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı olarak mikrosertlik (HV_1) değişimini göstermektedir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi öğütülmeden preslenen ve sinterlenen numunelerin mikrosertlik değeri yaklaşık olarak $152 \pm 20 HV_1$ olarak bulunmuştur. Öğütme süresinin artmasıyla yüksek entropili alaşım elementlerinin aşırı deformasyon sonucu partikül boyutunun küçülmesi ve soğuk kaynaklanmalar sonucu oluşan dislokasyonların hareketleri kısıtlandığı için mikrosertlik değerlerinin sürekli artışı düşünülmektedir. Bu durumun yüksek entropili alaşımlarda mukavemeti arttırdığı literatürde benzer çalışmalarda rapor edilmiştir (Yang ve ark., 2018; Islak, 2019). Şekil 4.9’da görüldüğü gibi özellikle 20-40 saatleri arasında mikrosertliğin neredeyse lineer bir artışın olduğu görülmüştür. 40-80 saat öğütme sürelerinde mikrosertlik değeri artış hızı azalmakta ve 80-120 saatlerinde birbirlerine yakın değer almaya yani sabitlenmeye başlamıştır. 120 saat öğütmeyle maksimum $835 \pm 20 HV_1$ olarak bulunmuştur. Bu sertlik değeri geleneksel alaşımlama yöntemiyle üretilen alaşımların sertlik değerlerine göre oldukça yüksektir.



Şekil 4. 9. % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın öğütme süresine bağlı olarak mikrosertlik (HV_1) değerleri

Şekil 4.10'da mekanik alaşımlama yöntemiyle farklı öğütme sürelerinde üretilen %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın mikrosertlik (HV_1) değerleri verilmektedir.



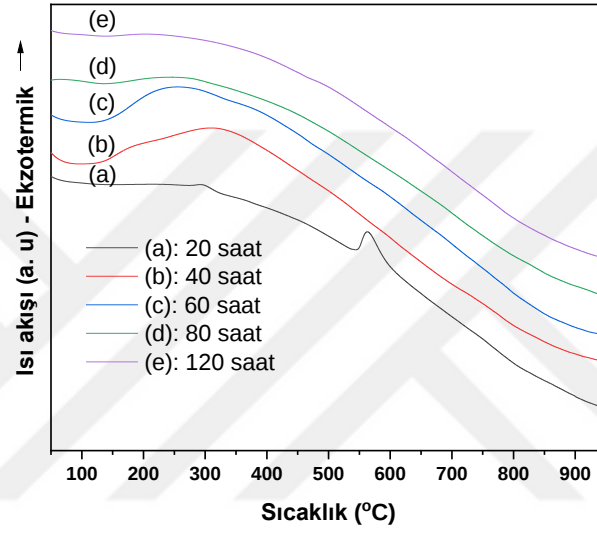
Şekil 4. 10. % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın mikrosertlik (HV_1) değerleri

Şekil 4.10'da görüldüğü başlangıç numunesinin yani öğütme süresinin 0 saat olduğu numunenin mikrosertlik değeri $173 \pm 20 HV_1$ olarak bulunmuştur. Öğütme süresi 50 saate kadar olan numunelerde mikrosertlik değerindeki artış hızı artarken 50-120 saat aralığında artış hızı azalmaktadır. Öğütme süresi 120 saat olan numunede mikrosertlik değeri maksimum olup $882 \pm 20 HV_1$ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımında bulunan mikrosertlik değeri %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımında bulunan mikrosertlik değerinden daha yüksek olup Ti miktarının artması alaşımın mekanik özelliklerine olumlu yönde katkı sağlamaktadır denilebilir.

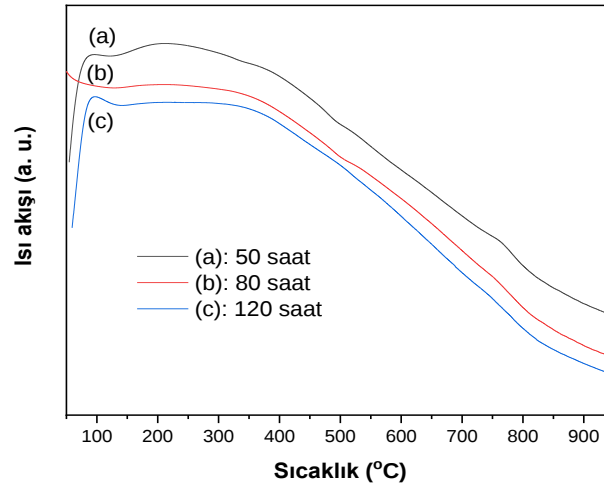
4.4. DTA Analiz Sonuçları

Şekil 4.11'de Mekanik alaşımlama yöntemiyle 20-120 saat sürelerinde üretilen % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın DTA sonuçları verilmektedir. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi sadece 20 saat öğütme ile üretilen numunede yeni kristallenmelerin oluştuğunu işaret eden iki tane ekzotermik reaksiyon piki

gözlenmektedir. Sürekli ısıtma esnasında yaklaşık 295 °C civarında görülen ekzotermik pik numune içerisinde Al_2O_3 kristallenme fazının oluştuğunu işaret etmektedir. Isıtma arttırıldığında yaklaşık 565 °C’de görülen ekzotermik pik AlNi_3 kristallenme faz reaksiyonunun oluştuğunu ifade etmektedir. Öğütme süresi 40-120 saat olduğunda herhangi bir reaksiyon piki gözlenmemiştir. Özellikle yarı kararlı yapıları tanımlamak için kullanılan termal analiz çalışmaları, teknolojik uygulamalar için çok önemlidir (Shaw ve ark., 2003; Suñol ve ark., 2009).



Şekil 4. 11. % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın DTA sonuçları

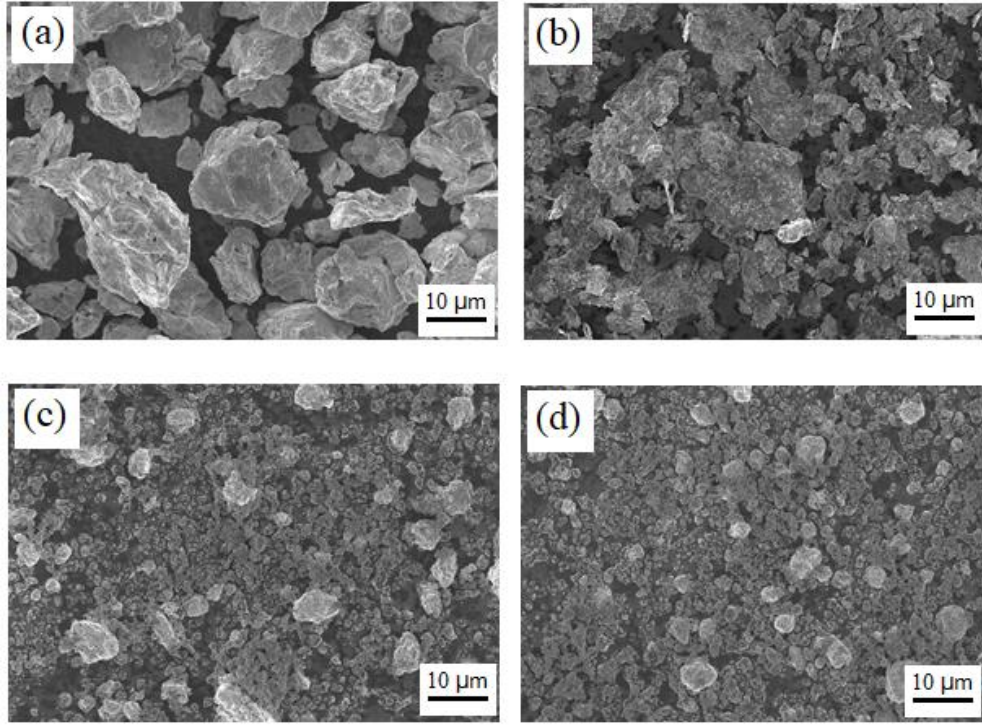


Şekil 4. 12. Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın DTA sonuçları

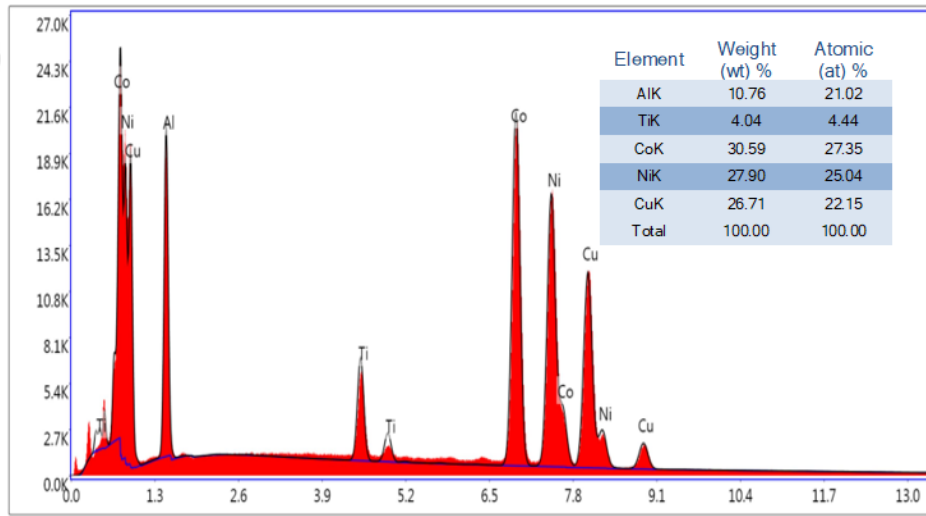
Mekanik alaşımlama ile 40-120 saat süre öğütme ile üretilen numunelerde herhangi bir reaksiyon piki görülmemesi bu numunelerin bileşenlerinde bu sıcaklık aralığında etkilenen herhangi bir intermetalik fazın bulunmadığını gösterir. Bundan dolayı bu çalışmada üretilen alaşım numunelerin yaklaşık 1000 °C sıcaklığa kadar kararlı yapıda olduğu söylenebilir. Şekil 4.12 mekanik alaşımla yöntemiyle üretilen % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın DTA sonuçları verilmektedir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi 50, 80 ve 120 saatte mekanik alaşımlama yöntemiyle öğütülerek üretilen alaşım numunelerinin DTA eğrilerinde herhangi bir endotermik veya ekzotermik reaksiyon piki görülmemektedir. Bu sonuca göre üretilen numuneler 1000 °C sıcaklıklara kadar kararlı yapıya sahiptirler denilebilir. Şekil 4.11 ve 4.12 karşılaştırıldığında tez çalışmamızda üretilen numunelerin termal davranışlarının yaklaşık benzer oldukları görülmektedir. Ti oranının atomikçe %4 ten %8 e çıkarılması numunenin termal kararlılığında bir değişiklik yapmamıştır. Sonuç olarak mekanik alaşımlama ile üretilen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımlar düşük öğütme sürelerinde üretildiğinde kristallenmelerin olduğunu işaret eden reaksiyonlar gösterirken yüksek öğütme sürelerinde üretilen alaşımlar herhangi bir termal reaksiyon göstermemektedir.

4.5. SEM/EDX Analiz Sonuçları

Mekanik alaşımlama yöntemi ile farklı öğütme sürelerinde üretilen %4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın SEM görüntüleri Şekil 4.13’te verilmiştir. Şekil 4.13a’da görüldüğü gibi 20 saat öğütme sonunda kırılmalar olmasına rağmen hala partikül boyutları mikron mertebesinde, partiküller düzensiz şekillerde görülmekte ve alaşım tozları arasında herhangi bir kaynaklaşma görülmemektedir. Öğütme süresi 40-80 saat olduğunda partikül boyutlarında oldukça küçülme ve daha homojen bir yapı oluşmaktadır. 80-120 saat öğütme sonunda alaşım içerisinde aşırı plastik deformasyon ve soğuk kaynaklaşmalar sonucunda yeni kristal yapıların oluştuğu (beyaz renkte) net olarak görülmektedir. Öğütme süresi 120 saate çıkarıldığında (Şekil 4.13d) mekaniksel alaşımlama sonucu elde edilen yeni intermetalik fazların nano boyutta küresel şekilli olduğu ve alaşımda faz dağılımının daha homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 13. Farklı öğütme sürelerinde üretilen % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın SEM görüntüleri, a): 20 saat, b): 40 saat, c): 80 saat, d): 120 saat

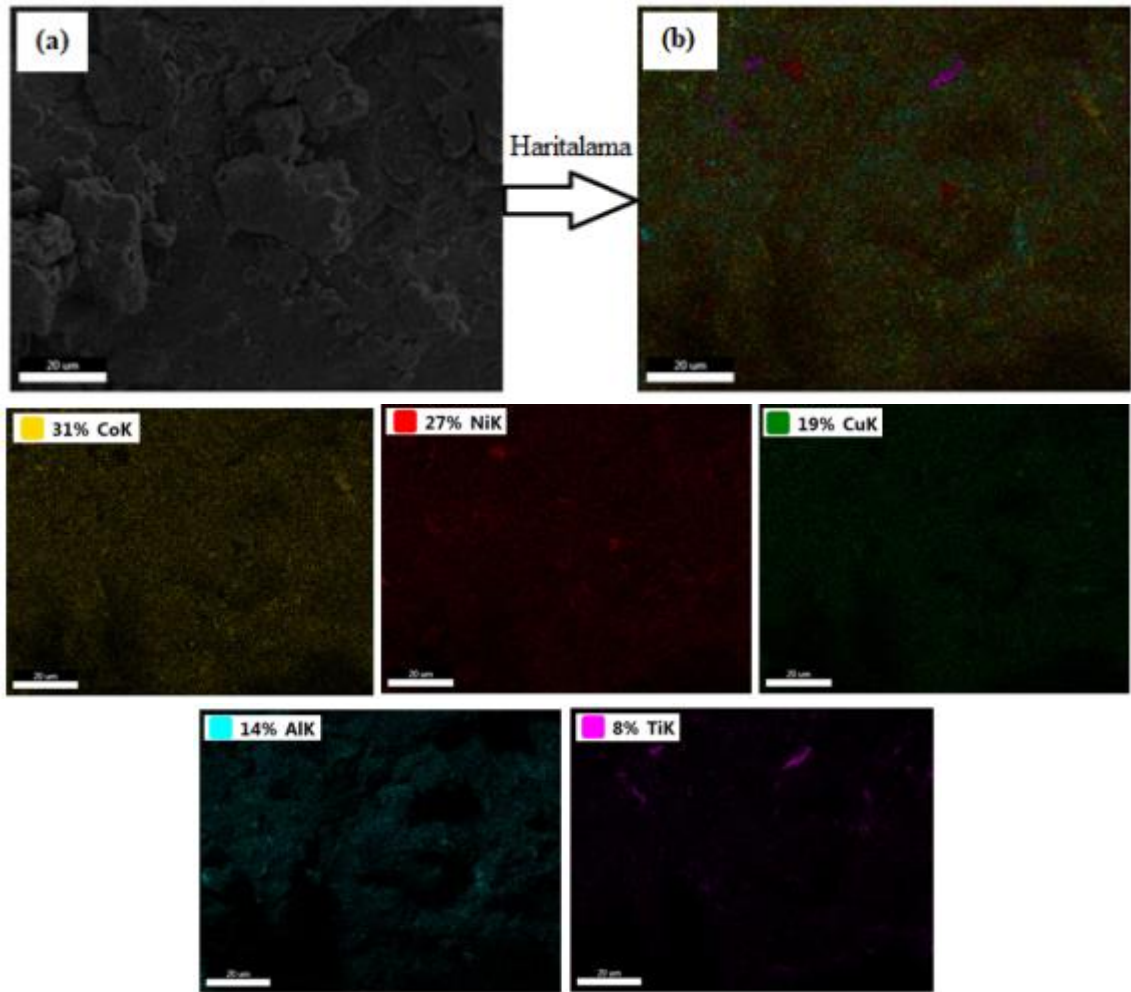


Şekil 4. 14. 20 saat öğütme ile üretilen %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın EDX analizi

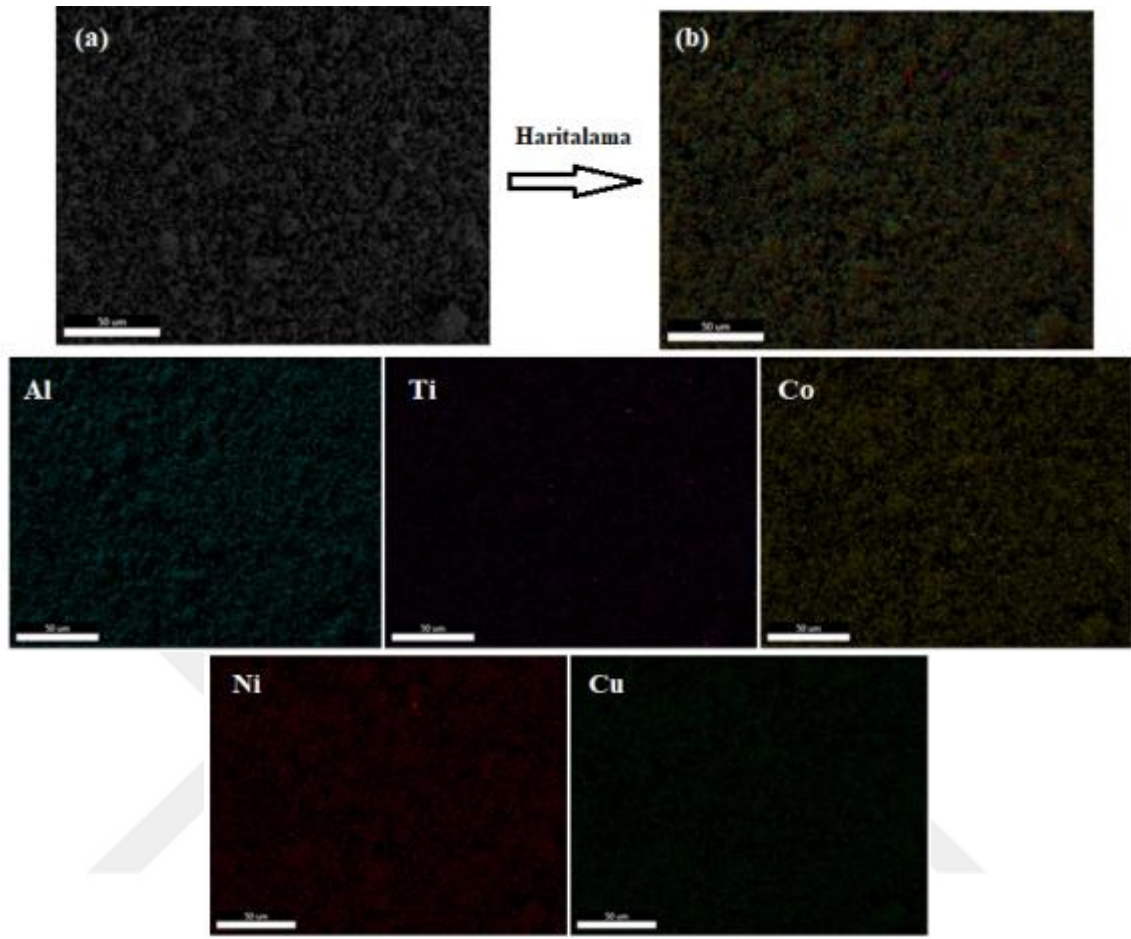
Şekil 4.14'te mekanik alaşımlama ile 20 saatte üretilen %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın EDX analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.14'te AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımı oluşturan elementlere ait pikler görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.14 içinde verilen tabloda görülen değerler çalışmamızda üretilen

alaşımın ağırlıkça (wt) % ve atomik (at.) % değerleri ile yaklaşık aynıdır. Sonuç olarak, EDX analiz sonuçları XRD analiz sonuçları ile uyumludur.

Mekanik alaşımlama ile farklı öğütme sürelerinde üretilen %4 Ti katkılı yüksek entropili alaşımlarda alaşım bileşenlerinin alaşım içerisindeki dağılım durumunu yani alaşımın mikroyapısının homojenlik durumunu tespit etmek için SEM-EDX haritalaması yapıldı. 20 saat öğütme ile üretilen alaşımdan elde edilen haritalama sonucu Şekil 4.15'te görülmektedir. Şekil 4.15b'de açıkça görüldüğü gibi 20 saat öğütme sonucunda elementel dağılımda tam bir homojenlik sağlanmamıştır. 120 saat öğütme ile üretilen alaşımdan elde edilen haritalama sonucu Şekil 4.16'da görülmektedir. Şekil 4.16b'de açıkça görüldüğü gibi 120 saat öğütme sonucunda elementel dağılımda homojenlik 20 saatlik öğütme ile üretilen alaşıma göre daha iyi olduğu açıkça görülmektedir.

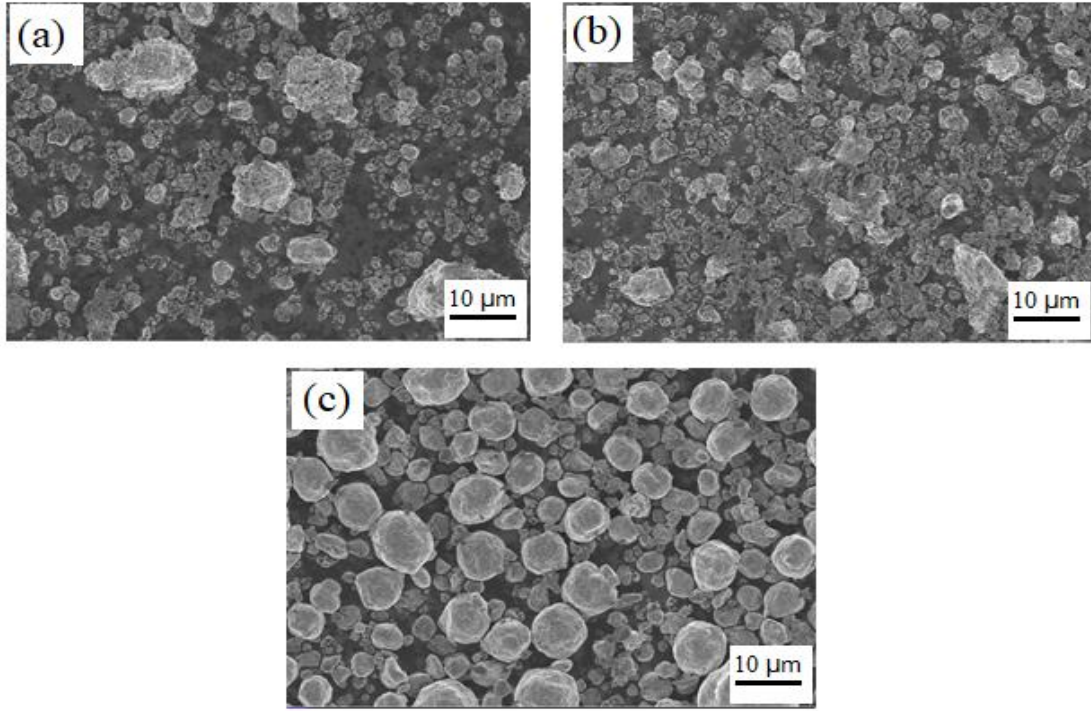


Şekil 4. 15. 20 saat alaşımlama ile üretilen % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımın SEM-EDX elementel haritalaması, (a): SEM görüntüsü, (b): Elementel dağılım

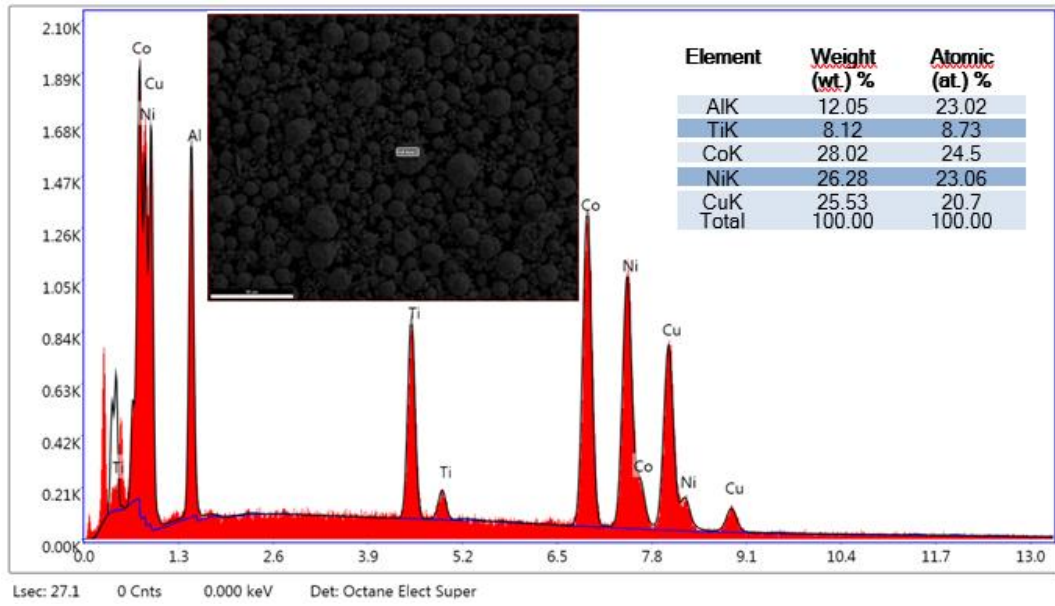


Şekil 4. 16. 120 saat alaşımlama ile üretilen % 4 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımının SEM-EDX elementel haritalaması, (a): SEM görüntüsü, (b): Elementel dağılım

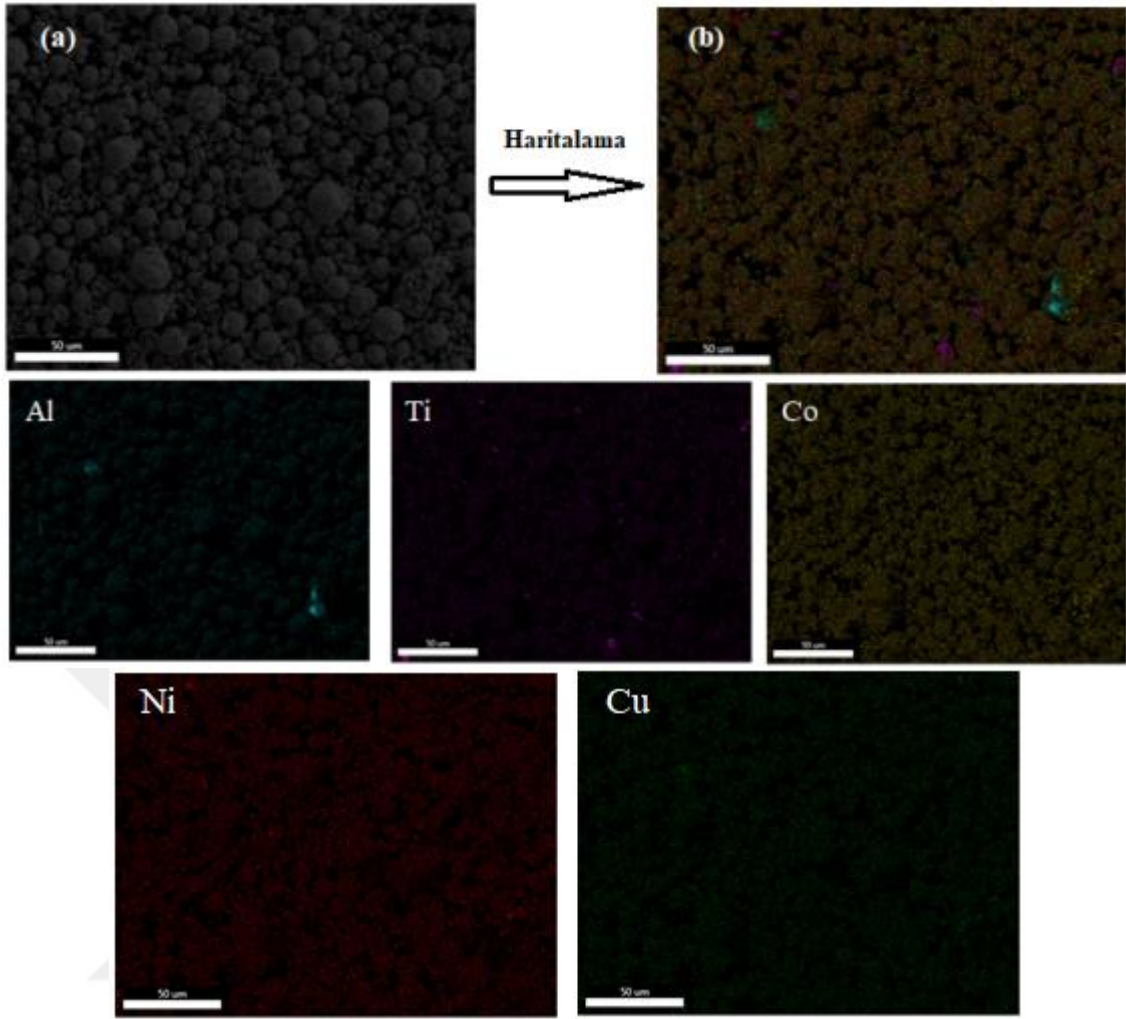
Şekil 4.17’de Mekanik alaşımlama yöntemi ile farklı öğütme sürelerinde üretilen %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.17a’da görüldüğü gibi 50 saatte üretilen alaşımda aşırı deformasyonlarla kırılmalar ve soğuk kaynaklanmalar sonucu aglomerasyon (topaklanma) olduğu gözlenmiştir. Öğütme süresi 80 saate çıkarılınca partikül boyutunun ve aynı zamanda topaklaşan partiküllerin boyutlarında azalmalar olmuştur. Öğütme süresi 120 saat olduğunda ise yüksek enerjili deformasyonlar sonucu kırılan taneciklerin bir araya gelerek soğuk kaynaklaşmanın olduğu ve kaynaklaşma sonucu yeni intermetalik faz bazlı küresel yapıli partiküllerin oluştuğu net olarak görülmektedir. Ayrıca, 120 saat öğütme sonunda AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımında element ve yeni intermetalik faz dağılımının daha homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 17. Farklı öğütme sürelerinde % 8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın SEM görüntüleri, a): 50 saat, b): 80 saat, c): 120 saat



Şekil 4. 18. 120 saat öğütme ile üretilen %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımın SEM-EDX analizi



Şekil 4. 19. 120 saat alaşımlama ile üretilen % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımının SEM-EDX elementel haritalaması, (a): SEM görüntüsü, (b): Elementel dağılım

Şekil 4.18’de 120 saat öğütme ile üretilen % 8 Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımının SEM-EDX analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4. 18’de görüldüğü gibi SEM görüntüsü alınan bölgeden alınan EDX taraması sonucunda alaşımı oluşturan elementlere ait pikler elde edilmiştir. Ayrıca, aynı şekil içerisinde alaşımı oluşturan kimyasal elementlerin ağırlıkça ve atomikçe oranları tabloda verilmiş olup; çalışmamızda üretilen alaşımın başlangıç oranlarına oldukça yakındır. Bu sonuçlara göre 120 saat öğütme sonucunda AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımı homojen olarak üretilmiştir. Alaşım elementlerinin homojen dağılımını göstermek için SEM haritalaması yapıldı ve elde edilen sonuç Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.19’da açıkça görüldüğü gibi mekanik alaşımlama tekniği ile 120 saat öğütme ile üretilen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımı homojen olarak üretilmiştir. Homojen yapının

malzemenin mekanik özellikleri üzerinde olumlu etki ettiğini Buytoz ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir.

4.6. Yoğunluk Analiz Sonuçları

Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen toz alaşımların preslenmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilen alaşım numunelerine ait teorik yoğunluk değerleri ve deneysel yoğunluk değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımlarına ait teorik yoğunluk değeri 6.74 g/cm^3 iken %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi alaşımlarına ait teorik yoğunluk değeri 6.62 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Tablo 4.1 incelendiğinde üretilen alaşımların deneysel yoğunluklarının %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi için en düşük 4.83 g/cm^3 ve en yüksek 5.51 g/cm^3 olarak hesaplandığı görülmekte, %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi için en düşük 4.69 g/cm^3 iken en yüksek 6.40 g/cm^3 olarak hesaplandığı görülmektedir.

Tablo 4. 1. Bazı alaşımlara ait kütle, çap, yükseklik, hacim, deneysel yoğunluk ve teorik yoğunluk değerleri

Numune Adı	Kütle (g)	Çap (cm)	Yükseklik (cm)	Hacim (cm^3)	Deneysel Yoğunluk (g/cm^3)	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Titanyum yüzdesi (%at.)
AlCoCuNiTi (20 saat)	11,81	2,06	0,73	2,44	4,83	6,74	4
AlCoCuNiTi (40 saat)	7,04	2,06	0,43	1,44	4,89	6,74	4
AlCoCuNiTi (60 saat)	8,55	1,19	1,55	1,72	4,98	6,74	4
AlCoCuNiTi (80 saat)	12	1,16	1,98	2,18	5,49	6,74	4
AlCoCuNiTi (120 saat)	11,6	2,00	0,74	2,32	5,99	6,74	4
AlCoCuNiTi (30 saat)	7	1,19	1,33	1,49	4,69	6,62	8
AlCoCuNiTi (50 saat)	6	1,10	1,30	1,24	4,85	6,62	8
AlCoCuNiTi (80 saat)	5	1,00	1,20	0,94	5,30	6,62	8
AlCoCuNiTi (120 saat)	4,5	1,10	0,74	0,70	6,40	6,62	8

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yüksek entropili alaşımlar üzerinde yapılan çalışmalar, bu alaşımların özelliklerinin geleneksel alaşımların özelliklerinden daha üstün olduğunu göstermiştir. Bu doğrultuda yapılan bu tez çalışmasında atomik ağırlıkça %4-8 oranlarında Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımları mekanik alaşımlama metodu ile üretilmiştir. Üretilen toz alaşımları XRD, DTA ve SEM/EDX ile analiz edilmiştir. Toz alaşımların preslenmesi ve sinterlemesi sonucu oluşturulan katı numuneler parlatılmış ve dağlanmıştır. Toz metalürjisi prosesi sonucunda hazırlanan numunelerin yüzey morfolojisi OM ile incelenmiştir. Ayrıca, numune yüzeyinden Vickers mikrosertlik testleri yapılmıştır. Deneysel analiz sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

XRD analizi sonucunda 80 saat öğütme ile üretilen %4 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımında bcc-AlCoNi katı çözelti fazının olduğu tespit edilmiştir. Öğütme süresi 120 saate çıkarıldığında intermetalik AlNi₃ fazı ve aşırı doymuş fcc-Cu katı çözelti fazının olduğu görülmektedir. %8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımında 120 saat öğütme sonucunda intermetalik AlNi₃, fcc-AlNi₂Ti fazları ve fcc-Cu katı çözelti fazı oluşmuştur. Ayrıca, öğütme süresi 0 saatten 120 saate arttıkça kristalit boyutunda küçülme, kafes geriniminde ve dislokasyon yoğunluğunda artma olmuştur. 120 saat öğütme sonunda kristalit boyutu değeri %4 ve %8 Ti katkılı numuneler için sırasıyla yaklaşık 7 nm ve 3 nm olarak hesaplanmıştır.

Mekanik alaşımlama ile toz halinde üretilen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımlarda yapılan SEM/EDX analizlerine göre kırılma, parçalanma ve kaynaklanma gibi deformasyon sonucu partikül boyutunun küçüldüğü, düşük öğütme sürelerinde düzensiz şekilli partiküllerin olduğu fakat öğütme süresi 120 saate çıkarıldığında küresel yapılı partiküllerin olduğu ve homojenliğin arttığı gözlemlenmiştir.

Preslenen ve sinterlenen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımlarda mikrosertlik analizi sonucunda öğütme süresi arttıkça mikrosertlik değerlerinin arttığı, 120 saat öğütme sonucunda mikrosertlik değerinin sabitlenmeye başladığı görüldü ve maksimum mikrosertlik değeri %4 ve %8 Ti katkılı numuneler için sırasıyla $835 \pm 20 \text{ HV}_1$ ve $882 \pm 20 \text{ HV}_1$ olarak bulunmuştur.

Mekanik alaşımlama yöntemiyle farklı öğütme sürelerinde üretilen % 4-8 (at.) Ti katkılı AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımlara uygulanan toz metalürjisi

proseslerinden sonra numune yüzeylerinden elde edilen optik mikroskop görüntülerine göre öğütme süresi 0 saatten 120 saate artırıldığında AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımın içerisindeki elementel toz boyutlarının küçülmesi, kaynaklaşmanın artması ve yeni fazların oluşması homojenliğin artmasına ve mikroskobik yapının tek bir faz gibi görünmesine neden olmuştur. Aynı zamanda boşlukların azaldığı da görülmektedir. Ayrıca, AlCoCuNiTi alaşımında Ti yüzdesinin artması boşluk sayısının azalmasına ve daha homojen bir yapının oluşmasına neden olmaktadır.

Termal analiz sonuçları mekanik alaşımlama ile üretilen AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımların düşük öğütme sürelerinde üretildiğinde sürekli ısıtma esnasında kristallenmelerin olduğunu işaret eden reaksiyonlar gösterirken yüksek öğütme sürelerinde üretilen alaşımlar herhangi bir termal reaksiyon göstermemektedir.

Yoğunluk analizlerine göre %4 Ti katkılı AlCoCuNiTi için yoğunluklar en düşük 4.83 g/cm^3 ve en yüksek 5.51 g/cm^3 olarak hesaplanmış ve %8 Ti katkılı AlCoCuNiTi için en düşük 4.69 g/cm^3 iken en yüksek 6.40 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

5.2. Öneriler

Yapılan alaşımların hazırlanma yöntemi olan mekanik alaşımlama yerine alaşım elementlerini sıvı hale getirilip sıvı üretim yöntemleri ile alaşım hazırlanıp mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenebilir.

Ti (titanyum) elementi ana element konumuna getirip mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenebilir.

Bu alaşımın mikroyapı ve mekanik özelliklerini arttırmak için katkı elementi olan Ti (titanyum) elementi yerine başka elementler eklenerek incelenebilir.

Sinterleme sıcaklığı ve presleme basıncı parametreleri değiştirilerek mekanik özelliklerine etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Amar, A., Li, J., Xiang, S., Liu, X., Zhou, Y., Le, G., Wang, X., Qu, F., Ma, S., Dong, X., Li, Q., 2019, Additive manufacturing of high-strength CrMnFeCoNi-based High Entropy Alloys with TiC addition, *Intermetallics*, 109, 162–166.
- Batchelor, T.A.A., Pedersen, J.K., Winther, S.H., Castelli, I.E., Jacobsen, K.W., Rossmisl, J., 2019, High-Entropy Alloys as a Discovery Platform for Electrocatalysis, *Joule*, 3(3), 834-845.
- Benameur, T., Inoue, A., Masumoto, T., 1994, Crystalline to amorphous phase transition in Al-Ni-Co system during mechanical alloying, *Materials Transactions, JIM*, 35, 451-457.
- Buytoz, S., Dagdelen, F., Islak, S., Kok, M., Kir, D., ve Ercan, E., 2014, Effect of the TiC content on microstructure and thermal properties of Cu–TiC composites prepared by powder metallurgy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(3), 1277-1283.
- Calin, M., Grahl, H., Adam, M., Eckert, J., Schultz, L., 2004, Synthesis and thermal stability of ball-milled and melt-quenched amorphous and nanostructured Al-Ni-Nd-Co alloys, *Journal of Materials Science*, 39, 5295-5298.
- Chen, J., Niu, P., Liu, Y., Lu, Y., Wang, X., Peng, Y., Liu, J., 2016, Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy, *Materials & Design*, 94, 39-44.
- Chen, Q.J., Shen, J., Fan, H.B., Sun, J.F., Huang, Y.J., McCartney, D.J., 2005, Glass-Forming Ability of an Iron-Based Alloy Enhanced by Co Addition and Evaluated by a New Criterion, *Chinese Physics Letters*, 22, 1736-1738.
- Cullity, B.D., Stock, S.R., 2001, Elements of X-ray diffraction 3rd int. Edition, Prentice Hall, New-Jersey, USA. 664s.
- Çetin, C.A., 2006, Tasarımcı Mühendisler İçin Malzeme Bilgisi, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1-318.
- Das, N., Dey, G.K., Murty, B.S., Pabi, S.K., 2005, On amorphization and nanocomposite formation in Al-Ni-Ti system by mechanical alloying, *Pramana-Journal of Physics*, 65: 831-840.
- Deng, H.W., Xie, Z.M., Wang, M.M., Chen, Y., Liu, R., Yang, J.F., Zhang, T., Wang, X.P., Fang, Q.F., Liu, C.S., Xiong, Y., 2020, A nanocrystalline AlCoCuNi medium-entropy alloy with high thermal stability via entropy and boundary engineering, *Materials Science & Engineering A*, 774, 138925.
- Erdoğan M., 2000, Mühendislik alaşımlarının yapı ve özellikleri 1.cilt, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 1-338.

- Erdoğan M., 2001, Mühendislik alaşımlarının yapı ve özellikleri demir dışı alaşımlar cilt 2, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 339-602.
- Fan Q., Li B.S., Zhang Y., 2014, Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al_xCu_y high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 614 203–210.
- Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L., 2013, Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 301, 29–35.
- Fu Z., Chen W., Fang S., Zhang D., Xiao H., Zhu D., 2013a, Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl_{0.6}Ti_{0.4} high entropy alloy processed by spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds* 553, 316–323.
- Fu Z., Chen W., Xiao H., Zhou L., Zhu D., Yang S., 2013b, Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5} high entropy alloy by MA–SPS technique, *Materials and Design* 44, 535–539.
- Fu, Z., Koc, R., 2018, TiNiFeCrCoAl high-entropy alloys as novel metallic binders for TiB₂-TiC based composites, *Materials Science & Engineering A* 735, 302–309.
- Gao, M.C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K., ve Zhang, Y., 2016, High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications (1st ed. 2016), *Springer International Publishing : Imprint: Springer*,
- Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., Chang, E. H., George, E. P., ve Ritchie, R. O., 2014, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science*, 345(6201), 1153-1158.
- Habashi, F., 2008, Alloys Preparation, Properties, Applications.
- Huo, W.-y., Shi, H.-f., Ren, X. ve Zhang, J.-y., 2015, Microstructure and wear behavior of CoCrFeMnNbNi high-entropy alloy coating by TIG cladding, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015
- Islak, S., 2019, Mechanical and Corrosion Properties of AlCu Matrix Hybrid Composite Materials, *Science of Sintering*, 51(1).
- Karaaslan, A., 2010, Mühendislik Alaşımları İçin Faz Diyagramları, Literatür Yayınları, 1-343.
- Kunce, I., Polanski, M., Bystrzycki, J., 2013, Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), *International Journal Of Hydrogen Energy* 38, 12180-12189.
- Lai, C-H., Lin, S-J., Yeh, J-W., Chang, S-Y., 2006, Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings, *Surface and Coatings Technology* 201, 3275–3280.

- Lee, K.S., Bae, B., Kang, J.-H., Lim, K.R., Na, Y.S., 2017, Multi-phase refining of an AlCoCrFeNi high entropy alloy by hot compression, *Materials Letters*, 198 81–84.
- Li, W., Liaw, P. K., Gao, Y., 2018, Fracture resistance of high entropy alloys: A review, *Intermetallics*, 99, 69-83.
- Liu, L., Zhu, J., Zhang, C., Li, J., Jiang, Q., 2012, Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn_x high entropy alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 548, 64-68.
- Ma, S.G., Zhang, S.F., Gao, M.C., Liaw, P.K., Zhang, Y., 2013, A successful synthesis of the CoCrFeNiAl_{0.3} single-crystal, *high-entropy alloy by bridgman solidification*, *JOM*, 65 (12), 1751-1758.
- Miracle, Daniel B., Miller, J. D., Senkov, O. N., Woodward, C., Uchic, M. D., & Tiley, J., 2014, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy*, 16(1), 494-525.
- Miracle, D. ve Senkov, O., 2017, A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448-511.
- Moravcika, I., Cizek, J., Kovacova, Z., Nejezchlebova, J., Kitzmantel, M., Neubauer, E., Kubena, I., Hornik, V., ve Dlouh, I., 2017, Mechanical and microstructural characterization of powder metallurgy CoCrNi medium entropy alloy, *Materials Science & Engineering A*, 701, 370–380.
- Mula, S., Ghosh, S., Pabi, S.K., 2009, On the formation of phases by mechanical alloying and their thermal stability in Al-Mn-Ce system, *Powder Technology*, 191: 176- 181.
- Murty, B. S., Yeh, J.-W., Ranganathan, S., 2014, High-entropy alloys. Butterworth-Heinemann.
- Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., Bhattacharjee, P. P., 2019, High-entropy alloys (Second edition). Elsevier.
- Nayak, S.S., Wollgarten, M., Banhart, J., Pabi, S.K., Murty, B.S., 2010, Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying, *Material Science and Engineering A*, 527: 2370-2378.
- Prusa, F., Senkova, A., Kucera, V., Capek, J., Vojtech, D., 2018, Properties of a high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 734, 341-352.

- Ranganathan, S., 2003, Alloyed pleasures: multimetallic cocktails, *Current science*, 85(5), 1404-1406.
- Samanta, A., Manna, I., Chattopadhyay, P.P., 2007, Phase evolution in Al-Ni-(Ti, Nb, Zr) powder blends by mechanical alloying, *Material Science and Engineering A*, 464: 306-314.
- Savaşkan, T., 2009, Malzeme Bilimi ve Muayenesi, Genişletilmiş 5. Baskı, *Derya Kitapevi*, Trabzon, 1-376.
- Shaw, L., Luo H., Villegas J., Miracle D., 2003, Thermal stability of nanostructured Al₉₃Fe₃Cr₂Ti₂ alloys prepared via mechanical alloying, *Acta Materialia*, 51, 2647–2663.
- Singh, A. K., Subramaniam, A., 2014, On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 113-119.
- Suñol, J.J., Güll, J.M., Bonastre, J., Alleg, S., 2009, Structural study of nanocrystalline Fe-Co-Nb-B alloys prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 604–607.
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46:1–184.
- Suryanarayana, C., 2004, Mechanical alloying and milling. *Marcel Dekker*, New York, USA. 466s.
- Todai, M., Nagase, T., Hori, T., Matsugaki, A., Sekita, A., Nakano, T., 2017, Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scripta Materialia*, 129, 65-68.
- Tsai, M.-H., Wang, C.-W., Tsai, C.-W., Shen, W.-J., Yeh, J.-W., Gan, J.-Y., Wu, W.-W., 2011, Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization, *Journal of The Electrochemical Society*, 158(11), H1161-H1165.
- Tsai, M.-H., Tsai, K.-Y., Tsai, C.-W., Lee, C., Juan, C.-C., Yeh, J.-W., 2013, Criterion for sigma phase formation in Cr-and V-containing high- entropy alloys, *Materials Research Letters*, 1(4), 207-212.
- Tsai, M.-H., Yeh, J.-W., 2014, High-entropy alloys: a critical review, *Materials Research Letters*, 2 107–123.
- Unnikrishnan, T. G., Paul, C., Sellamuthu, R., Arul, S., 2017, An investigation on the effects of Co, Ti and Si on microstructure, hardness and wear properties of AlCuNiFe based entropy alloys, *Materials Today*, 4, 178–187.

- Vallauri, D., Atías Adrián, I.C., Chrysanthou, A., 2008, TiC–TiB₂ composites: a review of phase relationships, processing and properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (8) 1697–1713.
- Xiao D.H., Zhou, P.F., Wu, W.Q., Diao, H.Y., Gao, M.C., Song, M., Liaw, P.K., 2017, Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys, *Materials and Design*, 116 438–447.
- Yang, S., Guo, Z., Xia, M., 2018, Effect of TiB Content on the Properties of Al- TiB Composites, *Science of Sintering*, 50(2).
- Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H., & 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., 2006, Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, 31(6), 633-648.
- Yeh, J. W., Chen, Y. L., Lin, S. J., Chen, S. K., 2007, High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 560, 1-9.
- Yeh, J.-W., 2013, Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys, *JOM*, 65(12), 1759-1771.
- Yurkova, A.I., Cherniavsky, V.V., Bolbut, V., Krüger, M., Bogomol, I., 2019, Structure formation and mechanical properties of the high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 139-148.
- Zhang, Y., Zuo, T., Cheng, Y. Liaw, P.K., 2013, High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability, *Scientific reports*, 3, 1455.
- Zhang, Y., Zuo, T., Tang, Z., Gao, M.C., Dahmen, K.A., Liaw, P.K., Lu, Z.P., 2014, Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 1-93.
- Zhao, J., Cao, W., Ge, C., Tan, Y., Zhang, Y., Fei, Q., 2009, Research on laser engineered net shaping of thick-wall nickel-based alloy parts, *Rapid Prototyping J.* 15, 24-28.
- Zou, B., Huang, C., Song, J., Liu, Z., Liu, L. Ve Zhao, Y., 2012, Effects of sintering processes on mechanical properties and microstructure of TiB₂–TiC+8wt% nano-Ni composite ceramic cutting tool material, *Materials Science and Engineering A*, 540, 235– 244.

Zhou, Y.J., Zhang, Y., Wang, Y.L., Chen, G.L., 2007, Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties, *Applied Physics Letters*. 90, 181904-1-181904-3.

