



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ ALAŞIMLARDA
YÜZEY ERGİTME İŞLEMİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Mertcan KAFALI

Danışman
Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

SAMSUN
2023

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ ALAŞIMLARDA YÜZEY ERGİTME İŞLEMİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Mertcan KAFALI

Danışman

Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO.MUH.1904.22.003 proje numarası ile desteklenmiştir

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Mertcan KAFALI tarafından, **Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER** danışmanlığında hazırlanan **“TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ ALAŞIMLARDA YÜZEY ERGİTME İŞLEMİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ”** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından .../.../... tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Xxxxx XXXX Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Xxxxxx XXXX Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Xxxxx XXXX Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar 'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

... / ... / 20...

Mertcan KAFALI

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ ALAŞIMLARDA YÜZEY ERGİTME İŞLEMİNİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 04.01.2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 14

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

... / ... / 20...

Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

ÖZET

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMİŞ ALAŞIMLARDA YÜZEY ERGİTME İŞLEMİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mertcan KAFALI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Ocak/2023

Danışman: Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

Yüksek entropi alaşımları, geleneksel alaşımlara ve süper alaşımlara kıyasla umut verici aşınma, oksidasyon ve korozyon özelliklerine sahiptir. Bu çalışmada $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ ve $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alaşımları geleneksel toz metalurjisi yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve daha sonra lazer ile yüzeyleri yeniden ergitilmiştir. Lazerle yeniden eritme (LR) işlemi, alaşımlara daha yoğun ve daha homojen bir yüzey kazandırır. Basıncsız sinterleme ve lazerle yeniden ergitilmiş numuneler aşınma, korozyon ve oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur. Aşınma testlerinde Si içeren numunelerin aşınma direncinin daha yüksek sertlik nedeniyle daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, lazerle yeniden ergitme işlemi çoğu durumda aşınma kayıplarını azaltmak yerine artırmıştır. Lazer ile ergitilmiş numunelerin daha az hacim kaybı, içeriğindeki neredeyse saf Cu'ya bağlanmıştır. Elektrokimyasal korozyon ölçümlerinde tüm numuneler arasında çok az fark vardır. $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ ve LR- $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde kırılğan pasivasyon tabakası oluşumu gözlemlendi. Korozyon direnci en iyi olan alaşım, i_{corr} değeri $0,936 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ olan $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 'tir. Yüksek sıcaklıkta oksidasyon testlerinden sonra, $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ alaşımı, yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturmaması nedeniyle en kötü oksidasyon performansını sergilerken, LR kısa oksidasyon süresinde koruyucu oksit tabakası oluşturmuştur. Bu alaşımda Si'nin varlığı, oksidasyon direncini nispeten artırır. Oksidasyon testleri sırasında koruyucu bir Al_2O_3 tabakası oluşturması nedeniyle en iyi oksidasyon performansı LR- $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 'te gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Yüksek entropili alaşım, Toz metalurjisi, Lazer ergitme, Aşınma, Oksidasyon, Korozyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF WEAR, CORROSION AND OXIDATION CHARACTERISTICS IN CONSOLIDATED AND LASER REMELTED HIGH ENTROPY ALLOYS MANUFACTURED VIA POWDER METALLURGY

Mertcan KAFALI

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master, January/2023

Supervisor: Assoc. Dr. Kadir Mert DÖLEKER

High entropy alloys have promising wear, oxidation and corrosion properties compared to conventional alloys and superalloys. In the present study, CrCuFeNiAl_{0.5} and CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alloys were prepared using a traditional powder metallurgy process and then, remelted the surfaces via laser. The laser remelting (LR) process gains a denser and more homogeneous surface to alloys. Pressureless consolidated and laser-remelted specimens were subjected to wear, corrosion and oxidation tests. In the wear tests, it was observed that the wear resistance of Si-containing samples was better due to higher hardness. However, the laser remelting process has in most cases increased rather than reduced wear losses. The less volume loss of laser melted samples was attributed to the almost pure Cu in its content. There is a little difference among all samples in electrochemical corrosion measurements. The formation of fragile passivation layer were observed in potentiodynamic polarization curves of CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} and LR- CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alloys. The alloy with the best corrosion resistance is CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}, whose i_{corr} value is $0,936 \times 10^{-6}$ A/cm². After high-temperature oxidation tests, CrCuFeNiAl_{0.5} alloy exhibited the worst oxidation performance due to not forming a protective oxide layer on the surface while LR enable the protective oxide scale in short oxidation time. The presence of Si in this alloy relatively enhance the oxidation resistance. The best oxidation performance was observed in LR- CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} due to the formation of a protective Al₂O₃ layer during the oxidation tests.

Keywords: High entropy alloy, Powder metallurgy, Laser remelting, Wear, Oxidation, Corrosion

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanmasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, değerli fikirleriyle her zaman bize yol gösteren danışmanım Sn. Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER 'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen ve her zaman yanımda olan biricik aileme çok teşekkür ederim.

Çalışmamda lazım olan bir takım aparat ve testlerin uygulamasını gerçekleştirdiğim Sampa Otomotiv San. ve Tic. A.Ş. başta olmak üzere bütün Sampa çalışanlarına, değerli müdürüm Sn. Can İsmail AYDOĞDU 'ya desteklerinden ötürü çok teşekkür ederim.

Mertcan KAFALI

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2.YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR.....	3
2.1.Yüksek Entropili Alaşım Nedir?.....	3
2.2.Yüksek Entropili Alaşımın Özellikleri	4
2.3.Yüksek Entropili Alaşımın Üzerinde Dört Önemli Etki.....	5
2.3.1.Yüksek Entropi Etkisi	6
2.3.2.Aşırı Latis Bozulmasının Etkisi	7
2.3.3.Yavaş Difüzyon Etkisi	9
2.3.4.Karışım Etkisi	11
2.4.Yüksek Entropili Alaşımın Üretim Yöntemleri.....	13
2.4.1.Ergitme ve Döküm Prosesi	14
2.4.2.Katı Hal Prosesi	15
2.4.2.1.Spark Plazma Sinterlemesi.....	17
2.4.3.Yüksek Entropili Alaşım Kaplamalar	22
2.4.4.Yüksek Entropili Alaşım Üzerine Yapılan Farklı Çalışmalar	23
3.MEKANİK ALAŞIMLAMA	26
3.1.Mekanik Alaşımlamanın Avantajları	28
3.2.Mekanik Alaşımlama (MA) İşlem Mekanizması.....	29
3.2.1. Sünek-Sünek Alaşımlama	31
3.2.2. Sünek-Kırılgan Alaşımlama.....	31
3.2.3. Kırılgan-Kırılgan Alaşımlama	32
3.3.Mekanik Alaşımlamanın Kinetikleri.....	33
3.3.1. Çarpışma Süreçleri.....	34
3.3.2. Difüzyon	34
3.3.3. Kontak Alanları Boyutu	35
3.3.4. Reaksiyon ve Kimyasal Kinetikler.....	35
3.4. M.A. İşleminin Parametreleri.....	36
3.4.1. MA İşleminde Kullanılan Hammaddeler ve Boyutları	36
3.4.2. Öğütücü Değirmenin Tipi	37
3.4.2.1. Titreşimli Bilyalı Değirmen	37
3.4.2.2. Yatay Bilyalı Değirmen	38
3.4.2.3. Atritör Değirmeni.....	39
3.4.3. Öğütücü Kap	43
3.4.4. Öğütme Hızı	43
3.4.5. Öğütme Zamanı.....	44
3.4.6. Öğütücü Kollar.....	45
3.4.7. MA Prosesinde Kullanılan Bilyalar	45

3.4.8. Toz-Bilya Oranı	46
3.4.9. Kabın Doluluk Oranı.....	47
3.4.10. Değirmenin Atmosferi	47
3.5. Sıcaklığın Etkisi	48
3.6. Tozların Karakterizasyonu.....	48
4. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ.....	51
4.1. Termal işlemler	51
4.2. Termokimyasal İşlemler	51
4.2.1. TIG Ergitme İşlemi	51
4.2.2. Lazer Ergitme Yöntemi.....	53
4.2.2.1. Lazer Ergitme Yönteminin Avantajları:.....	53
4.2.2.2. Lazer Ergitme Yönteminin Dezavantajları:	54
4.2.3. Elektron Işınıyla Ergitme İşlemi	56
5. YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYONU	59
5.1. Oksidasyon.....	59
5.1.1. Saf Bir Metalin Oksidasyonu	60
5.1.2. Alaşımların Oksidasyonu	60
6. KOROZYON.....	63
6.1. Genel Korozyon	63
6.2. Oyuklanma Korozyonu	63
6.3. Taneler Arası Korozyon.....	64
6.4. Aralık Korozyonu	64
6.5. Seçici Korozyon.....	65
6.6. Elektrokimyasal Korozyon (Galvanik Korozyon)	65
7. AŞINMA	67
7.1. Aşınma Modelleri ile Aşınma Yöntemlerinin Sınıflandırılması:	68
7.1.1. Abrasif Aşınma:	69
7.1.2. Adhezif Aşınma:	70
7.1.3. Yüzey Yorulması:	70
7.1.4. Eroziv Aşınma:	71
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	73
8.1. Kullanılan Malzemelerin Kimyasal Yapısı, Temini ve Hazırlanması	73
8.2. Mekanik Alaşımlama	73
8.3. TIG ve Lazer Yüzey Ergitme İşlemi.....	77
8.4. Numunelerin Aşınma, Korozyon ve Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testleri	80
8.5. Numunelerin Karakterizasyonu	81
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	82
9.1. Tozların, Sinterlenmiş ve Yeniden Ergitilmiş Peletlerin Mikro Yapısı	82
9.2. Alaşımların Aşınma Davranışları.....	91
9.3. Alaşımların Korozyon Performansları	97
9.4. Alaşımların Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon Davranışı	106
10. SONUÇLAR	120
10.1. Genel Sonuçlar.....	120
10.2. Öneriler	121
KAYNAKÇA	123
ÖZ GEÇMİŞ.....	129

SİMGELER VE KISALTMALAR

TIG	: Tungsten İnert Gas
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Electron Dispersive Spectroscopy
YEA	: Yüksek Entropili Alaşım
TEM	: Geçirimli elektron Mikroskobu
MA	: Mekanik Alaşımlama
Ö	: Öğütme
ODS	: Oksitle Güçlendirilmiş
V	: Hacim
DV	: Küresel Çap
S	: Yüzey Alanı
DS	: Eşdeğer Küresel Çap
D	: Tane Boyutu
λ	: X ışını Radyasyonunun Dalga Boyu
B	: Çıkıntı Genişliği
θ	: Bragg Açısı
DC	: Doğru Akım
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sırasıyla saf alaşımın, tek elementli alaşımın, yüksek entropili alaşımın kafes yapısının şematik gösterimi	3
Şekil 2.2. Alaşımların Entropi değerlerine göre sınıflandırılması	5
Şekil 2.3. Latisteki distorsiyonun gösterimi.....	8
Şekil 2.4. On farklı bileşenden oluşmuş latisin şematik gösterimi	8
Şekil 2.5. Difüzyon için gerekli enerji karşılaştırılması.....	9
Şekil 2.6. Yüksek entropili alaşımlarda yavaş difüzyon durumu için gerekli aktivasyon enerjisinin gösterimi	11
Şekil 2.7. Al ilavesi ile YEA'ın mikroyapısı üzerindeki değişimi.....	12
Şekil 2.8. Yüksek entropili refrakter alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda Inconel ve Haynes süper alaşımları ile akma mukavemetlerinin kıyaslanması	12
Şekil 2.9. Yüksek entropili alaşımların üretim yöntemlerinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.10. Farklı yöntemler ile yüksek entropili alaşımların üretim çalışmalarının yıllara göre dağılımı.....	14
Şekil 2.11. Yüksek enerjili bilyeli öğütme sırasında toz ve bilyelerin çarpışmasının temsili gösterimi	16
Şekil 2.12. MA yöntemi ile üretilmiş AlFeTiCrZnCu eş atomik YEA' a ait XRD paternleri.....	17
Şekil 2.13. Spark Plazma Sinterleme yönteminin tarihsel gelişimi	18
Şekil 2.14. SPS sistemi şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.15. DC darbeli akımın toz partikülleri üzerinden akışının şematik gösterimi	20
Şekil 2.16. SPS sırasında oluşan olayların şematik gösterimi	21
Şekil 2.17. SPS ile Genel sinterleme yöntemi termal gradyant profilinin karşılaştırması	21
Şekil 2.18. SPS sırasında oluşan olayların şematik gösterimi	22
Şekil 3.1. Mekanik alaşımlama yöntemi.....	26
Şekil 3.2. Mekanik alaşımlama prosesinde tozlardaki değişimler	30
Şekil 3.3. Mekanik alaşımlama esnasında bilya-toz-bilya çarpışması	30
Şekil 3.4. Tozların sünek-kırılgan karışımının öğütme sırasındaki mikroyapısal durumunun şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.5. Tozların birbiri ile kaynaklanmasının gösterimi.....	33
Şekil 3.6. (a) Titreşimli bilyalı değirmen, (b) karıştırıcı hazne.....	38
Şekil 3.7. (a) Yatay bilyalı değirmen, (b) değirmen içi bilya hareketlerinin gösterimi	39
Şekil 3.8. (a) Laboratuvar tipi atritör değirmeni, (b) Değirmenin şematik gösterimi	40
Şekil 3.9. Atritör değirmende öğütülme esnasındaki hareketler, (a) darbe, (b) kesme	41
Şekil 3.10. Atritörde toz ve bilyaların hareketi, (a) düzensiz hareket, (b) grup hareketi	41
Şekil 3.11. Atritörde alaşımlama işlemi esnasında oluşan en büyük aşınma alanı	42
Şekil 3.12. Öğütme Süresi-Ortalama Tane Boyutu Grafiği	43

Şekil 3.13. Zamana bağlı toz boyutunda gözlemlenen değişim.....	45
Şekil 4.1. TIG Kaynak Yönteminde Kaynak Bölgesi.....	52
Şekil 4.2. Lazer ışını ile sertleşme prensibi	55
Şekil 4.3. Lazer ergitme ile malzeme yapısının östenit fazdan martenzit faza dönüşümü.....	56
Şekil 4.4. EBM makinesi şematik gösterimi.....	57
Şekil 4.5. ARCAM – EBM makinesi şematik gösterimi	57
Şekil 4.6. EBM üretim sırası ve gösterimi	58
Şekil 7.1. Mekanik aşınma proseslerinin şematik gösterimi.....	67
Şekil 7.2. Tribo sistemin eleman gösterimi.....	68
Şekil 7.3. Aşınma prosesinin aşınma modüllerine göre sınıflandırılması.....	69
Şekil 7.4. Abrasif aşınmanın görüldüğü tribolojik sistemler	69
Şekil 7.5. Adhesif aşınmanın görüldüğü tribolojik sistemler.....	70
Şekil 7.6. Yorulma yüzeyinde çatlak ilerlemesi ve oluşumu	71
Şekil 7.7. Olası erozyon mekanizmaları	72
Şekil 8.1. Glove Box içerisinde muhafaza edilen tozlar	73
Şekil 8.2. Tungsten Karbür Bilyeler	74
Şekil 8.3. Paslanmaz Çelik Hazne	74
Şekil 8.4. Mekanik Alaşımlama Sonrası Çıkarılan Tozlar.....	75
Şekil 8.5. Ø10 mm Pres Kalıbı	75
Şekil 8.6. Hidrolik Pres.....	76
Şekil 8.7. Pelet Malzeme	76
Şekil 8.8. Sinterleme Fırını	76
Şekil 8.9. TIG Ergitme Uygulanmış Pelet	77
Şekil 8.10. Kullanılan TIG Kaynak Makinesi.....	78
Şekil 8.11. TIG Kaynak Başlığı.....	78
Şekil 8.12. Lazer Ergitme Uygulanmış Peletler.....	79
Şekil 8.13. Kullanılan Lazer Kaynak Makinesi	79
Şekil 8.14. Oksidasyon Testlerinde Kullanılan Fırın.....	80
Şekil 9.1. Tozların SEM görüntüleri; a) SE, b) CrCuFeNiAl _{0.5} 'in BSE-SEM görüntüleri ve, c) SE, d) CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} 'in BSE-SEM görüntüleri.....	83
Şekil 9.2. CrCuFeNiAl _{0.5} 'in XRD paternleri	84
Şekil 9.3. SEM, EDX ve elemental haritalama görüntüleri; a) sinterlenmiş ve b) lazerle yeniden eritilmiş CrCuFeNiAl _{0.5}	86
Şekil 9.4. CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} 'in XRD paternleri.....	87
Şekil 9.5. SEM, EDX ve elemental haritalama görüntüleri; a) sinterlenmiş ve b) lazerle yeniden eritilmiş CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5}	88

Şekil 9.6. a) Numunelerin hacim kayıpları, b) CrCuFeNiAl _{0.5} numunelerinin sürtünme eğrileri, c) CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} numunelerinin sürtünme eğrileri, d) CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} için 5N altında test edilen aşınma izinin profilometre görünümü numune, e) LR-CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} numunesi için 5N altında test edilen aşınma izinin profilometre görünümü.....	92
Şekil 9.7. 15 N altında test edilen aşınmış yüzeylerin SEM-EDX analizleri: a) CrCuFeNiAl _{0.5} , b) LR-CrCuFeNiAl _{0.5} , c) CrCuFeNiAl _{0.5} , d) CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} , e) LR-CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} , f) CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5}	96
Şekil 9.8. Gamry marka Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ve analizlerin gerçekleştirildiği bilgisayar.....	97
Şekil 9.9. Sinterlenmiş ve lazer yeniden ergitme (LR) yöntemleriyle üretilmiş CuCrFeNiAl _{0.5} alaşımların Tafel eğrileri	98
Şekil 9.10. Sinterlenmiş ve lazer yeniden ergitme (LR) yöntemleriyle üretilmiş CuCrFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} alaşımların Tafel eğrileri.....	98
Şekil 9.11. CuCrFeNiAl _{0.5} alaşımının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü	102
Şekil 9.12. LR-CuCrFeNiAl _{0.5} alaşımının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü	103
Şekil 9.13. CuCrFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} alaşımının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü	104
Şekil 9.14. LR-CuCrFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} alaşımının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü	105
Şekil 9.15. Oksit kalınlaşmasının zamana bağlı grafikleri.....	107
Şekil 9.16. 1000 °C'de oksitlenmiş CrCuFeNiAl _{0.5} 'in SEM, EDX ve haritalama görüntüleri; a) 5h, b) 25h, c) 55h, d)75h ve e) 75h oksitlenmiş CrCuFeNiAl _{0.5} 'in XRD modeli	109
Şekil 9.17. 1000 °C'de oksitlenmiş LR-CrCuFeNiAl _{0.5} 'in SEM, EDX ve haritalama görüntüleri; a) 5h, b) 25h, c) 55h, d)75h ve e) 75h oksitlenmiş LR-CrCuFeNiAl _{0.5} 'in XRD deseni	111
Şekil 9.18. 1000 °C'de oksitlenmiş CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} 'in SEM, EDX ve haritalama görüntüleri; a) 5sa, b) 25sa, c) 55sa ve d)75sa (XRD deseni)	113
Şekil 9.19. 1000 °C'de oksitlenmiş LR-CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5} 'in SEM, EDX ve haritalama görüntüleri; a) 5sa, b) 25sa, c) 55sa ve d)75sa (XRD deseni)	116

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Çeşitli fazların termodinamik değerlerinin karşılaştırılması.....	6
Tablo 8.1. Alaşımların Karışım Miktarları	73
Tablo 8.2. TIG Ergitme İşlemi Parametreleri	77
Tablo 8.3. TIG Ergitme İşlemi Parametreleri	79
Tablo 9.1. Alaşımların bazı özel katı çözelti parametreleri	89
Tablo 9.2. Tüm alaşımların analiz edilen E _{corr} , i _{corr} ve hesaplanan korozyon hızları.....	99
Tablo 9.3. Oksit Oluşumunun Gibbs Serbest Enerjisi değerleri	117



1. GİRİŞ

Geleneksel alaşımlar genel olarak bir element üzerinden elde edilirler. Farklı alaşım elementleri ana element üzerine özellikleri iyileştirmek amacı ile eklenir ve tek bir ana elemente dayanan alaşım aileleri oluşturulmuş olur. Farklı olarak yüksek entropili alaşımlarda alaşımlar beş veya daha fazla ana element içerir. Yüksek entropi, sadece bir ana elemente dayanan klasik yöntem ile alaşım oluşturma yaklaşımı ile oluşturulamayan farklı ve eşsiz özelliklere sahip gelişmiş malzemeler elde etmenin yeni bir yolunu ortaya koyar (Erdoğan ve Zeytin, 2019).

En az beş farklı elementten oluşan alaşımlar yüksek entropili alaşımlar (YEA) olarak adlandırılır. Her bir element, %5 ila %35 atomik orandadır. Temel elementlerin dışında YEA'lar minör elementlerde (% 5 den az) içerebilir (Brian Cantor, 2014; Gao, Yeh, Liaw ve Zhang, 2018; "High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books", t.y.).

YEA'lar YMK veya HMK kristal yapıya sahip olan katı çözeltiler ve bazen de içerisinde intermetalik fazlar bulunabilen alaşımlardır. Bu alaşımların yüksek karışım entropisinde olmaları, yüksek sıcaklık durumunda bile alaşımın kararlı olarak kalabilmesini sağlamaktadır. Bu durum araştırmacılar açısından YEA sentezinin, analizlerini ve işlenebilirliğini kolaylaştırır. ("High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books", t.y.).

YEA'lar döküm, toz metalürjisi ve film tekniği ile üretilebilmektedir.

Geleneksel basınçsız sinterleme işlemleriyle üretilen numunelerde ciddi oranlarda porozite ve oksit oluşumları gözlenebilmektedir. Ayrıca alaşımın homojenizasyonu da tam olarak sağlanamamaktadır. SPS tekniği oldukça homojen ve porozitesiz numune üretimi sağlayan üstün bir sinterleme tekniğidir. Fakat yöntemin kurulum maliyeti oldukça yüksektir. Bu durumu minimize etmek amacıyla bu çalışmada lazer ile yüzeyde ergitme işlemi uygulanarak basınçsız sinterleme ile üretilen malzemelerin yüzey kısımlarında porozite miktarları ciddi oranda elemine edilmiştir ve yüzeyde daha homojen bir alaşım üretimi sağlanmıştır. Üretilen basınçsız sinterlenmiş ve lazer ile yüzeyi ergitilmiş bu numunelerin mikroyapıları, aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklık oksidasyon performansları incelenmiştir.

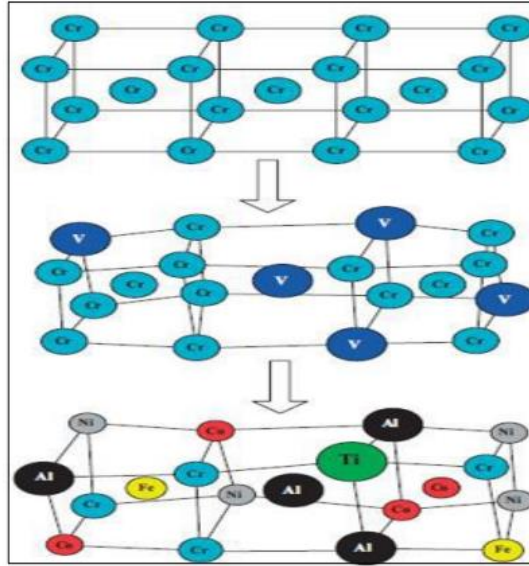
Daha önce mekanik alaşımlama ve Lazer ergitme ile alakalı ayrı ayrı pek çok çalışma yapılmıştır fakat ikisinin birlikte kullanıldığı çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Bu anlamda da daha önce çalışılmış olan bu çalışmalardan faydalanarak, bu çalışmaları birleştirerek literatüre katkısının olması da hedeflenmektedir.



2. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR

2.1. Yüksek Entropili Alaşım Nedir?

Yüksek entropili alaşım kavramının ilk ortaya çıkışı Yeh ve arkadaşlarının ürettiği çok bileşenli alaşıma bu ismi vermesiyle literatürde yerini almıştır. Yeh ve arkadaşları yüksek entropili alaşımları yapısında eş atomik veya eş atomik seviyeye yakın oranlarda (%5 - %35) farklı birçok element bulunduran çoklu elementli alaşım türü olarak tanımlanır. Genel olarak alaşımlama stratejisi ana bir metalin üzerine az oranlarda bir veya daha fazla element takviye yaparak yapının fiziksel, kimyasal, mekanik özelliklerini arttırarak yeni bir alaşım elde etmektir. Yüksek entropili alaşımlar, geleneksel alaşımlardan farklı olarak yüksek karışım entropisine farklı mikro yapılara ve birden fazla özelliği aynı anda gösterebilme özellikleri nedeniyle son zamanlarda çalışmalarda yer almaya başlamıştır. Yüksek entropili alaşımlar (YEA) minimum 5 farklı elementin birbirleri ile eş molar oranda veya eş molar orana yakın oranlarda karıştırılarak elde edilmiş halidir. Şekil 1’de saf elementin oluşturduğu kafes yapısı, tek bir element eklenmiş alaşımın kafes yapısı ve yüksek entropili bir alaşımın kafes yapısı görülmektedir (Y. Zhang, Zhou, Lin, Chen ve Liaw, 2008).



Şekil 2.1. Sırasıyla saf alaşımın, tek elementli alaşımın, yüksek entropili alaşımın kafes yapısının şematik gösterimi

2.2.Yüksek Entropili Alaşımların Özellikleri

Yüksek entropili alaşımlar ile genel alaşımlar arasındaki en temel fark yüksek entropili alaşımların genel alaşımlara göre daha yüksek karışım entropisine sahip olmasıdır. Bahsedilen fark termodinamik formüllerden faydalanılarak ortaya koyulur. Bir sistemin karışım entropisi Eşitlik 2.1’de gösterilen Boltzmann eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\Delta S_{konf} = k \ln w \quad (2.1)$$

Formülde w enerjinin sistemdeki toz halindeki parçalar arasında paylaşılma yollarının sayısı, k Boltzmann sabitidir. Bu sayede mol başına düşmekte olan entropi değişimi, n sayıda element ve x_i sayıda mol oranıyla eşitlik 2.2’de verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta S_{konf} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2.2)$$

Alaşımları sıvı halde veya düzenli katı halinde hesaplırsak, bir mol element için entropi ise Eşitlik 2.3’te verilen formülasyon ile hesaplanır.

$$\Delta S_{konf} = -k \ln w = -R(1/n \ln 1/n + 1/n \ln 1/n + \dots + 1/n \ln 1/n) = -R \ln 1/n = R \ln n \quad (2.3)$$

Formüldeki gaz sabiti R ve sayısal olarak 8,314 J/K dir. Denklem 2.3’ten yola çıkılarak sistemin karışım entropisi $1,61R$ şeklinde hesaplanmıştır. Miracle YEA’lar için karışım entropi değerini $1,5R$ taban değer olarak raporlamışlardır. Şekil 2.2’de alaşımların entropi değerine göre sınıflandırılmış hali şema olarak verilmiştir. $1,5R$ ’den düşük entropi değerindeki alaşımlar ‘orta’, $1R$ ’den düşük entropi değerindeki alaşımlar ise ‘düşük’ entropili alaşımlar olarak adlandırılır (“High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.; Miracle ve diğerleri, 2014).



Şekil 2.2. Alaşımların Entropi değerlerine göre sınıflandırılması

2.3. Yüksek Entropili Alaşımların Üzerinde Dört Önemli Etki

YEA'ların diğer alaşımlara göre birçok üstün özelliği vardır. Bunlar; sertliğin yüksek olması, aşınma direncinin yüksek olması, yüksek sıcaklık direncinin çok iyi olması, ısıl kararlılığın iyi olması, oksitlenme ve korozyona direnç gibi özelliklerdir. Böyle özellikler çok bileşenli alaşımların tasarımında çekirdek etkisi olarak adlandırılmış; yavaş difüzyon, aşırı latis distorsiyonu, yüksek entropi ve karışım etkisi gibi etkilere bağlıdır. Belirtilen etkiler arasında yavaş difüzyon etkisi en önemli olan etkidir. Yavaş difüzyon etkisi yüksek sıcaklıkta direnç, yüksek sıcaklık durumunda yapısal kararlılık gibi faydalar sağlar (M. H. Tsai ve Yeh, 2014; Ye, Wang, Lu, Liu ve Yang, 2016).

Yüksek entropili alaşımların özelliklerini ve mikro ölçekteki yapılarını dört önemli değişken belirler. Bunlar ; yavaş difüzyon, ağır latis distorsiyonu, yüksek entropi ve kokteyl etkisidir. Termodinamik yönden, değişken yapılı fazların oluşumunu yüksek entropi etkisi önler. Kinetik açıdan bakarsak faz dönüşümünü yavaş difüzyon etkisi yavaşlatır. Farklı boyutlardaki ana elementlerin aşırı latis distorsiyonuna neden olmasından dolayı, alaşımların özellikleri aniden değişebilmektedir. Özelliklere bakıldığında farklı elementlerin ortak çözünmesi ve birbirleri arasındaki etkileşim sebebi ile kokteyl etkisi yapıya üstün özellikler kazandırmaktadır (B. Cantor ve diğerleri, 2004; Gao ve diğerleri, 2018; “High-Entropy

Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.; Miracle ve diğerleri, 2014).

2.3.1. Yüksek Entropi Etkisi

Bir alaşım katı durumda olduğunda üç fazda olabilir. Bunlar: intermetalik bileşikler, elementel faz ve katı çözeltilerdir. Elementel fazlar, tek metal elemente dayanır ve saf bileşenlerdir. Süper latis sahip olan stokiyometrik oranlarda olan bileşiklere İntermetalik bileşikler denir. Katı çözeltileri düzenli katı çözeltiler ve düzensiz katı çözeltiler olarak ikiye ayırırız. Birbirinden farklı olan bileşenlerin olasılık olarak latis bölgesinde bulunabildiği katı çözeltilere düzensiz katı çözeltiler denir. Bunlar; HMK, YMK veya HMT yapısında olabilmektedir. İntermetalik fazlar veya ara fazlar düzenli katı çözeltilerdir (Gao ve diğerleri, 2018).

Farklı olan bileşikler etrafındaki geniş aralıklarda görülebilen kristal yapıda olan katı çözeltilerdir. Bazen farklı durumlarda farklı kurucu elementler, latis içerisindeki farklı bölümlere girebilmektedir. Böyle olduğunda düzenlilik dereceleri, tam düzenli yapılara göre daha düşük olmaktadır. Böyle yapılara kısmen düzenli katı çözeltiler denir. Bu fazlar katı çözeltiler sınıfına girer. Tablo 2.1.’de ΔH_{kar} , ΔS_{kar} ve ΔG_{kar} değerlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Çeşitli fazların termodinamik değerlerinin karşılaştırılması

Mümkün Haller	Elemental Fazlar	Bileşikler	Düzensiz Katı Çözeltiler	Kısmen Düzenli Katı Çözeltiler
ΔH_{kar}	~ 0	$\gg$ negatif	$>$ negatif	$>$ negatif
$-T\Delta S_{kar}$	~ 0	~ 0	$-RT \ln n$	$< -RT \ln n$
ΔG_{kar}	~ 0	$\gg$ negatif	$\gg$ negatif	$\gg$ negatif

Tek element içeren elementel fazlar çok düşük değerlerdeyken, bileşikler sıfırın altında sıfırdan küçük (-) ΔH değerine ve sıfıra yakın ΔS değerine sahiptir. Çok element içeren katı çözeltiler incelendiğinde ΔH değeri orta seviyelerde - bir değere sahipken, daha yüksek bir ΔS değerindedir. Yüksek entropi etkisinin önemli bir etki olmasının sebebi katı çözelti oluşmasını arttırdığı ve mikroyapı oluşumu çok daha kolay olmasından kaynaklıdır. Genel olan metalurji terimlerine bakıldığında bu tarz

alaşım türlerinde, elementlerin aralarında birçok etkileşim söz konusudur ve bileşik şeklinde olan fazların oluşumu beklenir (Gao ve diğerleri, 2018).

YEA etkisi ile bu şekildeki oluşumlar engellenmektedir. Termodinamik ikinci yasaya baktığımızda, belirlenen sıcaklık ve basınç parametrelerinde, Gibbs serbest enerji miktarının en düşük olduğu durumda termodinamik açıdan dengede olan faz kararlı olarak kalır.

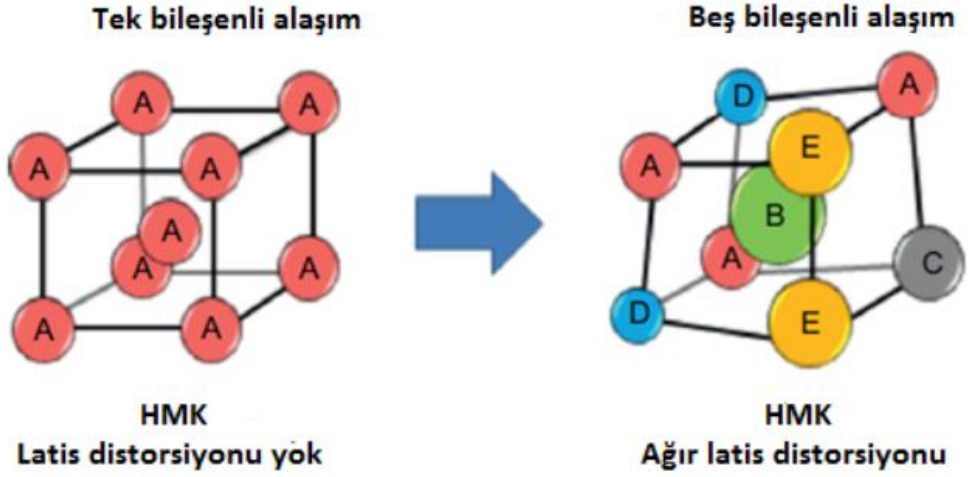
$$\Delta G_{kar} = \Delta H_{kar} - T\Delta S_{kar} \quad (2.4)$$

Burada karışım entalpisi ΔH_{mix} , karışım entropisi ΔS_{mix} ile ifade edilmiştir., Karışım entropisindeki artış ve daha düşük serbest enerji miktarı, element sayısının daha fazla olmasından kaynaklanır (B. Cantor ve diğerleri, 2004; Gao ve diğerleri, 2018; “High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).

Alaşımındaki katı çözelti bölgesi incelendiğinde, en düşük serbest enerjide faz dengede kalır. Yüksek entropili alaşımlar genel alaşımlardan farklı olarak YMK, HMK, HMT kafes yapılarında katı eriyik oluşturabilmek için karşılıklı çözünebilirlik oluştururlar. Alaşımlarda, katı çözelti fazı durumunda karışım entropi değerinin yüksek olması, Gibbs serbest enerji miktarını düşürür ve basit kristal yapıda kararlı olan katı çözeltiler oluşturur. Yüksek sıcaklık durumunda intermetalik malzemeler ile karşılaştırma yapılırsa katı çözelti fazlarındaki kararlılık artar (B. Cantor ve diğerleri, 2004; Gao ve diğerleri, 2018; “High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).

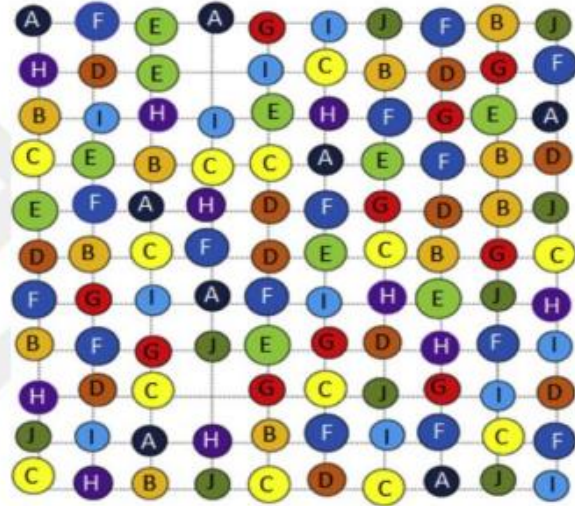
2.3.2. Aşırı Latis Bozulmasının Etkisi

Latis YEA’larda farklı türdeki atomların aynı latisi oluşturmaları sayesinde meydana gelmektedir. Tercih edilen elementlerin atom boyutu farklılığı latis üzerinde distorsiyona neden olmaktadır. Büyük boyutlardaki bir atomun latis içerisindeki kendisine komşu olan atomu itmesi sayesinde latisin içinde küçük boyuta sahip olan başka bir atom, ekstra alan kazanmış olur. Şekil 2.3’te gösterildiği gibi latisin şeklinde bozulma ve aşırı bir distorsiyon oluşmaktadır (B. Cantor ve diğerleri, 2004; “High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).



Şekil 2.3. Latisteki distorsiyonun gösterimi

Atomik boyut farkından ziyade, ana elementler arasında oluşan bağ enerjisi, kristal yapı, bir atom etrafında simetrik düzene sahip olmayan komşu atomlar, simetrik düzende olmayan bağ ve elektronik yapı da aşırı bir distorsiyona neden olur. Meydana gelen gerinim enerjisi ile latis içerisinde oluşan distorsiyon alaşımdaki toplam serbest enerjiyi etkiler. Latis içinde meydana gelen distorsiyon, dislokasyon hareketini engeller ve katı çözültü sertleşmesi olarak isimlendirilen mukavemet artırıcı mekanizmanın oluşumunu sağlar (“High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).



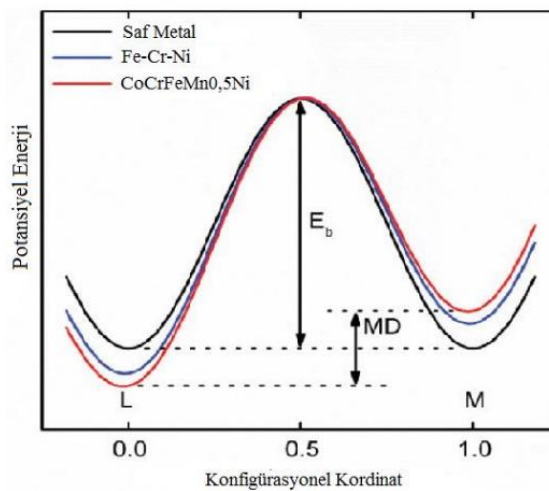
Şekil 2.4. On farklı bileşenden oluşmuş latisin şematik gösterimi

Şekil 2.4'te YEA'larda latis meydana getiren alaşım elementlerinin farklı atomik boyutlara sahip olduğu ve meydana gelen boşlukların temsili gösterimi verilmektedir. YMK yapısındaki CuCrFeMnNi YEA karışım kuralına göre homojen haliyle 1192 HV ve 864 HV değerlerdedir ("High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books", t.y.).

YEA'ların XRD pikleri incelendiğinde, latis üzerinde oluşan aşırı distorsiyon, XRD pik şiddetlerinde düşüş olmasına neden olmaktadır. Latis distorsiyonu elektron saçılımına ve elektriksel iletkenlik üzerinde azalmaya neden olur ("High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books", t.y.; Pickering ve Jones, 2016).

2.3.3. Yavaş Difüzyon Etkisi

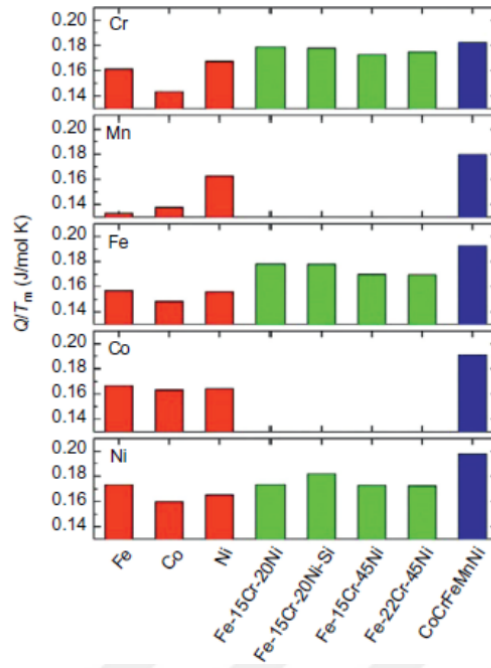
Yüksek entropili alaşımlar düzenli katı çözelti veya düzensiz katı çözelti içermektedir. Matrisleri de bütün olarak çözünmüş matrisler olarak bilinir. Matrisin içindeki difüzyon genel bir alaşım matrisine göre farklıdır. YEA'larda birbirine komşu atomların latis içerisinde bulunduğu konum, farklı atomik konfigürasyonu, komşu atomların farklılık göstermesi, her bir konumdaki farklı bağ nedeniyle farklı enerjilere yol açar. Bir atom düşük enerjide olan bir konuma geldiğinde bu konumdan başka bir konuma geçme şansı azalır. Tersisi durumda, eğer yüksek enerjili konum ise, atomun orijinal konuma geri dönüş şansı yüksek olur. Bu sebeple difüzyon hızı düşer (K. Y. Tsai, Tsai ve Yeh, 2013).



Şekil 2.5. Difüzyon için gerekli enerji karşılaştırılması.

Şekil 2.5'te de görüleceği üzere difüzyondaki zorluğu gösteren ilk parametre olan ortalama fark saf metallerde sıfır olur. Diyagramda iki latis konumu arasında olan mesafe fonksiyonu olarak latis potansiyel enerjisi görülmektedir. M noktası atom yer değiştirme konumu, L noktası atomun önceki konumunu belirtmektedir. Saf metallerde yer değiştirmeden önce ve sonra potansiyel enerji farkı oluşmaz. Saf metal içerisinde yer alan atomun, iki konum arasında yer değiştirebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi E_b ile ifade edilir. Diğer iki alaşım için simetrisinin kaybolduğu ve atomların değiştirmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi E_a , yaklaşık MD değerinin yarısı kadar artış gösterir. Yani, atom yer değiştirmesi zorluğu nedeni ile difüzyon zorlaşır. Difüzyon hızının yavaş gerçekleşmesindeki diğer bir sebep ise elementlerin her birinin farklı difüzyon katsayısında olmasından kaynaklanır. Elementlerin bazılarında aktif ve lokal potansiyel enerji (LPE) daha düşük bir değere sahip olarak gözlemlenir ("High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books", t.y.).

Tsai ve arkadaşları, YEA'da difüzyon durumunda davranışları anlamak için Co-Cr-Fe-Ni-Mn YMK yapıdaki alaşımı ile elementlerin difüzyon parametrelerini gözlemlemişlerdir. Oluşturulmuş olan difüzyon çiftleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde Mn, Cr, Fe, Co ve Ni elementlerinin matris içinde bulunan difüzyon oranlarının azaldığı ve benzer şekilde YMK kristal yapıdaki Fe-Ni-Cr(-Si) alaşımı ile saf metaller kıyaslandığında, Fe-Ni-Cr(- Si) alaşımında yüksek aktivasyon enerjisi ihtiyacı olduğu görülmüştür (K. Y. Tsai ve diğerleri, 2013).



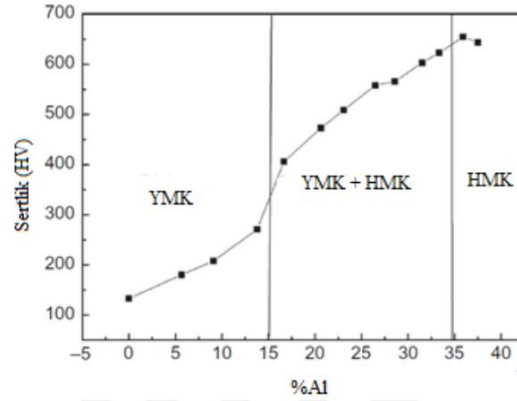
Şekil 2.6. Yüksek entropili alaşımlarda yavaş difüzyon durumu için gerekli aktivasyon enerjisinin gösterimi

Yavaş difüzyon etkisi mikroyapı ve özelliklerinin kontrolünde birçok avantaj sağlar. İnce çökelti yakalama ve aşırı doymuş duruma gelme kolaylığı, yeniden kristalleşme sıcaklığı değerini arttırma, tane kabalaşma oranının azaltılması, yavaş tane büyümesi, sürünme direncinin arttırılabilmesi gibi avantajlar sağlar (“High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).

2.3.4. Karışım Etkisi

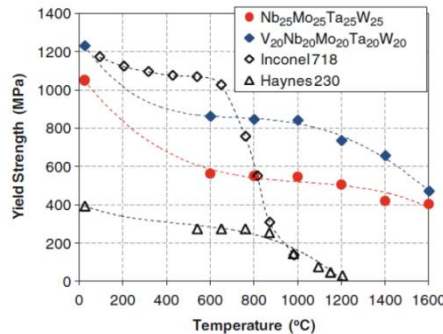
Rangthanatan tarafından ilk kez ‘Multimetallik Kokteyl’ terimi vurgulanmıştır. Genel alaşımların içeriğinde de bu mekanizma olduğu halde, YEA’lar da en az 5 majör elementin, özellikleri üzerinde etkisi olmasından kaynaklı daha da ön plana çıkmaktadır. YEA’lar üretim yöntemleri ve kompozisyonuna bağlı basit faz, ikili, üçlü ve daha çok faz içerebilirler. Ayrıca her faz kompozit olarak değerlendirilmektedir. Bunun nedeni birden fazla temel element içeren katı çözeltilerden oluştuğu içindir. Bu kompozit yapıların özelliği sadece içeriğindeki elementlerde olan temel özelliklerinden değil, ağır latis distorsiyonundan ve elementlerin arasındaki etkileşimden etkilenir. Kokteyl etkisine, Al_xCoCrCuFeAl yüksek entropili alaşımı

Şekil 2.7’de de gösterildiği üzere, alaşımın kompozisyonunda Al içeriğinde belirli bir değer sonrasında faz dönüşümü meydana gelerek, yapının YMK yapıdan HMK+YMK ve daha sonra tamamıyla HMK yapıya dönüşmesi örnek olarak verilebilir (Gao ve diğerleri, 2018; “High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).



Şekil 2.7. Al ilavesi ile YEA’nın mikroyapısı üzerindeki değişimi

Kokteyl etkisine örnek vermek gerekirse, MoNbTaW ve MoNbTaVW yüksek entropili refrakter alaşım tipleridir. Bu alaşımların ergime sıcaklıkları Co ve Ni içeren alaşımların ergime noktasından daha yüksektir. Şekil 2.8’de verilen grafikte de görülmektedir. Karışım kuralı incelenirse bu alaşımların erime noktası 2600 °C’den yüksektir. Sonuç olarak bu alaşımlar süper alaşımlara göre daha yüksek bir yumuşama mukavemeti gösterir. 1600 °C sıcaklıkta 400 MPa akma mukavemeti gösterir (Senkov, Wilks, Scott ve Miracle, 2011).

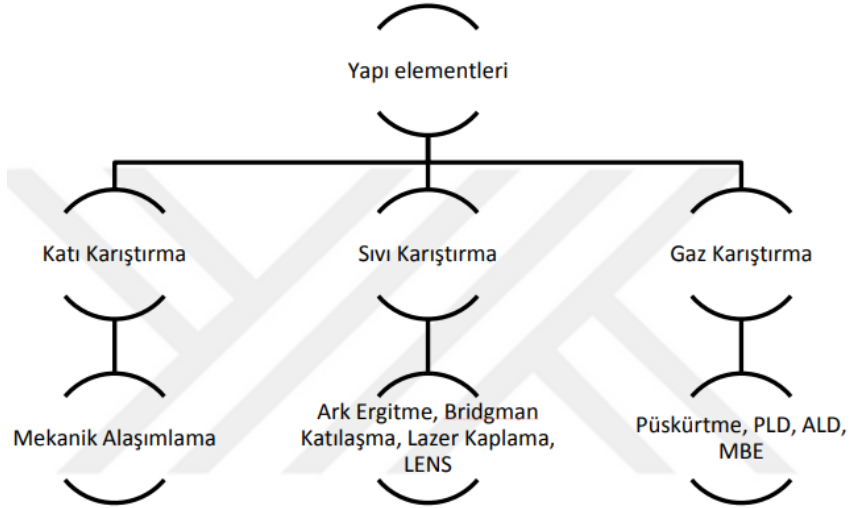


Şekil 2.8. Yüksek entropili refrakter alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda Inconel ve Haynes süper alaşımları ile akma mukavemetlerinin kıyaslanması

Bir başka örnek ise $\text{FeCoNi(AlSi)}_{0-0,8}$ alaşımının optimum mekanik, elektriksel ve manyetik özelliklerin eldesi için uygun kompozisyonun belirlenmesi üzerine Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadır. Optimum özelliklerin elde edilmiş olduğu $\text{FeCoNi(AlSi)}_{0,2}$ kompozisyonunda akma mukavemeti 342 MPa, doygunluk manyetizasyonu 1,145T, koersivite 1400 A/m, elektriksel direnç $69 \mu\Omega\text{cm}$ ve %50 gerinme şeklinde değerler görülmektedir. Bu tip alaşım tasarımı, HMK kristal yapısından daha yüksek atomik paketlenme faktörüne sahip olan sünek YMK fazı oluşturabilmek için eş molar ferromanyetik elementlerin seçimine ve manyetikliği olamayan element çeşitlerinin uygun bir şekilde ilave edilmiş olmasına bağlıdır. Yüksek mukavemet, yüksek plastisite, yüksek mıknatıslanma, düşük koersivite ve yüksek elektrik direnci elde etmede olumlu kokteyl etkisi oluşturmuştur (Y. Zhang, Zuo, Cheng ve Liaw, 2013).

2.4. Yüksek Entropili Alaşımların Üretim Yöntemleri

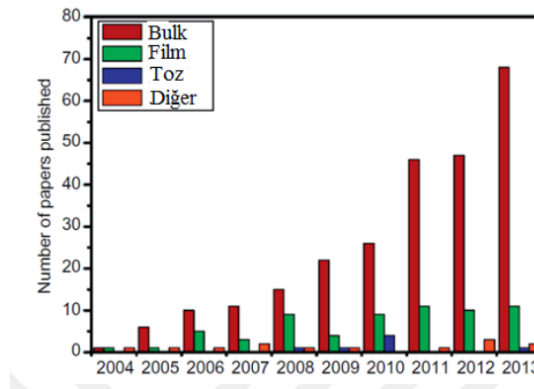
YEA'ların üretim yöntemleri genel olarak üç grupta toplanmaktadır. Şekil 2.9'da verilen şemada da görüldüğü üzere ; katı hal sentezi, sıvı hal sentezi, buhar hal sentezidir. Katı hal sentezi elde etmek için mekanik alaşımlama ve sonrasında yoğunlaştırma işlemi uygulanır. Sıvı hal sentezi ise elektriksel direnç ile ergitme, indüksiyon ile ergitme, lazer ergitme, lazer kaplama, ark ergitme ve lazer ile tasarlanmış net şekillendirme yöntemi gibi yöntemleri içerir. Buhar hal sentezi ise; darbeli lazer ile biriktirme, atomik tabaka biriktirme, püskürtme ile biriktirme ve moleküler ışın altında ince film kaplama gibi yöntemleri kapsar (B. Cantor ve diğerleri, 2004; "High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books", t.y.).



Şekil 2.9. Yüksek entropili alaşımların üretim yöntemlerinin şematik gösterimi

2.4.1. Ergitme ve Döküm Prosesi

YEA'ların üretiminde birçok yöntem kullanılmaktadır. Şekil 2.10'da yıllar bazında yayınlanan çalışmalarda yüksek entropili alaşımların üretim yöntemlerinin sıklıkları kıyaslanmaktadır. Yüksek entropili alaşımların üretimi yapılırken genellikle kullanılmakta olan yöntem, döküm ve ergitme yöntemleridir.



Şekil 2.10. Farklı yöntemler ile yüksek entropili alaşımların üretim çalışmalarının yıllara göre dağılımı

Ark ergitme ve indüksiyon ile ergitme YEA üretiminde en yaygın olan yöntemlerdir. Bu yöntemlerde ana elementler ergitilerek malzeme cinsi bakır olan krozelere dökülmektedir. Ark ergitme yöntemi uygulanırken sıcaklığın 3000°C civarındaki sıcaklıklara çıkabilme kabiliyeti çoğu metalin YEA üretimi için

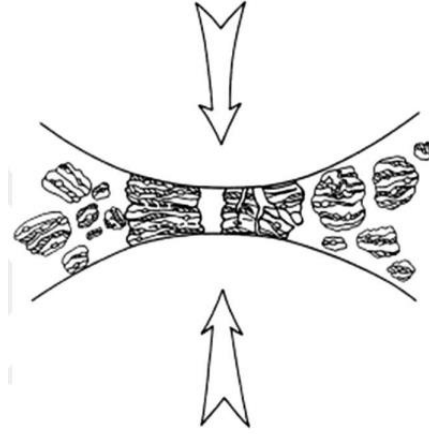
kullanılabilmesine imkân sağlar. Yöntemin en büyük dezavantajı, düşük kaynama sıcaklığında olan metaller ile çalışılırken buharlaşma yüzünden istenen kompozisyon şeklini kontrol altında tutabilmenin çok zor olmasıdır. Bu gibi durumlarda indüksiyon ve direnç ile ısınmış olan fırınlar alaşım üretmek için kullanılabilir (Gao ve diğerleri, 2018; “High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).

Döküm ve ergitme yönteminin başka bir dezavantaj durumu da yavaş soğumadan dolayı oluşabilen bazı segregasyon mekanizmalarıdır. Döküm yöntemi ve ark ergitme ile üretilmiş yüksek entropili alaşımlarda dentritik (DR) ve interdendritik (ID) segregasyon tiplerinin oluştuğu gözlemlenmiştir (B. Cantor ve diğerleri, 2004).

Ark ergitme yöntemi kullanılarak tek fazda yapı meydana getirmek mümkün olur. Singh ve arkadaşları ark ve indüksiyon ile ergitme yöntemini kullanarak AlCoCrFeCuNi yüksek entropili alaşım üretiminde DR ve ID yapılarından ziyade düzenli çökeltiler (B2, L12) gibi fazların oluşumunu da gözlemlemiştir. Aynı alaşımı hızlı soğutma ile ürettiğinde HMK matrisi ve düzenli yapıda B2 çökelti oluşumları görülmüştür. Bu örnekten de görüldüğü gibi, hızlı soğutma ile ikinci fazlarda çökelme kısıtlanabilmekte ve genel olarak tek faz oluşumu desteklenebilmektedir (Singh, Wanderka, Murty, Glatzel ve Banhart, 2011).

2.4.2. Katı Hal Prosesi

Mekanik alaşımlama, toz metalürjisi ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Malzemelerin öğütme işlemi; partikül boyutunun düşürülmesi, partikül şekillerinin değiştirilmesi, öğütme ve karıştırma gibi amaçlar için yapılır. Tozların bilye kullanılarak öğütme yöntemiyle katı hal alaşımlama prosesi, yani literatürdeki adıyla mekanik alaşımlama (MA) olarak bilinir (Gao ve diğerleri, 2018).



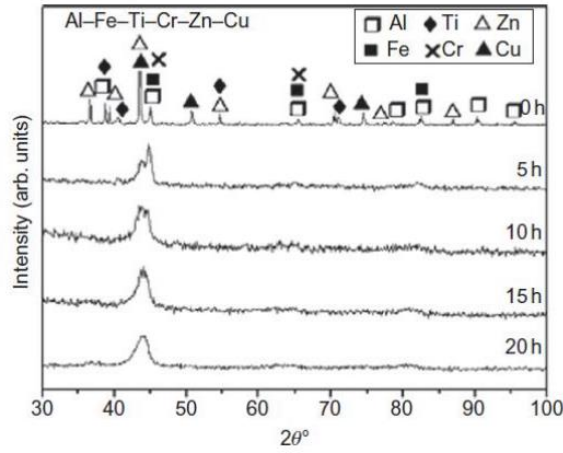
Şekil 2.11. Yüksek enerjili bilyeli öğütme sırasında toz ve bilyelerin çarpışmasının temsili gösterimi

Mekanik alaşımlama prosesi, Ni esaslı süper alaşımın oksit dispersiyonu ile mukavemet kazandırılması amacıyla geliştirilmiş olan bir prostestir. Mekanik alaşımlama prosesi kontrollü olarak ince mikro yapıli kompozit malzemelerin üretimi için metal alaşımdan elde edilen tozlar yardımı ile kuru, yüksek enerji açığa çıkaran bir öğütme prosesi olarak tanımlanabilir. Mekanik alaşımlama prosesinde, kullanılan tozların sürekli olarak tekrarlanan mekanik kaynaklanma ve tozların birbiri üzerine kaynaklanması ile deformasyon artışı sonucunda tozların sert bir yapı kazanarak tekrar kırılarak elde edilmiş olan tozların bileşimi, başlangıçta kullanılan tozların yüzde miktarına denk gelene kadar gelişmektedir. Şekil 2.11’de mekanik alaşımlama yönteminin şematize bir görseli mevcuttur. Mekanik alaşımlama işlemi intermetalikler, nano malzemeler, yarı kristalin malzemeler, nano kompozitler ve amorf malzemeler gibi malzemelerin geliştirilmesi ve üstün özellikler kazandırılmasında kullanılabilecek bir işlem olduğu görülmüştür (“High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).

Mekanik alaşımlama yöntemi birçok yönden avantajlı bir yöntemdir. Her çeşit içeriğe sahip malzemenin bu işlem ile üretilebilirliği vardır. Oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı altındaki mekanik alaşımlama prosesi, ergitme ve döküm yöntemlerinde görülen farklı buhar basıncındaki elementlerin genellikle katılaşma esnasında problem oluşturması, segregasyon hatalarının ortaya çıkması gibi potansiyel problemlere neden olmadığı için farklı metallerin kullanılması gereken çalışmalarda iyi avantaj sağlar.

Yöntemdeki dezavantaj ise öğütme işleminde kullanılan elemanlardan veya öğütme atmosferinden kaynaklı oluşabilen kirliliklerdir. Öğütme yapılacak atmosferin vakum altında yapılması veya koruyucu gaz kullanımı ile öğütme elemanlarından kaynaklanabilecek safsızlıklar ise öğütme işlemi uygulanacak malzeme cinsine yakın malzeme seçimi sayesinde minimuma indirilebilmektedir (Gao ve diğerleri, 2018).

Mekanik alaşımlama prosesi ile tek içeren nano yapıda YEA üretilebilme imkânı vardır. Varalakshmi ve arkadaşları ortaya koydukları çalışmayla bunu ispatlamıştır. AlFeTiCrZnCu yüksek entropili alaışımının tek fazı HMK yapıdadır. Şekil 2.12’de farklı süreler koyularak yapılmış MA işlemi ile tek faz oluşumunun görüldüğü XRD paternlerini incelediğimizde, 20 saatin sonunda tek fazlı HMK kristal yapıya sahip bir fazın ortaya çıktığı görülmektedir (Varalakshmi, Kamaraj ve Murty, 2008).



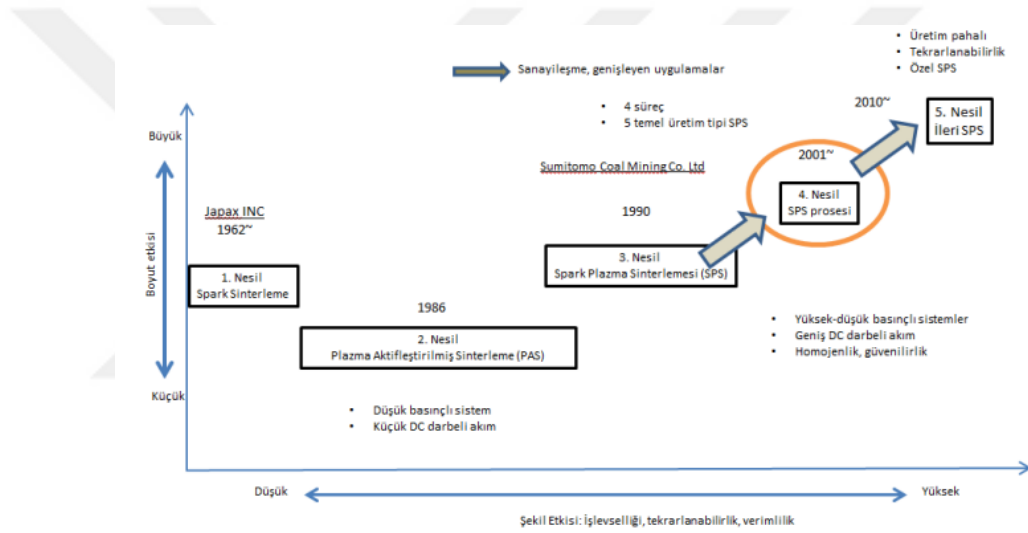
Şekil 2.12. MA yöntemi ile üretilmiş AlFeTiCrZnCu eş atomik YEA’ a ait XRD paternleri

MA prosenin başka bir avantajı ise, çok iyi derecede homojen içerikte alaşım yapılarının elde edilebilmesini sağlamış olmaktadır.

2.4.2.1. Spark Plazma Sinterlemesi

Spark Plazma Sinterleme (SPS), homojen yapıda bulunan yoğun nano yapıda olan ince seramik malzemelerin, kompozit malzemelerin, aşınma dayanımı olan malzemelerin ve biyomalzemelerin sinterleme işlemine tabi tutulup kompakt duruma getirilmesi için kullanılan bir yöntemdir. SPS tekniği akademik çalışmalarda kullanılmaktayken, endüstriyel olarak da değerlendirilmeye başlanmıştır. Özellikle elektronik ve otomotiv endüstrisi olmak üzere farklı birçok alanda kullanımı

mevcuttur. SPS tekniği benzeri olarak ilk ortaya koyulan çalışma Almanya’da toz malzemelerin elektrik enerjisi uygulanan teknik ile sinterlenmesi olarak 1910 yılında ortaya konmuştur. SPS tekniği ilk olarak Dr. Kiyoshi Inoue tarafından 1962 yılında bulunmuştur. 1989 yılında, Sumitomo Coal Mining şirketi tarafından endüstriye tanıtılmıştır. Endüstriyel birçok uygulamaya uygun olan SPS için yapılan arge faaliyetleri neticesinde, yeni ürünleri üretmek için kutu tipinde deneysel amaçla kullanılan SPS ve tak kafalı açık tipteki SPS geliştirilmiştir. Sonrasında 2001’den 2009 yılına kadar, ürün imalatına uyum sağlayabilen şekilde, orta ölçekteki üretim kısmından başlayarak seri üretim proseslerine uyabilen beş tip SPS üretim tekniği uygulamaya başlanmıştır. SPS tekniğinin gelişim süreci Şekil 2.13’te özet olarak verilmektedir (Tokita, 2013).

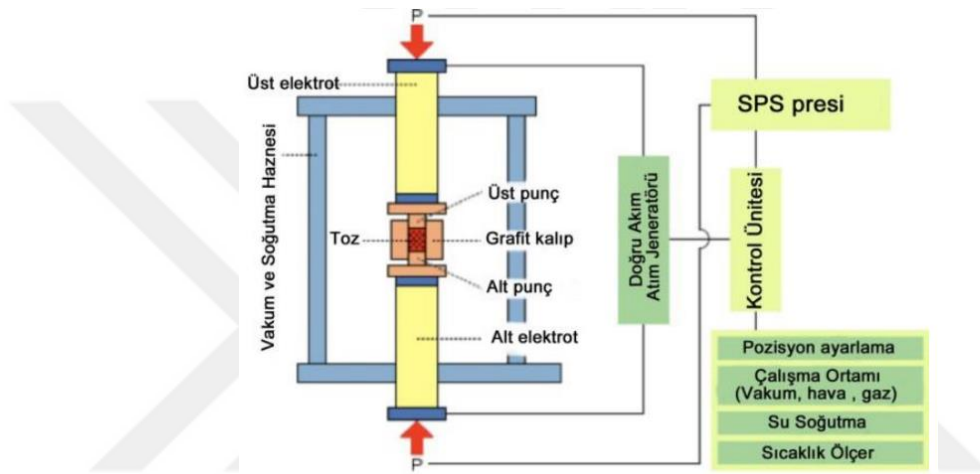


Şekil 2.13. Spark Plazma Sinterleme yönteminin tarihsel gelişimi

2010 yılı itibari ile ‘İleri SPS’ olarak isimlendirilen 5. Nesil SPS prosesi ile daha pratik ve hızlı bir üretim dönemi başlamıştır.

SPS kolay bir proses yapısına sahiptir. SPS prosesi örnek olarak Şekil 2.14’te de görüleceği üzere, tek eksenli bir pres, grafit punç, elektrotlar, su soğutmalı reaksiyon çemberi, vakum/gaz/hava atmosferi kontrol mekanizması, DC pulse jeneratörü ve sıcaklık, basınç, pozisyon kontrolü imkânı tanıyan yazılım donanımından oluşmaktadır (“Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials”, t.y.).

SPS cihazı yüksek akım değerlerine çıkabilmek için düşük voltaj kullanmaktadır. Bu oldukça iyi elektrik iletkenliğine sahip donanımlar ile yapılabilmektedir. Isıtma hızı parametresi 1000°C/dk gibi oldukça yüksek hızlara, sinterleme basıncı parametresi ise 50-250 kN basınç değerlerine çıkabilmektedir. Maksimum sıcaklık değerinin grafit takım teçhizatları ile 2400°C sıcaklık değerlerine çıkabilmesi mümkündür. Soğutma hızı ise 150°C/dk ila 400°C/dk arasında ilave bir gaz soğutucusu verilerek sağlanmaktadır. SPS cihazı ana ekipmanı DC akım pulse jeneratörüdür (“Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials”, t.y.).



Şekil 2.14. SPS sistemi şematik gösterimi

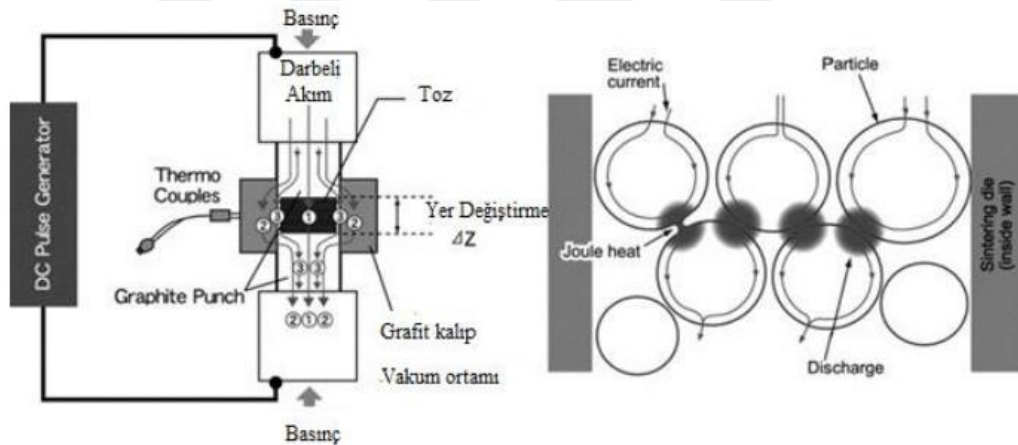
Sinterleme mekanizması; mekanik, termal, elektrik mekanizmalarından oluşmaktadır. Tek eksenli basınç ile mekanik etki oluşturulmaktadır. Ama verilen stres, pres teçhizatlarının yüksek sıcaklık değerlerinde kopma mukavemeti ile sınırlanabilmektedir. Daha yüksek basınçta çalışabilmesi için grafit kalıp yerine sürünme direnç değeri, tokluk değeri daha iyi olan ve daha maliyetli Si_3N_4 veya WC kalıp kullanımı tercih edilebilmektedir (“Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials”, t.y.).

Basınç etkisi ile sinterleme metodu partiküllerin düzenli olması ile yüksek yoğunluklar elde edilebilmektedir. Bununla beraber tane büyümesi yüksek basınçta baskılanmış olmasına rağmen yine de engellenememektedir. Yüksek sıcaklıkta sürünme ile ekstra densifikasyon mekanizmaları oluşmakta ve termal etki bütün

proseste etkin rol oynamaktadır (“Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials”, t.y.).

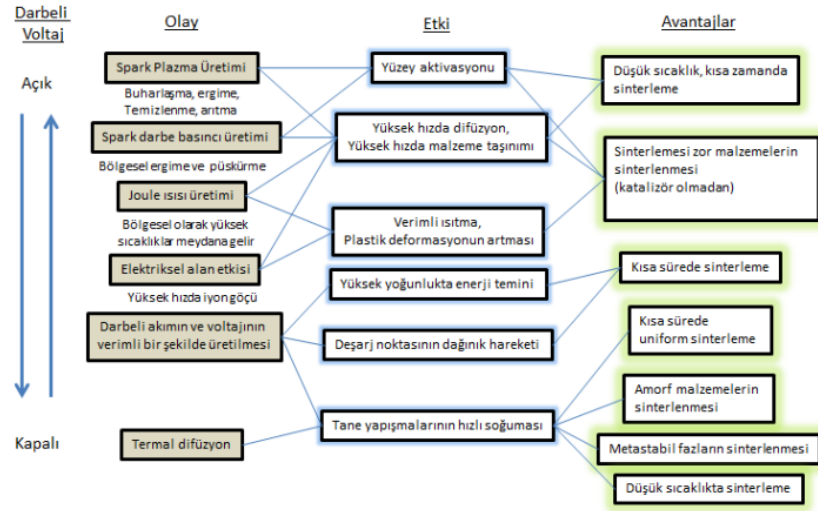
Hızlı soğuma oranı mikroyapıda kabalaşmayı önler, fakat densifikasyonu artırır. Çok kısa süre içinde proses sinterleme sıcaklık değerine ulaşır ve kabalaşma önlenmiş olmaktadır. Ayrıca hızlı ısıtma oranı ile kısa sinterlenme süresi grafit techizat ve malzeme arası etkileşimi engeller. Böylece grafit kalıptan kaynaklanan kontaminasyon engellenebilir (“Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials”, t.y.).

SPS prosesinde toz partikül malzemelerin yüzeyleri, genel elektrikli sinterleme proseslerine oranla çok daha kolay aktifleşir ve malzeme transferleri büyük ve küçük ölçekte genel alaşımlara oranla çok daha kolay gerçekleşir. Bu sebeple, genel sinterleme yöntemlerine oranla daha az sürede ve daha küçük sıcaklıklarda daha kompakt bir sinterleme gerçekleşmiş olur (Tokita, 2013).



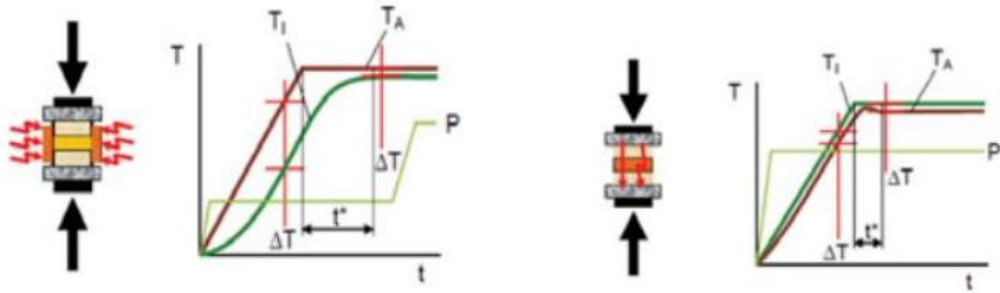
Şekil 2.15. DC darbeli akımın toz partikülleri üzerinden akışının şematik gösterimi

Şekil 2.15 DC akım üreticinden çıkan darbeli akımın, grafit kalıp ve punçların üzerinden beri toz tanecikleri arasındaki akışını gösterir. SPS işleminde özel olan bir güç üreticinden üretilmiş darbeli voltaj ve akım, toz partikülleri içinde ilk darbede deşarj olarak sinterleme işlemi için gerekli enerji sağlanır. Uygulanan darbeli voltaj çeşitli olayları da meydana getirmektedir. Şekil 2.16’da bu olaylar gösterilmiştir (Tokita, 2013).

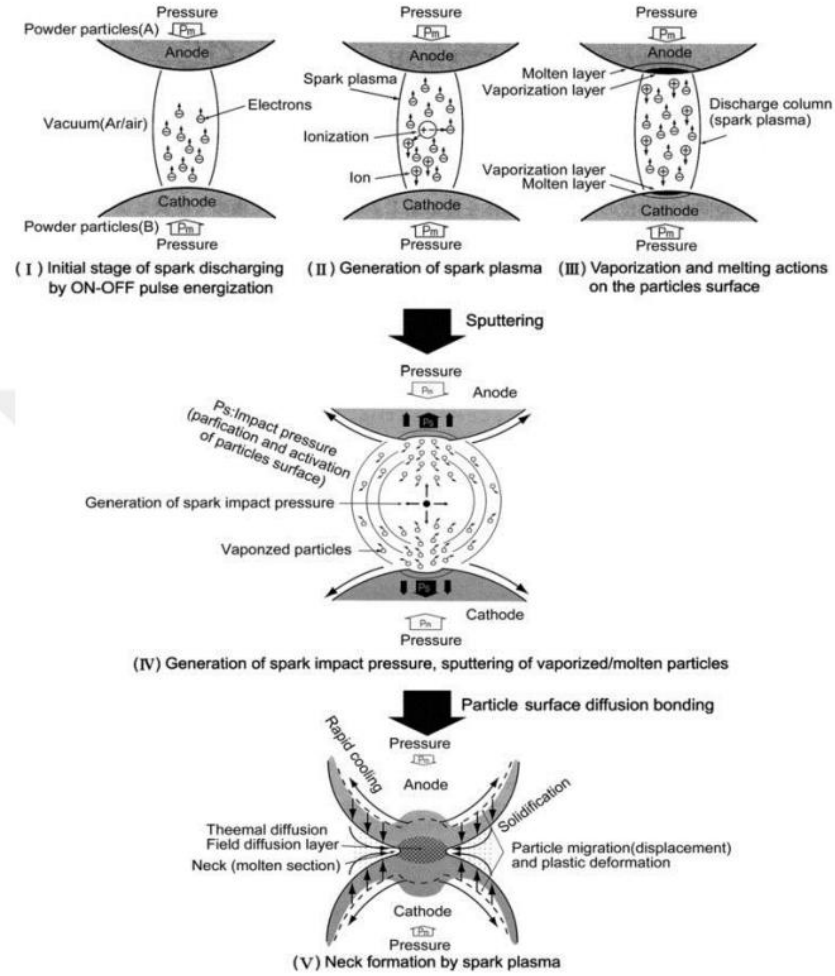


Şekil 2.16. SPS sırasında oluşan olayların şematik gösterimi

Şekil 2.17’de geleneksel sinterleme yöntemi ile SPS tekniği arasında sinterleme sırasında meydana gelen termal gradyan farkı kıyaslaması verilmektedir. SPS işlemi incelendiğinde, yüksek ısıtma oranında numune merkez noktası ve yüzeyi arasında bulunan termal gradyanın genel sinterleme metoduna oranla çok daha küçük olduğu görülebilmektedir. Yüksek termal gradyan malzeme iç gerilmelerinin çoğalmasına ve mikro çatlakların ortaya çıkmasına neden olur (“Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials”, t.y.).



Şekil 2.17. SPS ile Genel sinterleme yöntemi termal gradyan profilinin karşılaştırması



Şekil 2.18. SPS sırasında oluşan olayların şematik gösterimi

Şekil 2.18’de SPS esnasında iki toz partikülü arasında oluşan mekanizmaların ayrıntılı anlatımı verilmektedir. SPS tekniğinde toz partiküllerinin arasındaki boyun oluşumuna ve yoğunlaşmaya bakıldığında, toz partikülleri arasında kalan ve temas noktalarında darbeli akım ilk deşarj aldığı anda anlık olarak bölgesel sıcaklık değeri 10000°C sıcaklığa kadar çıkmaktadır. Böylece toz yüzeyinde, buharlaşma ve ergime oluşturan toz partikülleri arasında boyun oluşumu sağlanmaktadır (Tokita, 2013).

2.4.3. Yüksek Entropili Alaşım Kaplamalar

Bölüm 2.4.1’de verildiği üzere Şekil 2.10’da da görüldüğü gibi YEA üretiminde kaplama tekniğine yönelik çalışmalar yaygınlaşmaktadır. Buhar ve sıvı fazlardan çeşitli teknikler kullanılarak ince film kaplama çalışmaları yürütülmektedir. Buhar fazı temelli yüzey modifikasyon yöntemine bakıldığında iki teknik ön plandadır. Bu

teknikler magnetron püskürtme ve spark plazma nitrürleme metotlarıdır. Araştırmacıların çoğu düşük karbon içeriğine sahip çelikler, Al alaşımları gibi altlık olarak kullanılan malzemelerde oksidasyon direnç değerini arttırmaya yönelik ve aşınma direnç değerini arttırabilmek için YEA ince film veya tabaka ile kaplanması üzerine çalışmalar yürütmektedirler (“High-Entropy Alloys - B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee - Google Books”, t.y.).

2.4.4. Yüksek Entropili Alaşımlar Üzerine Yapılan Farklı Çalışmalar

YEA’lar çeşitli üstün özellikleri sayesinde akademik olarak bakıldığında bir çeşit ileri alaşım sistemidirler. Geleneksel alaşım çeşitleri ise temelde bir veya iki ana elementten oluşan alaşım sistemidirler. Yüksek entropili alaşımları oluşturan birçok element sistemin ana elementleridir. Bundan dolayı yüksek entropili alaşımlar geleneksel alaşım çeşitlerine oranla çok daha mükemmel özelliklere sahiptirler. (Y. Zhang ve diğerleri, 2014)

CoCrFeNi yüksek entropi alaşımı akademik çalışmalardaki en temeldeki alaşım sistemidir. Örneğin; CoCrFeNi yüksek entropili alaşımı diğer alaşımlar ile kıyaslanırsa, Ni ve Co içeren süper alaşım çeşitlerine oranla, CoCrFeNi yüksek entropili alaşımı daha üstün termal kararlılığa ve daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Holcomb vd CoCrFeNi alaşımının 650°C sıcaklık seviyesinde östenitik paslanmaz çeliğe oranla daha üstün bir oksidasyon direnç değerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Zhang vd CoCrFeNi alaşımının yüzey özelliklerinin karbürizasyon metodu ile geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapmıştır. Liu vd CoCrFeNi alaşımının çökelti sertleşmesi ile mekanik özelliklerin ve mikroyapının incelendiği çalışmalar ortaya koymuşlardır. CoCrFeNi alaşımına Y, Mn, V, Nb gibi elementlerin ilavesi ile mikroyapı ve malzeme özelliklerinde meydana gelen değişmelerin incelendiği çeşitli çalışmalar da mevcuttur (“Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials”, t.y.; Tokita, 2013; 2008; Y. Zhang ve diğerleri, 2014).

Zhou vd AlCrFeNiV yüksek entropi alaşımı ile polikristal tungsten metalinin sıvı fazda sinterleme ile üretimi üzerine çalışma yapmıştır. (Zhou ve diğerleri, 2019)

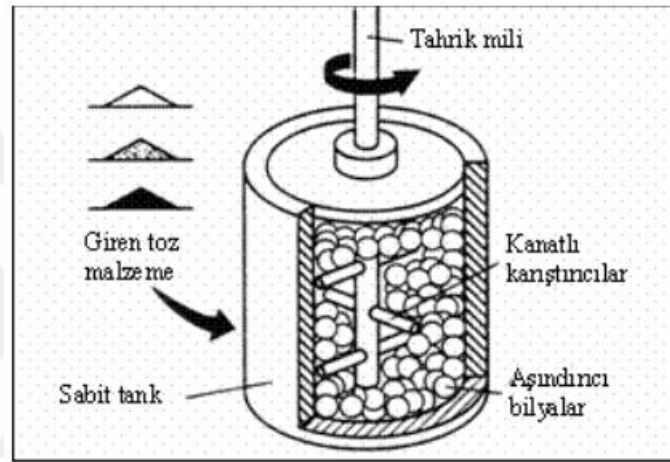
Yüksek entropili alaşımın W metalinde düşük ıslatma açısında olduğu ve W ile YEA arasında %4-5 gibi bir çözünmeyle densifikasyonun yükseldiği görülmüştür. Meydana gelen çözünmenin ıslatmayı desteklediği ve ıslatma açısının düşük olmasından dolayı yüksek entropili alaşımların tungsten metalinin sıvı faz sinterlemesi işlemi için uygun olduğu rapor edilmiştir. Zhu vd Ti(C,N)-AlCoCrFeNi kompozit üretimi çalışması içeriğinde 1050°C ve üzerinde numune çok iyi oksidasyon direnç değeri göstermiştir. Ayrıca 1787 MPa sertlik ve 11.4 MPa.m 1/2 kırılma tokluğu görülmüştür. CoCrFeNi YEA ile Ag ve BaF₂/CaF₂ katı yağlayıcı fazlar ile yapılan çalışmada ise kompozit malzeme aşınma direnci ve mekanik özelliklerine bakılmıştır. Çeşitli mekanik özelliğin matris malzemeyle kıyaslandığında geliştiği görülmüştür. Yüksek entropili alaşımlar ile ilgili başka bir çalışma da Rogal ve arkadaşları tarafından ortaya koyulmuştur. Çalışmanın kapsamı CoCrFeMnNi yüksek entropili alaşım matrisi içine SiC ve Al₂O₃ takviye ilave edilmiştir. Öğütme ve akabinde sıcak izostatik pres sinterleme metodunun uygulandığı çalışmada M₂₃C₆ ve M₇C₃ karbür fazları ile sigma fazının ortaya çıktığı ortaya konmuştur. Takviyelerin sertlik ve mukavemet açısından büyük etkisi görülmüştür. %5 SiC takviyesiyle akma mukavemet değeri 1480 MPa'dan 1940MPa değerine ve Al₂O₃ takviyesiyle akma mukavemet değeri 1180 MPa'dan 1600 MPa'ya çıkarken malzeme plastisitesinde azalma olmuştur. Cheng vd. PTA kaplama metoduyla TiC-Ti₂B takviye içeren CoCrCuFeNi YEA kompozit kaplama uygulaması gerçekleştirerek mikroyapının gelişmesini ve mekanik özelliklerini incelemeye almışlardır. Ayrıca elastik modül oranı ile aşınma direnci arasında olan ilişkiyi incelemişlerdir. Yim vd. su atomizasyon metodu, mekanik alaşımlama/Öğütme ve son olarak SPS tekniğiyle sinterlemiş oldukları TiC takviyesi içeren CoCrFeNiMn kompozit uygulamasında TiC takviye katkısı numunelerde tokluğun azalmasına rağmen akma mukavemeti, basma kopma mukavemeti değerlerinde artış görülmüştür. Vaidya vd. CoCrFeNi YEA'nın faz kararlılığını gözlemledikleri başka bir uygulamada, alaşımın 800°C ve 1100°C sıcaklık değerlerinde YMK yapısını koruduğu görülmüştür (Cheng, Liu, Liang ve Chen, 2015; Guruvadyathri, Vaidya ve Murty, 2020; Rogal, Kalita ve Litynska-Dobrzynska, 2017; Rogal, Kalita, Tarasek, Bobrowski ve Czerwinski, 2017; Yim, Sathiyamoorthi, Hong ve Kim, 2019; A. Zhang, Han, Su ve Meng, 2017; W. Zhang ve diğerleri, 2020).

Yukarıda verilen YEA'ların kompozit yaklaşımı ile matris olarak değerlendirildiği çalışmalarda bu yeni alaşım türünün matris olarak değerlendirilebilir olduğu ve iyi sonuçlar verdiği gözükmemektedir.



3. MEKANİK ALAŞIMLAMA

Mekanik alaşımlama yöntemi, tozların birbirine zaman içerisinde mekanik kaynaklanması ve akabinde kaynakların kırılması sağlanarak homojen dağılıma sahip mikro yapıya yüksek dayanımda olan kompozit malzeme çeşitlerinin üretilmesi için kullanılan prosestir. Mekanik alaşımlama işleminde kullanılacak toz malzemeler kapalı durumdaki hazne içine yerleştirilir ve mil döndürülür (Şekil 3.1). Toz malzemeler, mil kollarının dönme etkisi ve tungsten bilyaların çarpması ile ezilir ve malzemelerde kırılma ve soğuk kaynaklanma oluşur (Rogal, Kalita, Tarasek, ve diğerleri, 2017).



Şekil 3.1. Mekanik alaşımlama yöntemi

Mekanik alaşımlama ısı veya kimyasal işlem uygulanmaksızın metal tozlarının birbiri üzerine mekanik kaynaklanması prosesisidir. Uygulama koruyucu bir atmosfer ortamı sağlanarak öğütme ile “plastik deformasyon, kırılma, soğuk kaynak, yeniden kırılma ve tekrar kaynaklanma” sayesinde ince ve oldukça homojen mikro yapı üretmek için yapılan işlemdir. Mekanik öğütme ya da mekanik karıştırma işleminin mekanik alaşımlama işlemine göre artısı alaşımlamadaki operasyon süresinin kısa olmasıdır.

MA işlemi, benzer ortam sıcaklıklarında homojen tozlar üretilebilmesine imkân verir. MA ile üretilmiş olan malzemelerin diğer teknikler ile üretilmiş olan malzemelere göre üstünlükleri şu şekilde özetlenebilir; geleneksel üretim metotları (döküm, ergitme) ile üretimi zor malzemeleri üretilebilme imkanı vermesi, mükemmel

korozyon direncine sahip olan alaşımların üretilmesi, oldukça değişken ergitme noktasına sahip malzemelerden metaller arası bileşik oluşturulabilme imkanı vermesi, MA ile üretilmiş toz gruplarının yapısı incelendiğinde içeriğinin homojen olması, karmaşık geometride, hassas toleransları olan malzeme ve ergitme derecesi sıcaklıklarında çalışabilen malzemelerin üretilmesi bu metodun önemli avantajlarıdır. MA işleminin bazı problemleri de şu şekilde sıralanabilir. Yüksek maliyetli olma, uzun süren karıştırma ve oksijen içerikli yabancı maddelerin mikroyapıda oluşturduğu problemlerdir. MA için literatür araştırması yapıldığında bazı başka terimlerinde kullanıldığı çalışmalar karşımıza çıkmaktadır (Gutmanas, 1990; Schulze, 1990).

Reaksiyon öğütme: Bu öğütme katı hal reaksiyonu olarak bilinir. Bu metotta Al matris ve alaşım olarak Al_2O_3 ve Al_4C_3 dağılımında içeriğe sahip malzeme ortaya çıkmıştır. Reaktif katı-sıvı-gazları içeren metal toz öğütme işlemi, “metal oksitleri, nitrürleri ve karbürleri” sentezlemek için kullanılan bir metottur. Bu yöntemle “TiN, WC, TiB_2 ” gibi bileşiklerin üretilirliği mümkündür (Valiev, Usmanov ve Rezyapova, 2022).

Sıfırın altında öğütme: Bu öğütme işlemi oldukça düşük sıcaklık değerlerinde veya aşırı soğutucu madde olarak sıvı azot kullanılarak yapılır. Bu sayede Al ve Al alaşımları 1 ile 10 nm arasında boyutlarda Al Nitrit veya Oksi-Nitrit partikülleri ile güçlendirilmiş Al matris tozları öğütülmüş olur (Koch, Cavin, McKamey ve Scarbrough, 1998).

Çubuk öğütme: Çubuk öğütme işlemi özellikle toz kirlenmesini minimuma indirmek amacı için geliştirilmiştir. Kirlenmeyi azaltabilmek için bilyaların yerini çubuk öğütme işleminde uzun çubuklar almıştır. Çünkü malzeme üzerine uygulanan kesme kuvveti genellikle silindirik haznede uzun çubukların dönmesi yardımı ile yapılır. Bu metot ile toz kirliliğinin bilyalı öğütmeye nazaran minimum seviyede olduğu ortaya konulmuştur.

Mekanik aktiviteli tavlama işlemi: Bu işlem kısa süreli mekanik alaşımlama ile düşük sıcaklık değerinde izotermal tavlama işleminin birleşmesi ile oluşan işlemdir. İki aşamanın birleşme durumu silikatlar gibi üretimi kolay olmayan refrakterler için

etkili bir yöntemdir. Örnek olarak, Mo ve silika tozları 1-2 saat bilyalı değirmen yardımı ile mekanik alaşımlamasının ardından, 2-24 saat 800°C sıcaklıkta tavlama sonucu MoSi₂ fazı oluşmuş olur (Fischer, 2003; Koch ve diğerleri, 1998; McCormick, 1995).

İkili mekanik alaşımlama: İki aşamalı bir yöntemdir. İlk aşamada, bileşiği oluşturan elementlerin toz boyutları inceltir ve karışım içerisinde homojen dağılma sağlanır. Dolayısıyla karışım içinde yüksek sıcaklık değerinde yapılan tavlama ısı işlemi nedeniyle metaller arası bileşikler oluşturulmuş olur. İkinci aşamada, matrisin tane boyut miktarını azaltmak amacıyla ısıtılma maruz kalmış toz patikülleri tekrar öğütülme işlemine tabi tutulur. Gaz çıkarma işleminin sonrasında tozlar birleştirilir. Bu metot ince metaller arası bileşikler üretebilmek için oldukça kullanışlı bir yöntem olarak ortaya koyulmuştur.

Mekanik aktiviteli kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi: Bu metot toz karışımı fırın içerisinde yanma ile tozun preslenme işlemiyle başlayan nano kristal yapı sonrasında bu yöntemin üretimi için mekanik alaşımlama işlemidir. Bazı “alüminat ve Niyobyum-Alüminat” gibi metallerarası bileşikler bu metot yardımı ile üretilir.

3.1. Mekanik Alaşımlamanın Avantajları

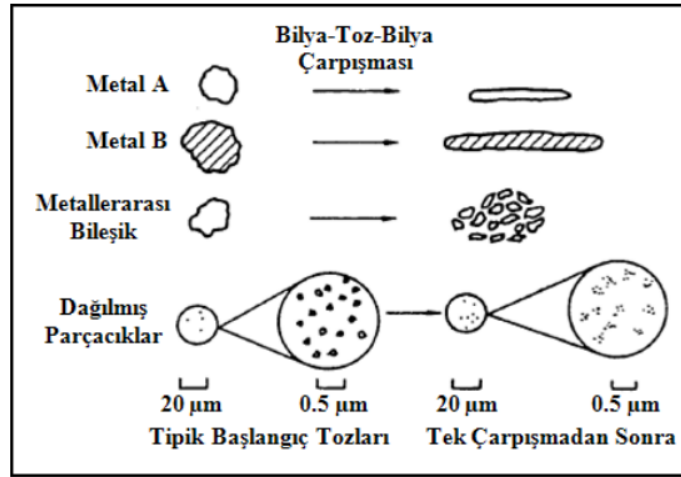
MA tekniği çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- MA işlemi, bir katı hal metodu olması sebebi ile, geleneksel ergitme metotlarıyla üretilmesi zor veya imkânsız olan elementlerin üretilmesine imkân verir.
- Birbirleri içerisinde sıvı fazda (Cu-Pb) veya katı fazda (Fe-Cu) çözünemeyen elementlerin alaşımlanabilmesi.
- Değişik ergime sıcaklığındaki malzemelerden intermetaliklerin üretilme imkânı.
- Katı-sıvı-gaz şeklinde alaşımlama esnasında oksit, nitrür ve karbürlerin takviye edilebilmesi.

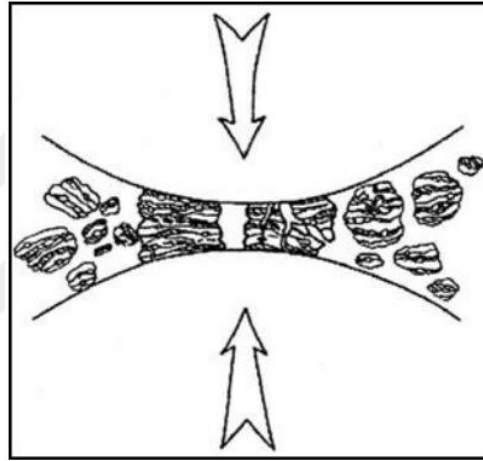
- Termodinamik açıdan, alaşımlama işleminde şekil sınırı mevcut değildir. Bu sayede çok farklı ve eşsiz alaşım çeşitlerinin üretilebilmesi mümkün olabilir.
- Matris içinde homojen dağılan partiküller neticesinde dislokasyon hareketlerini engelleyici bariyer oluşumları.
- Partiküllerle, toparlanma ve yeniden kristalleşmenin engellenmesi veya yavaşlatılması, bu sayede malzemelerde yüksek sıcaklık kararlılığı değerinin artırılmış olması.
- MA ile üretilen tozlarda yapıda tam homojenlik elde edilebilir. Bu sayede segregasyon çok aza düşürülebilir.
- Korozyona ve aşınmaya direnç gösterebilen, termal kararlılığı oldukça gelişmiş malzeme üretilebilmesi.
- Tek seferde çok miktarlarda tozun üretilebilme ve alaşımlanabilme imkânı.
- Depolama ve üretim kolaylığı.
- Sinterleme operasyonu ile kritik sıcaklık değerlerinde ısı işlemleri yapılabilmesi.
- Nano kristalli malzeme üretmeye elverişli olma.
- İstenen reaksiyonları oluşturabilmesi veya hızlandırabilmesi.
- Pres ve sinterleme işlemleri yardımıyla %100'e yakın yoğunluk değerinde parça üretilebilmesi.

3.2. Mekanik Alaşımlama (MA) İşlem Mekanizması

Metalik faz çarpışmalar sırasında düz şekil alıp üst üste geldikçe atomik düzeyde temiz olan yüzeyler birbirleri ile temasta bulunur ve birbirlerine soğuk kaynar. Aynı anda kırılğan olan fazlar bu kaynamış yüzeylerin arasında sıkışır, kaplanır ve yapı içine karışır. Şekil 3.2'de başlangıçtaki tozların mekanik alaşımlama sırasında uğradığı deformasyon gösterilmektedir. Sonuçta katmanların arasındaki mesafe daralır ve parçacık içerisindeki katman sayısı artış gösterir (Antony ve Reddy, 2003; McCormick, 1995; Suryanarayana, 2019).



Şekil 3.2. Mekanik alaşımlama prosesinde tozlardaki değişimler



Şekil 3.3. Mekanik alaşımlama esnasında bilya-toz-bilya çarpışması

Orta kademede devamlı olarak devam eden kırılma ve kaynama aşamaları sonucunda tozlarda deformasyon sertleşmesi oluşmuş ve pekiştirici fazlar sürekli bir hal almıştır. Partikül boyutlarındaki azalma mikroyapı içindeki karışmayı hızlandırır. Mekanik alaşımlama işleminde bilyalar tarafından absorplanan kinetik enerji etkisi ve sıcaklık artışı sebebi ile metalik matriks çözünür. Bu aşamada atomik düzeyde difüzyon artar ve bunun sonucunda yeni fazlar oluşabilir. Son kademede homojen yapı elde edilir ve partikül boyutunun büyümesine neden olan kaynama noktası ile partikül boyutunda düşürücü etki yapan kırılma mekanizmaları arası denge oluşur. Sonuçta küçük parçacıklar ile büyük boyutlu parçacıklar birbirleri ile karışarak boyut olarak homojen bir yapı meydana getirirler (Kusoglu ve diğerleri, 2005; Sago, Newkirk ve Brasel, 1997).

3.2.1. Sünek-Sünek Alaşımlama

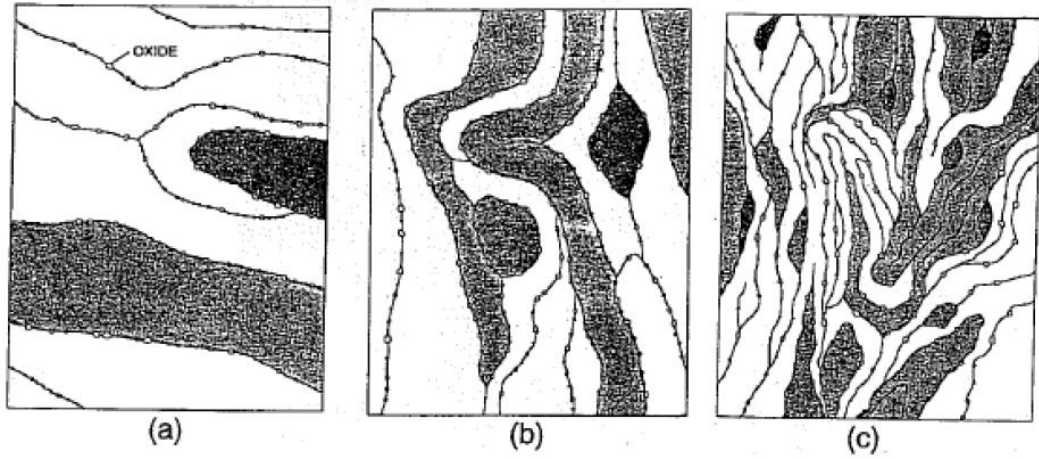
Bu MA’ da ideal olan malzemelerin bir araya getirilmesidir. Benjamin alaşımlama işlemine yapabilmek için en azından “%15” sünek yapıda olma gerekliliğini söylemiştir. Doğru alaşım ile, parçacıkların tekrar tekrar soğuk kaynaklanması ve kırılımı ile olur; partiküller sünek olmazsa soğuk kaynaklanma söz konusu değildir.

MA prosesinin sonlandığının ve toz içeriğinde homojen bir dağılımın olduğuunun bir göstergesi öğütme ekipmanlarından tozun ayrılabilmesinin kolay olma durumudur. Benjamin doğru “Ni-Cr” alaşımının  rete bilirliliğini ve mekanik olarak alaşımlanan tozun manyetik davranışının ergitilerek ve çalışarak üretilen homojen dağılımlı “Ni-Cr” alaşımına benzer olduğunu kanıtlamıştır. Özellikle MA ilk aşamalarda birçok çeşitli yapıda olduğundan yapısal inceltme hız değeri operasyona giren mekanik enerjinin hızına ve işlenen malzemenin deformasyon sertleşmesine bağlıdır (Newkirk, Sago ve Brasel, 1998; Sago ve diğerleri, 1997; Weeber, Barker ve de Boer, 1986).

3.2.2. Sünek-Kırılğan Alaşımlama

Geleneksel oksitle güçlendirilmiş alaşımlar (ODS) bu sınıftadır bunun nedeni kırılğan oksit parçacıkları sünek olan matris içerisinde dağılmıştır. Bu tarz sistem içinde mikroyapı oluşumunu Benjamin ve arkadaşları da çalışmalarında tanımlamışlardır. Öğütme işleminin başlarında, sünek metal parçaları bilya-toz-bilya çarpışmaları ile yassı hale gelirken kırılğan oksit veya metaller arası bileşik parçalar parçalanır. Bu parçalanmış olan kırılğan yapılı parçacıklar sünek eleman grupları tarafından engellenir ve bu sünek elemanlar arasında kalır. Kırılğanlaşmış olan malzeme lameller arasındaki boşluk üzerine yerleşir (şekil 3.4a). Öğütme devam ettikçe sünek toz parçacıklarda deformasyon sertleşmesi olur, lamel kıvrımlı bir yapı alır ve incelir (şekil 3.4b). Parçacıkların şekli başlangıçtaki toz karışımındaki şekle benzemeye başlar. Akabinde öğütmenin devam etmesiyle lamel daha da çok ince yapıya gelir, lameller arasındaki boşluk daralır, eğer kırılğan olan parçacıklar çözünebilecek durumda gelmemişse, sünek matris içinde düzgün şekilde dağılır. Öte taraftan, eğer kırılğan faz çözünebilecek durumda ise sünek ve kırılğan elemanlar arası

alaşımlanma olur ve kimyasal olarak homojen durum sağlanır. Saf Zr (sünek) ve $NiZr_2$ metaller arası bileşik (kırılgan) toz parçacıklarından oluşan karışımın öğütülmesinden sonra amorf faz oluşması bu tarz sistemlerin örneği olabilir. Sünek-kırılgan bir yapıda alaşımlama işleminin olabilip olamayacağı sünek matris içerisindeki kırılgan olan malzemenin katı çözünübilirliği ile alakalıdır. Eğer katı çözünübilirlik durumu ihmal edilebilir bir malzeme varsa alaşımlamanın oluşması mümkün değildir, örneğin demir içerisindeki bor gibi. Bundan dolayı, MA sırasında sünek-kırılgan malzemelerin alaşımlama işlemi kısa mesafeli difüzyon olmasına olanak sağlaması için daima kırılgan parçacıkların parçalanmış olmasını gerektirmez bununla beraber sünek olan matris malzemesi içerisinde makul bir katı çözünübilirliği de gerekir (Newkirk ve diğerleri, 1998; Sago ve diğerleri, 1997; Weeber ve diğerleri, 1986).

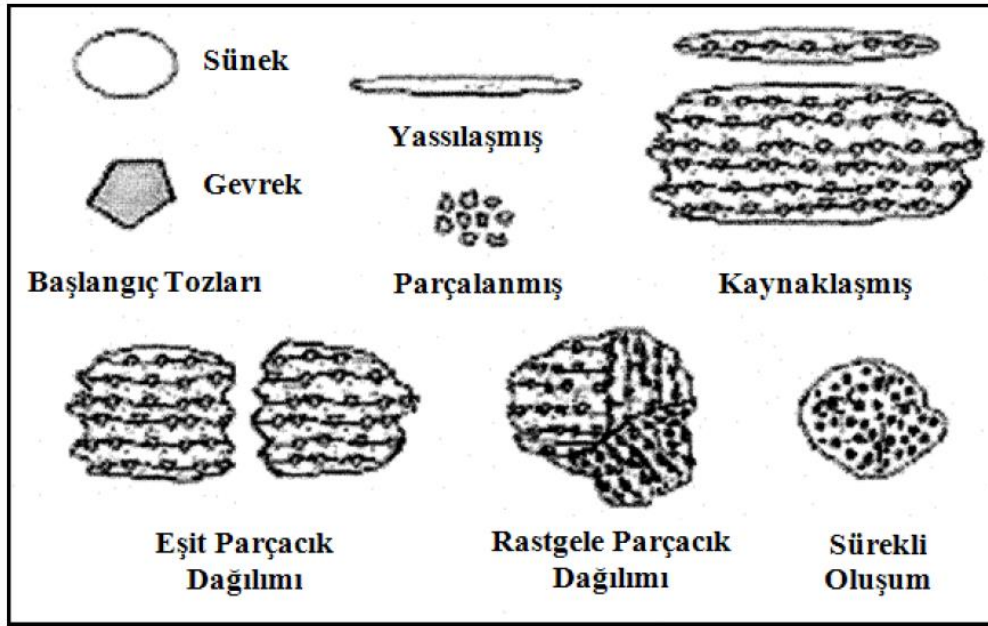


Şekil 3.4. Tozların sünek-kırılgan karışımının öğütme sırasındaki mikroyapısal durumunun şematik gösterimi

3.2.3. Kırılgan-Kırılgan Alaşımlama

Kırılgan-kırılgan bileşenden oluşan bir sistem içinde alaşımlamanın oluşması muhtemel olmayabilir. Sünek bileşen olmaması bir kaynaklanma oluşmasını engeller ve kaynaklanmanın gerçekleşmediği zaman da alaşımlamanın oluşması beklenmez. Bununla beraber alaşımlama “Si-Ge ve Mn-Bi” gibi kırılgan-kırılgan bileşen sisteminde meydana gelmiştir. Kırılgan metaller arası bileşiklerin karışımların öğütülme işlemi de amorf fazlar oluşumuna neden olmuştur. Kırılgan bileşenler öğütülme sırasında parçalara ayrılır ve parçacıklarının boyutları devamlı olarak ufalır. Bununla beraber, çok küçük boyutlardaki toz parçacıklar sünek şeklinde davranır ve

boyutta oluşan daha fazla küçülme mümkün olmaz; buna küçülme sınırı denir. Kırılgan bileşenleri öğütme sırasında malzeme transferi katkısı yapan muhtemel mekanizmalar sıcaklıktaki yükselişi, kusursuz hacimde minimum deformasyonu, yüzeyde deformasyon veya öğütme esnasında tozda hidrostatik gerilim durumu ile oluşan plastik deformasyon içerir (Newkirk ve diğerleri, 1998; Sago ve diğerleri, 1997; Weeber ve diğerleri, 1986).



Şekil 3.5. Tozların birbiri ile kaynaklanmasının gösterimi

3.3. Mekanik Alaşımlamanın Kinetikleri

Belli bir mekanizmanın anlaşılabilmesindeki bir husus mekanizmanın kinetiğidir. Mekanik alaşımlama işleminin hedeflenen şekilde olması ve optimum olan oranda ilerlemesi için genelde yüksek sıcaklık değerleri isteyen katı hal reaksiyonunun, oda sıcaklığı değerinde nasıl gerçekleştiğinin incelenmesi gerekir.

Bütün katı hal reaksiyonlarında, prosese giren malzemeler içerisinde en az bir veya birden fazla ürün adımının oluşumu gerekir. Proseste reaksiyonun hacmi, reaksiyondaki bileşenler çıktıkça adım adım düşer (Newkirk ve diğerleri, 1998).

3.3.1. Çarpışma Süreçleri

MA prosesinin mekaniğini tanımlamak için çarpışan bilya hızları çok önemlidir. Mekanik alaşımlama prosesinde bu hız değeri öğütme yapılan cihazın şekli ve işleme karakteristiğine bakılarak genel olarak anlaşılabilir.

Tozlu olan çarpışma durumunda topaklanmış toz parçacıklarının arasındaki sıkışma oranları öğütücü bilyaya oranla daha azdır. Bu sebeple çarpışan bileşenlerin yüzey kısımlarının toza oranla sonsuz eğrilik değeri olduğunu kabul etmek genellikle geçerli olan yaklaşım tarzıdır. Tozlu arpışma tipleri bu sebep ile iki paralel tabakanın arasında yapılmış küçük dövme prosesi olarak da baz alınabilir. Atritör üzerinde serbest bilya hareketleri sebebi ile çarpışmalar değişik çeşitte gerçekleşebilir bu nedenle tozların üzerine değışken mekanik kuvvetler tesir etmiş olur. Birbirlerine yakın durumdaki toz parçacıklarında kesme kuvvet değeri etkin iken, bilyalar arasında toz parçacıklara darbe kuvveti tesir etmiş olur. Benzer etkileşimler kollar ve bilyalar arasında da oluşur. Çarpışma ve dönme yönü kaynaklı oluşan fark, sistem içinde farklı yönlenme oluşturur. Atritörlerde başka sistemlere kıyasla temelde olan fark kol ile bilya arası oluşabilen bu tesirdir. Kol-bilya-toz-kazan çarpışması şekliyle oluşan bu etkiler temel olarak atritörün birim alan içerisinde harcanacak kuvvetin yüksek enerji dönüşümünü getirir. Bu da minimum enerjiyle maksimum öğütme demektir. Bu çarpışmaların etkin olmasında BTO ve öğütme hızı en önemli parametreler olarak görülür (Yılmaz ve Fedai, 2004).

3.3.2. Difüzyon

Mekanik alaşımlama işleminde reaksiyon oranı, üretim kademeleri süresince ve ilk kontak bölgeleri ile reaksiyona girmekte olan malzemelerin birbiri içindeki difüzyon oranıyla değışir. Katı hal reaksiyonları incelendiğinde partiküllerin ilk temas alanı sabittir. Bu nedenle difüzyon sınırlı olur. Bu sebepten katı hal işleminde sıcaklık değeriyle ilgili kalır ve reaksiyonlara ısı girdi sağlar. Mekanik yönden gelişimi sağlanmış reaksiyonlar için, reaksiyon oranları ve sıcaklık azalması, faz değışimi ile artışa geçer.

Katı-hal reaksiyonunun oda ısısında oluşumunu engelleyen olumsuzluklar, birçok şartın aynı anda olması ve mekanik alaşımlama yöntemi ile engellenebilir.

Difüzyonun oluşmasında başka bir etken tozlardaki reaktiflik derecesi olmaktadır. Yüzey kısmında oluşabilen oksit veya benzeri oluşumlar difüzyon oluşumunu oldukça etkiler. Oluşan etki sinterleme işlemindeki gibi, film formunda bir engelleyicidir. Bu nedenle kullanılacak atmosfer oldukça önemlidir (Kajdas ve Kajdas, 2015).

Alaşımlama tipine bağlı difüzyon süresini hızlandırıcı etkiden sebeple öğütme esnasında ısının haznede artmasına belli değerlere kadar müsaade edilebilir. Fakat olumsuz etkiler de göz önüne alınmalıdır.

3.3.3. Kontak Alanları Boyutu

Öğütme prosesi esnasında parçacıkların boyutu küçüldükçe ara yüzey alanları da genişler. Bu nedenle kimyasal reaktiviteli öğütme esnasında sürekli yükselir. Ara yüzey, dinamik kırılma olayları ve tekrar kaynaklanma esnasında toz parçacıkları sürekli olarak kırılır ve ara yüzey sürekli olarak oluşmaktadır.

Reaksiyon oranının artmasını sağlayan diğer etki mekanik alaşımlanan toz parçaları içerisinde mevcutta olan artış gösteren difüzyon oranıdır. Bunun nedeni de difüzyon olayının oda sıcaklık değerinde oluşmasını sağlayan plastik deformasyonla fazla sayıda kristal bozulmanın oluşmasıdır. M.A. devamında reaksiyon oranı çok artar ve öğütme esnasında kendi kendine devam eden yanma olayları görülebilir (McCormick, 1995).

3.3.4. Reaksiyon ve Kimyasal Kinetikler

M.A. işlemi esnasındaki reaksiyon kinetikleri ve akabinde oluşan kimyasal kinetikleri arasında olan ilişki; öğütme parametresi olan yük oranı ile diğer parametre öğütme süresi arasındaki ters orantıyı gösterir. Bunun bilya-toz çarpışmalarındaki sayı olmadığı ama öğütmedeki zamanı denetleyen bir çarpışma esnasında parçacıkların absorbladığı enerji olduğunu gösterir. Fakat mekanik alaşımlama kinetikleri, bilya etkisindeki çarpışma sayılarının toplamına ve de çarpışmadaki enerjiye bağlı olmaktadır. Yani mekanik alaşımlama prosesi kimyasal kinetiklerini etkilemekte olan faktörleri anlamak, M.A. için işlem süresini minimum hale indirebilecektir (McCormick, 1995).

3.4. M.A. İşleminin Parametreleri

- Kullanılan toz malzemenin hammadde içeriği ve boyutu
- Öğütücü tipi
- Öğütme işleminin yapıldığı kap
- Öğütücünün hızı
- Öğütülme zamanı
- Öğütme kollarının yapısı ve cinsi
- Öğütme bilyalarının yapısı
- Toz ve bilya miktarsal oranı
- Hazne içerisine doldurulma oranı
- Değirmen atmosferi
- Değirmendeki sıcaklık

3.4.1. MA İşleminde Kullanılan Hammaddeler ve Boyutları

M.A. prosesinde kullanılmakta olan giriş malzemeleri 1-200 μm ölçüsünde fazla miktarlarda bulunan toz parçacıklardır. Ancak öğütme bilyasından küçük olacak şekilde parçacık toz boyutu aşırı fazla kritik değildir. Parça boyutları zamana bağlı olarak azalır ve az miktardaki öğütme işleminden sonra minimum mikron boyutlarına düşer. Dağılım ile dayanımı arttırılmış olan malzemeler genel olarak karbür, nitrür ve oksit katkısı da içeriğinde barındırır. Bu alaşım çeşitleri oksit dağılımı ile dayanım miktarı artırılmış malzemelerdir. Mekanik alaşımlamanın başlarında, hazneye doldurulmuş olan tozlardan minimum hacimce %15'i tutucu olması için sıkıştırılır ve deforme edilebilen sünek metal tozlarından oluşmaktadır. Sünek-sünek, sünek-kırılgan ve kırılgan-kırılgan karışımlar güçlendirilmiş alaşım tipleri üretebilmek nedeni ile öğütme işlemi yapılır. Katı parçacıkları ve sıvı karışımları da son yıllarda öğütülmektedir ("Mechanical Alloying And Milling - Cury Suryanarayana - Google Books", t.y.; Sherif El-Eskandarany, Aoki ve Suzuki, 1992).

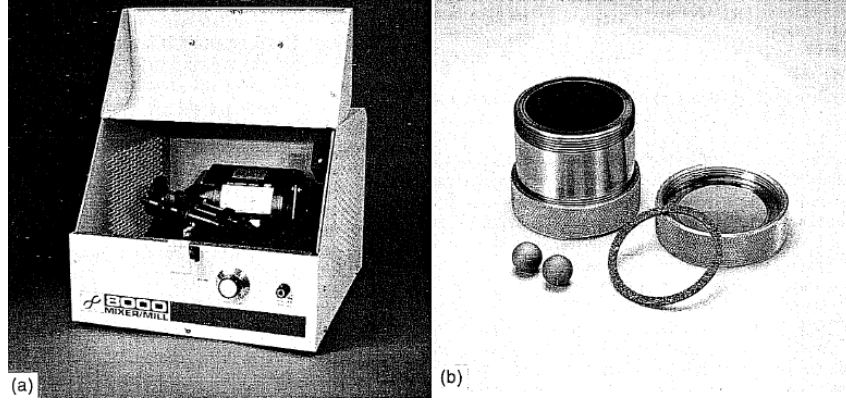
3.4.2. Öğütücü Değirmenin Tipi

MA prosesinde; tane boyutlarını “küçültme, karıştırma, harmanlama ve tane şeklindeki değişimler” gibi proses adımları öğütme prosesinin önem arz eden aşamalarıdır. Bu adımlarda kullanılmakta olan öğütücülerin çeşitli de önemli bir konudur. MA prosesinde farklı çeşitte değirmen tipleri de kullanılabilir. MA prosesinde, işlemin hızı, öğütme işleminin değişik sıcaklık seviyelerinde olan kontrol yeteneği, tozun kırılım zamanını minimuma düşürme, toz tipi, tozun niteliği, hedeflenen son şekil gibi özellikler değirmen tipine bağlıdır. MA prosesi için yaygın olarak titreşimli, yatay bilyalı ve atritör tipli öğütücü çeşitleri kullanılmaktadır (“Mechanical Alloying And Milling - Cury Suryanarayana - Google Books”, t.y.; Sherif El-Eskandarany ve diğerleri, 1992).

3.4.2.1. Titreşimli Bilyalı Değirmen

Tek seferde yaklaşık 10-20 gr toz öğütülebilen SPEX değirmen tipindeki karıştırıcı tipleri genel olarak laboratuvar çalışmaları için kullanılır. Bu değirmen tiplerini SPEX CertPrep Metuchen, NJ üretir (Şekil 3.6a). Bunların genel şekilde olanları bir hazne içerir. Dakika başına ileri ve geri olarak binlerce salınım hareketi yaptırılır. Geri ve ileri hareket haznenin bitim kısmının yanal hareketi ile birleştirilir ve bundan dolayı hazne sekize benzer hareket yapıyor şeklinde gözlemlenir. Hazne salınımı ile bilyaların tozlara çarpması hazne sonunda tozu hem öğütmüş olur hem de karıştırmış olur. Sonuçta bilyaların vuruş kuvvetleri ciddi derecede büyüktür. Bundan dolayı, bu değirmen tipleri yüksek enerjili tür olarak adlandırılmıştır (Charlot, Gaffet, Zeghmati, Bernard ve Niepce, 1999; le Brun, Froyen ve Delaey, 1993; Sheela Singh, Godkhindi, Krishnarao ve Murty, 2004).

Yeni model değirmenlerin öğütülebilen miktarları artırabilmek için tozu aynı anda olacak şekilde iki farklı haznede öğütme imkânı vardır. Bu makinede öğütme süresini uzatabilmek için basınçlı soğutma imkânı da mevcuttur. SPEX değirmenler için örnek Şekil 3.6a'da gösterilmiştir. MA işleminin temeline yönelik çalışmaların çoğunluğu bu SPEX değirmenlerin çeşitleri kullanılarak yapılmıştır (Charlot ve diğerleri, 1999; le Brun ve diğerleri, 1993; Sheela Singh ve diğerleri, 2004).

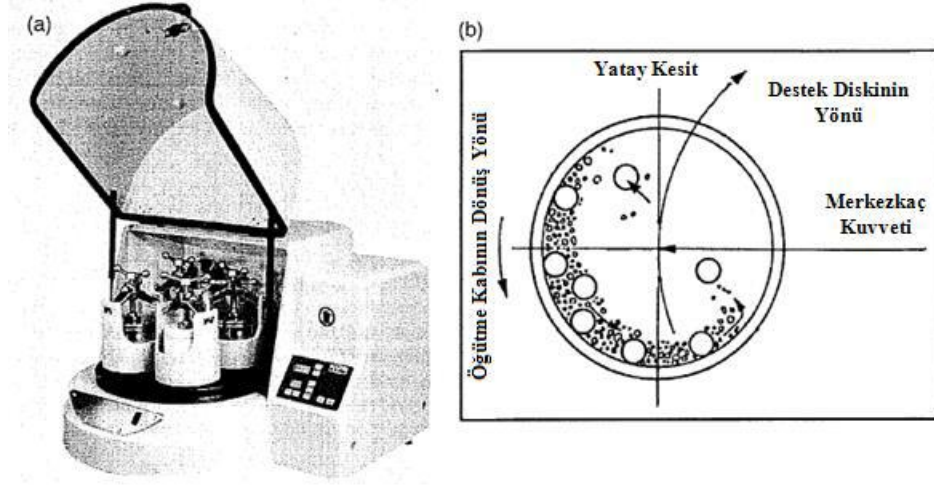


Şekil 3.6. (a) Titreşimli bilyalı değirmen, (b) karıştırıcı hazne

3.4.2.2. Yatay Bilyalı Değirmen

MA prosesinde deney yapabilmek için başka bir yaygın kullanımlı değirmen tipi yatay bilyalı değirmen tipidir. Bu tipte olan değirmenlerde daha fazla tozun tek seferde öğütülebilme imkânı vardır. Böyle değirmenler Almanya Fritsch GmbH'de üretilmektedir. Böyle değirmenler hazne kısımlarının gezegen gibi hareket etmesi nedeniyle 'planeter' olarak adlandırılır. Bu değirmenler dönebilen bir destek diski üstüne koyulurlar ve kendi eksenini etrafında oluşan hareketleri özel yapılmış bir mekanizma sayesinde alırlar. Kendi eksenini çevresinde dönebilen hazneler ile oluşturulan merkezkaç kuvveti ve dönebilen destek diski ile oluşturulan kuvvetin her ikisi de haznenin içerisinde öğütülmüş malzeme ve öğütme bilyasına etkide bulunur (Z Aslanoğlu, 1994).

Hazne ile destek disk zıt yönde döndüğünden merkezkaç kuvvetlerinde sırayla benzer ve zıt yönde etki oluşturur. Öğütme ile bilyaların hazne iç duvarından aşağı doğru kayma hareketine neden olur ve sürtünmeye neden olur, öğütülmüş malzeme ve öğütme bilyalarında serbest kalma durumunda, hazne içinde serbest dolaşması ve duvarlara çarpması ile darbe etkisi oluşur. Böylece MA prosesi gerçekleşmiş olur (Şekil 3.7).

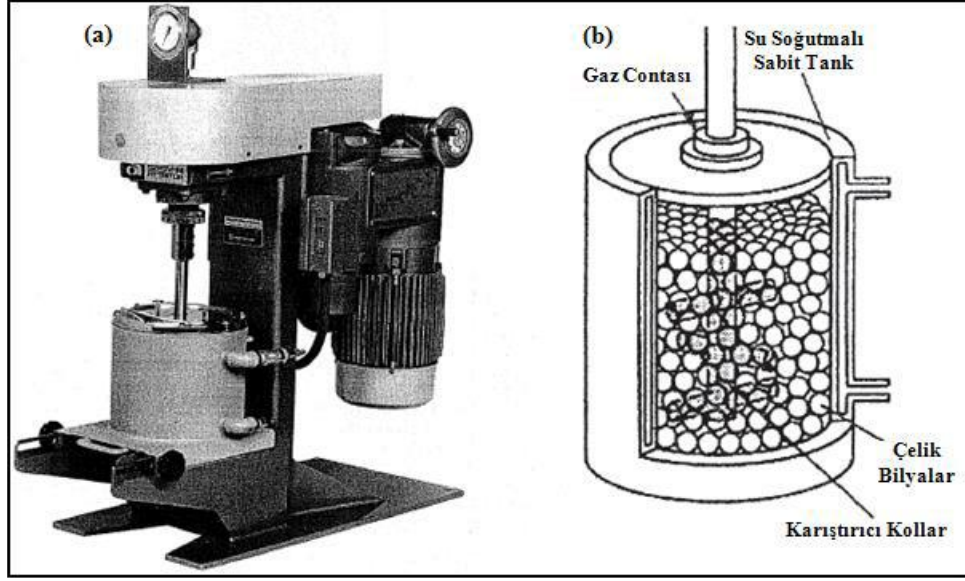


Şekil 3.7. (a) Yatay bilyalı değirmen, (b) değirmen içi bilya hareketlerinin gösterimi

Öğütme hazne ve bilyaları hamatit, silis nitridi, sinterlenmiş korundum, zirkonyum dioksit, kromlu çelik, Cr-Ni çelik, tungsten karbür ve plastik polyemit” malzemedan yapılabilmektedir. Böyle değirmenlerdeki bilyaların doğrusal hızı SPEX değirmenlerinden çok olabilse bile, vuruştaki frekans SPEX değirmenlerinde daha fazladır.

3.4.2.3. Atritör Değirmeni

Atritör tipli değirmen, küçük ölçüde çelik bilyalar ile yarıya kadar doldurularak dönen bir yatay tambur şeklindedir (Şekil 3.8b). Tambur dönme hareketi yardımıyla metalik tozların olduğu yüzey üzerinde çelik bilyaların dönmesi ile olur. Yüksek hızda gerçekleşen dönme hareketinde öğütülme oranı da artmış olur. Aynı zamanda çelik bilyalar üzerinde oluşan merkez kaç kuvvetiyle, yerçekimini yener ve bilyaların hazne duvarlarına çarpması sonucu kuvvet azalır. Burada öğütme tamamlanmış olur. Atritör dikeyde olan bir tambur ile iç kısımda üzerinde karıştırıcı kol olan bir milden meydana gelir. Haznenin içine alaşımlama için koyulan tozlar karıştırıcı kolların, karıştırıcı milin, bilya arasında ve bilya-kap arasında oluşan darbe etkilerinden bilyaların karıştırıcıdan aldığı enerji ile toz boyutu küçültülür ve alaşım prosesi gerçekleşmiş olur. Şekil 3.8a'da laboratuvar ölçeğinde olan atritör değirmen örneği verilmiştir (Gilman ve Benjamin, 2003).



Şekil 3.8. (a) Laboratuvar tipi atritör değirmeni, (b) Değirmenin şematik gösterimi

Boyutta küçülme, bilya kayması ile ve parçacıklar arası çarpma sonucu oluşur. Gerekli güçte olan bir motor yardımı ile dönen kollar, hazne içerisinde çelik bilyaların dönebilmesini sağlar. Tozdaki büyüklüğün miktarı atritör değirmenlerinde olan öğütmenin zamanına bağlı olmaktadır.

MA prosesinde kullanılmakta olan atritörlerin genel özellikleri aşağıda sıralandığı gibidir:

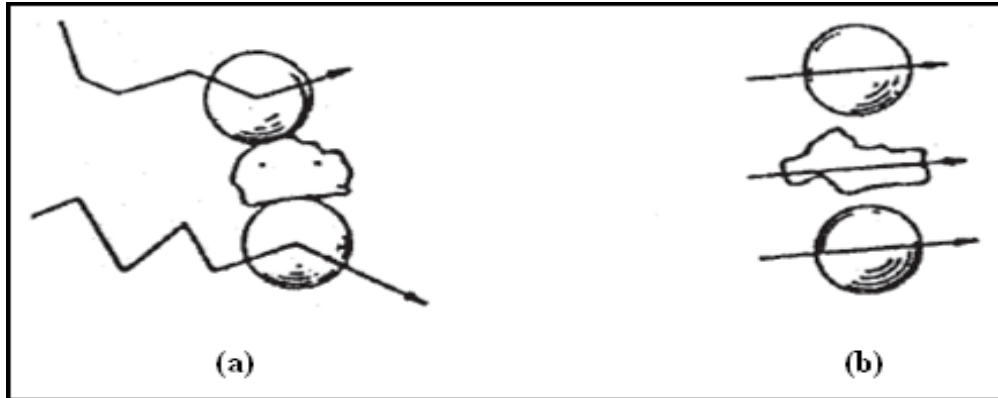
- Devir ayarı için hız değiştirebilme sürücüsü
- Takometrede devir sayısı
- Kolay değişebilir nitelikte hazne ve hazneye uygun olan kollar
- Tanktaki yüksekliği ayarlayıcı mekanizma
- Öğütülmüş malzemenin hızlıca boşaltılabilme için sistem
- Soğutucu tank
- Su bağlantılarını kesebilmek için tertibat
- Gazın girişi ve çıkışı için tasarlanmış tertibat

Atritör değirmeni ile MA prosesi; uygun toz, uygun öğütücü bilyalar ile yüksek enerjili değirmen içerisine yerleştirilir ve tozlar dönen bir şaft mekanizması ile öğütülür. Darbenin ve kesme kuvvetlerinin, tane boyutunu azaltmaya ve hazne duvarları üzerinde oluşan etkisi ile homojen dağılım sağlar. İyi öğütme işlemi yapılabilmesi için darbe etkisiyle kesme kuvveti birlikte olmalıdır. Atritörde öğütme işlemi bilyaların çeşitli hareketlerinden dolayı farklı yörüngelere dağılırlar, bu nedenle birbirlerine yakın olan tozlara kesme kuvveti etki eder ve bilyaların çarpması ile bu etki oluşmuş olur. Bu kuvvetlerin şematik gösterimi Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Atritör değirmende öğütülme esnasındaki hareketler, (a) darbe, (b) kesme

Atritördedeki aşındırma kolları ile öğütme bilyalarının düzensiz hareket etmesi ile darbe etkileri meydana gelir. Kesme etkisi düzensiz dağılan bilyaların değişik dönme hareketleri sergilemesi ile meydana gelir. Atritördeki etkinin nedeni ise birkaç yatay koldan oluşan merkezdeki döner mil ile öğütme bilyaları toz beslemesinin beraber hareket halinin bozulması ve bu nedenle hazne hacminde düzensizleşen hareket ve çarpışmaların artmış olmasından kaynaklanır. (Şekil 3.10).

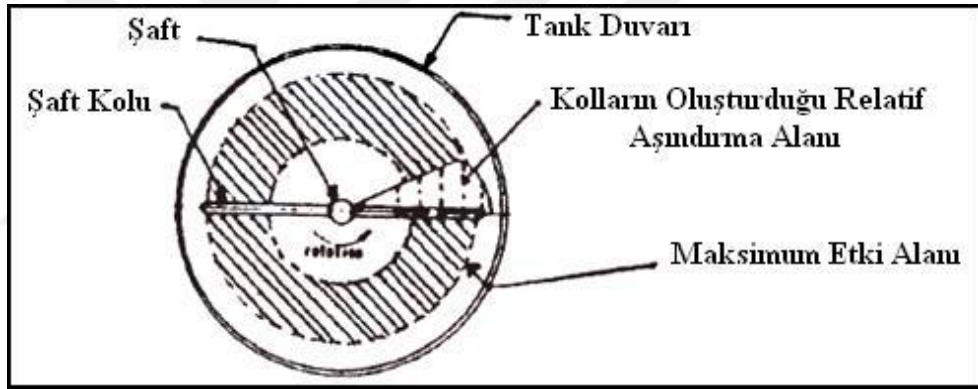


Şekil 3.10. Atritörde toz ve bilyaların hareketi, (a) düzensiz hareket, (b) grup hareketi

Bu tip değirmeni, titreşimli veya yatay bilyalı tipteki değirmenlerden ayırt edici özelliği MA prosesinde mil kolu ile gerçekleştirilmiş olmasıdır. Bundan dolayı, “bilya-

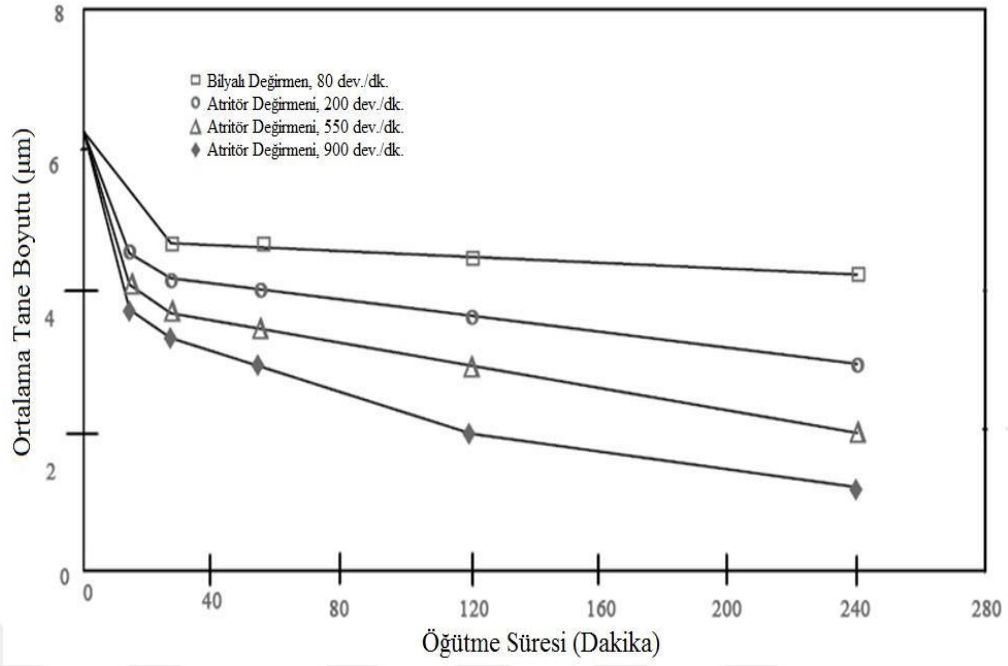
toz-bilya veya bilya-toz-şaft kolu” gibi çarpışmaların sayısının oldukça artmış olması ile kısa sürede ve etkin biçimde MA prosesi gerçekleşmiş olur. Bu şekilde daha az enerji harcanarak öğütme işlemi yapılmış olur.

Atritörde aşındırma kuvvetinin dağılımı, hazne çevresinde sabit hareket kuvveti ile sonuçlanmış olur. Bilya aşındırma işleminin en fazla olduğu bölge Şekil 3.10'de gösterildiği üzere merkezi milin üçte ikisi oranında yer kaplamış alandır. Aşınma olayının hazne duvar kısmında olmaması hazne duvar bölgesinde az miktarda aşınmaya sebep olur. Bu sebeple hazne duvarlarının et kalınlığının kalın işlenmesi gibi fazla maliyetten kısılmış olur. Bu sebeple daha uzun dayanıma sahiptir. Aynı zamanda ısı transferi ve büyük ısı kontrolü de sağlar. Atritördeki kolların malzemesi “teflon kaplama, seramik, paslanmaz çelik, silika, alümina, nitrür ve zirkonyum oksit” içeriğindeki hammaddelerden farklı boyut ve ölçülerde yapılabilmektedir (Gilman ve Benjamin, 2003).



Şekil 3.11. Atritörde alaşımlama işlemi esnasında oluşan en büyük aşınma alanı

Öğütme zamanı ile toz boyutları ters orantıya sahiptir. Öğütme zamanı uzadıkça toz boyutu azalır. Şekil 3.11 incelendiğinde bilyalı değirmende öğütülmüş toz parçacıklarının başlangıçta boyutları hızlıca küçülür ancak uzayan öğütme zamanı ile bu küçülme hızı azalmış olur. Atritörde bu hız daha fazladır ve zamanla da artar. Atritörde arttırılan mil hızı ile birlikte tane boyutlarındaki küçülme artar (Pee Yew Lee, Yang, Lin ve Lin, 1997).



Şekil 3.12. Öğütme Süresi-Ortalama Tane Boyutu Grafiği

3.4.3. Öğütücü Kap

Öğütücü hazne malzemesi oldukça önemlidir. Bunun sebebi, öğütme kabının iç çeperlerine çarpma olmasından dolayı buradan malzeme kopabilir ve kirlenmesine sebep olabilir veya kimyasal bileşimini etkileyebilir. Öğütme haznesinin malzeme cinsi toz malzemesinden farklı olursa tozun hazne malzemesiyle kirlenme ihtimali vardır. İki malzeme aynı olursa, tozun kimyasal yapısı toz içerisine karıştırılacak ek elementleri düşünecek olursak yine değişir (Koch, 1993).

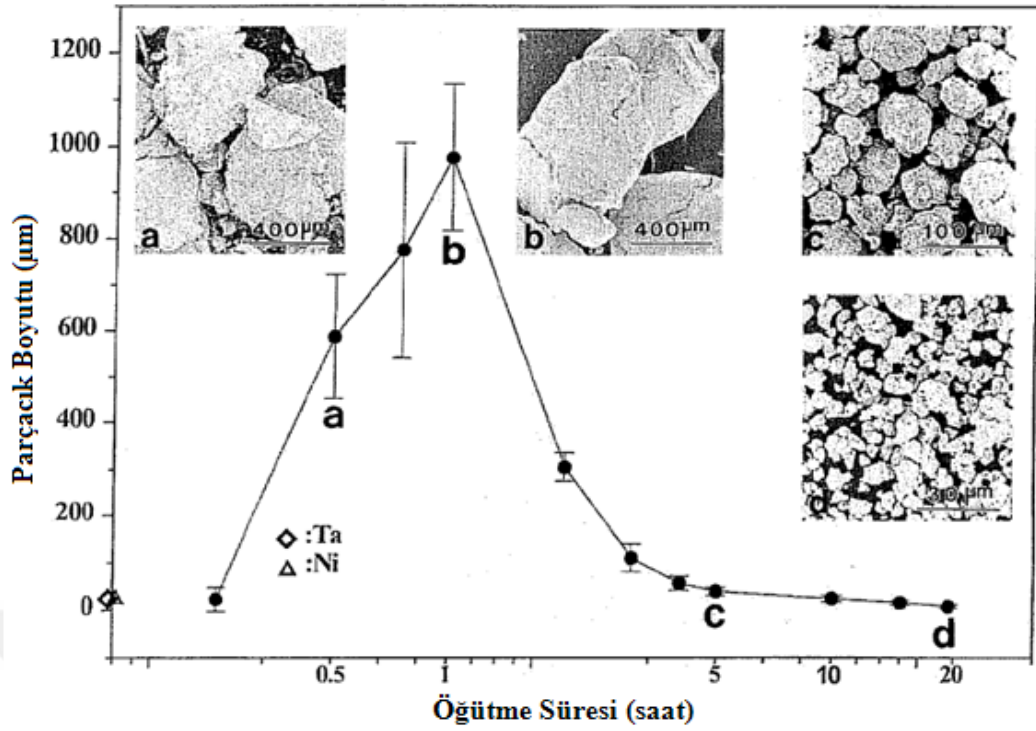
3.4.4. Öğütme Hızı

Değirmenin dönme hızı arttıkça toza verilen enerji daha fazladır. Fakat değirmenin tasarımına bağlı kullanılabilen en yüksek hızda belli sınırlamalar vardır. Örnek verecek olursak, geleneksel bilya değirmenlerinde arttırılan dönme hızı bilya hareket hızını da artırır. Kritik hız eşik değerinin üzerine çıktığında, bilyalar hazne iç duvarına sıvanır ve darbe kuvveti meydana getirmek için aşağı düşemezler. Bu nedenle, maksimum hız değeri kritik hız değerinden düşük olmalıdır. Çünkü bilyaların maksimum çarpma enerjisi oluşturabilmesi için yukarıdan aşağıya düşmesi gerekir. Hızda başka bir sınırlamada yüksek hızlarda hazne sıcaklığının yüksek değerlere ulaşabilmesidir. Örneğin, tozun homojen hale gelmesini ve alaşımlamasını

iyileştirebilmek için difüzyona ihtiyaç duyulan yerlerde, bu fayda sağlayabilir. Bazı durumlarda, sıcaklık değerindeki bu yükselme dönüşümü hızlandıracağı için ve aşırı doymun katı çözeltilerde ve öğütme esnasında oluşmuş yarı kararlı fazlarda ayrışmaya neden olabildiği için zararlı olabilir. Bununla beraber, oluşan yüksek ısı tozun da kirlenmesine sebep olabilir. Nano kristal oluşum sırasında kristal boyutlarının arttığı ve artan dinamik yeniden kristalleşme sebebi ile yüksek yoğunluktaki öğütmelerde dâhi deformasyonun azaldığı görülmüştür. Diğer değirmen çeşitlerinde ulaşılan maksimum sıcaklık farklı olur ve değerleri çok fazla miktarlarda değişkendir (C. Suryanarayana, 2013).

3.4.5. Öğütme Zamanı

Öğütme zamanı prosesin en önemli parametresidir. Normal durumda zaman parametresi toz parçaları arasındaki kırılmaları ve soğuk kaynaklanmaları yakalayabilecek gibi ayarlanır. İşlem için ihtiyaç duyulan süre kullanılmakta olan değirmenin tipine, öğütmenin yoğunluk değerine, bilya toz oranlarına ve öğütmenin sıcak değerine bağlı şekilde değişkendir. Bu zaman dilimleri yukarıda verilen parametrelerdeki her bir değişken için ve özel toz sistemleri için belirlenmiş olmalıdır. Ancak toz olması gerekenden fazla öğütülmüş olursa kirlenme oranının yükseleceği ve bazı oluşumu görülmemesi gereken fazların görüleceği bilinmelidir. Bu nedenle tozun ihtiyaç miktarlarında öğütülmesi ve gerekli olandan fazla zamanda öğütülmemesi gerekir. Belli zaman geçtikten sonra, partikül boyutundaki artış kaynaklanma hızı ile artar. İstenen deformasyon sertlik değerine ulaşmış olan parçacıklar kırılma eğiliminde olacaktırlar. Bu sebeple tane boyutları da buna bağlı olarak azalmış olur (Şekil 3.13) (Gilman ve Benjamin, 2003).



Şekil 3.13. Zamana bağlı toz boyutunda gözlemlenen değişim

3.4.6. Öğütücü Kollar

Öğütücü kolların yoğunluk değerleri optimum değerde olmak zorundadır. Bunun sebebi bilyalar ile tozların istenilen oranda çarpışma kuvvetlerini ortaya çıkarır. Öğütücü kol seçimi yapılırken alaşımlanan malzemeden veya ona benzer malzemeden seçilmesi önemlidir. Bu bölgede de öğütücü haznedeki gibi aşınma meydana gelebilir ve aşınmış partiküller alaşımlanmış olan toza karışarak kirliliğe ve tozun kimyasının değişmesine meydan verebilir. Öğütücü kol ölçülerinin de mekanik alaşımlama üzerinde etkileri mevcuttur. Genelde, öğütücü kol ölçüleri ölçüsü ve yüksek yoğunlukta kullanışlı olması, bilyalardan daha geniş bir yükseklikten toz partikülleri üzerine daha fazla çarpışma enerjisi şarj olmuş olur (Benjamin, 1992).

3.4.7. MA Prosesinde Kullanılan Bilyalar

Öğütme malzeme yoğunluğu, bilyaların tozların üzerlerine yeterli çarpma kuvveti oluşturabilmesi için gerekli miktarda büyük olmak zorundadır. Mümkün olduğunca öğütme haznesi ve öğütücü elemanın aynı malzeme cinsinden yapılmış olması, karıştırılan tozda kirlilik oluşmaması için daha iyidir. Bilya boyutunun da

öğütmenin verimli olması üzerinde bir etkisi vardır. Genellikle, büyük boyutlarda bilya daha çok fayda sağlar. Bunun nedeni bilyaların daha ağır olması toz partiküllerine daha çok çarpma enerjisi iletir. Tozun son şekli ve bileşiminin kullanılan öğütücü ekipmanın boyuna bağlı olduğu da söylenmiştir. Çoğu araştırmacı genellikle sadece tek boyutlu öğütme ekipmanı kullanmış olsalar bile, aynı araştırma içeriğinde farklı boyutta bilyaların kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Farklı çapta bilyalar kullanılmış ise en yüksek çarpışma enerjisi elde edilebileceği düşünülmüştür. Öğütme işleminin başlangıç aşamasında, öğütülmeye maruz kalan toz, öğütücünün yüzey kısmına kaplanır ve soğuk kaynaklanarak bağlanır. Bu durum öğütücü elemanların aşırı ve çabuk şekilde aşınımını önlediği için faydalıdır dolayısı ile öğütme elemanının aşınmasını engellemiş olduğundan tozun kirliliği engellenmiş olur. Bununla beraber bu kaplanmış tabaka kalınlığı bir homojen olmayan son ürün oluşumunu engelleyebilmek için minimum düzeyde tutulmalıdır. Ancak bu toz kaplanmasının eksi yönü ayırmanın çok zor olması ve bu sebeple tozdaki verimin düşük kalmasıdır. Öğütme sırasında küçük ve büyük çaplı bilya karışımının öğütme sırasında soğuk kaynak miktarını ve bilya yüzeylerine kaplanacak tozun kalınlığını azalttığı bildirilmiştir. Farklı çapta bilya kullanımının bilya yüzeylerine kaplanan tozun sıyrılmasına yardım edici kayma kuvveti oluşturması muhtemeldir (Benjamin ve Volin, 1974; Davis ve Koch, 1987; P. Y. Lee ve Koch, 1988, 1998).

3.4.8. Toz-Bilya Oranı

Öğütme prosesi için önemli bir değişken değeridir. Bazı araştırmacılar tarafından 1:1 oranından 220:1 gibi oranlar ile doğrulanması sağlanmıştır. Genellikle, 10:1 oranı SPEX değirmen gibi kapasitesi ufak bir değirmen öğütülme işlemi için en yaygın kullanımı olandır. Ancak öğütme büyük kapasitesi olan, bir değirmende yapılırsa, yüksek toz-bilya oranı kullanılır. Bu oranının öğütülen tozlarda belli bir fazı elde edebilmek için ihtiyaç olan zamanın üzerinde ciddi bir etkisi vardır. Bilya-toz oranı yüksekliğine bağlı olarak gerekli olan zaman bir o kadar kısaldır. Yüksek bilya-toz oranlarında, bilyaların ağırlık oranlarındaki artış kaynaklı, birim zamanda olan çarpma sayısı da artar ve tozlara daha fazla enerji iletilmiş olur ve bu sebeple alaşımlama işlemi daha hızlı olur. Bazı araştırmalarda da benzer çıktılar rapor edilmiştir. Yüksek

enerji kaynaklı daha çok ısı üretilir ve bu durumun toz yapısını değiştirmesi de mümkün olabilir (Huang ve Lavernia, 2003).

3.4.9. Kabın Doluluk Oranı

Toz parçaları arasında gerçekteşen alaşımlanma bu tozlar üzerinde oluşan çarpma kuvvetlerinden kaynaklanmış olduğu için, bilyaların ve toz partiküllerin öğütme kabı içerisinde serbest olarak hareket edebilmesi için yeterli alanın olması gerekir. Bu nedenle, hazne içerisinde toz ve bilyalarla doldurulma miktarları önem arz eder. Bilya ve toz miktarı az olduğunda, üretimdeki hız da buna bağlı olarak yavaşlar. Miktar fazla olduğunda bilyaların hareketi için yeterli yer olmaz ve bu sebeple çarpma enerjisi az olur. Yani, haznenin fazla doldurulmaması için gerekli önlemler alınmış olmalıdır; genellikle yaklaşık olarak haznenin %50' si boş bırakılmış olmalıdır (Huang ve Lavernia, 2003).

3.4.10. Değirmenin Atmosferi

Öğütme atmosferinin tozun kirliliğine etkisi vardır. Bu nedenle, içerisinde tozlar öğütülen haznenin havası boşaltılmalı ya da argon ve helyum gibi asal olan gazlar ile doldurulmuş olmalıdır (Azotun metal tozları ile etkileşime girdiği ve sonuçta öğütme sırasında kirlenme oluşumunu engelleyemediği ortaya konmuştur, fakat nitriklerin üretilmesi hedeflenirse kullanılabilir). Yüksek saflıkta olan argon gazı oksitlenmeyi veya toz kirliliğini önlemek için en çok kullanılan gaz türüdür. Farklı nedenler ile öğütme sırasında farklı gazlar kullanılabilir. Azot ve amonyak gibi gazlar nitrür üretiminde kullanılabilir. Hidrojen genelde hidrid üretimi için kullanılmaktadır. Haznenin içerisindeki hava tozun içerisinde oksit ve nitrür oluşumuna neden olur. Özellikle tozların yapısı itibari ile reaktif olduğu durumlarda daha önemli olur. Bu sebeple öğütme sırasında asal bir atmosfer kullanılmış olması için tedbir alınmalıdır. Atmosfer tipi fazın niteliğine de etki eder. Nadir durumlarda, metal tozları sıvı bir nesne ile öğütölme işlemine tabi tutulur ve bu işleme ıslak öğütme denir, eğer sıvı kullanılmaz ise buna da kuru öğütme denir. İnce öğütölmüş ürün elde edebilmek için ıslak öğütme işleminin kuru öğütme işleminden daha verimli olduğu bildirilmiştir çünkü çözücü olarak görev yapan moleküller partiküllerin yeni oluşmuş yüzeylerinde emilir ve bu partiküllerin yüzey enerjisini azaltmış olur. Yaş durumda olan toz

partiküllerin az topaklanması da faydalı olan bir faktördür. Amorflanmanın hızı ıslak öğütme sırasında kuru öğütme sırasında olandan daha fazladır. Islak öğütme işleminin bir dezavantajı toz kirliliğinin artmasıdır. Bu nedenle çoğu MA işlemi kuru olarak yapılmaktadır (Davis, McDermott ve Koch, 1988).

3.5. Sıcaklığın Etkisi

M.A. prosesinde sıcaklık önemli olan bir parametredir. MA sırasında sıcaklık parametresinin alaşımlama, ara faz oluşumu, amorf yapı oluşumu gibi işlemlere çok büyük etkisi vardır. Ayrıca, yüzey sıcaklık değerlerinin yapışmaya da etkisi önemlidir. MA prosesinde oluşan sıcaklıkla ilgili çalışmalar vardır ve farklı sonuçlara varılmıştır. MA işlemi sırasında oluşan sıcaklıktaki artış çarpışma ve kaynaklanma sırasında oluşmaktadır (Koch ve Whittenberger, 1996).

3.6. Tozların Karakterizasyonu

MA işleminin sonrasında üretilen tozların ölçüleri, yüzey alanları, faz içerikleri ve mikroyapısal özellikleri analiz için karakterize edilmelidir. Mekanik alaşımlanmış tozlarda tane boyutlarının ve kafes gerilimlerinin ölçülmüş olması önem arz eder. Çünkü fazdaki bileşik ve dönüşüm karakteristiği bunlara bağlıdır.

Toz parçacıklarının boyutsal ve şeklinin belirlenmesi, kaba tozlar için taramalı elektron mikroskobu (SEM) veya ince tozlar için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak analiz edilebilir. TEM’ de mikroyapı özelliklerini izlemek için mekanik alaşımlama ile elde edilen tozlardan numune hazırlayabilmek için özel metotlar geliştirilmiştir. Tozlar şekil olarak küresel ise, boyut parametreleri parçacığın çapı ile belirlenebilir. Mekanik olarak alaşımlanmış parçacıklar nadiren çok iyi bir küresel şekildedir. Öğütme işleminin başında toz pula benzer bir şekilde olabilir. Böyle durumlar ile karşılaşıldığında, eşdeğer küresel çap hacimden, yüzey alanından, yansıtılmış alandan veya çökme hızı ölçümlerinden tespit edilebilir (Ivanov ve diğerleri, 1992).

V ölçülen hacim, DV eşdeğer küresel çap olarak;

$$DV = (6V / \pi)^{1/3} \quad (3.1)$$

S ölçülen bir yüzey alanı, DS eşdeğer küresel çap olarak;

$$DS = (S / \pi)^{1/2} \quad (3.2)$$

Formülü ile hesaplanır. Parçacıkların boyut dağılım değerleri genel olarak eleme tekniği yardımı ile tespit edilir. Toz karışımı sırası ile ince ve kalın elekler ile elenir, bu eleklerin kesiti karedir. Bu elekler yaygın olarak ızgara ölçüleri ile adlandırılır, belirli birim uzunluğunda olan tellerin sayısı ile belirlenir. Açıklık ölçüsü ızgara boyutu ile ters orantıya sahiptir (Huang ve Lavernia, 2003).

Toz partiküllerinin genellikle topaklandığını bilmek önemlidir ve bu nedenle doğru parçacık boyutlarının belirlenebilmesinde buna dikkat edilmiş olmalıdır. Bir toz parçacığı birkaç parçacıktan oluşmuş olabilir. Ayrıca, tek bir parçacık yapışık kırınım alanı olarak bilinen birkaç tane içeriğine sahip olabilir. Mikroskop incelemesi parçacık boyutunu gösterirken, kırınım teknikleri tane boyutunu gösterir.

Tane boyutu Scherrer formülü kullanılarak belirlenir. Scherrer formülü;

$$D = (0.9\lambda) / (B\cos\theta) \quad (3.3)$$

Olarak verilir.

Formülde D tane boyutu, λ X ışını radyasyonunun dalga boyu, B yarı çıkıntı genişliği ve θ da Bragg açısıdır.

X ışını $\cos\theta$ ile ters orantılı, kafes gerilmesinden dolayı $\tan\theta$ ile doğru orantıya sahiptir. Bu iki eşitlik birleştirilerek toplam genişleme için bir eşitlik oluşturulur;

$$B = (0.9\lambda) / (d\cos\theta) + \eta\tan\theta \quad (3.4)$$

Burada η gerilmedir ve düzenlenirse, yukarıdaki eşitlik;

$$B\cos\theta = (0.9\lambda) / (d) + \eta\tan\theta \quad (3.5)$$

Haline gelir. Bu yüzden, B ve $\theta \sin\theta$ ' ya karşı çizildiğinde eğimi η ve $0.9\lambda/d'$ de keseni olan bir doğru çizgi elde edilir. Buradan, tane boyutu d ve kafes gerilmesi η hesaplanabilir.

MA işleminin birçok alaşım sisteminde amorf fazlar meydana getirdiği görülmüştür. Amorf bir yapıda kırınım deneyi yapılırken, yoğunluk ölçülür. Yapıyı tespit edebilmek için, belirlenmiş radyal dağılım fonksiyonu dikkate alınmış yapısal modellerden hesaplanan radyal dağılım fonksiyonu ile karşılaştırılmalıdır.

Mikroskopik, kırınım ve termal analiz gibi tekniklerin bir kombinasyonunu kullanarak MA teknikleri ile üretilmiş numunelerin amorf ve küçük taneli olduğu ayırt edilebilmelidir.



4. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ

Yüzey modifikasyon işlemleri uygulanarak malzemelerde sertlik, süneklik ve yorulma gibi mekanik özellikleriyle sürtünme ve aşınma, oksidasyon ve korozyon direnci gibi özellikler iyileştirilebilir.

Yüzey sertleştirme işlemleri iki ana gruba ayrılır.

4.1. Termal işlemler

Parçanın sadece yüzey kısmında uygulanan işlemlerdir. Yüzey sadece faz dönüşümü ile sertleştirilmektedir. Malzemelerin yüzey kısmı östenit sıcaklığına kadar ısıtılır ve yüzeyde çok kısa bir zamanda östenit dönüşümü sağlandıktan sonra su verilerek yüzey martenzit haline getirilir. Yüzey sert, çekirdek yumuşak kalır. Termal işlemler alevle, indüksiyonla, lazerle, daldırma ile uygulanabilir.

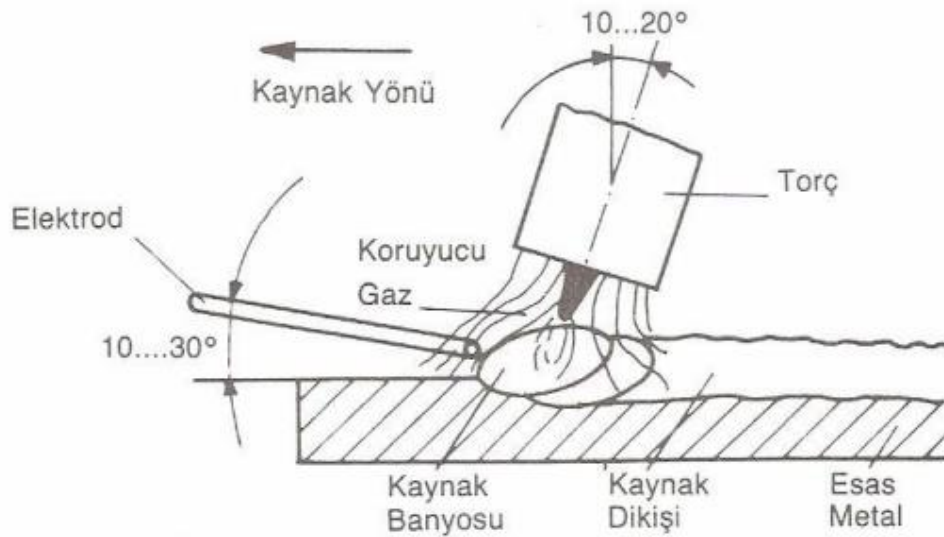
4.2. Termokimyasal İşlemler

Parçanın yüzey bileşimi değiştirilmiş olur hem de ısıl işlem uygulanır. Yüzey kısmı sert ve çekirdeği yumuşak bir yapı elde edilir. Bu tarz yüzey işlem uygulamalarında, iş parçasının yüzey yapısında kimyasal değişiklik meydana gelir. Bu değişimin öncesinde veya sonrasında ısıl işlem uygulanır. Karbürleme, nitrürleme, nitrokarbürleme ve borlama termokimyasal yüzey işlemlerindendir.

4.2.1. TIG Ergitme İşlemi

TIG kaynağı kaynak akımını ileten bir tungsten elektrot ile iş parçası arasında ana malzeme yüzeyini ve ilave edilen kaynak çubuğunu eriten bir ark kaynağı prosesidir. Tükenmez elektrot malzemesi olarak toryum tungsten kullanılır. Genelde sert kaplama için voltaj-amper parametreleri düşürülmüş olan güç kaynakları kullanılır. Doğru akım içeren negatif elektrot sert kaplama tabakası üzerinde tungsten etkisini minimuma indirmek için kullanılır. Bu proseste genelde koruyucu gaz olarak argon kullanılır, ayrıca helyumun da koruyucu gaz olarak kullanımı uygundur. Büyük ölçüdeki parçalara ya da reaktif ana metaller üzerine uygulandığında elle yapılan TIG kaynağı ile sert kaplama oksii-asetilenle sert kaplamaya göre daha uygulanabilir bir alternatif olarak gösterilebilir. TIG kaynağı, titanyumla dengelenmiş olan paslanmaz

elik malzemeler ya da alüminyum içeren nikel esaslı alaşımlar gibi reaktif ana metallerin sert kaplamasında kullanılmaktadır. TIG kaynağı ayrıca, karbon oranının tolere edilemediğı sert kaplama üzerinde veya oksii-asetilen alevinin etkisi ile gözenek oluşma eğiliminde olan dolgu malzemesi içeriğindeki uygulamalarda oksiasetilen kaynağının yerine tercih edilmektedir. TIG kaynağında açığa çıkan ısı genelde oksii-asetilenden daha fazla metal azaltımına sebep olur. Ana metal seyreltimindeki farka rağmen sert kaplama biriktirme hızları MIG ve oksii-asetilenle kıyaslanabilecek seviyelerdedir. TIG kaynağı ile sert kaplama üfleci ark bölgesine sert kaplama dolgu malzemesini besleyecek şekilde mekanize bir cihaz kullanarak otomatik olarak sonuçlandırılabilir. Uzun boyutlu dolgu çubuğı veya kesintisiz tel kullanılmalıdır. Yüksek kaliteli tekrar üretilebilir sert kaplama tabakaları otomatik TIG kaynağı ile üretilir. Akım erteleme kontrolleri büzölme ve krater çatlaklarını asgariye indirmek amacıyla sert kaplama tabakasındaki katılaşmanın son aşamalarını kontrol etmek için kullanılabilir. TIG kaynağındaki ark davranışı diğerk tükenen elektrot kullanan ark kaynaklarına nazaran genellikle daha yumuşak, sessiz ve kaynak sıçraması açısından daha serbesttir. Ayrı dolgu çubuğunun ya da telinin kullanımı tabakada daha iyi şekil kontrolü sağılar. TIG kaynağı küçük kompleks parçaların sert kaplamasında daha uygun görölmektedir ve genelde diğerk sert kaplama uygulamalarına göre daha kaliteli kaplamalar üretebilmektedir (Ulutan, Yıldırım ve Buytoz, 2009).



şekil 4.1. TIG Kaynak Yönteminde Kaynak Bölgesi

4.2.2. Lazer Ergitme Yöntemi

Lazer ile ergitme; derin çekme, kesme, büküm, plastik enjeksiyon, hafif metal döküm kalıplarında, düşük maliyetli ve mukavemetli çelik, yüksek mukavemetli çelik sac levhaların bölgesel olarak sertleştirilme işleminde kullanılan ve giderek yaygınlaşan bir metottur. Bu metodun avantajı sertleştirmeden sonra parça yüzeyinde şekil değişimi gözlemlenmemesidir. Bu nedenle, kalıp ve sac levhalar gibi malzemelerde geleneksel sertleştirme işlemlerinden sonra yapılmak zorunda kalınan son işlem operasyonlarına gerek kalmamaktadır. Odaklanan lazer ışını belirlenmiş bölgede ergitme sıcaklığının altında olan bir sıcaklığa kadar lazer ışını ile belirlenmiş olan derinlikte ve hızda ısıtılır. Yüksek sıcaklık altında parça atomlarının kafes yapılarının değişmesine sebep olur ve tanımlanan bölgede östenitik yapılar oluşturur. Bu sıcaklık değeri değişmeyecek şekilde parça yüzeyinde pyrometre sistemi ile sıcaklık sürekli olarak kontrol altında tutulur. Lazer ışını gittikten sonra aşırı yüksek hızdaki ısınmadan dolayı, soğuk olan parça iç yüzeyine doğru ısı transferi olur ve yüzey biranda soğur bu hızlı soğuma malzemenin kafes yapısının eski haline dönmesine engel olur. Yüzeyde yüksek sertlik değerine sahip martenzit bir yapı meydana gelir. Homojen ısı dağılımı nedeniyle homojen iç yapı elde edilir. İç yapının homojen ve küçük taneli yapıda olması, yüksek sertlik nedeniyle oluşan gevreklik problemini yok eder (Selvan, Subramanian ve Nath, 1999).

Temas yüzeyindeki sıcaklık hızının artış miktarı çok yüksek olduğu için malzeme genelinde etkili olan ısı yük düşüktür. Bu sebepten şekil deformasyonu minimum düzeyde olur. Malzemenin sadece sertleştirilmek istenen bölgelerine işlem yapılmasına imkân sağladığı için lazer yüzey ergitme, hem parçanın geri kalan kısmının gereksiz yere işlem yapılmasını engeller hem de lokal olarak sertleştirme sayesinde, büyük parçalar için işlemin ekonomik olması sağlanmış olur.

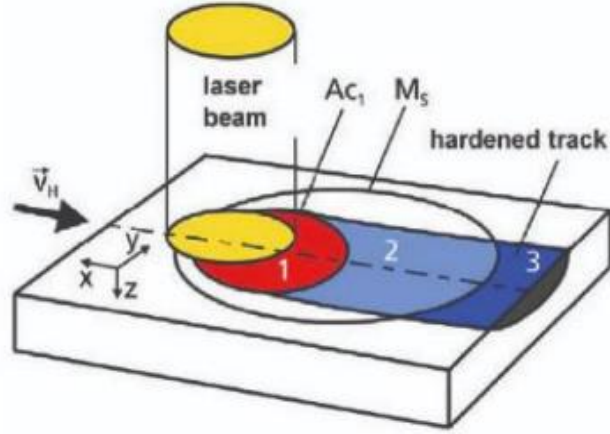
4.2.2.1. Lazer Ergitme Yönteminin Avantajları:

- Belli karbon oranındaki tüm sertleştirilebilen çeliklerde uygulanabilirliği vardır.
- Sertlik hat genişliği; kullanılan lazerin özelliği, lazer kafasında kullanılan optik çapı ve maksimum lazer çıkış gücüne bağlı olarak 1 ile 50 mm arasındadır.
- Sertlik derinliği malzemenin cinsine bağlı olarak değişir ve maksimum 2 mm'dir.

- Kısa süren işlem olduğu ve yüksek enerji girişinden dolayı yapı üzerinde çarpılma meydana gelmez ve takip eden proses için ekstra bir işleme ihtiyaç yoktur.
- Isıl işlem hattı boyunca değişmeyen enerji yoğunluğu uygulanabilir.
- Kısmi yüzey sertleştirmeye ve hassas sertleştirmeye olanak tanır.
- İdeal kristal yapı küçük tane boyutu ve homojen mikroyapı elde etmek için uygun bir yöntemdir.
- Kontrollü olan kolay ve stabil bir prosestir.
- Ekstra maliyete neden olacak yüksek soğutma sistemlerine gerek yoktur.
- Minimum deformasyon ve iyi kalitede homojen sertlikte yapılar elde edilir.

4.2.2.2. Lazer Ergitme Yönteminin Dezavantajları:

- Üst üste gelen hatlarda uygulamak mümkün değildir. Üst üste gelen, birbirini takip eden sertlik hattı önceki sertlik hattının tavlanmasına yol açar. Gerekli olan en az sertleştirme bölge mesafesi yaklaşık 1.0 ile 1.5 mm arasındadır.
- Çalışma mesafesi; lazer kafası, parçanın yüzeyi ve optiğe bağlı olarak yaklaşık 100-350 mm'dir.
- Lazer kafası için çalışma alanına dikkat edilmesi gerekir ayrıca ışının sertleştirilen parça yüzeyine odaklanması da dikkat edilmesi gereken bir husustur.
- Saçılan lazer ışınlarından dolayı gerekli güvenlik tedbirleri alınmalıdır. Uygun kabin kullanılmalı ve proses uygulanırken kabin dışında kalınmalıdır.



Şekil 4.2. Lazer ışını ile sertleşme prensibi

Lazer sertleştirme işleminin üstün olduğu başka bir taraf, sadece belirlenen yönde ve sınırlı bir bölgeye işlem yapma imkânı vermesi, seçilmiş bölge sertleştirilmesi yapılmaya uygun olması ile sertleştirilmesi gerekmeyen bölgelerde işlemden sonra herhangi bir yapısal ve sertlik değişimi söz konusu değildir.

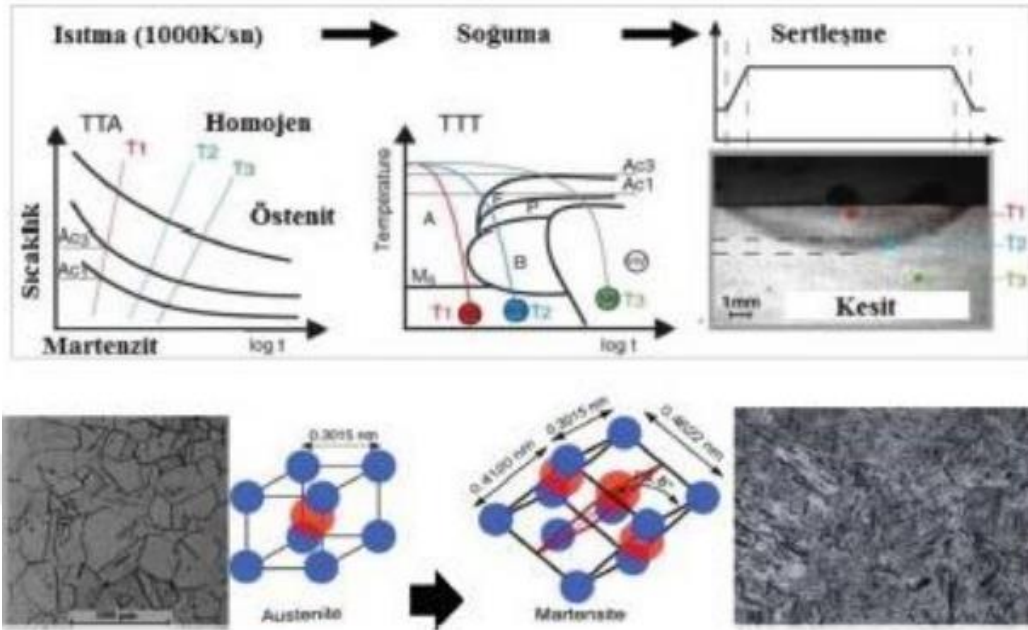
Ergimiş yüzeyde meydana gelen ısınma ve akabinde kendi kendine soğuma ile oluşmuş sertleşen kesitin şekli ve boyutları işlem parametrelerine bağlı değişir. Soğurulma derecesi dalga boyu, malzeme ve yüzey sıcaklığına da bağlıdır.

Lazer sertleştirmede istenilen soğurma değerine iki farklı yöntem ile ulaşılabilir.

- Yüzey sıcaklığı çok fazla yükselir, yüzeyde renk değişir ve metal parlaklığı oldukça azalır. Alüminyum ve titanyum gibi, ışığı yansıtıcı etkisi olan malzemelerde yüzey, bu işlem esnasında bir anda oksit oluşur ve bundan dolayı soğurma derecesi çok şiddetli artar. Kaplanmış yüzeylere de gelen ışın yansıması yaklaşık %50 oranında azaltılır. Ancak yüzey üzerindeki kaplama düzgün bir yapıya sahip değilse, yansıma miktarı artışı ile soğurma değerinde düşme görülmektedir.

- Genelde metal dışı bir malzemenin yüzeye uygulanması ile etki oldukça arttırılabilir. Örnek verecek olursak, ince plakalar, genellikle fosfat tabaka ile örtülerek, ışının soğurulma derecesi yükseltilebilir. Bu yöntemde kullanılan her tabaka, yüzeyden kolayca uzaklaşabilme özelliğinde olmalıdır. Soğurma derecesini

arttırma amaçlı kullanılmakta olan tabakalar insan sağlığına zarar verici etki göstermemelidir (Tani, Fortunato, Ascari ve Campana, 2010).

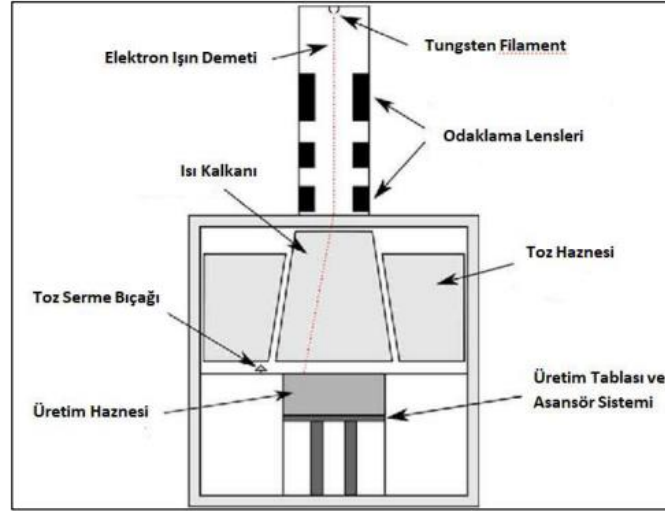


Şekil 4.3. Lazer ertitme ile malzeme yapısının östenit fazdan martenzit faza dönüşümü

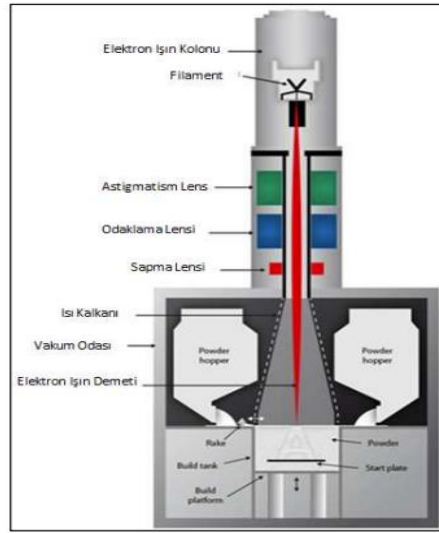
4.2.3. Elektron Işınıyla Ergitme İşlemi

Ergitme sistemlerinden EBM (Elektron bombardımanı) metodu, kontrollü bir atmosfer sağlayarak vakum altında parça üretimini sağlar. EBM metodundaki üretim adımlarının gösterimi Şekil 4.4’ de gösterilmiştir. Elektron ışın demetiyle ilgili ilk çalışmalar 1992 yılında yayınlanmıştır. Sonrasında 1997 yılında ARCAM AB Corporation, EBM sistemi için S12 ve A2 makinelerine patent almıştır. İlk defa 2001 yılında ticarileştirilmiş ARCAM cihazı, ekipmanları ve yöntem şeması Şekil 4.5’ de verilmiştir. İlk başlarda sadece takım çeliği tozu kullanarak üretim yapılabilen sistem için şimdilerde titanyum ve alaşımları, kobalt alaşımları, nikel alaşımları, bakır toz metalleri kullanılabilir (Zäh ve Lutzmann, 2010).

EBM yöntemi kullanılarak üretilmiş parçaların mekanik özellikleri, yüzey özellikleri proses parametrelerinin süreç üzerindeki etkisinin incelenmesi ve bu noktada yapılan optimizasyon ile geliştirilebilmektedir. EBM, yüksek etki derinliği sayesinde artan üretim hızı, yüksek enerji verimliliği, ortalama üretim maliyeti gibi faydalarından birçok uygulamada kullanılmaktadır.



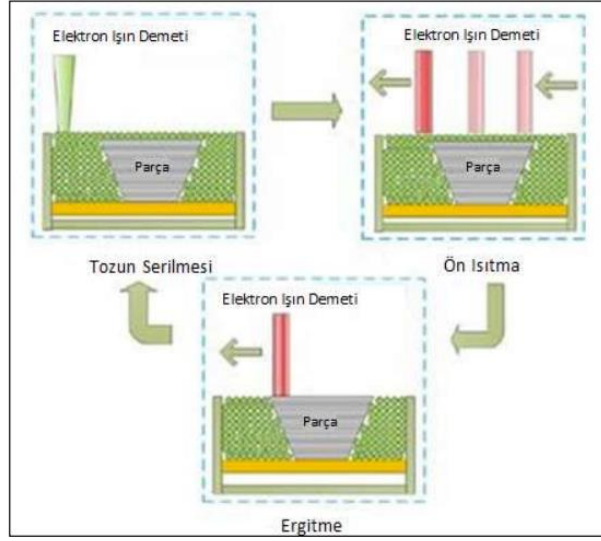
Şekil 4.4. EBM makinesi şematik gösterimi



Şekil 4.5. ARCAM – EBM makinesi şematik gösterimi

Şekil 4.5’ de ki gibi EBM işleminde elektron tabancası ile, tungsten filamentin ısıtılması ile hızlanarak yüksek kinetik enerji seviyesine gelen elektronlar ışın demeti oluşturur. Elektron demeti manyetik lensler vasıtası ile toz katmanının yüzeyine gönderilir ve katmanda tarama ile ergitme oluşur. Elektron demeti ile ortam etkileşimini kesmek için çalışma vakum altında yapılmalıdır. Buna bağlı sistemin ısıl kararlılığını sağlamak ve toz katmanda elektrik yükü birikimini engellemek amacıyla belli miktar Helyum gazı çalışma ortamında kullanılır.

Üretim, belirlenmiş olan katman kalınlığına toz tabakası başlangıç tablasına serilir. Düşük akımda ve yüksek tarama hızında metal tozu sinterlenir ve ön ısıtma işlemi uygulanır. Akabinde, aynı katmana elektron demeti gönderilerek “ergitme” işlemi belirlenen katman verileri ile gerçekleştirilir. Parça üretim planında varsa destek elemanları “wafer” işlemiyle oluşturulur ve en son, kafes yapı geometrileri varsa “ağ” işlemi uygulanır. Metal toz katmanında ergitme işlemi bitirildiğinde üretim tablasının katman kalınlığında aşağı inmesi ile yeniden toz katmanı serilerek bu işlem nihai parça tamamlanana kadar sürdürülür (Şekil 4.6). Üretim tamamlandığında haznedeki mevcut He basıncı artırılarak parçanın elektrik yüklenmesi engellenmiş olur ve bu basınç artışı sayesinde ısı iletimi ile parça da soğutulmuş olur (Erce, 2021).



Şekil 4.6. EBM üretim sırası ve gösterimi

EBM teknolojisinin birçok avantajı olmasına rağmen birçok dezavantajı da mevcuttur. Geometrik hassasiyetin zor olması, parçadaki hatalar, süreci kontrol etmenin zor oluşu (parametre sayısının fazlalığı) dezavantajlar arasında gösterilebilir. Kısmi ergime veya sinterlenmiş tozlar gibi sebepler ile parça içerisinde meydana gelen kusurların, üretim parametrelerinin uygun değer aralıklarında kullanımı ile önüne geçilmeye çalışılmaktadır. Katman kalınlığı, elektron demeti enerjisi, akımı, tarama hızı, odak çapı gibi parametrelerin optimizasyonu, üretilecek nihai parça kalitesini belirlemede oldukça etkilidir.

5. YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYONU

Endüstride kullanılacak malzemeler koşulların gerektirdiği standartlara uygun seçilmeli ve kullanılmalıdır. Yapısal alaşım ve seramik malzemelerde yüksek sıcaklıklarda kullanım sırasında malzeme ile ortam arasında reaksiyonlar meydana gelebilir. Süper alaşımların, yüksek sıcaklık şartlarında özelliklerini yitirmesinin sebebi yüksek sıcaklık korozyonudur. Geleneksel korozyondan farkı, bir elektrolitik çözeltisine gerek duymayan bir korozyon şeklidir (“Community News: Voestalpine awarded major contract for pipeline project in the United Arab Emirates”, 2015; Emrah ve Özdoğru, 2002).

Yüksek sıcaklık mukavemeti olan alaşım çeşitlerinde korozyon hassasiyetindeki artış Cr miktarındaki düşme ile ilgilidir. Zararlı elementler olarak “kükürt, sodyum, vanadyum, klor ve denizel ortamlarda sodyum klorür” sayılabilir.

Yüksek sıcaklık korozyonu, uygulamalarda malzeme seçimi yaparken önemli bir etken olarak ortaya çıkar. Genel olarak yüksek sıcaklık korozyon şekilleri aşağıdaki gibidir.

- Oksidasyon
- Sülfidasyon
- Halojen Gaz
- Sıcaklık Korozyonu
- Ergimiş Tuz Korozyonu

5.1. Oksidasyon

Oksidasyon en ciddi yüksek sıcaklık korozyon reaksiyonlarından biridir. Metallere veya alaşımlara, yüksek oksitleyici olan bir ortam içerisinde yüksek sıcaklık verildiğinde oksit oluşumu gözlemlenir. Birçok proseste oksidasyon havada meydana gelir. Bu şartlarda malzemeler yüksek oksijen potansiyeli sebebi ile oksidasyona uğrar. Diğer çoğu endüstriyel proses için de ısıtma yanma ile gerçekleştirilir. Yanma hava ile ya da doğal gaz gibi temiz yakıtlar ile oluşturulmaktadır. Bu yakıtlar genelde düşük miktarlarda “sülfür, kor, alkali metaller ve vanadyum” gibi safsızlıklar ihtiva ederler.

Alaşımlar bu tarz ortamlarda oksijen tarafından oksit oluşmasına rağmen, “H₂O ve CO₂” gibi gazlarda oksidasyon davranışı açısından önemli etkindir. Bu tip ortamlarda oksidasyon reaksiyonunu etkileyen oksijen aktivitesi “CO/CO₂ veya H₂/H₂O” oranlarıyla kontrol edilir. Metal veya alaşımlar için oksidasyon hızı sıcaklık arttıkça artar. Oksidasyon mekanizmasını saf bir metal ve alaşımlar olmak üzere iki şekilde ayırmak mümkündür.

5.1.1. Saf Bir Metalin Oksidasyonu

Saf bir metalin bir oksitleyici tarafından oksidasyonu, metal ve oksitleyicinin bir veya daha çok bileşiğinin oluşumuyla sonuçlanır. Bir oksit tabakasının kalınlığının difüzyon kontrollü büyüme hızı, x aşağıdaki eşitlik ile gözlemlenir;

$$\frac{dx}{dt} \cong \frac{k'}{x} \quad (5.1)$$

k parabolik oran sabiti olarak adlandırılır. Wagner bu bağıntıyı kullanarak oksit oluşumuyla ilgili bazı teorileri ortaya koymuştur;

1. Oksitler sık ve çok iyi bir derecede yapışmış durumdadır.
2. Elektronların oksit tabakası boyunca geçişi hız kontrollü bir prosestir.
3. Hem metal-oksit tabakası arasında hem de oksit tabakası-oksidant arasında termodinamik denge kurulmaktadır.
4. Oksit bileşimden çok az bir sapma göstermektedir.
5. Oksit tabakası boyunca termodinamik denge kurulmaktadır.
6. Metal içerisinde oksijen çözünürlüğü ihmal edilebilir.

5.1.2. Alaşımların Oksidasyonu

Alaşımların oksidasyonu saf bir metalin oksidasyonundan daha komplekstir. Bunun nedeni aşağıda sıralanmıştır.

Alaşımları meydana getiren metaller farklı oksit oluşturma serbest enerjisi nedeni ile farklı oksijen afinitelerine sahiptirler.

1. Üçlü ve daha fazla oksit formları oluşabilir.
2. Oksitler arasında katı bir çözünme derecesi olabilir.
3. Farklı metal iyonlarının oksit fazları içerisinde farklı hareketlilikleri olabilir
4. Alaşımda var olan farklı metallerin farklı difüzyon kabiliyetleri olur.
5. Oksijenin alaşım içerisine çözünmesi bir veya birden fazla yüzey altı oksit çökeltilerinin oluşumu ile sonuçlanabilir.

Yüksek sıcaklık değerlerinde oksitleyicinin çevresel koşullara dayanıklı olması süper alaşımlar için önemli gereksinimdir. Yüksek sıcaklık alaşımlarının çoğu oksidasyona dayanabilmek için oluşturdukları krom oksit tabakalarına güvenirler. Krom kolayca oksijenle reaksiyona girmektedir. Oksidasyondan korunmak için alaşımlardan yeterli seviyede krom içermesi beklenir. “Fe-Cr, Ni-Cr ve Co-Cr” alaşımları, krom miktarı %15- 30 arasında olduğu zaman oksidasyon hızları oldukça yavaştır. Bu nedenle çoğu demir, nikel ve kobalt bazlı alaşımlar %16-25 Cr içermektedirler (“Community News: Voestalpine awarded major contract for pipeline project in the United Arab Emirates”, 2015).

Çoğu çalışmada, yüksek sıcaklık alaşımları oluşturduğu oksit tabakaları sebebiyle yüksek sıcaklıkta korozyona direnç gösterirler. Redükleyici sistemler altında oksit tabakasının oluşması için gerekli oksijen aktivitesi oldukça düşük olduğundan alaşımın ana kompozisyonu korozyon direnci davranışını belirleyici olur.

Oksidasyon nadir durumlarda bir yüksek sıcaklık korozyon hasarı nedeni olmasına rağmen oksidasyon performansı daha önemlidir. Çünkü oluşabilecek herhangi bir oksit katmanı malzemede agresif ortamlarda korozyon direncini belirleyici olur. Oksitleyici ortamda çalışan mekanizmaların çalışma koşulları malzeme üzerinde oluşacak “Cr₂O₃” tabakası, yüksek sıcaklıkta malzemenin çevresel etkilerden korunmasını sağlayan en önemli faktördür. Oksit tabakasının devam eden çevrimler sırasında yüzeye yakın bölgesinde matris içinde krom miktarı “%25-30” değerlerinden “%10-15” değerlerine kadar düşer. Ulaşılan bu değerlerde malzemenin koruyucu oksit tabakası meydana getirme kabiliyeti krom içeriği nedeniyle düşmüş olur.

Oksit tabakası oldukça hızlı bir şekilde meydana gelir ve yavaş bir şekilde gelişme gösterir. Bu yavaş hız malzeme içindeki kromun tükenme miktarını azaltıcı etki yapar ve bu sebeple kendi kendini yenileme kabiliyeti yükselmiş olur.



6. KOROZYON

Korozyon, metal veya metal alaşımlarının oksitlenme veya diğer kimyasal etkiler neticesinde aşınma durumudur. Altın ve platin gibi asal olan metallerin dışında metaller oksit bileşikler halinde bulunmaktadır. Bir metalin en kararlı olan hali oksitli halidir. İki farklı korozyon tipi vardır:

- Kimyasal korozyon: Metal ve alaşımlarının gaz ortamdaki oksitlenme durumudur.
- Elektrokimyasal korozyon: Metal ve alaşımlarının sulu ortam içerisinde bozunmalarına denir.

Farklı ortamlarda meydana gelen korozyon olayları birbirinden farklıdır. Korozyon türleri aşağıdaki gibidir:

- Genel korozyon
- Oyuklanma korozyonu
- Taneler arası korozyon
- Aralık korozyonu
- Seçici korozyon
- Elektrokimyasal korozyon (Galvanik korozyon)

Korozyon türlerinden elektrokimyasal korozyon detaylandırılmıştır.

6.1. Genel Korozyon

Bir metal malzemenin yüzeyinde oluşan korozyon ve korozyon sonrasında bozunmanın yüzeyde belirli bir düzende homojen olarak dağılımı olarak tanımlanmıştır. Çeliklerin ve dökme demirlerin havaya, suya veya toprağa teması halinde yüzeyde üniform korozyon meydana gelir ve homojen dağılımda yüzeyde pas görülür. Alüminyum ve alaşımlarında genel olarak bu korozyon tipi gözlemlenmez.

6.2. Oyuklanma Korozyonu

Bölgesel bir korozyon türüdür. Oyuklanma korozyonu, genel olarak yüzeyde aktif olmayan koruyucu bir tabaka olan malzemelerde oluşur. Ortamda bulunan

iyonlar ya da malzeme yüzeyinde oluşan bir hasar, bu bölgenin nispeten daha anodik olmasına ve çevresiyle galvanik ikili oluşturmaya sebep olur ve sonuçta korozyon malzeme içerisine doğru ilerler. Oyuklanma korozyonunu 5 farklı koşul tetikler. Birincisi asidik ortamdaki agresif iyonlardır. Bunda yüzey tabakasının kararlı olabildiği potansiyel değerlerde korozyon meydana gelir. Diğer durumda ise yüksek sıcaklık ve çok korozif olan ortam koşullarında, oksijen oluşmasının potansiyel değerler aralıklarına yakın bölgelerde korozyon oluşmasıdır. Yine aktif-pasif geçiş yerlerinde oksit tabakası gider ve bölgesel oluşumlu çukur korozyonu oluşumu gözlemlenir. Diğer bir durumda ise korozyon, yüzeyde aktiften pasife geçiş bölgelerinde oluşur. Fakat bu türde oyuklanma korozyonu genelde üniform korozyona dönüşür. Son durum ise aktif polarizasyona maruz bırakıldığında yüzeyde bir ayrışma bulunması durumudur. Bu durumda genellikle üniform korozyon oluşur. Alüminyum ve alaşımlarında en çok görülen korozyon türüdür ve son derece tehlikeli sonuçlar doğurabilir.

6.3. Taneler Arası Korozyon

Metal malzemelerin kristal yapılarındaki tanecik sınır çizgileri boyunda oluşan korozyona tane sınırları korozyonu denir. Bu korozyon türü genellikle ergiyik metalin katılaşma durumunda veya metale ısıtma işlem uygulandığı durumlarda gerçekleşir ve tane sınırında gözle görülebilir nitelikte bir ayrışma meydana gelir. Taneler arası korozyona örnek olarak, ısıtma işlem veya kaynak uygulaması yapılan paslanmaz çelikler ve demir ihtiva eden alüminyum alaşımları verilebilir. İçerik olarak karbon ile kromun tepkime oluşturmaları sonucu oluşan krom karbür bileşiği, çeliğin tanelerin arasında korozyon direnci olmayan zayıf bölgeler oluşmasına neden olur. Alüminyumun içindeki düşük çözünürlükteki demir elementi de tanecik sınır bölgelerinde birikerek bu bölgelerin korozyon direncinde düşüşe neden olur. Bu nedenle bu tip korozyon paslanmaz çelik ve alüminyum kullanımının yoğun olduğu alanlarda önemli bir sorun olarak görülür.

6.4. Aralık Korozyonu

Aralık korozyonu, metal yüzeyinde bulunan yarık ve aralıklar içinde yüksek korozif bir ortamda meydana gelen şiddetli bölgesel korozyon tipidir. Yüzeyde oluşan

aralık sıvıyı içinde tutabilecek kadar geniş fakat akmasını önleyecek kadar dar olmalıdır. Çözelti aralık veya çatlakın içerisinde sabit kaldığından dolayı oksijenin geçişini engeller. Bundan dolayı oksijensiz kalan bu bölgeler anot, çatlakın çevresinde olan diğer bölgeler katot görevi görür. Aralık korozyonunda özellikle korozyon direncini artırıcı oksit tabaka veya pasif katmana bağlı metal alaşımlarında gözlemlenebilir.

6.5. Seçici Korozyon

Alaşımda bulunan bir elementin ya da metalin korozyona maruz kalması ve öncelikle alaşımdan uzaklaşmasına sebep olan korozyon türüne seçici korozyon denir. En yaygın pirinç alaşımlarında oluşur ve alaşımda bulunan çinkoyu bakırdan önce korozyona uğratar ve alaşımdan uzaklaştırır. Pirinçten çinko uzaklaşması ile alaşımda kalan bakır metali gözenekli bir yapıda kalır ve başlangıçta olan pirinç alaşımının mekanik dayanımına göre çok düşük bir halde kalır.

6.6. Elektrokimyasal Korozyon (Galvanik Korozyon)

Birbiriyle etkileşimi olan ve birbirinden farklı standart elektrot potansiyeli sahip olan malzemeler zamanla aynı ortamda yer almasından dolayı oluşabilen korozyon türüne galvanik korozyon denir. Aktif olan ve standart elektrot potansiyeli düşük değerlerdeki metal anot olarak korozyona daha fazla uğrar, pasif olan ve standart elektrot potansiyeli yüksek olan metal korozyona az uğrar. Ortamdaki sıvı veya nem elektrolit görevi görür ve galvanik korozyon hücresi meydana getirir. Tuzlu suda bulunan klor elementi galvanik ile galvanik hücre oluşumuna hız verir. Alüminyum ve pirinç malzeme tiplerinin paslanmaz çelik ile temas etmesi sonucu meydana gelen korozyon galvanik korozyon türüdür.

Galvanik korozyon oluşmasını engelleyebilmek için standart elektrot potansiyeline sahip birbirine uzak konumdaki metallerin temas etmemesi sağlanabilir. Ayrıca temastaki metaller arası elektrik iletkenliğini engelleme alınabilecek önlemlerden bir tanesidir.

İki farklı metalin elektrolit olması durumunda elektrik kontağı kurması ile potansiyel fark veya voltaj farkı oluşur. Bu potansiyel fark ortaya çıkan akım ile daha az soy veya anodik olan metalde korozyon oluşurken daha soy veya katodik metal

etkiye maruz kalmaz. Korozyonun hızı ise iki metal arasında oluşan voltaj farkına bağlıdır.

Galvanik korozyon eğilimi galvanik seri ile belirlenir. Birbirine yakın metallerde korozyon eğilimi oluşmaz. Metaller birbirlerine ne kadar uzak olursa korozyon eğilimi o kadar yüksek olmuş olur.

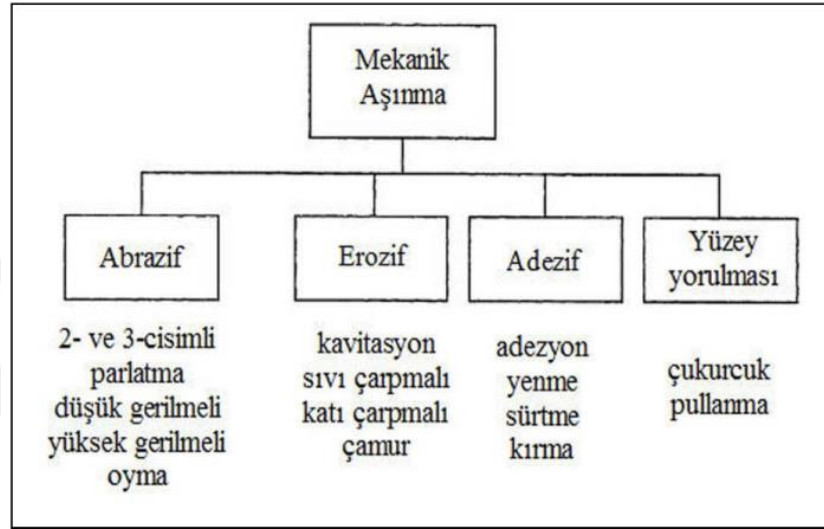
Galvanik etkileşim sonucunda hangi metalin anot hangisinin katot görevi göreceği, metallerin çözeltide göstermiş olduğu elektrot potansiyeline bağlıdır. Galvanik seri elektrot potansiyelini göstermesine rağmen, bir tek bu seriye bağlı öngörü yapmak zordur. Elektrolit iletkenliği düşük olması, mesafenin uzaması korozyon dayanımı artarak reaksiyonun yavaş gelişmesine neden olur.



7. AŞINMA

Aşınma, malzemelerdeki mekanik temas sebebiyle meydana gelen yüzeydeki hasardır. Aşınan numune üzerinde oluşan malzeme kaybı veya yüzeyde hasar gelmesine neden olur.

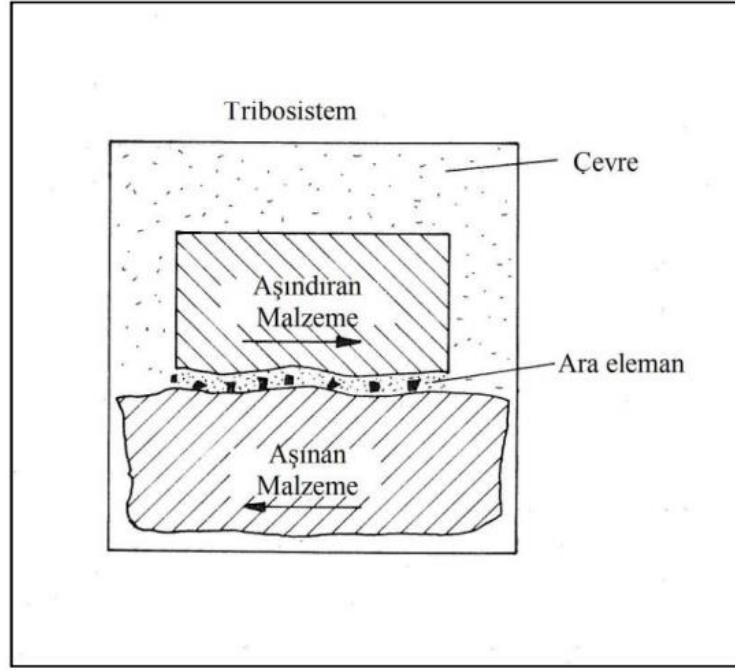
Mekanik aşınma şekil 7.1'deki gibi sınıflandırılmaktadır.



Şekil 7.1. Mekanik aşınma proseslerinin şematik gösterimi

Aşınma, metalik veya metalik olmayan malzemelerde görülebilir. Aşınma şartları çok çeşitlidir. Aşınma olayına sebep olan unsurlar şekil 7.2'de de gösterildiği gibidir.

- 1) Aşındırıcı malzeme
- 2) Aşınan malzeme
- 3) Ara malzeme
- 4) Çevresel etkenler

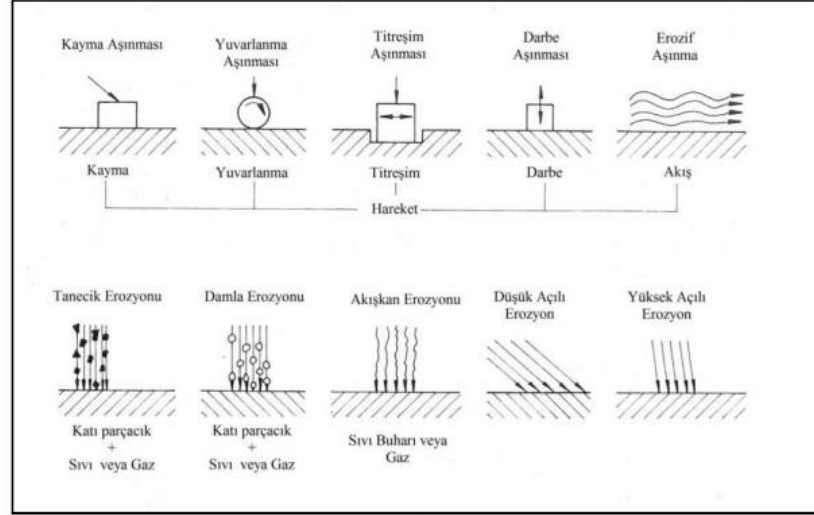


Şekil 7.2. Tribo sistemin eleman gösterimi

Aşındırıcı malzeme katı, sıvı, gaz veya bunların karışımıdır.

7.1. Aşınma Modelleri ile Aşınma Yöntemlerinin Sınıflandırılması:

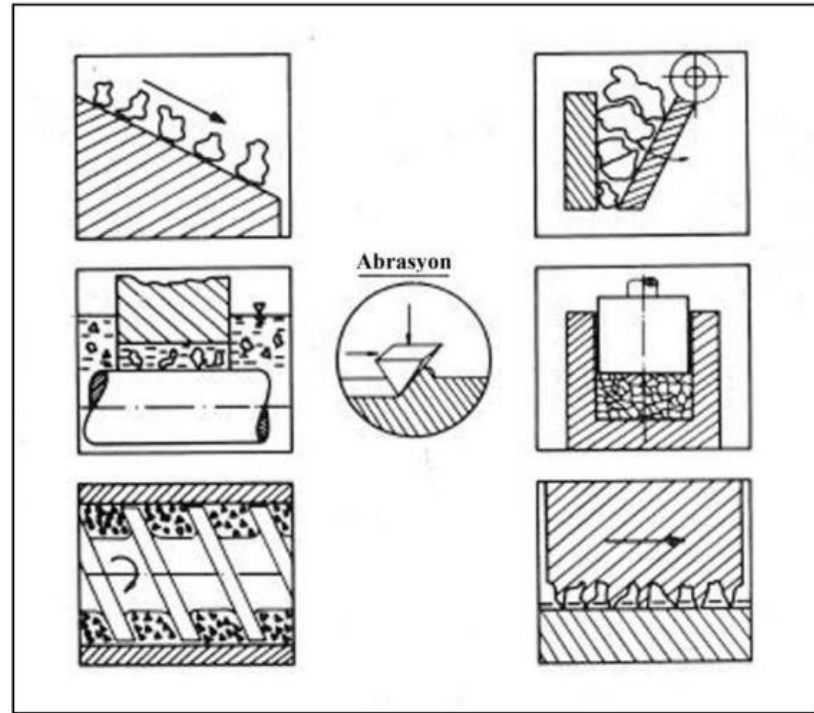
Eleman hareketleri veya birbirleriyle olan temaslar değişkendir. Katı cisimlerin yüzeylerindeki farklı tip hareketleri şekil 7.3'te görüldüğü üzere tanımlanmıştır. Hareket durumuna göre kayma, yuvarlanma, darbe, titreşim ve akış olarak sınıflandırılmıştır. Aşınma prosesi sistem kinematiğine bağlı kayma aşınması, darbe aşınması, erozif aşınma, titreşim aşınması, yuvarlanma aşınma olarak ayrılmıştır.



Şekil 7.3. Aşınma prosesinin aşınma modüllerine göre sınıflandırılması

7.1.1. Abrazif Aşınma:

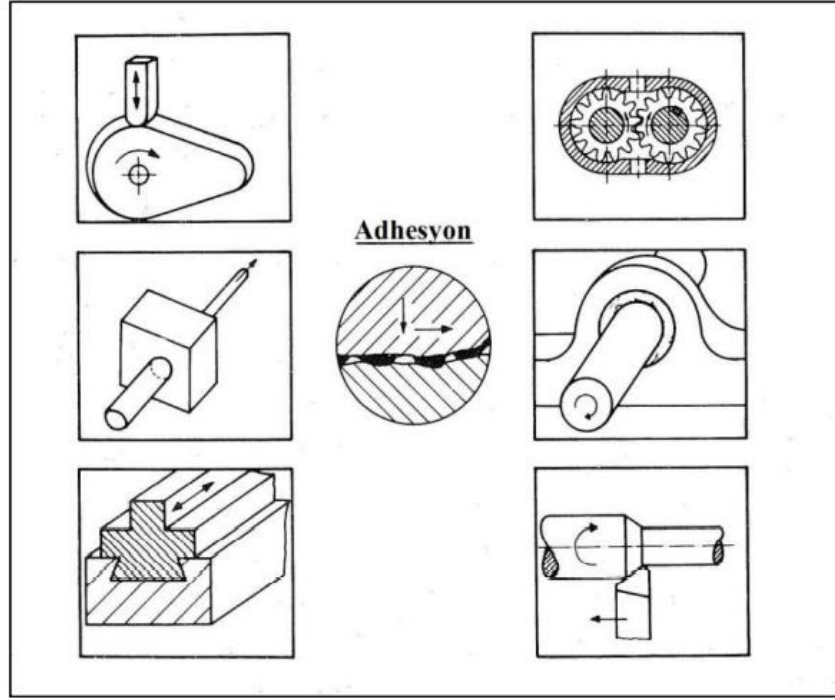
Malzeme, sertlik derecesi aynı veya daha sert bir malzeme parçacıkları ile yüke maruz ise abrazif aşınma oluşur. Toprak kaldıran kepçe abrazif aşınmaya örnek verilebilir.



Şekil 7.4. Abrazif aşınmanın görüldüğü tribolojik sistemler

Şekil 7.4'te abrazif aşınma olduğu tribolojik sistemler gösterilmektedir.

7.1.2. Adhezif Aşınma:

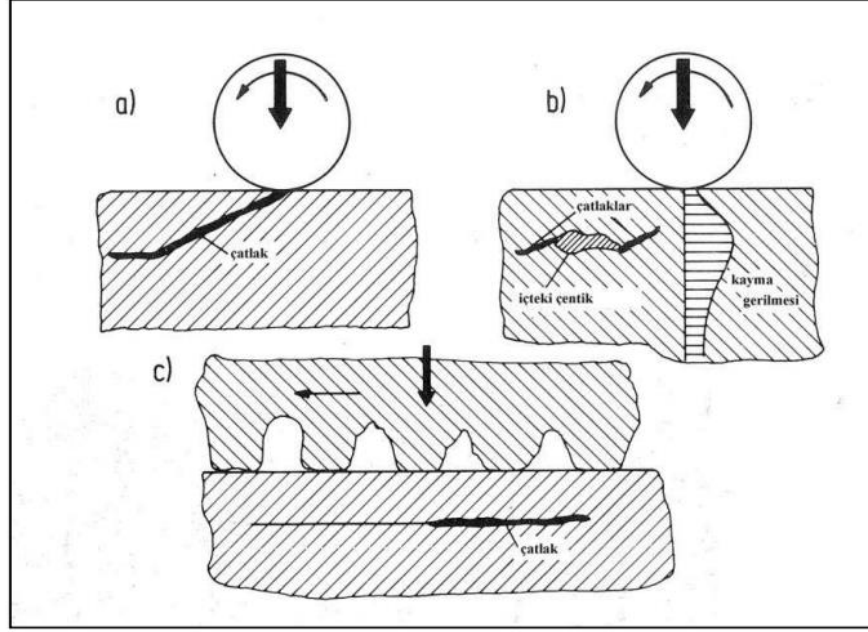


Şekil 7.5. Adhesif aşınmanın görüldüğü tribolojik sistemler

Şekil 7.5'te adhesif aşınmanın görüldüğü bazı parçalar örneklenmiştir. Adhesif aşınma birbirlerine göre kayar yüzeyler arasında oluşur. Temas eden pürüzlülüklerde yüksek yerel basınç, plastik şekil değişimine, adhesyona ve yerel birleşmelere sebep olur. Bu yüzeyler arasında oluşan rölatif kayma bu birleşmelerde kopmaya ve sıklıkla bir yüzeyden diğerine geçmesine sebep olur.

7.1.3. Yüzey Yorulması:

Sürekli değişen yükleme sebebiyle çatlak oluşması ve malzemenin dökülmesi sonucu oluşan aşınma türüne yüzey yorulması kaynaklı aşınma adı verilir. Temastaki katı parçalar arasındaki “yuvarlanma, kayma, sıvıların veya katıların darbesi” sonucu çevrimsel yüzey gerilmeleri görülür. Rölatif hareket durumundaki katı yüzeyde pürüzlüklerin tekrarlı kayma teması sebebiyle mikroskobik ölçekte yerel yorulma meydana gelir. Şekil 7.6'da yüzey yorulmasına sebep olan çekirdeklenme ve çatlak ilerleme mekanizmaları gösterilmektedir.



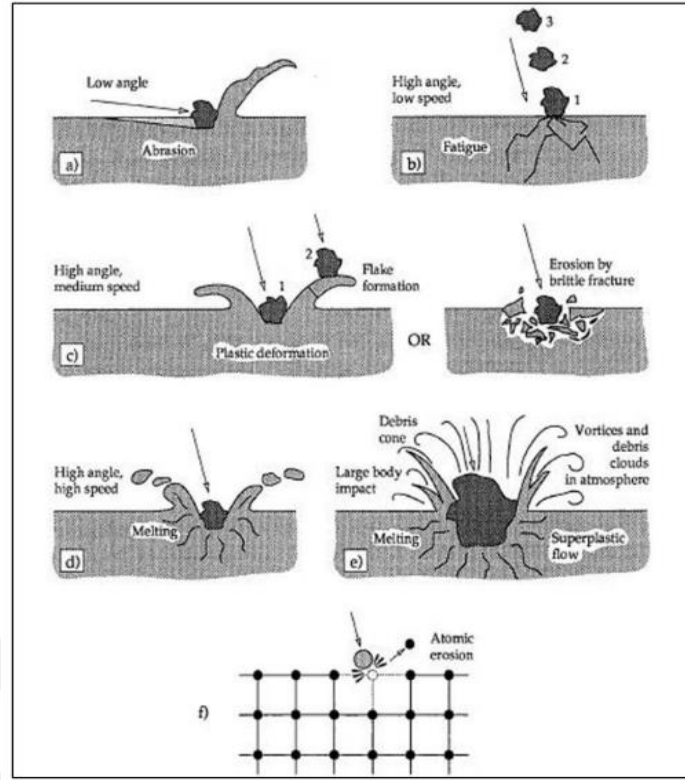
Şekil 7.6. Yorulma yüzeyinde çatlak ilerlemesi ve oluşumu

7.1.4. Eroziyon Aşınma:

Katı veya sıvı aşındırıcı parçaların hava veya sıvı bir ortamda hedef parçanın yüzey kısmına çarparak parçadan malzeme kaldırma olayı eroziyon aşınma olarak isimlendirilir. Eroziyon aşınma, uçağın toz bulutu içinden geçerken gaz türbin kanatlarında, maden çıkarma işlemlerinde pompa çarklarında görülebilmektedir.

Sıvı parçaların aşındırıcı olduğu yerde, abrazif aşınma durumu oluşmaz, çarpma kuvvetine bağlı sürekli oluşan çarpma kuvvetleri ve bunlardan kaynaklanan gerilmelerin aşınmaya sebep olması etkilidir.

Eroziyon aşınma, şekil 7.7’de görüleceği gibi göreceli olarak küçük parçaların mekanik bileşenlere çarpması ile oluşan belirsiz sayıda aşınma mekanizmasını kapsar.



Şekil 7.7. Olası erozyon mekanizmaları

Aşınan malzeme ile aşındırıcı parçanın yörüngesi arasında oluşan açı şekilde gösterilmektedir. Düşük çarpma açıları aşınma prosesin abrazif aşınmaya benzemesini sağlar. Yüksek çarpma açıları ise tipik erozyon mekanizmasına sebep olur. Eroziyon parçacığının çarpma hızı da aşınma durumunu etkiler. Düşük çarpma hızları malzeme yüzeyinde plastik deformasyona neden olacak gerilme değerlerinin oluşturmaz ve aşınma yüzey yorulması oluşur. Çok yüksek parçacık hızlarda çarpma yüzeylerinde erime olur.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Kullanılan Malzemelerin Kimyasal Yapısı, Temini ve Hazırlanması

Fe, Ni, Cu, Cr, Al, Si tozları %99 saflıkta Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Temin edilen tozların ortalama boyutları 325 mesh' dir. Temin edilen tozlar Şekil 8.1. de görüldüğü üzere laboratuvar tipi Glove Box içerisinde muhafaza edilmiştir.



Şekil 8.1. Glove Box içerisinde muhafaza edilen tozlar

8.2. Mekanik Alaşımlama

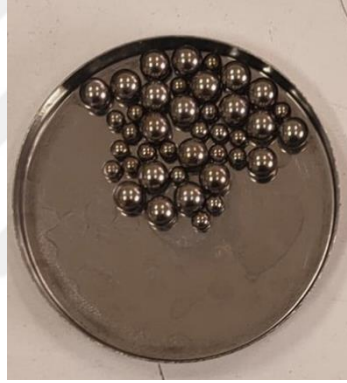
Mekanik alaşımlanacak olan tozların bileşenleri $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}$ ve $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ olarak belirlenmiştir. 10 gramlık hazırlanan karışımların miktarları Tablo 8.1. de verilmiştir.

Tablo 8.1. Alaşımların Karışım Miktarları

ALAŞIMLAR	Cu	Cr	Fe	Ni	Al	Si
$\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}$	2,45	2,25	2,33	2,41	0,56	-
$\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$	2,32	2,12	2,2	2,28	0,53	0,55

Hazırlanan 10 g tozun karışımı Ø10 mm çapında tungsten karbür bilyeler (Şekil 8.2) yardımı ile paslanmaz çelik hazne içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 8.3). Mekanik Alaşımlama işleminde kullanılan parametreler; 10:1 bilya : toz oranı, 400 rpm dönüş hızı, 20 dk. bir yönde çevrim süresi, 20 dk. ters yönde çevrim süresi, 20 dk. her çevrim arası bekleme şeklinde ayarlanmıştır. Ayrıca tozlara %2 oranında Metanol Ajan ilavesi yapılarak tozların çevrim esnasında soğuk kaynaklanma ve oksidasyon etkisi minimize edilmiştir. Toplam alaşımla süresi ise 24 saat olarak ayarlanmıştır. Alaşımlama işlemi bittikten sonra tozlar hazne içerisinden alınmış ve hazne çeperinde kalan tozlar temizlenmiştir (Şekil 8.4).

Hazneden çıkarılan tozlar daha sonra 6 saat boyunca 100°C sıcaklıkta bekletilerek kalan Metanol'ün tozlardan uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 8.2. Tungsten Karbür Bilyeler



Şekil 8.3. Paslanmaz Çelik Hazne



Şekil 8.4. Mekanik Alaşımlama Sonrası Çıkarılan Tozlar

Kurutulan tozlar Ø10 mm silindirik kalıpların içerisine yerleştirilerek (Şekil 8.5) 500 MPa basınç altında hidrolik pres (Şekil 8.6) altında pelet haline getirilmiştir (Şekil 8.7). Elde edilen peletler 1200°C sıcaklıkta 6 saat sürekli argon gaz akışlı ortamda sinterlenmiştir (Şekil 8.8).



Şekil 8.5. Ø10 mm Pres Kalıbı



Şekil 8.6. Hidrolik Pres



Şekil 8.7. Pelet Malzeme



Şekil 8.8. Sinterleme Fırını

8.3. TIG ve Lazer Yüzey Ergitme İşlemi

Üretilen alaşımların yüzeyinde bulunan oksit kalıntıları ve kirliliklerin temizlenmesi amacı ile 240 ve 600 mesh'lik Silisyum Karbür zımparalar yardımı ile yüzeyleri temizlenmiştir.

Üretilen alaşımlar TIG ergitme işlemine tabi tutulmuştur. TIG ergitme işlemi Kolarc T200 Dc Pulse Marka TIG Kaynak makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ergitme esnasında kullanılan parametreler Tablo 8.2. de gösterilmiştir.

Tablo 8.2. TIG Ergitme İşlemi Parametreleri

PARAMETRELER	DEĞERLER
Amper / Volt	45A / 5V
Kaynak Hızı	1.209 – 1.510 mm/s
Koruyucu Gaz	%99.9 Ar
Koruyucu Gaz Akış Hızı	17 l/min.
Elektrot	%2 ThO ₂ – Tungsten Elektrot
Elektrot Çapı	2.4 mm



Şekil 8.9. TIG Ergitme Uygulanmış Pelet



Şekil 8.10. Kullanılan TIG Kaynak Makinesi



Şekil 8.11. TIG Kaynak Başlığı

Fakat TIG ile yapılan ergitmeler sonrasında alüminyumun aşırı tükenmesi ve peletlerde aşırı ITAB etkisinin gözlenmesi nedeniyle tez çalışması kapsamında lazer ergitme işlemi yapılmasına karar verilmiştir.

Üretilen alaşımlar Lazer ergitme işlemine tabi tutulmuş parametreler Tablo 8.3’ de gösterilmiştir. ALPHA LASER, AL200 Marka Lazer Kaynak makinesi kullanılmıştır.

Tablo 8.3. TIG Ergitme İşlemi Parametreleri

PARAMETRELER	DEĞERLER
Güç (W)	178.1
Darbe Süresi (ms)	5.5
Darbe Enerjisi (J)	7.27
Frekans (Hz)	24.5
Spot Çapı (mm)	0.6
İlerleme Hızı (mm/sn)	10
Koruyucu (Argon) Gaz Akış Hızı (l/min)	10



Şekil 8.12. Lazer Ergitme Uygulanmış Peletler



Şekil 8.13. Kullanılan Lazer Kaynak Makinesi

8.4. Numunelerin Aşınma, Korozyon ve Yüksek Sıcaklık Oksidasyon Testleri

Lazer ergitilmiş ve ergitilmemiş numuneler oksidasyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Oksidasyon testleri Protherm PLF 130/25 marka yüksek sıcaklık kül fırınında açık atmosferde gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.14.).

İzotermal oksidasyon testleri 1000 °C'de 5, 25, 55 ve 75 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Testler, laboratuvar ortamında bir mufla fırınında (Protherm, PLF 130/15) gerçekleştirilmiştir. Numunelerin bir yüzeyinin lazerle eritilmesi nedeniyle numunelerde kütle kazancı ölçümleri gerçekleştirilmedi. Bu nedenle oksidasyon testlerinden sonra sadece oksit tufal kalınlığı ölçümleri yapılmıştır. Ancak sinterlenmiş CrCuFeNiAl_{0.5} aşırı oksidasyonu nedeniyle ölçümlerde dikkate alınmamıştır. Oksit kalınlığı hesabında Image Pro Plus 6 kullanılmıştır. Tüm oksidasyon aşamaları için her bir farklı 5 SEM görüntüsünden 10 ölçüm alınmıştır. Oksidasyon testleri sonrasında numuneler metalografik olarak hazırlanmış ve SEM (JEOL JSM-7001F, Japan) ve EDX dedektörü (Oxford Instruments, X-max 80 Aztec) kullanılarak kesitsel SEM görüntüleri, EDX analizi ve elemental haritalama görüntüleri alınmıştır.



Şekil 8.14. Oksidasyon Testlerinde Kullanılan Fırın

Testler, oda sıcaklığında açık atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Batan uç olarak 6 mm çapında WC bilyası kullanılmıştır. Test yükünün etkisini belirlemek için 5, 10 ve 15 N'luk yükler uygulanmıştır. Sonuçların doğruluğunu sağlamak için her test en az 3 kez tekrarlandı. Test sonunda oluşan izlerin genişliği en az 5 farklı noktadan ölçülerek hacim kaybı değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca profilometre cihazında aşınma izinin profil görüntüleri alınarak sonuçların doğruluğu kontrol edilmiştir. Aşınma mekanizmalarını belirlemek için TESCAN /MAIA3 XMU cihazı üzerinde aşınma izinin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

8.5. Numunelerin Karakterizasyonu

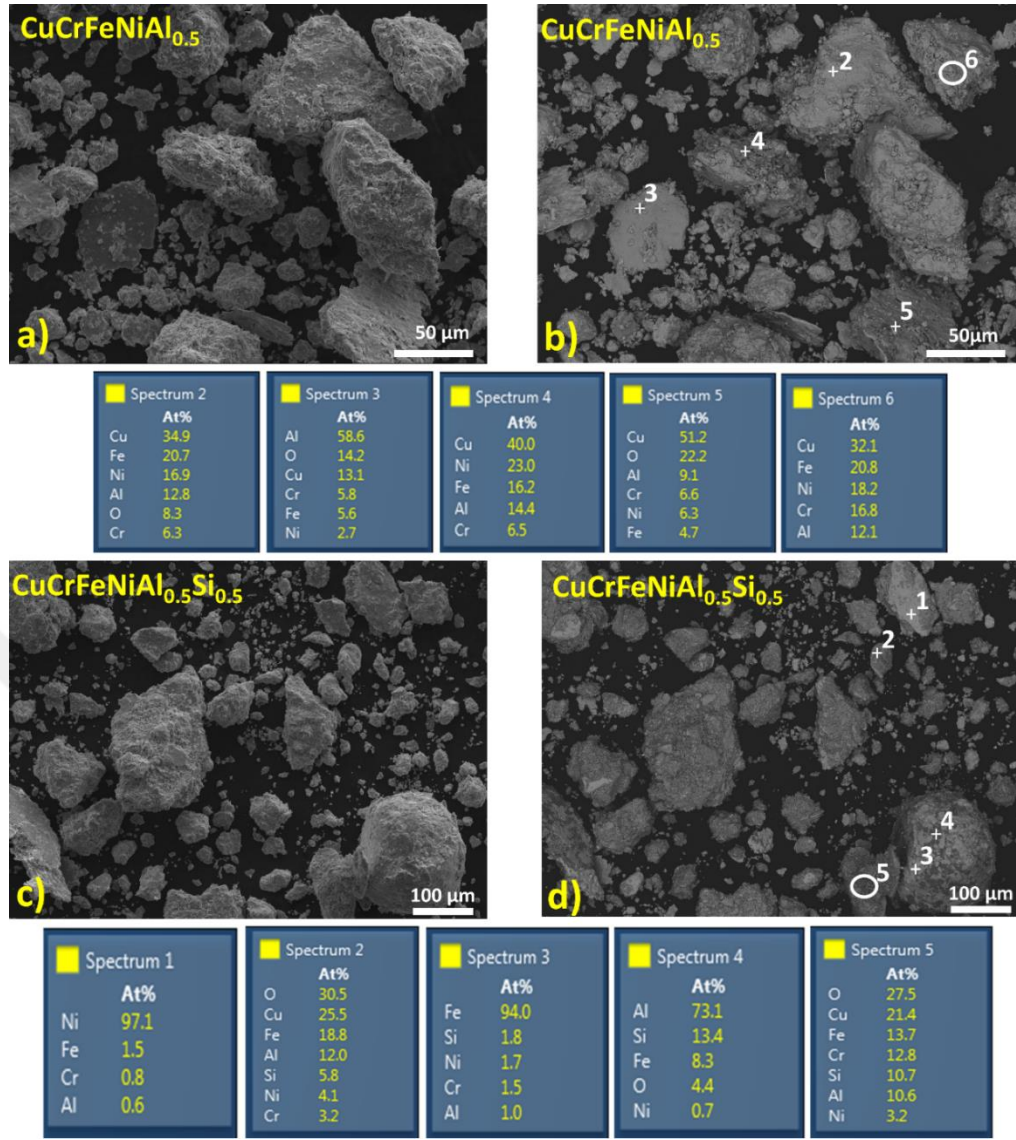
Numunelerin karakterizasyonunda geri saçılan elektron (BSE) dedektörü ile SEM, element nokta analizleri için SEM-EDX, elementel haritalamayı görebilmek için SEM-Mapping, faz tespiti ve dönüşümünü anlamak için XRD, oksit tabakası kalınlığı ve TGO tabaka kalınlığı ölçümleri için ise Image Pro Plus 6 yazılımı kullanılmıştır. Tüm numunelerden oksidasyondan önce ve sonra XRD analizlerine tabi tutarak oluşan faz tespitleri CuK α radyasyonlu Rigaku marka (dmax-2200 pc, Japonya) XRD cihazı ile yapılmıştır. XRD analizleri yapılırken parametreler, 40 kV voltaj ve 30 mA akım, 10,4018 derece/dakika tarama ile 0,01 derece adım genişliği şeklinde ayarlanmış, 2 θ Bragg açısı 10 ile 90 derece aralığında ölçüm yapılmıştır. XRD analizi yapılan numunelerin enine kesit görüntüleri JEOL marka SEM cihazında yapıldıktan sonra tüm numuneler soğuk bakalite alınıp sonrasında metalografik numune hazırlama adımlarına geçilmiştir.

Numuneler 180, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh zımparalarda, 250 rpm hızda Metkon marka zımparalama makinesinde yaklaşık 4'er dakika zımparalama yapılmıştır. Zımparalama işleminden sonra numune yüzeyleri alkolle temizlenmiş ve 1 μ 'lik parlatma çuhasında aynı boyutlardaki elmas aşındırıcı solüsyonları ile parlatma işlemi uygulanmıştır. Parlatma sonrasında numunelerin yüzeyleri alkol ile temizlenmiş ve kurumaya bırakılmıştır. Sonra SEM'de numuneleri incelemek üzere, bakalite iletken olması için vakumlu ortamda yaklaşık 10 nm kalınlıkta Altın-Paladyum karışımı kaplanmıştır.

9. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

9.1. Tozların, Sinterlenmiş ve Yeniden Ergitilmiş Peletlerin Mikro Yapısı

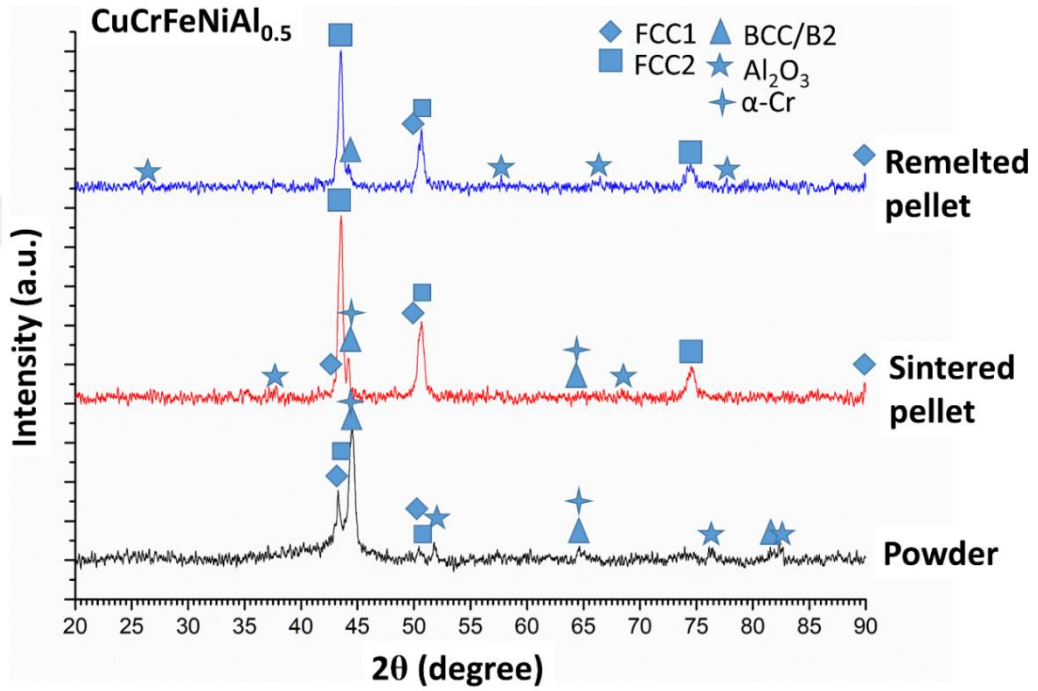
MA, parçacıkların soğuk kaynaklanmasını/bağlanmasını, plastik deformasyonu, interdifüzyonun yanı sıra bu parçacıkların kırılmasını sağlayabilir. Süreç, karmaşık morfolojiye ve parçacık yapısına yol açar. Şekil 9.1, mekanik olarak alaşımlanmış tozların SEM görüntülerini ve EDX sonuçlarını göstermektedir. MA işleminden sonra tozların boyutlarının çok değişken olduğu görülmektedir. Toz şekilleri, düzleştirilmiş veya soğuk kaynaklı formlar gibi farklı ve düzensiz morfolojiye sahiptir. SE-SEM görüntülerinde, tozlarda topaklaşma ve birbirine kenetlenme olduğu daha belirgindir. $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alaşımındaki tozların nispeten daha ince olduğu görülmektedir. BSE görüntülerinde konsantrasyon farklılıkları dikkat çekicidir. Bu da tozların tamamen alaşımlı olmadığını göstermektedir. $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ tozunun EDX analizlerinde (Şekil 9.1b) bazı partiküllerde oksidasyon olduğu anlaşılmaktadır. Spectrum 6'dan biraz daha büyük ölçekli EDX verileri, tozların önemli ölçüde birbirine kenetlendiğini gösteriyor. $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ tozlarında alaşım miktarının biraz daha az olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin, Spektrum 1 ve 3, yüksek miktarda Fe ve Ni nedeniyle alaşımlı olmadığını göstermektedir. Oksidasyon miktarının bazı bölgelerde yüksek olduğu gözlenmektedir. Spektrum 5'te ise bir partikülden daha geniş bir alanda alınan EDX analizinde tozların nispeten oksitlenmiş bir karışım gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 9.1'de alınan Spektrum 3 ve 4, tozların tamamen alaşımlı olmadığını ve kısmen birbirine kenetlendiğini göstermektedir. Elde edilen EDX sonuçları, Al ve Fe'nin baskın elementel dağılımını gösterir.



Şekil 9.1. Tozların SEM görüntüleri; a) SE, b) CrCuFeNiAl_{0.5}'in BSE-SEM görüntüleri ve, c) SE, d) CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'in BSE-SEM görüntüleri

Mekanik alaşımlama işleminden sonra elde edilen tozlarda tam alaşım oluşumu gözlenmemiştir. CrCuFeNiAl_{0.5} tozundan alınan XRD desenlerinde tozlarda FCC1, FCC2, BCC, B2 ve Al₂O₃ fazlarının oluştuğu gözlemlendi. Bu da SEM görüntülerinde gözlenen oksitlerin de Al₂O₃ olduğunu göstermektedir. Tozlardan alınan SEM ve XRD analizlerine göre bakırca zengin olanların FCC2 fazlarını, Fe, Ni ve Cr bakımından zengin tozların ise kısmen FCC1 fazlarını oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca B2 fazları NiAl fazlarına aitken, BCC fazları FeCr açısından zengin fazlardır. Tozların sinterlenmesi ile FCC2 faz miktarlarında önemli bir artış, BCC/B2 faz

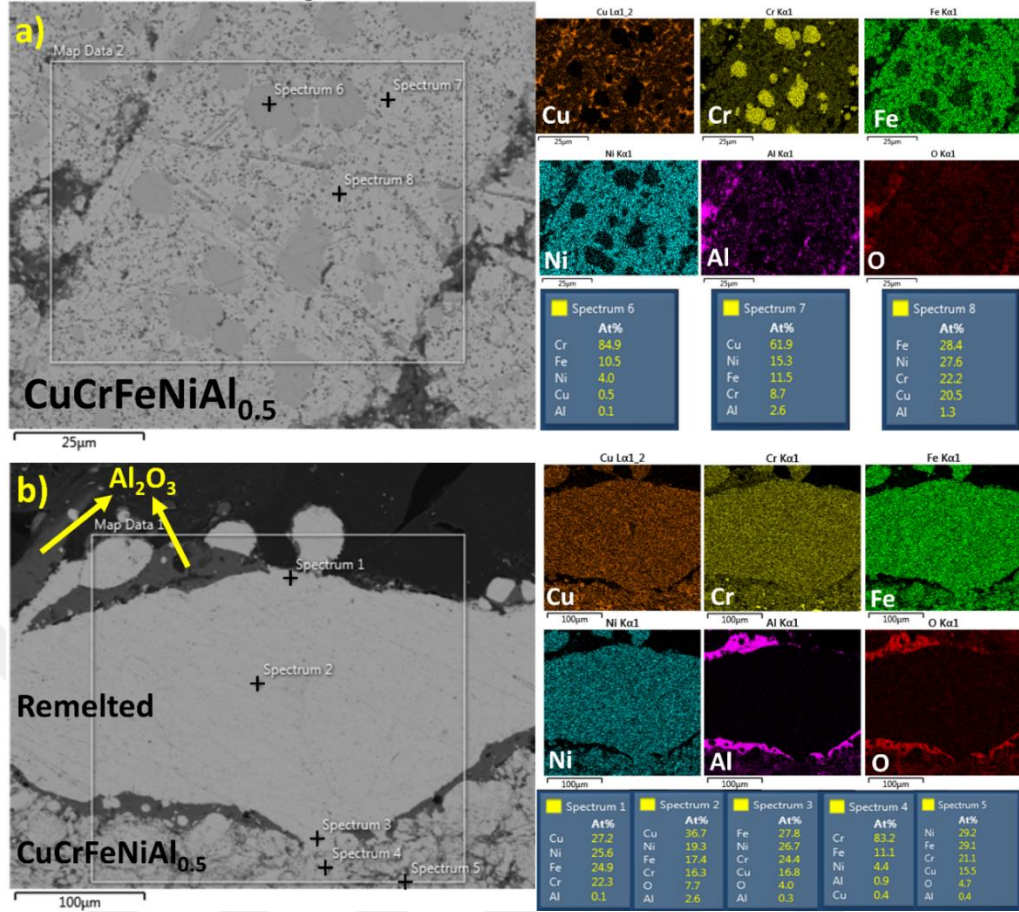
miktarlarında ise azalma olduğu görülmektedir. B2 fazındaki azalma ve Al_2O_3 oluşumu birbirini desteklemektedir. Çünkü NiAl bakımından zengin olan bu fazlar, alüminyumun oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı oksitlenerek Al_2O_3 'ü oluşturur. Lazer eritme sonrasında BCC/B2 ve FCC1 fazlarında hafif bir azalma olduğu görülmektedir. LR'den sonra, XRD zirveleri nispeten genişledi ve değişti. Bu, LR işleminin yüksek soğutma hızı nedeniyle tane incelmeye bağlanabilir.



Şekil 9.2. $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ 'in XRD paternleri

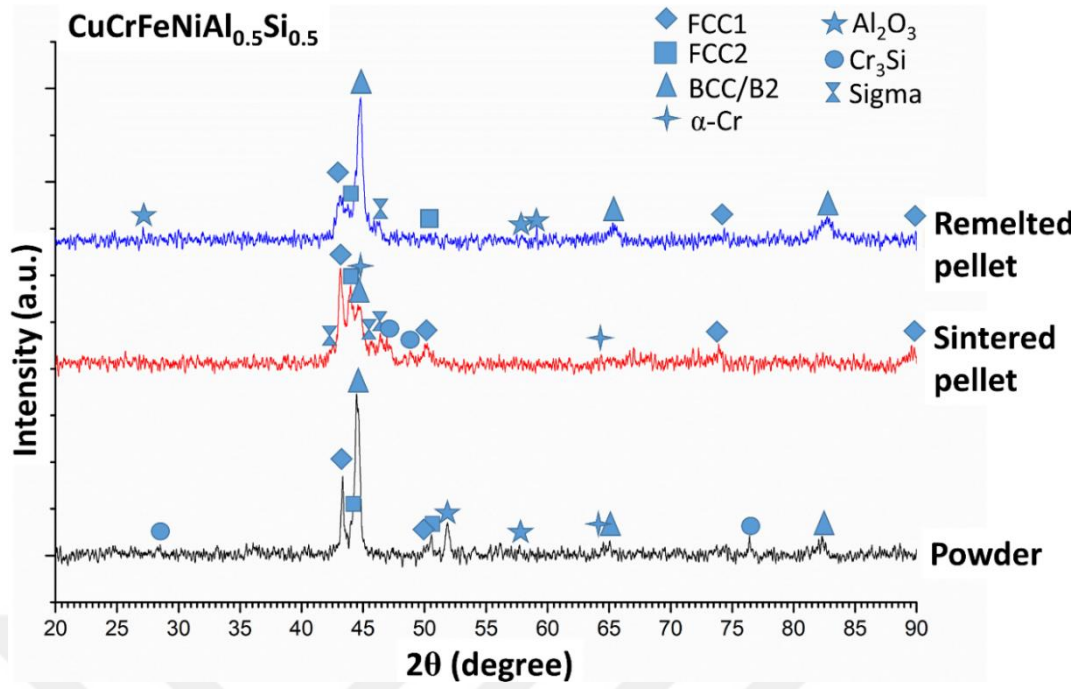
Sinterlenmiş ve yeniden eritilmiş $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ alaşımlarının SEM, EDX ve elemental haritalama görüntüleri Şekil 9.3'te verilmiştir. Mikroyapıda oksit oluşumunun gözenekliliğin varlığından daha fazla olduğu görülmektedir. Sinterlenen numunede koyu renkli alanların Al_2O_3 , koyu gri renklerin ise kromca zengin $\alpha\text{-Cr}$ fazlar olduğu (%83,2 at.%, Fe-11,1at.%) (Spectrum 6) olduğu anlaşılmıştır. Cr-Fe ikili faz diyagramı, $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ ve AlCrCuFeTi alaşımlarında da gözlenen $\alpha\text{-Cr}$ fazı olduğunu göstermektedir. Cr, yüksek bir erime noktasına sahiptir ve matris içinde katı olarak çözünmesi zordur; bu kolayca oksit film veya $\alpha\text{-Cr}$ fazlarının oluşumuna yol açmış olabilir. AlCoCrFeNi-Cu alaşımında benzer bir gözlem Oh ve diğerleri tarafından da rapor edilmiştir. SPS tekniğini kullanmasına rağmen. Spektrum 7'de

görece açık gri renkli fazların Cu yönünden zengin FCC1 fazları, gri renklerin ise FCC2 fazları olduğu anlaşılmaktadır. Mikroyapıda B2 fazlarının varlığı net olarak anlaşılamamıştır. Bu, presleme işlemi sırasında pelet içinde kalan gözeneklerde hava bulunmasıyla ilişkilendirilebilir. Dolayısıyla sinterleme sırasında gözenek çevresinde artan sıcaklık ve oksidasyon ile yapıdaki B2 fazları tükenerek Al_2O_3 'e dönüşür. Cu, Al hariç (-1 kJ/mol) alaşımdaki tüm elementlerle pozitif karışım entalpisine sahiptir. Bu, Cu haritalarında görülebileceği gibi, Cu'nun mikroyapıda ayrışmasına yol açar (Şekil 9.3a). Kesitsel SEM'de LR-CrCuFeNiAl_{0.5} alaşımına ait haritalama ve EDX analizi verilmiştir. Lazerle yeniden eritme, yüzeyden yaklaşık 160 µm'lik bir kalınlık etkiledi. Yeniden eritilmiş bölge neredeyse daha yoğundur ve nispeten oksit içermez. Alümina oluşumu hem üst hem de arayüz tabakalarında gözlenir. Bu da alaşımdaki alüminyumun tükenmesine yol açar. Aslında, lazer yeniden eritme işlemi Ar ortamında uygulanmıştır, ancak sinterlenmiş peletlerde hava içeren gözeneklerin varlığı, yüzeyin ve arayüzün oksidasyonuna da neden olmuş olabilir. Özellikle Al içeriği yüzeye yakın bölgelerde neredeyse tükenmiştir (Spektrum 1). Yeniden eritilmiş yüzey, baskın olarak FCC2 fazlarını gösteren Cu-Cr-Fe-Ni bileşiminden oluşur. Normalde bu faz daha yüksek Cu içeriği içerir ancak LR'nin etkisi mikroyapıda homojenleşmeyi sağlar ve benzer şekilde LR'den sonra α -Cr fazları kaybolur. Spektrum 2, mikro yapıda minör oksit dispersiyonlarının mevcut olduğunu göstermektedir (Lei ve diğerleri, 2021; Oh, Sharma, Lee ve Ahn, 2021; Takeuchi ve Inoue, 2005).



Şekil 9.3. SEM, EDX ve elemental haritalama görüntüleri; a) sinterlenmiş ve b) lazerle yeniden eritilmiş $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$

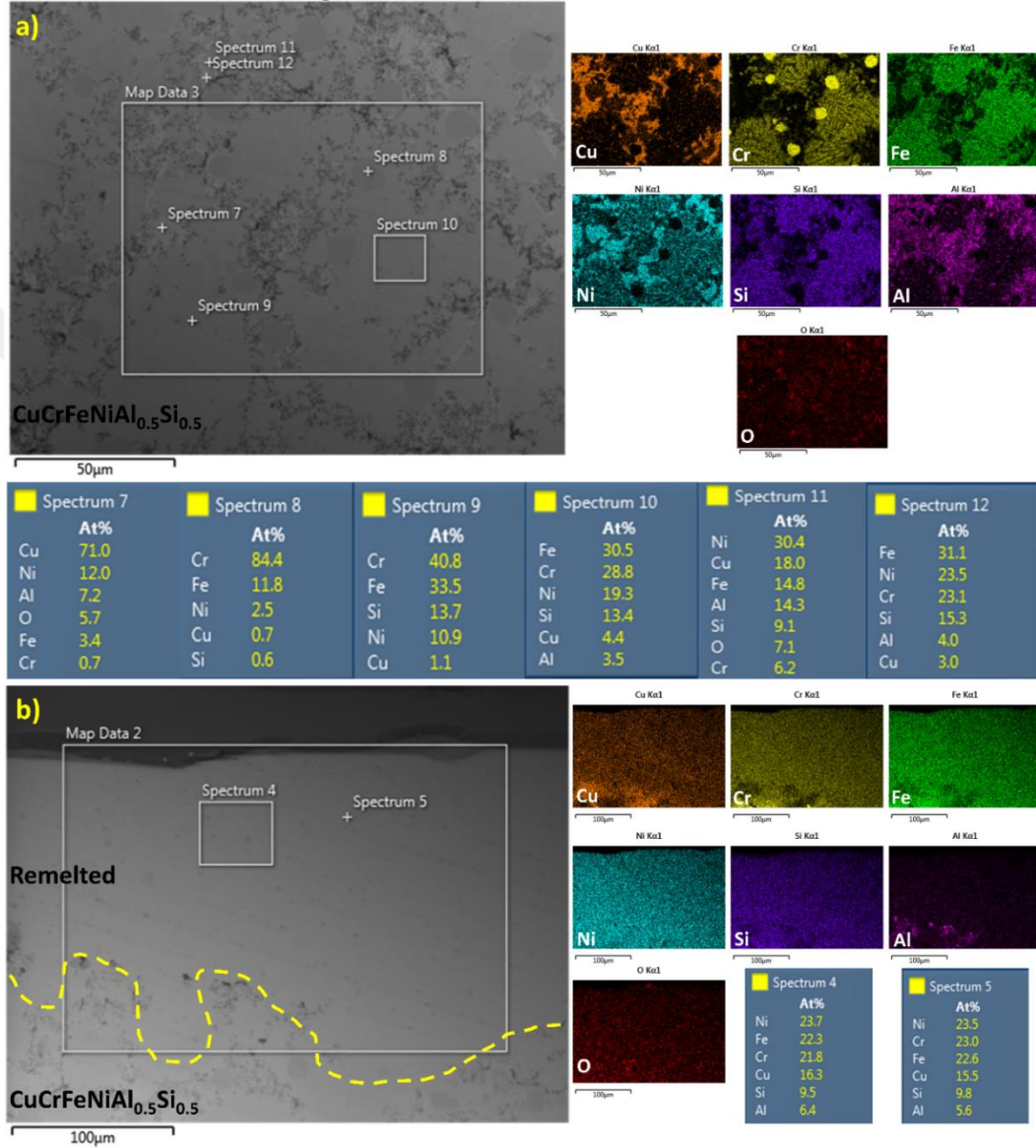
Şekil 9.4, $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 'in XRD modellerini toz, sinterlenmiş pelet ve LR peleti formlarında göstermektedir. Tozların XRD deseni, mekanik alaşımlamanın nispeten yüksek entropi fazlarının oluşumunu sağladığını, ancak XRD deseninde Cr_3Si ve $\alpha\text{-Cr}$ fazlarının da görüldüğünü göstermektedir. Kübik yapıdaki Cr_3Si intermetalik, alaşımdaki tüm element çiftleri arasında en düşük karışım entalpi değerlerinden biri olan çok negatif yüksek karıştırma entalpi değerine (-37 kJ/mol) sahiptir. Bu nedenle oluşumu karışım entalpi değeri ile ilişkilendirilebilir. Si'nin eklenmesi, sinterlemeden sonra elde edilen XRD modeline göre FCC1 fazlarını destekler. Ayrıca sinterlenmiş pelette CrFe açısından zengin bazı sigma fazları da görülmektedir. LR işlemi, FCC1 fazları, sigma, $\alpha\text{-Cr}$ ve Cr_3Si fazlarının azalmasını sağlar. Diğer bir deyişle, lazer eritmenin kısmi yüksek sıcaklık desteği ile Cr içeren faz ayrımları önemli ölçüde azalırken, Al_2O_3 oluşumları nispeten daha belirgindir.



Şekil 9.4. CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'in XRD paternleri

Şekil 9.5, hem sinterlenmiş hem de LR CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'in SEM mikro yapısını, EDX analizini ve element eşlemelerini göstermektedir. Alaşımın oksit içeriği CrCuFeNiAl_{0.5}'ten düşüktür. Parlak gri bölgeler (Spectrum 7) Cu fazları (FCC1) bakımından zenginken, koyu gri bölgeler α-Cr fazları (Spectrum 8) bakımından zengindir. α-Cr fazlarının varlığı, yüksek erime noktası nedeniyle peletlerin sinterlenmesinin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Çünkü daha yüksek bir erime noktası, katı halde daha düşük bir difüzyon katsayısına yol açabilir. Bu nedenle MA'dan sonra Cr diğer elementler kadar iyi alaşımlanmayabilir. Si elementinin eklenmesi, Şekil 9.5a'daki element eşleme görüntüleri dikkate alındığında α-Cr faz içeriklerini nispeten azaltmıştır. Spektrum 9, sigma fazları açısından zenginken, Spektrum 12, FCC2 fazlarına aittir. B2 fazları Spektrum 11'de daha görünürken, siyah bölgeler Al₂O₃ fazlarıdır. Bu bölgedeki Spektrum 10 ve elemental haritalama dikkate alındığında (özellikle Cr renkleri göz önüne alındığında), FeCr bakımından zengin faz (BCC) ve az miktarda NiAl bakımından zengin fazların (B2) spinodal olarak ayrıştığı düşünülmektedir. Bu ayrışma, tutarlı iki fazın varlığı nedeniyle alaşımın sertliğini artırır. Benzer gözlem CoCrFeNiAl bazlı yüksek entropili alaşımlarda da görülmektedir. LR'nin etkisiyle faz ayrımları önemli ölçüde ortadan kalktı. LR işleminde sadece mikroyapıda homojenlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda tane

incelmesi de gözlenir. Bu aynı zamanda temel dağılımlardan da anlaşılabilir. Ayrıca EDX analizinden alaşım bileşimine göre de elementlerin hemen hemen homojen olduğu anlaşılmaktadır. Sadece alüminyum miktarında çok az bir azalma vardır. Bunun peletin sinterlenmesi sırasında yapısındaki gözeneklerin yanı sıra MA sırasındaki oksidasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 9.5. SEM, EDX ve elementel haritalama görüntüleri; a) sinterlenmiş ve b) lazerle yeniden eritilmiş $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$

Lazer eritme işlemi ile her iki alaşımda da faz ayrılmaları ve segregasyonlar azaltılmış, yüksek entropili fazların oluşumu desteklenmiştir. HEA'larda katı çözelti

fazlarının oluşumunda bazı kriterler kullanılır. Bu termodinamik parametrelerden bazıları karışım entalpisi (ΔH_{mix}), karışım entropisi (ΔS_{mix}), atomik büyüklük farkı (δ), Ω ve valans elektron konsantrasyonudur (VEC). Bu parametrelerin hesaplanmasında kullanılan formüller sırasıyla aşağıda özetlenmiştir.

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^n \Delta H_{mix}^{ij} c_i \cdot c_j \quad (9.1)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \cdot \ln(c_i) \quad (9.2)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (T_m)_i ; \quad \Omega = \frac{\Delta S_{mix} T_m}{|\Delta H_{mix}|} \quad (9.3)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i ; \quad \delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (9.4)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (VEC)_i \quad (9.5)$$

Burada c_i ve c_j elementlerin atomik konsantrasyonlarıdır, T_m elementlerin erime noktasıdır, r_i elementlerin atomik yarıçapıdır, $\bar{r}$ elementlerin yarıçaplarının ortalamasıdır. Verilen formüllere göre, katı çözelti fazının oluşumunda önerilen aralıklar $-22 < \Delta H_{mix} < 7$ kJ/mol, $11 < \Delta S_{mix} < 19.5$ J/(mol.K), $\Omega < 1$ ve $0 < \delta < 8.5$ olmalıdır. Ancak $4 < \delta \leq 6,6$ olduğunda intermetalik fazlar oluşabilir. Bunlara ek olarak VEC değerleri oluşan fazlar hakkında bazı tahminler verebilir. Örneğin $VEC < 6.87$ ise sadece BCC fazları oluşacaktır. $6.87 < VEC < 8$ olduğunda, alaşımda hem BCC hem de FCC fazı mevcuttur. $VEC > 8$ ise sadece FCC faz oluşumu görülebilir. Hesaplamalardan sonra elde edilen sonuçlar her bir alaşım için aşağıda verilmiştir (Guo, 2015; Yang ve Zhang, 2012).

Tablo 9.1. Alaşımların bazı özel katı çözelti parametreleri

Alloys	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	Ω	δ	VEC
CrCuFeNiAl _{0.5}	-1.74	12.99	10.37	4.36	8.1
CrCuFeNiAl _{0.5} Si _{0.5}	-12.68	14.53	1.4	4.73	7.7

Tablo 9.1'e göre elde edilen değerler alaşımda katı çözelti oluşumunu desteklemektedir. LR işlemi her iki alaşımda da baskın olarak katı çözelti fazlarının oluşumunu sağlamıştır. VEC değerleri, lazerle yeniden eritilmiş numuneler için elde edilen XRD verileriyle nispeten tutarlıdır. Küçük bir sigma fazının varlığına rağmen, CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'te VEC sonucuyla ($6.87 < VEC < 8$) tutarlı olan baskın FCC ve BCC

fazları elde edilir. Bununla birlikte, CrCuFeNiAl_{0.5} için VEC değeri, FCC faz oluşumunu destekleyen 8'den yüksektir. Bu alaşımda FCC fazı oldukça baskındır ancak XRD paterni BCC fazlarının da mevcut olabileceğini göstermektedir. Yüksek entropili alaşımlarda, ana elementin yüksek miktarda kullanıldığı bazı durumlarda tek bir katı çözelti oluşumu gözlenebilir. Ancak çoğu zaman birden fazla faz oluşumu gözlenebilir. Kullanılan elementler ve birbirleri ile etkileşimleri, doğru faz tahminleri yapmayı veya analiz etmeyi zorlaştırır. Cu-Cr-Fe-Ni bazı fiziksel özellikler açısından nispeten benzer özelliklere sahipken, Al ve Si farklı atom çaplarına ve bunlara kıyasla yüksek negatif karışım entalpi değerlerine sahiptir. Öte yandan, Cu'nun pozitif entalpi değerleri, alaşımda tek bir katı faz oluşumunu zorlaştırıyordu. Sonuç olarak bu çalışmada Tablo 9.1'deki verilere göre lazerle yeniden eritilmiş alaşımların kısmen katı çözelti oluşumu sağladığı anlaşılmıştır.

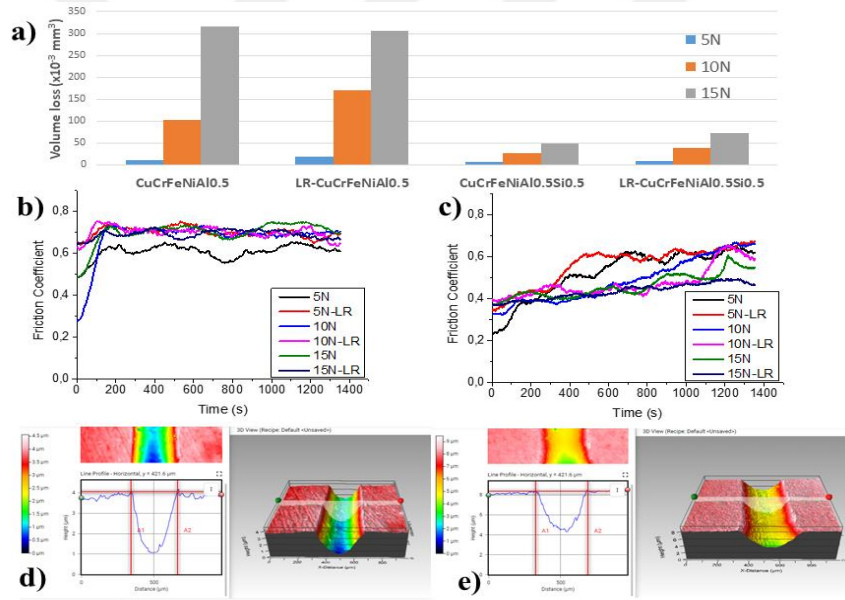
Toz metalürjisi ve ark eritme ile üretilen AlCrCuFeNi alaşımı hem FCC hem de BCC fazları sergiler. Mevcut çalışmada, oluşturulan fazlar benzerdir. Diğer çalışmalarda, katkılı olarak üretilmiş AlCrCuFeNi alaşımı benzer fazlar sergiler. Oluşan fazlarda FCC fazları Cuca zenginken, BCC fazlarındaki dendritik yapılar NiAl bakımından zengin dendritler ve FeCr bakımından zengin interdendritler olarak tanımlanır. Çalışmamızda sinterleme sırasında Al içeriği önemli ölçüde azalmıştır. Böylece, BCC yapılı FeCr fazları gözlenirken, NiAl bakımından zengin fazlar görünür olarak gözlenmez. Başka bir çalışmada, seçici olarak lazerle yeniden eritilmiş AlCrCuFeNi alaşımı, oldukça hızlı katılaşma süreci nedeniyle yalnızca aşırı doymuş bir BCC fazından oluşur. Yüksek soğutma, alaşımda faz ayırmasına izin vermez. Bu sonuç, daha düşük alüminyum içeriği nedeniyle mevcut çalışma ile tutarsızdır. CrCuFeNiAl_{0.5}'e Si eklenmesi, aynı sinterleme koşulları altında alaşımın mikro yapısını ve oksit içeriğini iyileştirmiştir. Si, alaşımdaki diğer elementlerle en yüksek negatif karışım entalpisine ve düşük atomik yarıçapa sahiptir. Si'nin bu özellikleri alaşımların faz dağılımını değiştirmiştir. Ayrıca α -Cr ve Cr₃Si, ikili faz diyagramlarına göre bir ötektik oluşturur. Bu hem daha iyi sinterleme kabiliyetine hem de alaşımdaki α -Cr fazlarının azalmasına yol açmış olabilir. Bir literatür çalışmasında, AlCoCrFeNi alaşımına Si ilavesiyle alaşımın ayrışmasının daha da arttığı bildirilmiştir. Artan Si içeriği ile ayrışmanın arttığı ve Ni-Al ve Fe-Cr ayrışmasının daha belirgin hale geldiği

gözlendi. Bu çalışmada Co yerine Cu kullanılması nedeniyle FeCr ce zengin fazların ayrışması ile bakırca zengin fazların ayrışması benzer şekilde gözlenmiştir. Chandrakar ve ark., AlCoCrCuFeNi alaşımına Si ilavesinin BCC ve sigma fazlarında artışa ve FCC fazında azalmaya yol açtığını bildirmiştir. Bu, gerilme enerjisinden dolayı kafes bozulma enerjisindeki gevşeme ile ilişkilendirildi. BCC ve sigma fazlarının varlığı da alaşımın sertliğini arttırır. Mevcut çalışmamızda da benzer bir sonuç görülmektedir. Benzer şekilde başka bir çalışmada, %0.3 at.Si ilavesi AlCoCrCuFeNiSix'te faz ayırmasına yol açarken, %0.6 at.Si ilavesi sigma fazları oluşturmuştur. Ek olarak, Si ilavesi, Al'in tükenmesini ve alaşımın dahili oksidasyonunu engelledi ve ayrıca yeniden eritilmiş mikroyapıda önemli bir iyileşmeye katkıda bulundu.

9.2. Alaşımların Aşınma Davranışları

Çalışmada gerçekleştirilen ball-on-disc aşınma testlerindeki hacim kaybı miktarları Şekil 9.6a'daki grafikte verilmiştir. Aşınma testleri, üç farklı parametre hakkında bilgi sağlar. Birinci parametre olarak aşınma testlerinde uygulanan yükler gösterilebilir. İkinci parametre uygulanan lazerle yeniden eritme işlemi iken, son parametre kompozisyon farkı olarak değerlendirilebilir. Öncelikle yük etkisinden bahsetmek gerekirse hacim kaybı değerlerinden de görüleceği üzere artan yüke bağlı olarak hacim kayıplarında artış olmuştur. Numune üzerinde nüfuz eden topun etkisi arttıkça, yük nedeniyle aşınma kaybındaki artış beklenen bir sonuçtur. Artan yüke bağlı olarak CrCuFeNiAl_{0.5} numunelerinde yük daha etkili olurken, CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} numunelerinde daha az etkili olduğu görülmektedir. Bu noktada bir sebep belirtmek gerekirse belki sertliğin etkisinden bahsedilebilir. Si içeren numunelerin sertliğinin yüksek olması bu numunelerin yük artışından daha az etkilenmesine neden olmuş olabilir. Aşınma direncinde sonuçları etkileyen en önemli faktörün sertlik olduğunu söylemek yanlış olmayacaktır. Sertlik arttıkça kesici uca karşı direnç artacağından delici ucun etkisi daha sınırlı olacak ve aşınma kayıpları azalacaktır. Bu çalışma için sadece sertliğin yük üzerindeki etkisinden bahsetmek yeterli olmayacaktır. Çünkü hem bileşime hem de lazer eritme işlemine bağlı olarak numunelerin sertlik değerlerinde değişimler meydana gelmiştir. CrCuFeNiAl_{0.5}, LR-CrCuFeNiAl_{0.5}, CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} ve LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} numunelerinin ortalama

sertlikleri sırasıyla 211 HV, 285 HV, 556 HV ve 783 HV idi. Diğer bir deyişle, alaşımların sertliği hem %0,5 Si ilavesiyle hem de lazerle yeniden eritme işleminden sonra artmıştır. Aslında sertlikteki bu artıştan dolayı aşınma kayıplarında azalma beklemek mantıklıdır. Nitekim Si ilavesinin neden olduğu sertlik artışı, numunelerin aşınma direncini de arttırmıştır. Yüksek entropili alaşımlarda Si'nin hem oluşturduğu güçlü intermetalik fazlar hem de atomik yarıçap farkından dolayı oluşturduğu distorsiyon nedeniyle sertliği artırması doğaldır. Böylece aşınma direncinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca Şekil 9.6b-c'de verilen sürtünme eğrileri incelendiğinde Si içeren numunelerin sürtünme katsayılarının hem sinterlenmiş durumda hem de lazerle yeniden eritilmiş durumda daha düşük değerlerde kaldığı görülmektedir. Aşınma hacmi kayıplarının daha düşük olmasında bir diğer etken olarak sürtünmeye karşı direncin azalması söylenebilir.



Şekil 9.6. a) Numunelerin hacim kayıpları, b) CrCuFeNiAl_{0.5} numunelerinin sürtünme eğrileri, c) CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} numunelerinin sürtünme eğrileri, d) CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} için 5N altında test edilen aşınma izinin profilometre görünümü numune, e) LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} numunesi için 5N altında test edilen aşınma izinin profilometre görünümü.

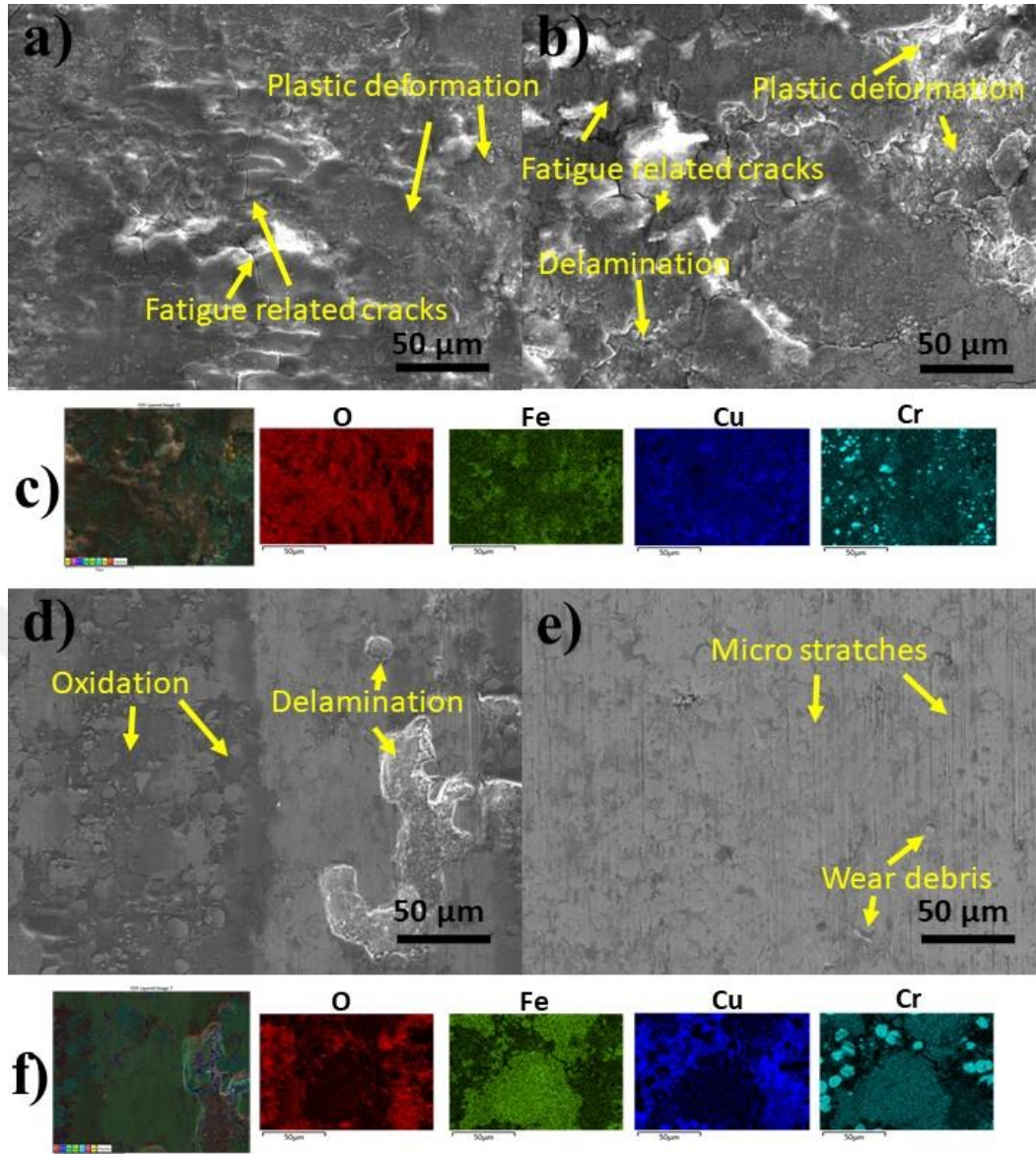
Bu çalışmada aşınma testlerinde dikkat çeken en önemli nokta bir diğer parametre olan lazerle yeniden eritme işlemine göre oluşan hacim kayıplarıdır. CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaışımının 5 N yük altında yapılan testlerden sonraki aşınma profili profil görüntüleri Şekil 9.6d-e'de verilmiştir. Görsellere bakıldığında lazer eritme

sonrası oluşan aşınma izinin hem daha derin hem de daha geniş olduğu görülüyor ki bu da hacim kaybı değerlerini teyit ediyor. Lazerle yeniden eritme işleminden sonra numunelerdeki sertlikteki artış açıktır. Ancak aşınmayı etkileyen en önemli parametre sertlik olmasına rağmen sonuçlarda beklenmeyen bir durum söz konusudur. Aşınma direnci üzerinde olumlu bir etki yapmak yerine, lazerle yeniden eritme işlemi bazı durumlarda neredeyse etkisiz kaldı ve bazı durumlarda olumsuz etkilendi. Diğer bir deyişle, lazerle yeniden eritme işleminden sonra numunelerdeki hacim kayıpları bir miktar artmış, dolayısıyla aşınma direnci olumsuz etkilenmiştir. Bugüne kadar yapılan birçok çalışmada lazerle yeniden eritme işleminin aşınma direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Örneğin bu çalışmada bazı yazarlar tarafından $\text{CoCrFeNiAl}_x\text{Ti}_y$ alaşımına uygulanan lazerle yeniden eritme işlemi, sertlikteki artışa bağlı olarak aşınma kayıplarında azalma sağlamıştır. Benzer bir çalışmada Kong ve ark., lazerle yeniden eritmenin $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$ alaşımının aşınma direnci üzerindeki etkisini araştırdı. Lazerle yeniden eritme işlemi ile artan sertlik ve azalan sürtünme katsayısı nedeniyle aşınma kayıplarının azaldığı belirlenmiştir. Başka bir örnek, Luo ve diğerleri tarafından uygulanan lazerle yeniden eritme işlemidir. TiZrHfTaNb refrakter yüksek entropi alaşımı üzerinde. Lazer yüzey işleminden sonra aşınma oranlarının önemli ölçüde azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmalar ve benzeri örnekler açısından bu çalışmada elde edilen sonuçlar sıradışı olarak nitelendirilebilir. Bu noktada bakırın etkisinden bahsetmek gerekir. Lazerle yeniden eritmenin en önemli etkisi, hızlı ısıtma ve soğutmanın neden olduğu faz ve parçacık boyutu değişiklikleridir. Bu çalışmada SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi lazerden etkilenen bölgelerin mikro yapısında değişiklik olmuştur. Sinterleme sonrasında lazerle yeniden eritme sonrasında birden fazla fazın olduğu yüzey alanında homojen bir yapı oluşturulmuştur. Sinterleme sonrasında yapıda yüksek Cu içeriğine sahip bölgeler gözlemlenmiştir. Cu açısından zengin bölgeler, lazerle yeniden eritmeden sonra kaybolmuştur. Lazerle yeniden eritme sonrası aşınma kayıplarındaki olağandışı durumun tam da bu Cu bölgelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Normalde, lazerle yeniden eritme işleminden sonra sürtünme katsayılarında genel bir düşüş olur. Bunun bir örneği, Lyu ve diğerleri tarafından uygulanan lazerle yeniden eritme işlemidir. CoCrFeNiAl_x yüksek entropi alaşımına. Çalışmada, lazerle yeniden eritme işleminden sonra sürtünme katsayısı azalmıştır. Yine Miao ve ark. aynı durumu AlCoCrFeNi yüksek

entropili alaşımda belirlemişlerdir. Benzer şekilde, önceki çalışmamızda, lazerle yeniden eritme işleminden sonra sürtünme katsayısı düşmüştür. Bu çalışmada LR-CrCuFeNiAl_{0.5} ve LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımları üzerinde yapılan testlerden sonra sürtünme katsayısı değerlerinin çok fazla düşmediği hatta bazı durumlarda arttığı tespit edilmiştir. Sinterlenmiş numunelerde sürtünme katsayısının daha düşük olması yapıdaki bakırca zengin bölgelerin bulunmasına bağlanabilir. Cu'nun kendi kendini yağlama etkisi yarattığından daha önce birçok çalışmada bahsedilmiştir. Sinterlenmiş numunelerde sürtünme katsayısının beklenenden düşük çıkmasının neredeyse safa yakın Cu zengini fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu fazın yağlama etkisi vardır, bu da sürtünme katsayısının düşmesine neden olur, bu nedenle aşınma kayıpları beklenenden daha düşüktür. Benzer bir etki Moghaddam ve ark. CoCrCu_{1-x}FeNi_x yüksek entropi alaşımında hemen hemen saf olan Cu fazının sürtünme katsayısında azalma sağladığı tespit edilmiştir. Aslında, Verma ve ark. 2019 yılında bakırın bu etkisinden bahsederken ilk olarak kendileri tarafından belirlendiğini iddia etmişlerdir. CoCrFeNiCu_x yüksek entropili alaşımda Cu'nun oluşturduğu oksit ile yağlayıcı etkiye sahip olduğunu, sürtünme katsayısını düşürdüğünü ve aşınma direncini arttırdığını belirlemişlerdir. Bu nedenle, bakırın HEA sistemlerinde potansiyel bir kendi kendini yağlama maddesi olarak kullanılabileceğini öne sürdüler. Bahsedilen referanslar dikkate alındığında, bu çalışmada görülen sıradışı aşınma kayıplarının nedeni anlaşılmaktadır. Lazer işleminden önce yapıdaki Cu bakımından zengin faz bir yağlayıcı görevi görerek sürtünme katsayısını beklenenden düşük tuttu, bu nedenle aşınma kayıpları düşük çıkmıştır. Lazerle yeniden eritme sonrasında sertlikteki artışa rağmen aşınma direncinde beklenen iyileşme gözlenmemiştir (Ostovari Moghaddam ve diğerleri, 2021; Verma ve diğerleri, 2019).

Şekil 9.7'de aşınma testleri sonucunda oluşan izlerin SEM ve EDX görüntüleri verilmiştir. Sinterlenmiş CrCuFeNiAl_{0.5} alaşımının (Şekil 9.7a) aşınmış yüzeyinde oksidasyon, plastik deformasyon ve yorulma aşınması ile birlikte delaminasyon tipi aşınma mekanizması gözlenmiştir. Bir cismin yüzey altındaki başka bir cisme uyguladığı yükün yarattığı gerilmeler, o cismin çekme dayanımının üzerine çıkarak yüzeyin altında çatlaklar oluşturur. Bu çatlaklar birleşip yüzeye çıktığında malzeme kaybı meydana gelir. Bu numunenin yüzeyinde görülen çatlaklar zamanla yorulma

sonucu oluşmuştur. Ve zamanla çatlakların birleşmesi ile delaminasyona bağlı malzeme kaybı meydana gelmiştir. LR-CrCuFeNiAl_{0.5} numunesinin aşınmış yüzeyinde (Şekil 9.7b) de aynı mekanizmalarla aşırı plastik deformasyon görmek mümkündür. Si içeren alaşımın sinterleme sonrası aşınma yüzeyi görüntüsü Şekil 9.7d'de verilmiştir. Burada baskın aşınma mekanizmasının oksidasyon olduğu ve kısmen yüzeyden delaminasyon sonucu oluşan dökülmelerin olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, daha önce de belirtildiği gibi, Si örneklerinin yüzey morfolojileri, silikon olmayan örneklerle karşılaştırıldığında çok daha pürüzsüz görünmektedir. Bunun en önemli nedeni, eklenen Si elementi ile alaşımın sertliğinin artmasıdır. Böylece, aşındırıcı bilye, numuneye nüfuz etmeden önce birim zamanda yüzey üzerinde giderek daha fazla hareket etti. Dolayısıyla ortaya çıkan ısı, yüzeyde oksit tabakası oluşturarak yağlayıcı bir tabaka oluşturmuş ve belirtilen yüklerde malzeme yüzeyinin daha az deforme olmasına neden olmuştur. Aynısı, lazerle yeniden eritilmiş durum için de geçerlidir (Şekil 9.7e). Lazerle yeniden eritilmiş halden farklı olarak, yüzeydeki oksidasyonun daha homojen olduğundan ve aşınma kalıntılarının oluşturduğu mikro çiziklerin görüldüğünden bahsetmek mümkündür. EDX analizine bakıldığında (Şekil 9.7c,9.7f), aşınmış yüzeylerde oksidasyon meydana geldiği görülmektedir. Sinterleme sonrası Cu içeriği yüksek olan bölgelerde oksit oluşumu dikkat çekmektedir. Bu, Cu'nun önceki bölümde açıklanan sürtünme katsayısını azalttığı gerçeğini desteklemektedir.



Şekil 9.7. 15 N altında test edilen aşınmış yüzeylerin SEM-EDX analizleri: a) CrCuFeNiAl_{0.5}, b) LR-CrCuFeNiAl_{0.5}, c) CrCuFeNiAl_{0.5}, d) CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}, e) LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}, f) CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}

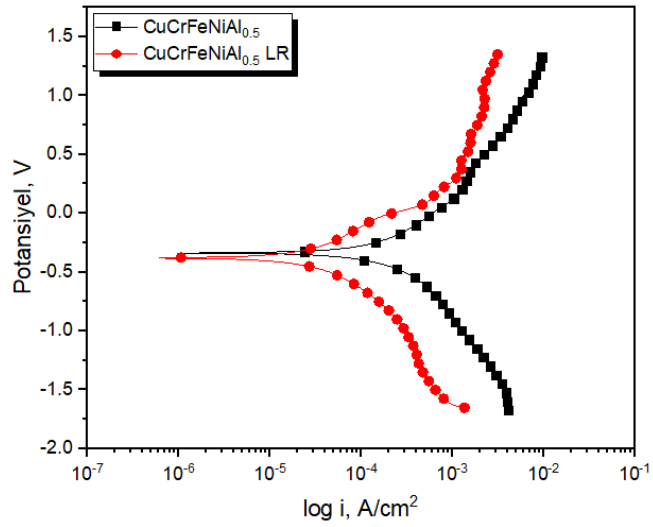
9.3. Alaşımların Korozyon Performansları

Sinterlenmiş ve lazer yeniden ergitme yöntemleriyle üretilmiş $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}$ ve $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alaşımların Tafel (potansiyodinamik polarizasyon) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) lmleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal lmler Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Blm'nde bulunan Gamry marka Interface 1010E model cihazda yapılmıştır (şekil 9.8). Yapılan ölçümlerin analizleri ve sonuçları ise Gamry Echem Analyst yazılımı sayesinde bulunmuştur. Tafel ve EIS lmleri üç elektrotlu sistem ile ağ. %3,5 NaCl zeltisi içinde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, alışma elektrotu olarak belirlenen alaşımlar, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. lmlere başlamadan önce tüm numunelere 1 saat boyunca açık devre potansiyeli (OCP: Open circuit potential) uygulanmıştır. Tafel lmleri, 10 mV/dk tarama hızında -1.5 V ve 1,5 V aralığında yapılmıştır.

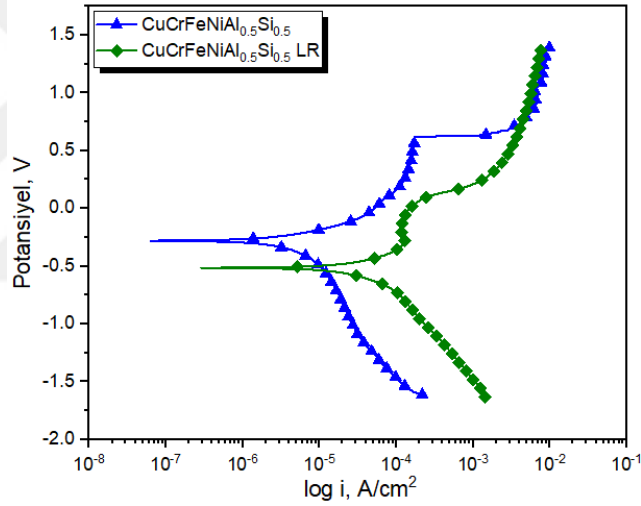


şekil 9.8. Gamry marka Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ve analizlerin gerçekleştirildiği bilgisayar

Bu çalışmada hem sinterlenmiş hem de lazer yeniden ergitmeyle üretilen $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}$ ve $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alaşımların korozyon özellikleri incelenmiştir. Ağ. %3,5 NaCl zeltisi ortamında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}$ ve $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alaşımları için sırasıyla şekil 9.9 ve şekil 9.10' da gösterilmiştir.



Şekil 9.9. Sinterlenmiş ve lazer yeniden ergitme (LR) yöntemleriyle üretilmiş CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımların Tafel eğrileri



Şekil 9.10. Sinterlenmiş ve lazer yeniden ergitme (LR) yöntemleriyle üretilmiş CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımların Tafel eğrileri

Bu şekillerden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerleri ise Tablo 9.2' de verilmiştir. Korozyon hızı hesaplamasının da aşağıdaki formül kullanılmıştır (Ren ve diğerleri, 2022).

$$CR = 3,27 \times 10^{-3} \cdot i_{\text{corr}} \cdot E_w \cdot \rho^{-1} \quad (9.6)$$

Burada CR: korozyon hızını (mm/yıl), i_{corr} : korozyon akım yoğunluğunu ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), E_w : Eşdeğer ağırlık (birimsiz), 28.8 (CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımları için ortalama atomik

numaraları), 28.72 (CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımları için), ρ : yoğunluk (g/cm³) (CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımı için 7,91 teorik olarak, CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımı için 7,59 teorik olarak)

Tablo 9.2. Tüm alaşımların analiz edilen E_{corr} , i_{corr} ve hesaplanan korozyon hızları

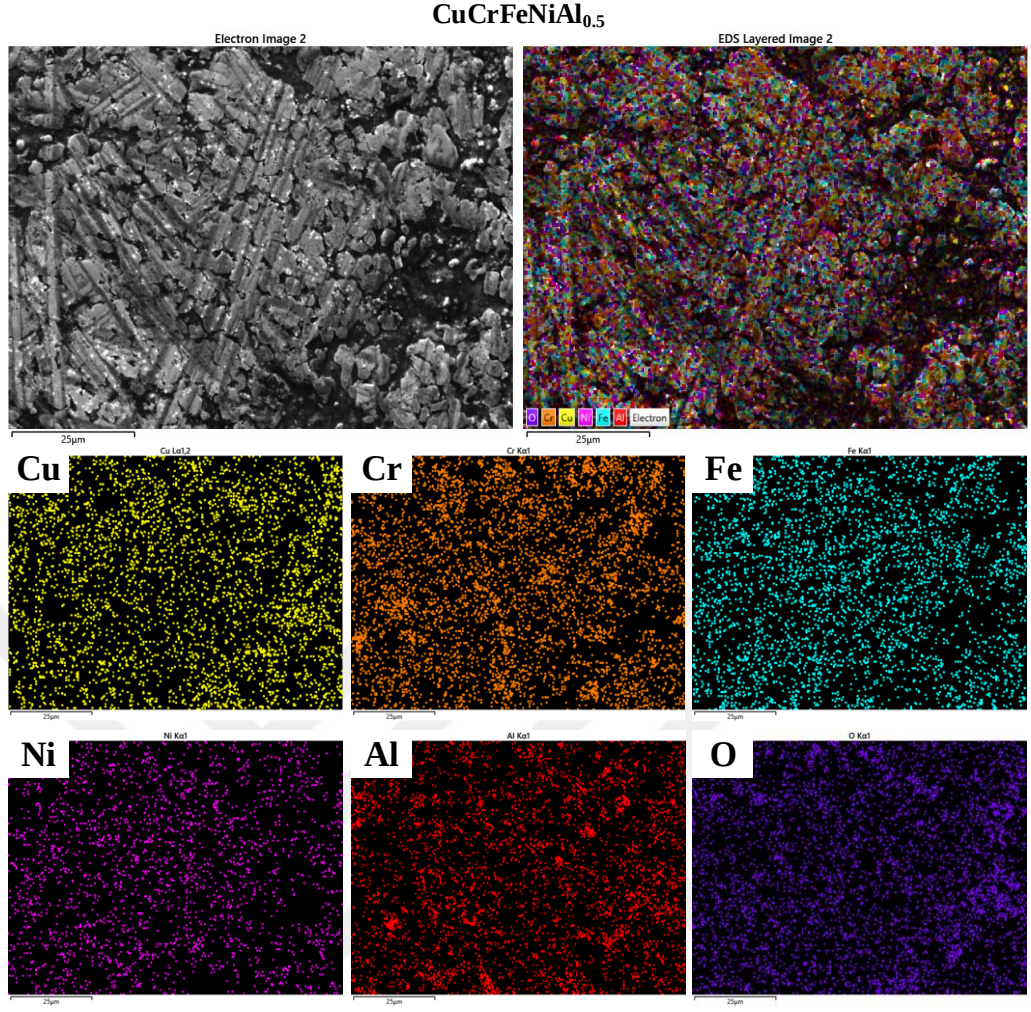
Alaşımlar	E_{corr} mV	i_{corr} A.cm ⁻²	Korozyon hızı mm/yıl
CuCrFeNiAl _{0.5}	-381,7	5,560 x10 ⁻⁵	0,66
LR-CuCrFeNiAl _{0.5}	-338,3	0,450 x10 ⁻⁵	0,053
CuCrFeNiAl _{0.5} Si _{0.5}	-280,8	0,936x10 ⁻⁶	0,011
LR-CuCrFeNiAl _{0.5} Si _{0.5}	-515,8	0,321x10 ⁻⁵	0,039

Şekillerden ve tablodan görüldüğü üzere, potansiyel değerlerinin ve korozyon akım yoğunluğu değerlerinin birbirlerine yakın olduğu söylenebilir. Hem CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımı hem de LR-CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımının Tafel eğrileri birbirine benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte, LR-CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımının i_{corr} değeri CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımına göre düşüktür. Elde edilen CuCrFeNiAl_{0.5} ve LR-CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımları için korozyon akım yoğunlukları sırasıyla 5,56x10⁻⁵ A/cm² ve 0,450 x10⁻⁵ A/cm²' dir. Literatürdeki bir çalışmada, Al₂Cr₅Cu₅Fe₅₃Ni₃₅ alaşımı için 25 °C'de gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümde, korozyon akım yoğunluğu 0,837x10⁻⁶ A/cm² olarak bulunmuştur. Elektrodeposition ile AlCrCuFeNi yüksek entropi film yapılan başka bir çalışmada ise elde edilen i_{corr} değeri 5,23 x10⁻⁶ A/cm²' dir. Bu değerler göz önüne alındığında hem CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımı hem de LR-CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımı için bulunan korozyon akım yoğunluğu değerlerinin tutarlı olduğu anlaşılmaktadır. Ek olarak, Şekil 9.9 incelendiğinde, LR-CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımının katodik bölgesi, yani korozyon potansiyelinin üst kısmı, daha dik bir görünüm sergilemektedir. Burada oluşacak düzlük pasivasyon bölgesi oluşumunu ifade etmektedir. Ancak, tam olarak düz bir çıkış görülmediği için net bir pasivasyon oluşumundan bahsedilemez. Daha iyi açıklamak için korozyon deneylerinden sonra elde edilen SEM görüntüleri harita analizi ile Şekil 9.11 ve Şekil 9.12' de verilmiştir. Şekil 9.9'da CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımı için belirgin bir şekilde tane sınırı korozyonu

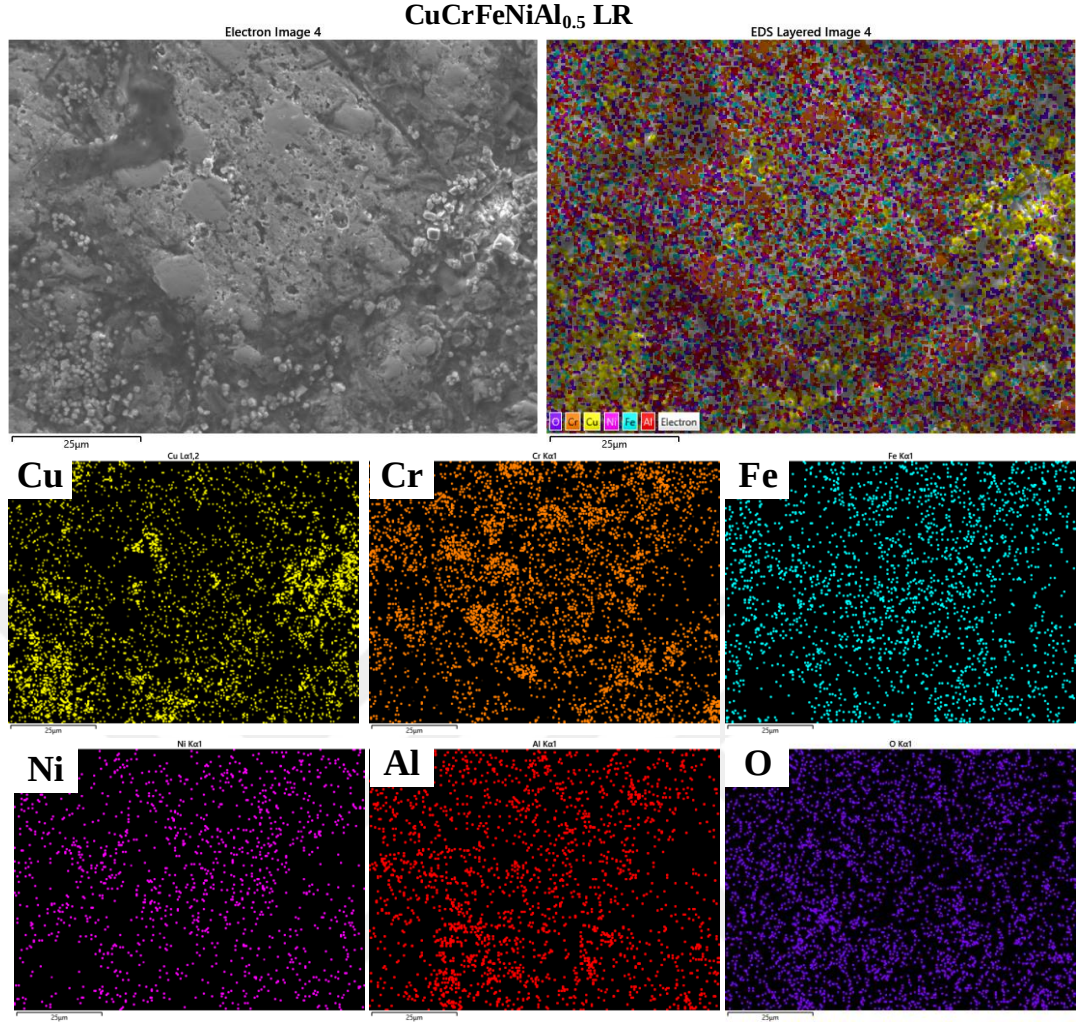
oluşurken Şekil 9.10'da LR-CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımı için çukurcuk korozyonu oluşmuştur. Bunun sebebi lazer yeniden ergitmenin partikül bağlantı sınırlarını kaldırarak daha geniş bir korozyona açık ortam bırakması olabilir. Yine de oluşan çukurcuklar çok büyük ve belirgin değildir. Ek olarak net bir oksit tabakası oluşumu söz konusu değildir. Özellikle Şekil 9.12'de görülen bakırca zengin bölgeler, korozyona uğrayan bölgenin bakırca zengin YMK fazı olduğunu düşündürmektedir. Bu durum, Cu' ın pozitif karışım entalpisine sahip olmasından kaynaklı alaşıma girmemesi ve bu yüzden daha reaktif olmasından kaynaklanmış olabilir. Korozyona uğrayan bu kısımlar daha sonra yüzeyde farklı bölgelerde birikim oluşturmaktadır.

Şekil 9.13 incelendiğinde ise CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımına eklenen Si elementinin pasivasyon oluşumunu belirgin bir hale getirdiği görülmektedir. Hem CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımında hem de LR-CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımında korozyon potansiyel değerine ulaştıktan sonra, aktif-pasif geçiş olmaksızın, pasivasyon oluşumunun başladığı görülmektedir. Her iki Si içeren alaşımda, pasivasyon tabakası oluşuktan sonra, tabakanın kırıldığı ve yeniden oluştuğu görülmektedir. Ancak CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımında tabakanın kırılması daha belirgin iken diğerinde geçiş biraz daha yumuşaktır. CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımı ve LR-CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımında elde edilen korozyon akım yoğunlukları sırasıyla $0,936 \times 10^{-6}$ A/cm² ve $0,321 \times 10^{-5}$ A/cm²'dir. CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımların Tafel eğrileri de CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımlarınki gibi birbirlerine benzemektedir. Ancak diğerlerinden farklı olarak pasivasyon oluşumu net bir şekilde görülmektedir. CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} ve LR-CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımlarının Tafel ölçümlerinin ardından gerçekleşen SEM harita analizleri ise Şekil 9.13 ve Şekil 9.14' de sunulmuştur. Tafel de görülen pasivasyon tabakasının CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} ve LR-CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımlarının SEM görüntülerinde görmek mümkündür. Özellikle en yüksek korozyon direncine sahip CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımının SEM görüntüsü (Şekil 9.13) belirgin bir şekilde oluşan CuO pasivasyon tabakasını göstermektedir. Literatürde Cu içeren yüksek entropili alaşımların elektrokimyasal özelliklerine bakıldığında, CuO oluşumu gözlenmektedir. Ancak CuO oldukça zayıf dirençli bir oksit tabakası olduğu için çabuk kırılmaya meyillidir. Bu yüzden oluşan pasivasyon tabakası kırılmakta ve yeniden oluşmaktadır. Tafel eğrisi de bu oluşumu doğrulamaktadır. WC bazlı sement karbürleri, ağırlıkça

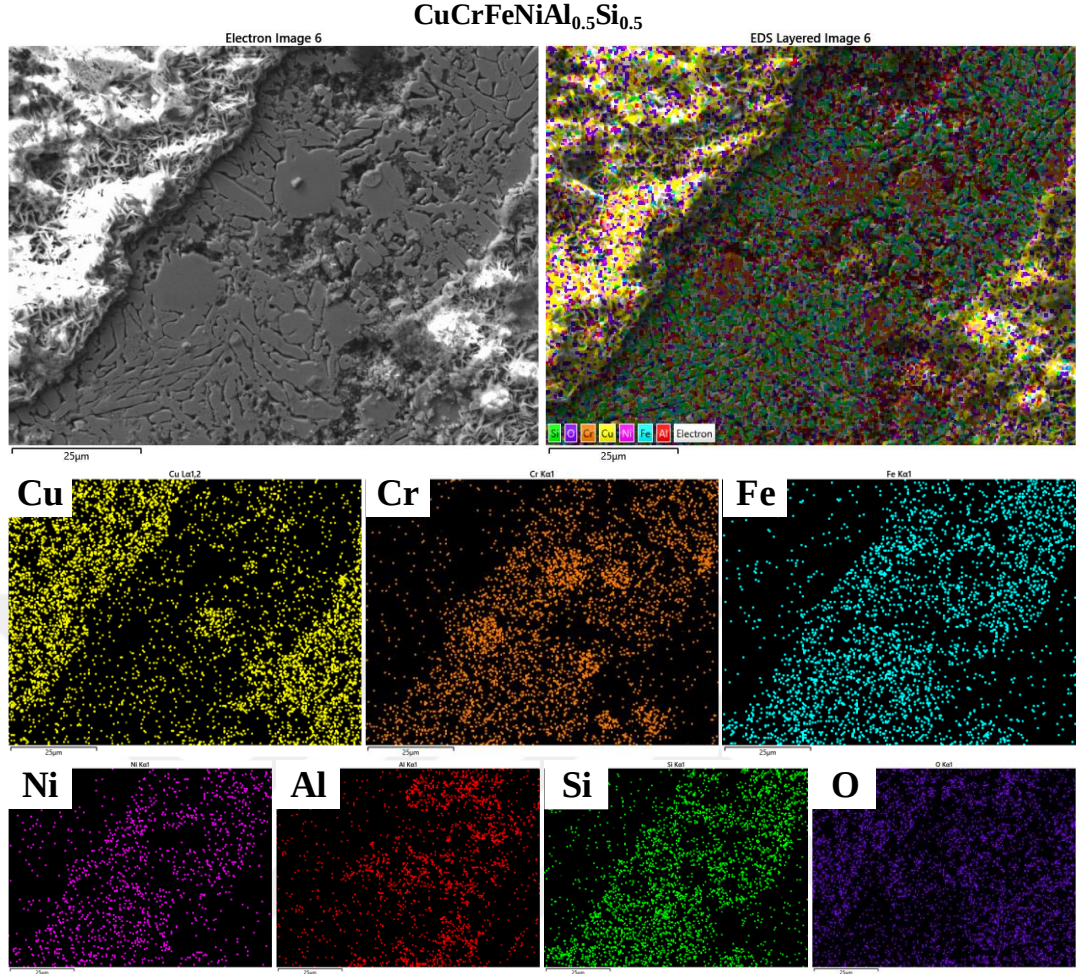
%10 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($x = 0, 0,5, 1,0$ ve $1,5$) bağlayıcılarla korozyon davranışı incelemişlerdir. Oksit filmleri arasında Cr_2O_3 ve Al_2O_3 tabakalarının iyi korumaya sahip olduğunu ve CuO tabakasının NaCl çözeltisinde korozyona karşı en hassası olduğunu ifade etmişlerdir. Korozyon sürecinin ilerlemesi ile oksit film üzerinde çok sayıda oksijen boşluğu oluşur ve önce CuO filmi zarar görür. Oksit filmlerin pasivasyon etkisi bozulduktan sonra, korozyon, zayıf korozyon direnci nedeniyle yüksek entropili alaşımlarda, Cu açısından zengin fazdan başlar. Cl^- iyonlarının etkisi altında, Cu^{2+} iyonları, korozyon çukurlarının oluşumuna yol açan, Cu bakımından zengin fazdan sıyrılır. Cu açısından zengin fazın çözünmesinden sonra, matris faz yüzeyinde pasivasyon etkisine sahip Cr_2O_3 veya Al_2O_3 oksit film tabakaları oluşabilir. Ancak bu çalışmada, Cu ' ın segregasyonu nedeniyle oluşan ve koruyucu olmayan bir CuO pasif film tabakası meydana gelmiştir. CuO pasivasyonunun ardından herhangi bir oksit tabakası oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 9.6' daki belirgin korozyon ürünleri (CuO olarak bahsedilen morfoloji), daha önce literatürde görülmüştür. Duan et al.' un yaptığı bir çalışmada, AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşımları vakum indüksiyon ergitme fırını ile üretilmiştir. %3,5 NaCl içinde yapılan korozyon ölçümlerinden sonra, FCC/B2 fazlarının pasif filmler ile korunduğunu ifade etmişlerdir. Hatta FCC fazına kıyasla B2 fazının klorür solüsyonuna karşı zayıf dirençli olduğu için tercihli korozyona uğradığını belirtmişlerdir (Duan ve diğerleri, 2023; Luo, Liu, Dong, Wu ve Zhou, 2022).



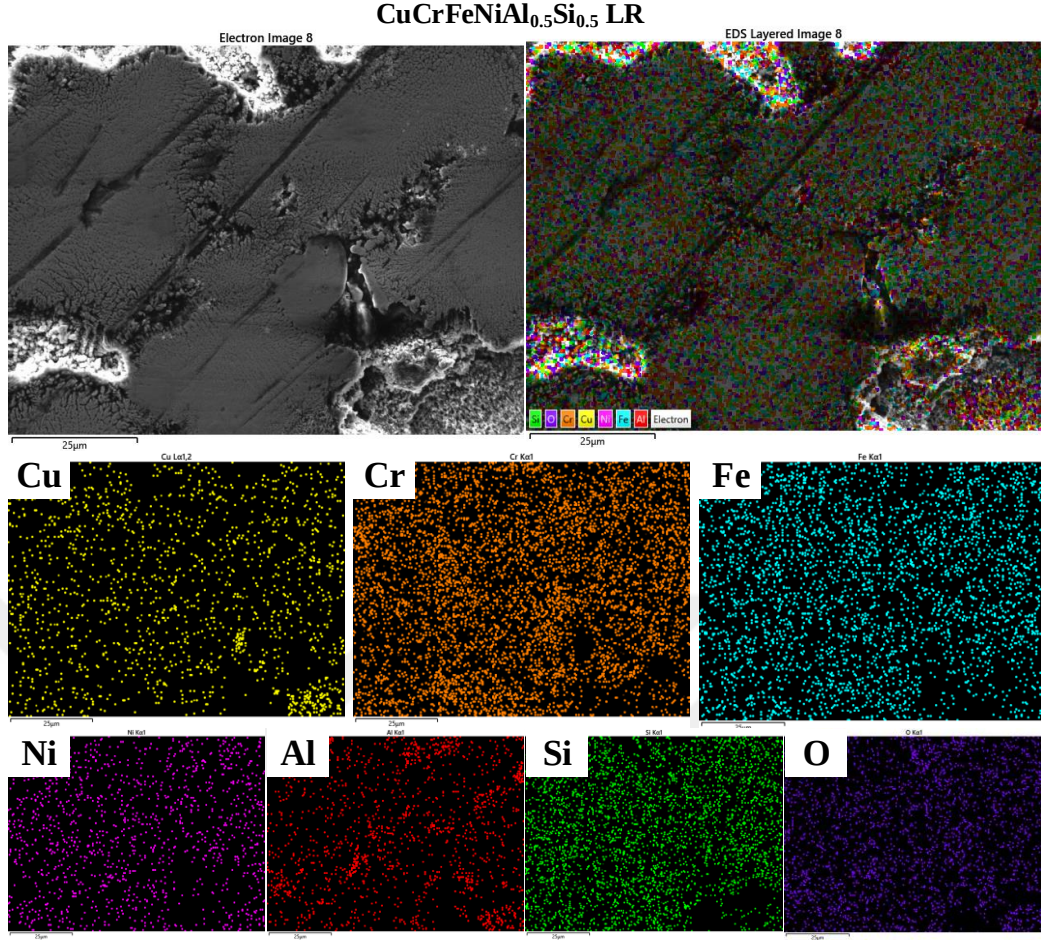
Şekil 9.11. CuCrFeNiAl_{0.5} alaşıımının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü



Şekil 9.12. LR-CuCrFeNiAl_{0.5} alaşıımının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü



Şekil 9.13. CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımlarının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü



Şekil 9.14. LR-CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımlarının korozyon ölçümlerinin ardından alınan SEM harita görüntüsü

Bu çalışmada hem sinterlenmiş hem de lazer yeniden ergitmeyle üretilen ve Si içeren alaşımların korozyon dirençleri içermeyenlere göre yüksektir. Bu da Si elementinin yapıya olumlu bir katkı sağladığı sonucunu çıkartmaktadır. Si elementinin korozyon direncinin iyileştirmesinin sebebi ise, kısmi hızlı katılaştırma ile yapıyı homojen hale getirmesinden kaynaklıdır. Literatürde, Si elementinin etkisi incelendiğinde, düşük Si elementinin yapıya eklenmesi, korozyon direncini olumsuz etkilerken, yüksek miktarda Si eklenmesi korozyon direncini arttırmaktadır. Wojciech Łoński ve arkadaşlarının AlCoCrFeNiSi_x (x = 0; 0.25; 0.5; 0.75) yüksek entropili alaşımları üzerinde Si elementinin etkisini inceledikleri çalışmada, AlCoCrFeNiSi_{0.25} alaşımlarının korozyon direnci, Si içermeyene göre (AlCoCrFeNi) azalırken, AlCoCrFeNiSi_(0.5,0.75) alaşımlarında korozyon direncinin iyileştiği görülmüştür. Mevcut çalışmamızda da atomik olarak 0,5 Si ilavesinin silisyumsuz alaşıma göre

korozyon direncinin iyileştiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak korozyon testleri sonrası Cu segregasyonunun korozyonu zayıflattığı görülmektedir. Silisyum ilavesi ile alaşımanın korozyon direnci önemli oranda iyileşme sağlamıştır. Yapılan lazer ergitme işleminin CuCrFeNiAl_{0.5} alaşımasının korozyon direncine pozitif katkı sağladığı fakat benzer etki CuCrFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımında gözlenmemiş nispeten azalma göstermiştir.

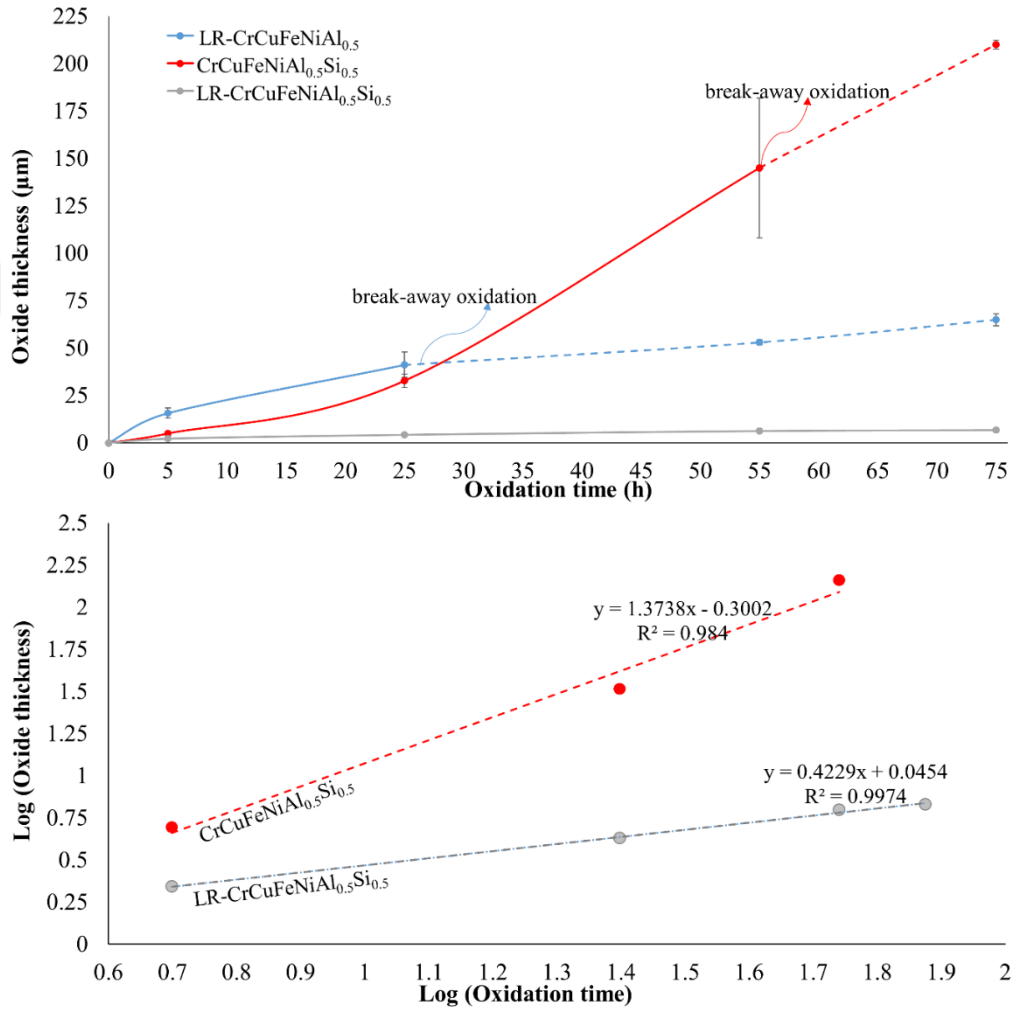
9.4. Alaşımların Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon Davranışı

Şekil 9.15, 5, 25, 55 ve 75 saat boyunca 1000 °C oksidasyondan sonra alaşımlardaki oksit kalınlığı değişimini göstermektedir. LR-CrCuFeNiAl_{0.5}, 25 saat sonra bir kopmalı oksidasyon eğilimi sergiledi. CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımında 55 saatte benzer bir eğilim gözlemlendi. Bu eğilimin neden olduğu parçalanmış oksit ölçeği, yetersiz bir koruyucu oksit filmi oluşumuna ve bunun yapışmasına bağlanabilir. CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımasının 55 saate kadar neredeyse lineer oksit kalınlık artışı gösterdiği, sonrasında oksit tabakasının kırıldığı anlaşılmıştır. Sonrasında oluşan yeni oksit filminin önemli ölçüde kalınlaştığı gözlemlendi. LR-CrCuFeNiAl_{0.5} alaşımında ise 25 saatlik oksidasyon sonrası oksit tabakasında ayrılma gözlemlendi benzer durumun diğer süreçlerde de devam etmiş olabileceği düşünülmektedir. Oksit tabakalarının bu kadar kalınlaşmasının malzeme içersinde varolan porozitelerden de kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. LR- CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımasının ise oksidasyon testleri sonrası ölçülen oksit kalınlıklarında artışın parabolige yakın şekilde büyüme gösterdiği görülmektedir. Oksit büyüme hızının belirlenmesinde aşağıdaki formülasyon kullanılarak büyüme hızının türüne karar verilmiştir.

$$\Delta x^n = k_p \cdot t + C \quad (9.7)$$

Çizilen grafiğin eğiminin tersi n değerini vermektedir. n değeri 1 ise lineer, 2 ise parabolik, 3 ise kübik büyüme hızının olduğunu göstermektedir. LR- CrCuFeNiAl_{0.5} alaşımı için ise kopmalı oksidasyon periyodunun erken başlaması ve verilerinde daha az olması sebebiyle hesaplama yapılmamıştır. Yapılan hesaplamalar sonrası CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımı için 5-55 h süreçte n değeri 0,73 olarak tespit edilmiştir. Bu da alaşımdaki oksit büyüme hızının yaklaşık lineer olduğunu göstermektedir. CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımı için 5-55 h süreçteki oksit kalınlığı baz alındığında hesaplanan linear hız sabiti değeri ($x=k_p \cdot t$) ise $2.87 \mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ ($R^2=0,95$) olarak hesaplanmıştır. LR- CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımı için hesaplanan n değeri ise 2,36

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerin 2 ye daha yakın olması oksit büyüme hızının parabolığe yakın olduğunu göstermektedir. Parabolik büyüme kanuna göre ($x^2=kp \cdot t$) hız sabiti değeri $0,599 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ($R^2=0,9825$) olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak lazer ergitme sonrası numunedeki oksit büyümesinin daha kararlı olduğu ve daha düşük kalınlıklarda büyüme gösterdiği tespit edilmiştir.

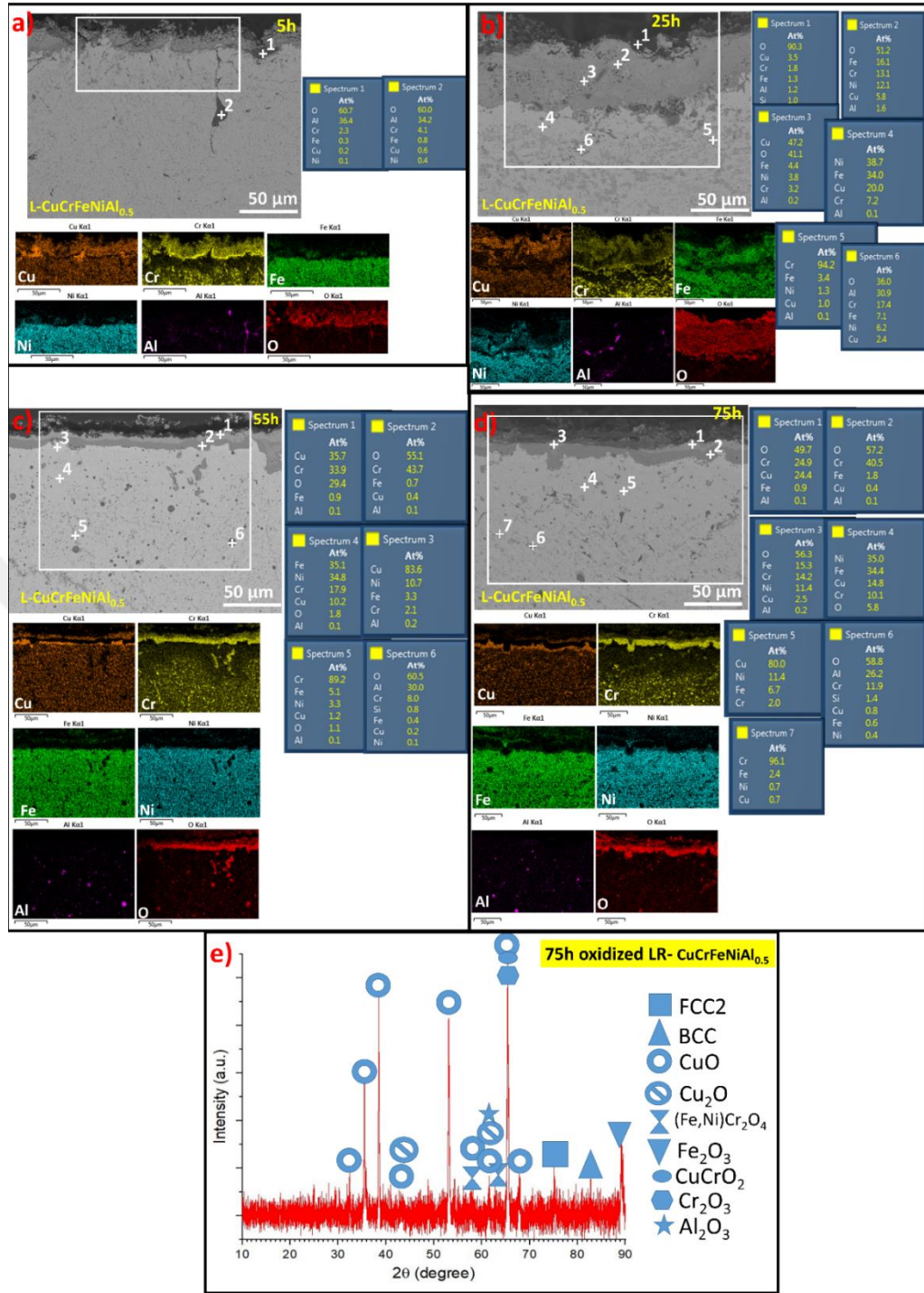


Şekil 9.15. Oksit kalınlaşmasının zamana bağlı grafikleri

Alınan SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi oksidasyon testleri sonrası yüzeyde bir oksit tabakası oluşumu yerine malzemenin tümüyle oksitlendiği anlaşılmaktadır. Malzeme yüzeyinde ince bir Cu, CuO ve Cu₂O oluşumu gözlenmiştir. Yüzeyden aşağı doğru ise tamamen karışık oksit oluşumlarının olduğu görülmektedir. 5 saatlik oksidasyon testi sonrası SEM görüntüsünde açık gri renkler oksitlenmemiş

alaşıma ait iken koyu gri renklerin ise tamamen oksitlerden meydana geldiği görülmektedir. Selective bir oksit oluşumu yerine karışık oksit oluşumu baskın olarak meydana gelmiştir. 25 saatlik oksidasyon sürecinde ise yüzeyde oluşan bakır ve Cu_2O zengin tabakanın nispeten kalınlaştığı görülürken iç kısımlardaki oksit dağılımının ise daha da homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Malzeme içinde koyu gri renklerin karışık oksitler olduğu siyah renklerin ise Al_2O_3 olduğu anlaşılmaktadır. Üst tarafta kalınlaşan bakırın ise segregasyon sonrası artan sıcaklıkla malzeme yüzeyine doğru ilerlediği göstermektedir. Yani artan süre ile beraber yüzeyde bakır tabakasının daha da kalınlaştığı ve daha az oksitlendiği anlaşılmaktadır. Burada diğer elementlerin seçici olarak oksitlendiği fakat bakırın ise onlara kıyasla daha az oksitlendiği yani daha katodik davrandığı anlaşılmaktadır. XRD analizleri malzeme yüzeyinde baskın şekilde CuO fazlarının meydana geldiğini gösterirken bunun yanında diğer oksitlere ait oluşumlarında meydana getirdiği oksitler görülmektedir.

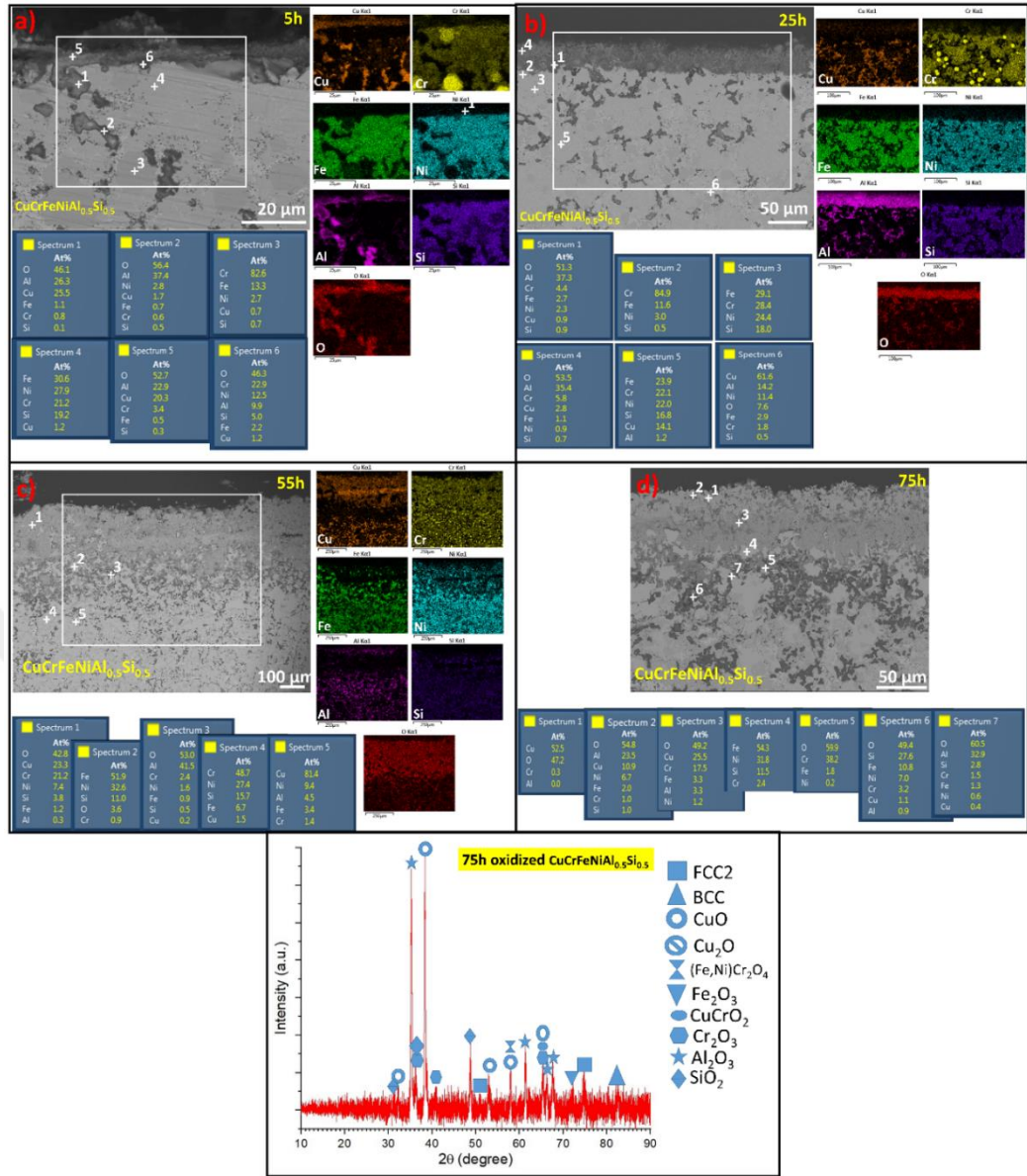
işlemi sonrası yüzeyde meydana gelen yoğunlaşma kaynaklı dahili oksitlenmelerin çok az olduğu ve kalan Al lerin oksitlenerek iç kısımlarda Al_2O_3 şeklinde olduğu görülmektedir. Bunun haricinde bazı local bölgelerde ince Cr_2O_3 oluşumları bulunmaktadır. 25 saatlik oksidasyon testinde ise oksit tabakasının önemli miktarda kalınlığı görülmektedir. Oluşan oksit tabakasının bu defa karışık oksitlerden meydana geldiği görülmektedir. Cr_2O_3 tabakasının çok da belirgin olmadığı görülmektedir. (Fe,Ni) Cr_2O_4 spinallerinin (Spectrum 2) ve Cu-rich oksitlerin (Spectrum 3) genel olarak oksit tabakasında olduğu görülmektedir. Yüzeyin hemen alt kısmında ise FeNiCu rich bir fazın oluştuğu görülürken Cr miktarının önemli derece düştüğü görülmektedir. Spectrum 5'te ise ince α -Cr fazlarının olduğu görülmektedir. 55 saatlik oksidasyon testi sonunda (Şekil 9.16c) ise 2 tabakalı yapı daha net belli olmaktadır. Burada özellikle $CuCrO_2$ fazının (Spectrum 1) oluşarak Cr_2O_3 tabakası (Spectrum 2) üzerinde kırıldığı görülürken, Cr_2O_3 fazında herhangi bir ayrışmanın olmadığı görülmektedir. Yüzey altı bölgelerde Cr bakımından fakirleşmelerin daha belirgin olduğu yer yer dahili Cr_2O_3 ve Al_2O_3 fazlarının (mapping images) yüzey altlarında bulunduğu görülmektedir. Devam eden oksidasyon sürecinde (Şekil 9.16d) ise Cr_2O_3 tabakasının (Spectrum 2) daha da kalınlaştığı, $CuCrO_2$ tabakasının Cr_2O_3 tabakası üzerinde oluşmaya devam ettiği fakat süreç esnasında yine kırılarak ayrıldığı da görülmektedir. Ayrıca Cr_2O_3 tabakasının hemen üzerinde local olarak spinallerin de oluştuğu görülmektedir (Spectrum 3). Bu spinallerin ilk oksidasyon evresinden kaldığı anlaşılmaktadır. Oluşan Cr_2O_3 tabakalarının kalınlıkları yaklaşık olarak 2.05 ± 0.41 , 3.01 ± 1.46 , 5.35 ± 1.09 , 10.47 ± 0.83 μm olarak ölçülmüştür. Bu durum Cr_2O_3 ün bir miktarının diğer elementlerin yukarı yöndeki difüzyonuna yeterli bariyeri sağlamadığını göstermektedir. Zaman bağlı olarak kalınlaşan bu tabaka yüzey altı bölgelerde Cr miktarının azalmasına da sebep olmuştur. XRD analizlerine göre (Şekil 9.16e) baskın olarak yüzeyde kısımlarda CuO, $CuCrO_2$ ve Cr_2O_3 fazlarının olduğu görülmektedir. Elde edilen paternler SEM analizlerini doğrulamaktadır. Kırılan oksit tabakalarının olduğu bölgelerden Cr_2O_3 piklerinin alındığı, kırılmayan oksit tabakalarından ise Cu içerikli oksit piklerinin geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 9.17. 1000 °C'de oksitlenmiş LR-CrCuFeNiAl_{0.5}'in SEM, EDX ve haritalama görüntüleri; a) 5h, b) 25h, c) 55h, d)75h ve e) 75h oksitlenmiş LR-CrCuFeNiAl_{0.5}'in XRD deseni

Al ve Cu zengin oksitlerin yüzeyde meydana geldiği görülmektedir. Spectrum 1'e göre oluşan baskın fazın ilk evrelerde CuAlO₂ fazları olduğu anlaşılmaktadır. Yüzey altı bölgelerde ise Al₂O₃ oksitlerinin bulunduğu anlaşılmaktadır. Yüzey

altından alınan spectrum 4 de ise Fe-Ni-Cr-Si zengin bir fazın baskın olduğu görülürken, koyu gri iri adacıkların (Spectrum 3) ise α -Cr katı çözeltisinden meydana geldiği anlaşılmaktadır. Açık gri fazların ise Cu zengin FCC2 fazları olduğu anlaşılmaktadır. Oluşan oksit tabakasında kısmi ayrılmalar meydana gelmiştir. İlerleyen oksidasyon sürecince (Şekil 9.17b) α -Cr katı çözeltisi taneciklerinde ufalmaların meydana geldiği yani artan süre ile difüze oldukları anlaşılrken iç oksitlerinde yine baskın olarak Al_2O_3 ten meydana geldiği görülmektedir. Yüzeyde ise baskın Al_2O_3 oluşumu (Spectrum 1 and 4) meydana gelmiştir. Oluşan Al_2O_3 fazlarından kaynaklı yüzey altı bölgelerde Al tespit edilememiştir. Bu durum alüminyumun tükenmesiden kaynaklı ilerleyen süreçte diğer oksitlerin oluşacağını göstermektedir. Oksit tabakası altında ise ince α -Cr katı çözeltisi (Spectrum 2) ve Fe-Ni-Cr-Si zengin FCC1 fazlarının (Spectrum 3) oluştuğu görülmektedir. Açık gri renkli fazlar (Spectrum 6) Cu-rich FCC2 fazlarına aittir. 55 h lık oksidasyon testi sonrası (Şelil 8.17c) yüzeyde oluşan oksit tabakasının önemli miktarda kalınlaşmıştır. Alümina (Spectrum 3) ve Cr_2O_3 fazlarının yapı içerisinde gömülü kalması sebebiyle oksitlenmenin hızlandığı anlaşılmaktadır. Bu durum ilerleyen süreçte yüzey altında iç oksitlenmeyle de beraber Al miktarının önemli derece azalması nedeniyle yüzeyde diğer oksitlerin oluştuğunu göstermektedir. Spectrum 1 verilerine göre yüzeyde $CuCrO_2$ fazı baskın olarak oluşmuştur. İç kısımlardan alınan Spektrumlarda (2,4 and 5) alüminyum önemli miktarda tükendiği anlaşılmaktadır. 75 saatlik oksidasyon testi sonunda (Şekil 9.17d) ise yüzeyde benzer oksitlerin meydana geldiği iç kısımların ise Al_2O_3 oluşumlarının gömülü kaldığı görülmektedir. Alınan XRD analizinde (Şekil 9.17e) yüzeyde CuO, Cu_2O , $CuCrO_2$ ve (Fe,Ni) Cr_2O_4 gibi karışık ve koruyucu olmayan oksitlerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Bunun yanında ayrılan oksit tabakalarından kaynaklı Al_2O_3 pikleri de tespit edilmiştir. Oksit tabakasının hemen altında alaşımdan alınan spectrum verisi (Spectrum 4) ise Cr ve Al nin ciddi oranda tükendiğini göstermektedir. Bu durum alaşımda ilerleyen süreçlerde koruyucu oksit oluşturu elementlerin önemli miktarda azalması sebebiyle oksidasyonun catastropik sonuçlara sebep olacağını doğrulamaktadır.



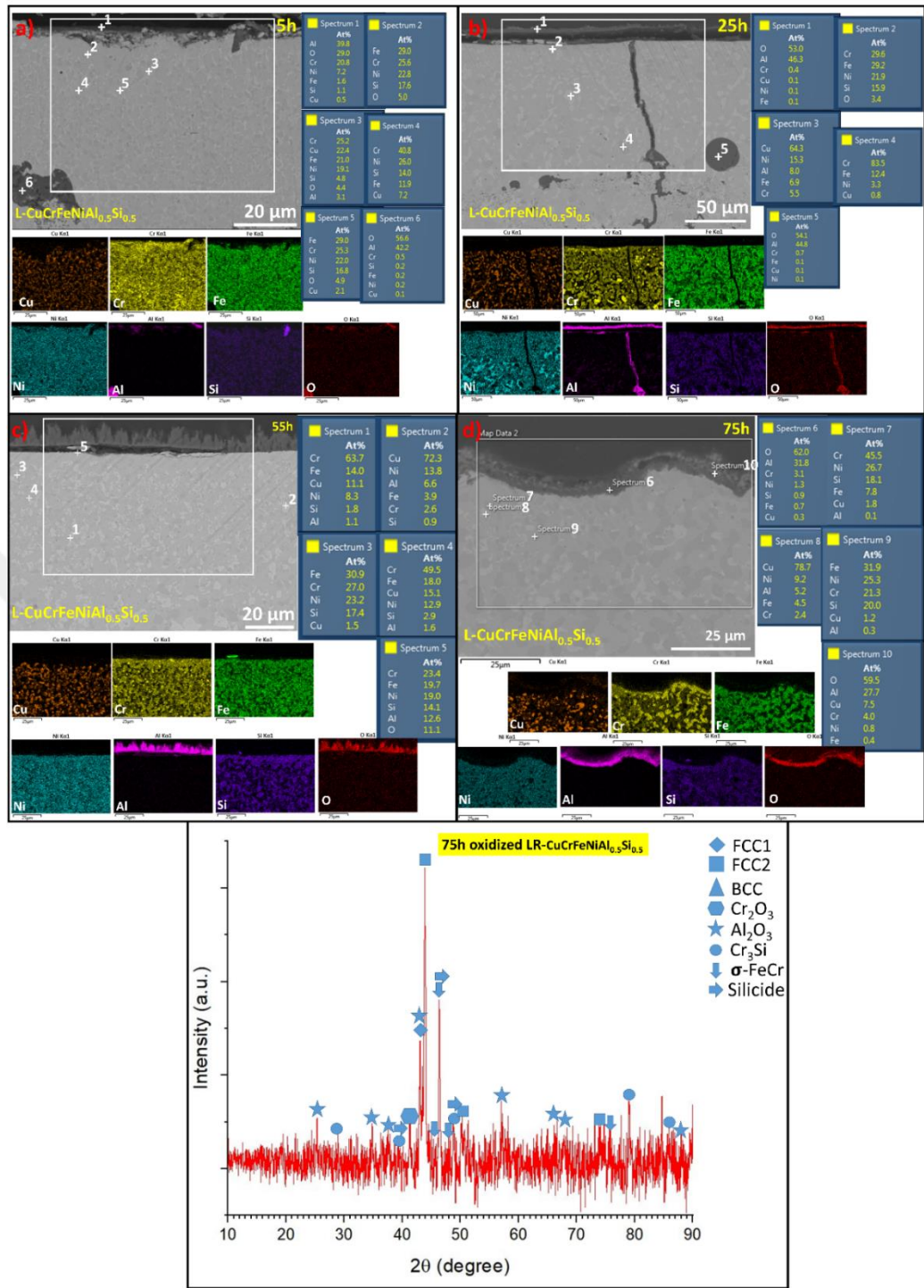
Şekil 9.18. 1000 °C'de oksitlenmiş CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'in SEM, EDX ve haritalama görüntüleri; a) 5sa, b) 25sa, c) 55sa ve d) 75sa (XRD deseni)

Şekil 9.18, 1000 °C'de izotermal oksitlenmiş LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımına ait SEM, EDX, elemental haritalama görüntüleri ve XRD modelini (75 saatlik oksidasyondan sonra) göstermektedir. İlk oksidasyon aşamasında (Şekil 8.18a), baskın olarak alüminadan oluşan oksit tabakası oluşur (Spektrum 1). İç oksitler de görülebilir (Spektrum 6). Alaşımda gri renkler Fe-Cr-Ni-Si'den oluşan baskın fazdır (Spektrum 2). Parlak renkler (Spektrum 3) zengin Cu-Cr-Fe-Ni'dir ve koyu gri renkler Cr₃Si ve (Ni₂Si/Ni₃Si)'ye aittir (Spektrum 4). Ni₂Si ve Ni₃Si fazları Cr ilavesiyle Cu-Ni-Si

alaşımında çökeltiler halinde bulunabilir. Bu nano ölçekli çökeltiler hem sertliği hem de elektrik iletkenliğini artırdı. Çalışmamızda LR, oksidasyon testleri sırasında bu parçacıkların çökmesine katkıda bulunabilen alaşımda kısmi bir homojenleştirme etkisine yol açmaktadır. Bu fazlar SEM ile tespit edilmez, ancak transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile bulunabilir. Başka bir oksidasyon aşamasında (Şekil 9.18b), oluşan oksit tufalının sadece Al_2O_3 'ten oluştuğu, ancak Al_2O_3 tabakasında delaminasyon olduğu görülmektedir. Artan oksidasyon süresi nedeniyle parlak renkli fazlar kabalaştı. Spektrum 4, yüksek Cr içeriği nedeniyle sigma ve α -Cr fazları olabilir. Aslında, α -Cr fazları LR'den sonra ortadan kalktı, ancak diğer elementlerle daha düşük çözünürlük nedeniyle oksidasyonun etkisiyle oluşmuş olabilir. Benzer şekilde, eşleme görüntüsündeki yoğun sarı renkler α -Cr fazları olabilir. Mikro yapıda yüzeyden uzun bir mikro çatlak olduğu görülmektedir. LR, yüksek soğuma hızı nedeniyle bu çatlağın oluşmasına neden olabilir. Al_2O_3 'ten oluşan bazı yerel oksit oluşumları, lazerle yeniden eritilen bölgenin (Spectrum 5) daha derin bölgelerinde görülür. 55 saatlik oksidasyondan sonra, artan oksidasyon süresi oksit ölçeğinde kalınlaşmaya neden olmuştur. Yüzeyde oluşan alümina ölçeği (Şekil 9.18c) ve sütunsal büyümesi de α - Al_2O_3 ölçeğinin varlığını göstermektedir. Bununla birlikte, ölçek alaşımla tamamen kompakt değildir. Oksit ölçeğinde, ölçek büyüme gerilimi ve termal genleşme uyumsuzluğunu birleştiren yerel bir burkulma vardır. Lazerle yeniden eritilen bölgede dahili oksidasyon gözlenmedi. Karakteristik fazlar, diğer oksidasyon aşamalarına benzer. Fe-Ni-Cr-Si açısından zengin matris fazı (Spektrum 3), haritalama görüntülerinde görüldüğü gibi oksit ölçeğinin altında bulunur. Spektrum 1 ve 5, α -Cr, sigma ve BCC fazları olabilirken, parlak renkler (Spectrum 2) Cu açısından zengindir. 75 saatlik oksidasyonda (Şekil 9.18d), oksit ölçeği, kompakt bir alümina tabakasına (Spectrum 6) ve alüminanın üzerinde küçük Cu-O izlerine (Spectrum 10) sahiptir. α -Cr çökmesi, katı çözültideki düşük çözünürlüğü ile ilişkilendirilebilir. Bir önceki oksidasyon işleminde oksit tabakası tamamen alüminadan oluşmasına rağmen bu aşamada alümina oluşumunun yavaşladığı anlaşılmaktadır. Bu, Al konsantrasyonunun kritik bir değerin altına düştüğünü göstermektedir; bu nedenle, alümina ölçeğinin veya yeni karışık oksitlerin reaksiyonunun üzerinde başka oksit oluşumları görülebilir. Başka bir deyişle, oksidasyona daha uzun süre maruz kalma, kararsız oksitlerin oluşumu nedeniyle oksit ölçeğinde bozulmaya neden olabilir. Alaşımda üç farklı

kontrast görülebilir. Gri renkler (Spectrum 9) Fe-Ni-Cr-Si (FCC1) açısından zenginken, parlak adalar (Spectrum 8) Cu (FCC2) açısından zengindir. Uzun süreli oksidasyonun etkisiyle ve yüzeyde Al_2O_3 oluşumu ile alaşımdaki Al içeriği azalmıştır. Spektrum 7'de görüldüğü gibi alaşımdaki koyu gri renkler, Cr_3Si ve/veya Ni_2Si/Ni_3Si çökeltileri gibi silisitlere ait olabilir. Si ilavesi, HEA'larda silisitler oluşturabilir. Li ve arkadaşları, AlCoCrFeNiSi alaşımında yaklaşık 100 nm boyutunda nano ölçekli yapıya sahip Cr_3Si fazlarını saptamışlardır (Haynes, Ferber, Porter ve Rigney, 1999; Meng ve diğerleri, 2022).





Şekil 9.19. 1000 °C'de oksitlenmiş LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'in SEM, EDX ve haritalama görüntüleri; a) 5sa, b) 25sa, c) 55sa ve d) 75sa (XRD deseni)

Yüksek sıcaklık oksidasyonunda kararlı oksit oluşumu için bu oksitleri oluşturu elementlerin belirli bir konsantrasyonda olması gerekmektedir. Aslında 1000 °C ve üzeri sıcaklıklarda Al₂O₃ veya SiO₂ oluşumu daha çok arzu edilmektedir. Çünkü Cr₂O₃

ün tekrar oksitlenerek uçucu CrO_3 fazı oluşturmaya oksidasyona zarar vermektedir. SiO_2 özellikle su buharı ortamında uçuculuk gösterebilir. Bu yönüyle koruyucu oksit tabakası olarak Al_2O_3 oluşumu daha iyi koruyuculuk sağlamaktadır. Ayrıca Al_2O_3 oksijen geçişine karşı iyi bir bariyer zafifesi sağlamaktadır, böylece oksijenin malzeme içerisine olan penetrasyonunu azaltarak daha yüksek oksidasyon direnci sağlamaktadır. Ellingham diyagramları baz alınarak 1000 °C de oluşacak bazı tekil oksitlerin yaklaşık oluşum serbest enerjileri aşağıdaki Tablo 9.3’ deki gibi belirlenmiştir.

Tablo 9.3. Oksit Oluşumunun Gibbs Serbest Enerjisi değerleri

Oksitler	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
Al_2O_3	-1271
Cr_2O_3	-792.74
Fe_3O_4	-711.78
SiO_2	-683.4
Fe_2O_3	-495.3
FeO	-181.9
NiO	-126
Cu_2O	-77.8
CuO	-43.9

$\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ alaşımında Cu haricindeki diğer elementlerin oksijene olan yüksek afinitelerinden kaynaklı önce onların dahili oksitlenmesi ve sonrasında ise bakırın oksitlenmesi şeklinde açıklanabilir. Elementlerin oksijene olan afiniteleri sırasıyla Al, Cr, Fe, Ni ve Cu şeklindedir. Fakat yapılan SEM/EDX ve XRD analizlerinde baskın olarak bir elementin oksitlenmediği görülmektedir. Elementel konsantrasyon dağılımının üretim esnasındaki dahili oksitlenmelerden kaynaklı değişiklik göstermesinden dolayı oksijene afinitesi yüksek elementlerin konsantrasyonunda meydana gelen azalmaların da bu durumu etkilediği düşünülmektedir. Oksidasyon esnasında yüksek sıcaklık sebebiyle özellikle yüzey bölgelerde sıcaklığın yüksek olması oksijene afinitesi nispeten daha düşük olan Cu nun difüzyonuna sebep olmuştur. Diğer elementlerin iç oksitlenmeden kaynaklı yüzeye doğru difüze olamamaları sebebiyle yüzeyde CuO oluşumları daha baskın olmuştur. Termodinamik yönden bakıldığında öncelikle Al_2O_3 fazının sonrasında ise Cr_2O_3 ün oluşacağı bellidir. Fakat azalan Al konsantrasyonu nedeniyle baskın oksitin

bu durumda Cr_2O_3 olması beklenmektedir. Benzer durum $\text{Al}_{0.3}\text{CuCrFeNi}_2$ alaşımının düşük sıcaklıktaki oksidasyon testlerindede gözlenmiştir. Al konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle yüzeyde Cr_2O_3 fazları baskınken iç kısımlarda Al_2O_3 lerin oluştuğu gözlenmiştir. $\text{Al}_{0.3}\text{CuCrFeNi}_2$ alaşımının mevcut çalışmadan daha düşük sıcaklıklardaki oksit tabakalarında en üst katmanda Fe-rich oksitlerin oluştuğu orta bölgelerde Cr_2O_3 oluştuğunu alt kısımlarda ise Al_2O_3 fazlarının meydana geldiğini tespit etmişleridir. Meydana gelen Fe-rich oksitlerin transient oxidation stage de meydana geldiği vurgulanmıştır. Mevcut çalışmada Al miktarının 0.5 olması ve bununda üretim esnasında varolan porozitelerdeki oksijenlerden kaynaklı oksitlenmesi nedeniyle ciddi oranda azalarak yapı içerisinde Al_2O_3 şeklinde kaldığı görülmüştür. Yapı içerisindeki porozitelerin elemine edilmesi amacıyla uygulanan LR işlemi sonrası ise oluşan oksitlerde Cr_2O_3 varlıkları net olarak tespit edilmiştir. Fakat LR uygulanmamış $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ alaşımında şiddetli oksidasyon görülmüştür. Bu durumun meydana gelmesindeki en önemli etken koruyucu Cr_2O_3 fazının yüzeyde oluşmamasıdır. Ayrıca α -Cr fazlarının varlığından dolayı mikroyapı içerisinde Cr elementinin çözünmemesi ve homojen dağılmamasından da kaynaklanmıştır. Özellikle oksidasyonun ilk evrelerinde diğer koruyucu olmayan oksitlerin hızlı büyümesi, poroz olması ve bu oksitlerinde birbirleri ile reaksiyonlarını beraberinde getirmiştir. Ayrıca oksidasyon sıcaklığının fazla yüksek olması da bu reaksiyonların daha hızlı meydana gelerek malzemenin aşırı oksitlenmesine sebep olmuştur. Benzer şekilde iç yapıda meydana gelen Cr_2O_3 ve diğer oksitlerle reaksiyona girerek oluşan spinel oksitlerinde Cr miktarının hızla tükenmesine neden olmuştur. LR işlemi sonrası yüzeyde sağlanan homojen dağılımla oksidasyon sonrası koruyucu Cr_2O_3 tabakası oluşumu sağlanmıştır. Ayrıca, LR sayesinde yüzey kısımlarda yüksek entropili faz oluşumunun artması sayesinde difüzyon etkisi de artmıştır. Böylece daha yavaş difüzyon etkisiyle beraber malzemelerin oksitlenmesinde nispeten azalmıştır (Brady, Wright ve Gleeson, 2000; Parlakyigit ve diğerleri, 2020).

Oksit tabakasının zamana bağlı kalınlaşarak delaminasyonu ve yüzey altında Al fakirleşmesine bağlı olarak ilerleyen oksidasyon süreçlerinde yüzeyde karışık oksitlerin oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca bu alaşımda da α -Cr fazlarının varlığı kaynaklı yüzeyde Cr_2O_3 meydana gelmediğinden özellikle son iki oksidasyon testinde

oksitlenmelerin ciddi oranda artış göstermiştir. CoCrCuFeNiSix alaşımlarına farklı oranlarda (0, 0.3, 0.6 ve 0.9) Si ilavesinin malzemenin 3 farklı sıcaklıktaki oksidasyon direncine etkisi incelenmiştir. En iyi sonuç CoCrCuFeNiSi_{0.6} alaşımında elde edildiği gözlenmiştir. Alaşımda öncelikle Cu ın oksitlendiği sonrasında ise diğer elementlerin oksitlendiği gözlenmiştir. CoCrCuFeNiSi_{0.6} ilavesinde ise CuO oluşumunun ciddi oranda azaldığı tespit edilmiştir. Mevcut çalışmamızda da Si_{0.5} ilavesi ile lazer ergitme sonrası Cu içerikli oksitlerin oluşumu baskılanarak alaşımın oksidasyon direnci önemli derecede geliştirilmiştir. LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5} alaşımının oksidasyon direnci en iyi olmasına rağmen oksidasyon testleri esnasında lokal oksit kırılmaları ve ayrılmaları gözlenmiştir. Bu durum özellikle altlık malzeme ile oksit tabakası yani Al₂O₃ arasındaki termal genleşme uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır (Lu ve diğerleri, 2020).

10. SONUÇLAR

10.1. Genel Sonuçlar

Mevcut çalışmada, MA ve basınçsız sinterleme kullanılarak iki farklı alaşım sentezlendi. Alaşımların yüzey mikro yapısını iyileştirmek için numunelerin bir yüzeyine LR işlemi uygulanmıştır. Tüm numuneler mikro yapı, aşınma, korozyon ve oksidasyon özellikleri açısından incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- MA ve konsolidasyon sonrası alaşımlarda FCC1, FCC2, BCC/B2, α -Cr, Cr_3Si ve Al_2O_3 fazları belirlendi. α -Cr, Cr_3Si ve Al_2O_3 fazları LR işlemi ile yüzeyde önemli ölçüde giderilmiştir. MA'dan sonra tozların hafif oksidasyonu ve preslenmiş alaşımlardaki hava içeren mevcut gözenekler, konsolidasyon sırasında alaşımı dahili olarak oksitleyerek alüminyum içeriğini azaltır. Ayrıca Cr'nin çözünürlüğünün düşük olması, alaşımlama ve sinterleme işlemlerinde homojen dağılımını engellemiştir.
- Si ilavesi, mikroyapısal özellikleri nispeten iyileştirmiş ve $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ 'in konsolidasyonu sırasında Al içeriğinin erken tükenmesini azaltmıştır. LR işlemi ile alaşımların yüzey kısımlarında bulunan gözenek miktarı azaltılmış ve alaşımların homojenleşmesi sağlanarak α -Cr fazları ortadan kaldırılmıştır.
- Aşınma testleri sonucunda $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$ alaşımına %0,5 Si ilavesi ile aşınma kayıplarının ve sürtünme katsayısının önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Çünkü Si oluşturduğu yeni fazlar ve distorsiyon nedeniyle sertliği arttırmıştır.
- Sertlikteki artışa rağmen, lazerle yeniden eritme aşınma kayıplarını azaltmada etkili olmamıştır. Bu durum, yapıdaki Cu bakımından zengin bölgelerin lazer yüzey işlemi öncesi sürtünme katsayısını düşürmedeki etkisine bağlanmaktadır.
- Silisyum ilavesi ile alaşımın korozyon direnci önemli oranda iyileşme sağlamıştır. Yapılan lazer ergitme işleminin $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}$ alaşımının korozyon direncine pozitif katkı sağladığı fakat benzer etki $\text{CuCrFeNiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ alaşımında gözlenmemiş nispeten azalma göstermiştir.
- Oksidasyon testlerinden sonra $\text{CrCuFeNiAl}_{0.5}$, mikroyapıda düşük Cr çözünürlüğü kaynaklı yüksek α -Cr varlığı nedeniyle en kötü oksidasyon direncini göstermiştir.

Koruyucu olmayan oksit oluşumu bu alaşımda yüksek oksidasyon oranına yol açar. LR-CrCuFeNiAl_{0.5}'te homojen dağılan Cr, yüzeyde Cr₂O₃ oluşumundan dolayı alaşımın oksidasyon direncini arttırmıştır.

- CrCuFeNiAl_{0.5}'e Si_{0.5} eklenmesi, Si daha düşük oksit içerikli bir mikro yapıya katkıda bulunduğundan, CrCuFeNiAl_{0.5}'in oksidasyon direncini iyileştirmiştir. Bu ayrıca alaşımın daha kolay sinterlenmesi nedeniyle Al ve Cr'nin erken tükenmesini de engelledi. Sonuç olarak, Si'nin varlığı, α -Cr fazlarının olumsuz etkisini nispeten azaltmıştır. Yüzeyde daha homojen Cr dağılımı ve daha düşük gözeneklilik içeriği LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'te en iyi oksidasyon direncini sağlamıştır. Bu, LR-CrCuFeNiAl_{0.5}Si_{0.5}'in yüzeyinde sürekli bir Al₂O₃ tabakası oluşturarak sağlandı.

10.2. Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular doğrultusunda mevcut çalışmanın daha da iyileştirilmesi için aşağıda bazı önerilerde bulunulmuştur.

- Mekanik alaşımlama parametrelerinin optimizasyonu ve koruyucu gaz veya vakum ortamında gerçekleştirilmesi tozların mikroyapısal olarak daha da iyileşmesini sağlayacaktır.
- Çalışmada uygulanan sinterleme süre ve sıcaklıklarının değiştirilmesi ile daha yoğun ve homojen bir mikroyapı eldesi ile elde edilecek test sonuçlarında iyileşme sağlanabilir.
- Alaşım içeriğindeki alüminyum miktarının artırılması ile oksidasyon, aşınma ve korozyon davranışlarında iyileşme sağlanabilir.
- Yüzey ergitme işleminde koruyucu gaz atmosferinin daha iyi sağlanabilmesi veya sızdırmaz bir ortamda bu işlemlerin gerçekleştirilmesi ile peletlerin daha oksitsiz üretimi sağlanabilir.
- Sinterleme tekniği değiştirilerek ilk üretilen peletlerdeki porozite ve oksitlerin miktarı düşürülerek daha yoğun bir pelet sentezi tüm test sonuçlarına olumlu katkı verecektir.
- Ark ergitme veya döküm ile üretilmiş benzer alaşımların mevcut çalışmadaki numunelerle kıyaslanmasının literatüre katkı sağlayacaktır.

- Aşınma, korozyon ve oksidasyon parametreleri (test süre, yük vb. gibi değişkenleri) değiştirilerek farklı koşullardaki performansların gözlenmesi çalışmayı daha ileriye taşıyabilir.
- Üretilen alaşımların daha detaylı mekanik (akma, çekme, darbe dayanımı, elastik modül gibi) özellikleri incelenerek alaşımın potansiyel kullanım alanı tespiti sağlanabilir.
- İleri karakterizasyon tekniklerinin kullanılması ile faz yapı ve ilişkileri daha detaylı ortaya koyularak çalışma bilimsel olarak daha ileriye taşınabilir.



KAYNAKÇA

- Antony, L. V. M. ve Reddy, R. G. (2003). Processes for production of high-purity metal powders. *JOM*, 55(3), 14-18. doi:10.1007/S11837-003-0153-4/metrics
- Benjamin, J. S. (1992). Fundamentals of mechanical alloying. *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.88-90.1
- Benjamin, J. S. ve Volin, T. E. (1974). Mechanism of mechanical. *Metall Trans*, 5(8), 1929-1934. doi:10.1007/BF02644161/metrics
- Brady, M. P., Wright, I. G. ve Gleeson, B. (2000). Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation. *JOM*, 52(1), 16-21. doi:10.1007/S11837-000-0109-X/metrics
- Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. ve Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375-377(1-2 SPEC. ISS.), 213-218. doi:10.1016/J.MSEA.2003.10.257
- Cantor, Brian. (2014). Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy 2014*, Vol. 16, Pages 4749-4768, 16(9), 4749-4768. doi:10.3390/E16094749
- Charlot, F., Gaffet, E., Zeghmami, B., Bernard, F. ve Niepce, J. C. (1999). Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system. *Materials Science and Engineering: A*, 262(1-2), 279-288. doi:10.1016/S0921-5093(98)01017
- Cheng, J., Liu, D., Liang, X. ve Chen, Y. (2015). Evolution of microstructure and mechanical properties of in situ synthesized TiC-TiB₂/CoCrCuFeNi high entropy alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 281, 109-116. doi:10.1016/J.Surfcoat.2015.09.049
- Community News: Voestalpine awarded major contract for pipeline project in the United Arab Emirates. (2015). *Materials and Corrosion*, 66(11), 1363. doi:10.1002/(ISSN)1521-4176
- Davis, R. M. ve Koch, C. C. (1987). Mechanical alloying of brittle components: Silicon and germanium. *Scripta Metallurgica*, 21(3), 305-310. doi:10.1016/0036-9748(87)90218-3
- Davis, R. M., McDermott, B. ve Koch, C. C. (1988). Mechanical alloying of brittle materials. *Metallurgical Transactions A*, 19(12), 2867-2874. doi:10.1007/BF02647712/METRICS
- Duan, X., Han, T., Guan, X., Wang, Y., Su, H., Ming, K., ... Zheng, S. (2023). Cooperative effect of Cr and Al elements on passivation enhancement of eutectic high-entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1} with precipitates. *Journal of Materials Science & Technology*, 136, 97-108. doi:10.1016/J.JMST.2022.07.023
- Emrah, M. M. ve Özdoğru, F. (2002). CrCoNi Süperalaşımının yüksek sıcaklık oksidasyon ve karburizasyon davranışı. <https://polen.itu.edu.tr/bitstreams/1eb43d0f-06e4-46f7-b8f5-7d954fb57e68>
- Erce, İ. E. (2021). *Elektron demetiyle ergitme yöntemi kullanılarak üretilen Ti-6Al-4V parçaların dinamik elastik malzeme özelliklerinin darbe ile uyarma test yöntemiyle belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.
- Erdoğan, A. ve Zeytin, S. (2019). Yüksek entropili alaşımlar: Prensipler ve alaşım tasarımı. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2), 1160-1178. doi:10.28948/NGUMUH.517876

- Fischer, T. E. (2003). Tribochemistry. *18*(1), 303-323. doi:10.1146/ ANNUREV. MS.18.080188.001511
- Gao, M., Yeh, J.-W., Liaw, P. ve Zhang, Y. (2018). High-Entropy Alloys (HEA): Fundamentals and applications. *Metals*, *8*(2). doi:10.3390/MET8020108
- Gilman, P. S. ve Benjamin, J. S. (2003). Mechanical Alloying. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ms.13.080183.001431>, *13*, 279-300. doi:10.1146/Annurev.ms.13.080183.001431
- Gilman, P. S. ve Benjamin, J. S. (2003b). Mechanical Alloying. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ms.13.080183.001431>, *13*, 279-300. doi:10.1146/Annurev.ms.13.080183.001431
- Guo, S. (2015). Phase selection rules for cast high entropy alloys: an overview. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000018>, *31*(10), 1223-1230. doi:10.1179/1743284715Y.0000000018
- Guruvidyathri, K., Vaidya, M. ve Murty, B. S. (2020). Challenges in design and development of high entropy alloys: A thermodynamic and kinetic perspective. *Scripta Materialia*, *188*, 37-43. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2020.06.060
- Gutmanas, E. Y. (1990). Materials with fine microstructures by advanced powder metallurgy. *Progress in Materials Science*, *34*(4), 261-366. doi:10.1016/0079-6425(90)90003-R
- Haynes, J. A., Ferber, M. K., Porter, W. D. ve Rigney, E. D. (1999). Characterization of alumina scales formed during isothermal and cyclic oxidation of plasma-sprayed TBC systems at 1150°C. *Oxidation of Metals*, *52*(1), 31-76. doi:10.1023/A:1018870923397/METRICS
- B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee (2019) – *High entropy alloys second edition*. Elsevier.
- Huang, B. L. ve Lavernia, E. J. (2003). Materials Synthesis by Mechanical Alloying. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.001005>, *3*(1), 1-10. doi:10.1146/ANNUREV.MS.19.080189.001005
- Ivanov, E., Makhlof, S. A., Sumiyama, K., Yamauchi, H., Suzuki, K. ve Golubkuva, G. (1992). Structural and magnetic properties of non-equilibrium b.c.c. nickel prepared by leaching of mechanically alloyed Ni₃₅Al₆₅. *Journal of Alloys and Compounds*, *185*(1), 25-34. doi:10.1016/0925-8388(92)90549-O
- Journal Papers Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials. (2016). *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* *116*(12):1171-1180 doi:10.17159/2411-9717/2016/v116n12a12
- Kajdas, C. ve Kajdas, C. (2015). Mechanical Activation of Chemical Process. *Materials Sciences and Applications*, *6*(1), 60-67. doi:10.4236/MSA.2015.61008
- Koch, C. C. (1993). The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review. *Nanostructured Materials*, *2*(2), 109-129. doi:10.1016/0965-9773(93)90016-5
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G. ve Scarbrough, J. O. (1998). Preparation of “amorphous” Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, *43*(11), 1017. doi:10.1063/1.94213
- Koch, C. C. ve Whittenberger, J. D. (1996). Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, *4*(5), 339-355. doi:10.1016/0966-9795(96)00001-5

- Kusoglu, I. M., Celik, E., Cetinel, H., Ozdemir, I., Demirkurt, O. ve Onel, K. (2005). Wear behavior of flame-sprayed Al₂O₃ -TiO₂ coatings on plain carbon steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4 SPEC. ISS.), 1173-1177. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.219
- le Brun, P., Froyen, L. ve Delaey, L. (1993). The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations. *Materials Science and Engineering: A*, 161(1), 75-82. doi:10.1016/0921-5093(93)90477-V
- Lee, P. Y. ve Koch, C. C. (1988). Formation of amorphous Ni-Zr alloy powder by mechanical alloying of intermetallic powder mixtures and mixtures of nickel or zirconium with intermetallics. *Journal of Materials Science*, 23(8), 2837-2845. doi:10.1007/BF00547458/METRICS
- Lee, P. Y. ve Koch, C. C. (1998). Formation of amorphous Ni-Zr alloys by mechanical alloying of mixtures of the intermetallic compounds Ni₁₁Zr₉ and NiZr₂. *Applied Physics Letters*, 50(22), 1578. doi:10.1063/1.98252
- Lee, Pee Yew, Yang, J. U. L., Lin, C. K. ve Lin, H. M. (1997). Amorphization reaction of Ni-Ta powders during mechanical alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 28(7), 1429-1435. doi:10.1007/S11661-997-0205-4/Metrics
- Lei, Y., Hu, S. P., Song, X. G., Luo, Y., Li, P. X., Cao, J. ve Wang, G. D. (2021). Transient liquid phase bonding of cast Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy using Ni/Zr/Ni laminated foils. *Journal of Alloys and Compounds*, 871, 159504. doi:10.1016/J.Jallcom.2021.159504
- Lu, Y.-S., Lu, C.-W., Lin, Y.-T., -, al, Cheng, H., Pan, Z., ... Basu, A. (2020). Oxidation study of CoCrCuFeNiSix high entropy alloys. *Materials Research Express*, 7(1), 016532. doi:10.1088/2053-1591/AB640A
- Luo, W., Liu, Y., Dong, B., Wu, Z. ve Zhou, L. (2022). Corrosion resistance of WC-based cemented carbides with 10 wt% Al_xCrCoCuFeNi high-entropy alloy binders. *Intermetallics*, 151, 107738. doi:10.1016/J.INTERMET.2022.107738
- McCormick, P. G. (1995a). Application of Mechanical Alloying to Chemical Refining (Overview). *Materials Transactions, JIM*, 36(2), 161-169. doi:10.2320/MATERTRANS1989.36.161
- McCormick, P. G. (1995b). Application of Mechanical Alloying to Chemical Refining (Overview). *Materials Transactions, JIM*, 36(2), 161-169. doi:10.2320/MATERTRANS1989.36.161
- Cury Suryanarayana (2004). *Mechanical alloying and milling*. CRC Press doi:https://doi.org/10.1201/9780203020647
- Meng, X., Xie, G., Xue, W., Fu, Y., Wang, R. ve Liu, X. (2022). The Precipitation Behavior of a Cu-Ni-Si Alloy with Cr Addition Prepared by Heating-Cooling Combined Mold (HCCM) Continuous Casting. *Materials 2022, Vol. 15, Page 4521*, 15(13), 4521. doi:10.3390/MA15134521
- Miracle, D. B., Miller, J. D., Senkov, O. N., Woodward, C., Uchic, M. D. ve Tiley, J. (2014). Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy*, 16(1), 494-525. doi:10.3390/E16010494
- Newkirk, J., Sago, J. ve Brasel, G. (1998). Metal Injection Molding of Mechanically Alloyed Advanced Materials. *1998 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials (1998: May 31-Jun. 4, Las Vegas, NV)*

- Oh, M. C., Sharma, A., Lee, H. ve Ahn, B. (2021). Phase separation and mechanical behavior of AlCoCrFeNi-X (X = Cu, Mn, Ti) high entropy alloys processed via powder metallurgy. *Intermetallics*, 139, 107369. doi:10.1016/J.INTERMET.2021.107369
- Ostovari Moghaddam, A., Samodurova, M. N., Pashkeev, K., Doubenskaia, M., Sova, A. ve Trofimov, E. A. (2021). A novel intermediate temperature self-lubricating CoCrCu1-xFeNi_x high entropy alloy fabricated by direct laser cladding. *Tribology International*, 156, 106857. doi:10.1016/J.TRIBOINT.2021.106857
- Parlakyigit, A. S., Ozkan, D., Oge, M., Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., Gulmez, T. ve Karaoglanli, A. C. (2020). Formation and growth behavior of TGO layer in TBCs with HVOF sprayed NiCr bond coat. <https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00085>, 9(2), 451-459. doi:10.1680/JEMMR.18.00085
- Pickering, E. J. ve Jones, N. G. (2016). High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. <http://dx.doi.org/10.1080/09506608.2016.1180020>, 61(3), 183-202. doi:10.1080/09506608.2016.1180020
- Ren, Y., Wu, H., Liu, B., Liu, Y., Guo, S., Jiao, Z. B. ve Baker, I. (2022). A comparative study on microstructure, nanomechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi high entropy alloys fabricated by selective laser melting and laser metal deposition. *Journal of Materials Science & Technology*, 131, 221-230. doi:10.1016/J.JMST.2022.05.035
- Rogal, Ł., Kalita, D. ve Litynska-Dobrzynska, L. (2017). CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al₂O₃. *Intermetallics*, C(86), 104-109. doi:10.1016/J.INTERMET.2017.03.019
- Rogal, Ł., Kalita, D., Tarasek, A., Bobrowski, P. ve Czerwinski, F. (2017). Effect of SiC nanoparticles on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 344-352. doi:10.1016/J.JALLCOM.2017.02.274
- Sago, J., Newkirk, J. ve Brasel, G. (1997). Rapid Mechanical Alloying for Metal Powder Production. *Proceedings of the 1997 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials (1997, Chicago, IL)*, 2.
- Schulze, D. (1990). E. Arzt, L. Schultz (eds). New materials by mechanical alloying techniques. DGM Informationsgesellschaft – Verlag Oberursel 1989, 366 S., 306 Abb., 26 Tab., Leinen-Imitation, DM 132.–, ISBN 3-88355-133-3. *Crystal Research and Technology*, 25(11), 1264-1264. doi:10.1002/C RAT.2170251106
- Selvan, J. S., Subramanian, K. ve Nath, A. K. (1999). Effect of laser surface hardening on En18 (AISI 5135) steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 91(1-3), 29-36. doi:10.1016/S0924-0136(98)00430-0
- Senkov, O. N., Wilks, G. B., Scott, J. M. ve Miracle, D. B. (2011). Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 5(19), 698-706. doi:10.1016/J.intermet.2011.01.004
- Sherif El-Eskandarany, M., Aoki, K. ve Suzuki, K. (1992). Calorimetric study of solid-state amorphization reaction of rod-milled Al_xTa_{1-x} alloy powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 186(1), 15-31. doi:10.1016/0925-8388(92)90616-H
- Singh, S., Wanderka, N., Murty, B. S., Glatzel, U. ve Banhart, J. (2011). Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 59(1), 182-190. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2010.09.023

- Singh, Sheela, Godkhindi, M. M., Krishnarao, R. v. ve Murty, B. S. (2004). Effect of mechanical activation on synthesis of ultrafine Si₃N₄–MoSi₂ in situ composites. *Materials Science and Engineering: A*, 382(1-2), 321-327. doi:10.1016/J.MSEA.2004.05.015
- Suryanarayana, C. (2013). Nanocrystalline materials. <http://dx.doi.org/10.1179/imr.1995.40.2.41>, 40(2), 41-63. doi:10.1179/IMR.1995.40.2.41
- Suryanarayana, Challapalli. (2019). Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. *Research*, 2019, 1-17. doi:10.34133/2019/4219812
- Takeuchi, A. ve Inoue, A. (2005). Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, 46(12), 2817-2829. doi:10.2320/MATERTRANS.46.2817
- Tani, G., Fortunato, A., Ascari, A. ve Campana, G. (2010). Laser surface hardening of martensitic stainless steel hollow parts. *CIRP Annals*, 59(1), 207-210. doi:10.1016/J.CIRP.2010.03.077
- Tokita, M. (2013). Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition*, 1149-1177. doi:10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5
- Tsai, K. Y., Tsai, M. H. ve Yeh, J. W. (2013). Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13), 4887-4897. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2013.04.058
- Tsai, M. H. ve Yeh, J. W. (2014). High-Entropy Alloys: A Critical Review. <http://mc.manuscriptcentral.com/tmrl>, 2(3), 107-123. doi:10.1080/21663831.2014.912690
- Ulutun, M., Yıldırım, M. mustafa ve Buytoz, S. (2009). TIG Yöntemiyle Yüzeyi Sertleştirilen AISI 4140 Çeliğinin Mikroyapı İncelemesi. *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskisehir Osmangazi University*, 22(1), 93-107.
- Valiev, R. Z., Usmanov, E. I. ve Rezyapova, L. R. (2022). The Superstrength of Nanostructured Metallic Materials: Their Physical Nature and Hardening Mechanisms. *Physics of Metals and Metallography*. doi:10.1134/S0031918X22601627
- Varalakshmi, S., Kamaraj, M. ve Murty, B. S. (2008). Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1-2), 253-257. doi:10.1016/J.JALLCOM.2007.05.104
- Verma, A., Tarate, P., Abhyankar, A. C., Mohape, M. R., Gowtam, D. S., Deshmukh, V. P. ve Shanmugasundaram, T. (2019). High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu. *Scripta Materialia*, 161, 28-31. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2018.10.007
- Weeber, A. W., Barker, H. ve de Boer, F. R. (1986). The Preparation of Amorphous Ni-Zr Powder by Grinding the Crystalline Alloy. *Europhysics Letters*, 2(6), 445. doi:10.1209/0295-5075/2/6/006
- Yang, X. ve Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3), 233-238. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.11.021

- Ye, Y. F., Wang, Q., Lu, J., Liu, C. T. ve Yang, Y. (2016). High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, 19(6), 349-362. doi:10.1016/J.MATTOD.2015.11.026
- Yılmaz, N. F. ve Fedai, Y. (2004). Metal Tozu Üretiminde Yeni Bir Yöntem Dondelark Yöntemi. *Makina Tasarım ve İmalat Dergisi*, 6(1), 42-49.
- Yim, D., Sathiyamoorthi, P., Hong, S. J. ve Kim, H. S. (2019). Fabrication and mechanical properties of TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composite by water atomization and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 389-396. doi:10.1016/J.JALLCOM.2018.12.119
- Z. Aslanoğlu. (1994), *Demir-karbon sisteminin mekanik alaşımlama tekniği ile üretim süreçlerinin incelenmesi ve karakterizasyonu*. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1994.
- Zäh, M. F. ve Lutzmann, S. (2010). Modelling and simulation of electron beam melting. *Production Engineering*, 4(1), 15-23. doi:10.1007/S11740-009-0197-6/METRICS
- Zhang, A., Han, J., Su, B. ve Meng, J. (2017). A novel CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 725, 700-710. doi:10.1016/J.JALLCOM.2017.07.197
- Zhang, W., Zhang, M. Y., Peng, Y. B., Wang, L., Liu, Y., Hu, S. H. ve Hu, Y. (2020). Interfacial structures and mechanical properties of a high entropy alloy-diamond composite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 86. doi:10.1016/J.IJRMHM.2019.105109
- Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L. ve Liaw, P. K. (2008). Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10(6), 534-538. doi:10.1002/Adem.200700240
- Zhang, Y., Zuo, T., Cheng, Y. ve Liaw, P. K. (2013). High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability. *Scientific Reports* 2013 3:1, 3(1), 1-7. doi:10.1038/srep01455
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. ve Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1-93. doi:10.1016/J.PmatSci.2013.10.001
- Zhou, S., Liang, Y. J., Zhu, Y., Jian, R., Wang, B., Xue, Y., ... Wang, F. (2019). High entropy alloy: A promising matrix for high-performance tungsten heavy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 1184-1190. doi:10.1016/J.jallcom.2018.11.089

ÖZ GEÇMİŞ

Mertcan KAFALI, Samsun Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği bölümünden 24.06.2015 tarihinde mezun oldu. 2020 yılında OMÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. Mezuniyetinden bu yana Makine Mühendisi olarak görev yapan Mertcan KAFALI, iyi derecede İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanları, Bilim, Spor, Sanat .

İletişim Bilgileri

ORCID ID : <https://orcid.org/0000-0003-4529-1529>

Yayınlar:

1. M. Kafalı, K. Döleker, S. Sünbül ve K. İçin (2021, Kasım). "Investigation of tig melting influence on a mechanically alloyed high entropy alloy". *ICENTE'21 International Conference on Engineering Technologies*, Konya Selçuk Üniversitesi, Konya.