



T.C
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**MEKANİK ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLEN FeCoCrNi YÜKSEK
ENTROPİ ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE
GELENEKSEL SİNERLEME VE SPARK PLAZMA SİNERLEMENİN
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ali Rıza BALOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

KASIM 2022

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ali Rıza BALOĞLU tarafından hazırlanan “Mekanik Alaşım İle Üretilen FeCoCrNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Geleneksel Sinterleme ve Spark Plazma Sinterlemenin Etkisinin Araştırılması” adlı tez çalışması 25/11/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Tuba BAHTLI

.....

Danışman

Prof. Dr. Hasan KOTAN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üye. Mustafa TEKİN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Ali Rıza BALOĞLU

Tarih : 25/11/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEKANİK ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLEN FeCoCrNi YÜKSEK ENTROPİ ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE GELENEKSEL SİNERLEME VE SPARK PLAZMA SİNERLEMENİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ALİ RIZA BALOĞLU

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan KOTAN

2022, 46 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Hasan KOTAN

Doç. Dr. Tuba BAHTLI

Dr. Öğr. Üye. Mustafa TEKİN

En az 5 element kullanılarak eş atomik veya eş atomik orana yakın bir şekilde katı eriyik oluşturdukları alaşım türüne yüksek entropili alaşım (YEA) denmektedir. Kısaca intermetalik fazlar yerine basit katı çözelti oluşturan ve genel alaşımlara göre daha iyi mekanik ve mikroyapısal özellik sağlayan alaşımlar olarak da bilinmektedir. Son yıllarda YEA konusunda yoğun bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Diğer alaşımlara kıyasla daha yeni bir malzeme türü olan YEA 'lar, mühendislik çalışmaları için umut verici özellikler içermektedir. YEA sahip oldukları yüksek dayanım/sertlik değerleri, üstün aşınma direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, iyi korozyon ve oksidasyon dayanımı gibi özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptir. Uzay ve havacılık endüstrisi, nükleer endüstri, taşımacılık ve enerji endüstrisi gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu malzemelerin yeni nesil malzeme geliştirilmesi ve farklı uygulama alanlarında potansiyel oluşturacağı ve birçok sektörde geleneksel malzemelerin yerini alacağı öngörülmektedir. YEA 'ları döküm ve toz metalurjisi gibi farklı prosesler kullanılarak üretilebilir. Toz metalurjisi ile üretimde ise üretilen tozları bir ürüne dönüştürmek için preslemek ve sinterlemek gerekmektedir. Sinterleme esnasında malzemenin maruz kaldığı sıcaklık etkisi ise mikroyapıyı değiştirerek başlangıç mekanik özelliklerinin kaybolmasına yol açabilir. Bu tez çalışması kapsamında yüksek enerjili mekanik alaşımlama yöntemi ile nanokristal yapıda üretilecek FeCoCrNi YEA tozları hem geleneksel sinterleme yöntemiyle hem de spark plazma sinterleme yöntemiyle bir yığın (bulk) malzeme haline getirilmiştir. Daha sonra her iki yöntemle elde edilen malzemeler gerek elde edilen yoğunluk ve gözenek miktarları, gerekse mikroyapısal değişim ve mekanik özellikler bakımından mukayese edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: geleneksel sinterleme, mekanik alaşımlama, nanokristal, sertlik, spark plazma sinterleme, yüksek entropili alaşım

ABSTRACT

Master D. THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CONVENTIONAL SINTERING AND SPARK PLASMA SINTERING ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF FeCoCrNi HIGH ENTROPY ALLOY PRODUCED BY MECHANICAL ALLOYING

Ali Rıza BALOĞLU

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY**

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Advisor: Prof. Dr. Hasan KOTAN

2022, 46 Pages

Jury

Prof. Dr. Hasan KOTAN

Assoc. Dr. Tuba BAHTLI

Asst. Professor. Mustafa TEKİN

High entropy alloy (HEA) is the type of alloy in which at least 5 elements form a solid solution in an equiatomic or close to equiatomic ratio. They are also known as alloys that form simple solid solutions instead of intermetallic phases and provide better mechanical and microstructural properties than conventional alloys. In recent years, extensive scientific studies have been carried out on HEAs as they contain promising properties for engineering studies compared to other alloys. HEAs have wide range of possible applications due to their high strength/hardness values, superior wear resistance, high temperature resistance, good corrosion and oxidation resistance. Thus, they have the potential to be used in many applications such as the aerospace industry, nuclear industry, transportation and energy industries. It is foreseen that these materials will create potential in new generation material development and different applications and will replace conventional materials in many sectors. HEAs can be produced using different processes including casting and powder metallurgy. In powder metallurgy production, it is necessary to press and sinter the produced powders to turn them into a bulk shape or a product. The high temperatures necessary for full consolidation during pressing or sintering can change the microstructure and lead to the loss of initial mechanical properties. Thus, the main aim of this study is to produce nanocrystalline FeCoCrNi HEA from elemental powders by using high energy mechanical alloying process and consolidate the obtained nanocrystalline HEA powders into a bulk shape by using conventional sintering and spark plasma sintering methods. After the sintering processes, the materials obtained by both methods were compared in terms of density and microstructural changes and mechanical properties were investigated.

Keywords: conventional sintering, hardness, high entropy alloy, mechanical alloying, nanocrystal, spark plasma sintering

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitim sürecimde engin bilgi ve deneyimlerini benden hiç esirgemeyen, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından, uygulanmasına ve yazılmasına kadar tüm aşamalarında her türlü yardımlarını esirgemeyen, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Hasan KOTAN'a ve Dr. Öğr. Üyesi Mustafa TEKİN'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım. Ayrıca, SPS prosesinde altyapı desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Erhan AYAS ve Arş. Gör. Kübra GÜRCAN'a teşekkürü borç bilirim.

Ali Rıza BALOĞLU
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	Error! Bookmark not defined.
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Yüksek Entropili Alaşımlar (YEA).....	3
2.2. Yüksek Entropi Kavramı.....	5
2.3. Yüksek Entropili Alaşımların Özellikleri	8
2.4. Yüksek Entropili Alaşımlarda Temel Etkiler.....	9
2.4.1. Yüksek entropi etkisi	9
2.4.2. Kafes çarpılmaları	10
2.4.3. Yavaş difüzyon etkisi	11
2.4.4. Kokteyl etkisi.....	12
2.5. Yüksek Entropili Alaşımların Uygulama Alanları ve Özellikleri.....	13
2.6. Nanokristal Yapılı Malzemelerin Yüksek Enerjili Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle Üretilmesi.....	14
2.6.1. Öğütme süresi	16
2.6.2. Öğütme ortamı/atmosferi.....	17
2.6.3. Öğütücü tipi	17
2.7. Nanokristal Yapılı Metalik Malzemeler.....	18

2.8. Nanokristal Yapılı Metalik Tozların Konsolidasyonu	19
2.8.1. Geleneksel sinterleme (GS).....	19
2.8.2. Spark plazma sinterleme (SPS)	20
2.9. FeCoCrNi Yüksek Entropili Alaşımlar	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM	23
3.1. Tozların Hazırlanması.....	23
3.2. Yüksek Enerjili Mekanik Alaşımlama Yöntemi	23
3.3. Geleneksel Sinterleme (GS).....	24
3.4. Spark Plazma Sinterleme (SPS).....	26
3.5. Sinterlenen Numunelerin Metalografik Hazırlanması	27
3.6. Mikro Yapısal Karakterizasyonu ve Mekanik Özelliklerinin Tespiti	28
3.6.1. Mikro-sertlik.....	228
3.6.2. X-ışınları kırınımı tekniği (XRD).....	29
3.6.3. Mikroskop analizleri.....	30
3.6.4. Sinterlenen numunelerin yoğunluk testleri.....	30
4. ARAŞTIRMA ve SONUÇLAR.....	31
4.1 Yoğunluk Sonuçları	31
4.2. Kristal Yapı Analizleri	32
4.3. Mikroyapı Analizleri.....	34
4.4. Sertlik Testleri.....	35
5. GENEL SONUÇLAR.....	38
6. KAYNAKLAR	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Fe : Demir

Co : Kobalt

Cr : Krom

Ni : Nikel

σ_y : Akma gerilimi

σ_0 : Kristalin dislokasyon hareketine gösterdiği direnci

K : Malzemeye özgü mukavemet sabiti

d : Ortalama tane boyutu

T : Mutlak sıcaklık

Kısaltmalar

FIB : Odaklanmış iyon demeti

GB : Tane sınırı

HMK : Hacim merkezli kübik

MA : Mekanik alaşımlama

NK : Nanokristal

TEM : Geçirimli elektron mikroskobu

YEA : Yüksek entropili alaşımlar

YMK : Yüzey merkezli kübik

XRD : X-ışınları difraksiyonu

GS : Geleneksel sinterleme

SPS : Spark plazma sinterleme

HSP : Hegzagonal sıkı paket

Δ Skonf : Konfigürasyon entropisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Mukavemet ve tane boyutu ilişkisi

Şekil 2.1. CrCoNi, OEA ve YEA ile yaygın kullanılan alaşımların mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri

Şekil 2.2. İki bileşenli sistemlerde karışım entropisinin değişimi

Şekil 2.3. Konfigürasyon entropisine bağlı olarak entropi alaşımları

Şekil 2.4. Karışım entropilerine göre yüksek entropili alaşımların sınıflandırılması

Şekil 2.5. Saf metal ile yüksek entropili alaşımlara ait kafes yapıların şematik görünümü

Şekil 2.6. Latis distorsiyonu etkisinin Bragg kırınımı üzerindeki şematik gösterimi: a) Eş atomlardan oluşan kafes yapısı b) Farklı büyüklükteki atomların katı çözeltisi olan distorsiyona uğramış kafes, c) XRD şiddeti üzerinde sıcaklık ve distorsiyon etkileri

Şekil 2.7. Farklı x değerlerine sahip FeCoCrCuNiAl alaşım sisteminin sertlik değerleri ve latis sabitleri A) Alaşımın sertlik değerleri B) YMK yapıda latis sabiti değerleri C) HMK yapıda latis sabiti değerleri

Şekil 2.8. Mekanik alaşımlama işlemi

Şekil 2.9. Öğütme süresinin tane boyutu ve mikro gerilme üzerine etkisi

Şekil 2.10. Değirmenin çalışma prensibi

Şekil 2.11. SPS cihazı şematik görünümü

Şekil 3.1. Elementlerin tartılmasında kullanılan Glove Box içindeki hassas terazi

Şekil 3.2. Mekanik öğütme/alaşımlama ile nano tanelere sahip toz üretiminin şematik gösterimi. a) Tutucu içindeki toz ve bilye etkileşimi, b) tutucu içindeki iki bilye arasında kalan tozun plastik deformasyonu, c) uygun orandaki toz ve bilyelerin tutucuya yerleştirilmesi, d) koruyucu atmosfer ortamında kapatılan tutucunun yüksek enerjili öğütücüye yerleştirilmesi

Şekil 3.3. Soğuk presleme cihazı

Şekil 3.4. Geleneksel sinterleme fırını

Şekil 3.5. Spark plazma sinterleme fırını şematik gösterimi

Şekil 3.6. Zımparalama ve parlatma cihazı

Şekil 3.7. Mikro sertlik cihazı

Şekil 4.1. FeCoCrNi alaşımının XRD sonuçları

Şekil 4.2. 1100 °C'de geleneksel sinterleme sonrası numunenin (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki FIB görüntüleri

Şekil 4.3. 1100 °C'de SPS uygulanan numunenin TEM görüntüleri. (a) aydınlık alan, (b) karanlık alan, (c) seçili alan kırınım deseni ve (d) tane boyutu dağılımı

Şekil 4.4. Uygulanan işlemler ve sertlik sonuçları

1. GİRİŞ

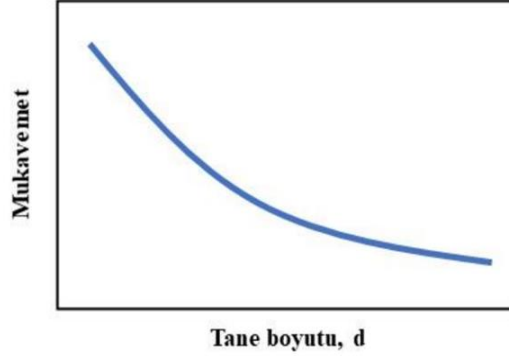
Tarih boyunca birçok farklı malzeme keşfedilmiştir ve her malzemenin kendine özgü özellikleri olduğu gün yüzüne çıkmıştır. Günümüzde bilimsel araştırma yapan bilim insanları geliştirilmiş özellikler sergileyen malzemeler keşfetmek için çalışmalar yapmaktadır. Malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için birçok yöntem uygulanmakta olup, tane boyutunu nano metre seviyelerine düşürerek malzemenin dayanımını arttırmak hem bilimsel hem de uygulama olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Koch, Scattergood ve ark. 2013). Nano ölçekli tane boyutuna sahip bu malzemeler nanokristal yapıli malzemeler olarak bilinmektedir. Tane boyutunun 1-100 nm arasında değişiklik gösterdiği bu malzemeler üstün mekanik özellikleri sayesinde mühendislik çalışmalarına konu olmaktadır.

Yapılan çeşitli çalışmalar tane boyutundaki azalmanın (nanokristal boyuta düşme) malzemelerin mukavemetini arttırdığını göstermiştir. Bu bilgi doğrultusunda malzemelerde tane boyutu küçültme işlemi ile akma gerilimi arasındaki ilişki Hall-Petch denklemi ile elde edilmektedir ve bu ilişkiyi gösteren Denklem (1.1) ile verilmektedir.

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.1)$$

Denklemden verilen σ_y : akma gerilimini, σ_0 : dislokasyona karşı gösterilen direnci, k: malzemenin mukavemet sabitini ve d: Ortalama tane boyutunu göstermektedir (Jang ve Koch 1990).

Hall-Petch denkleminde yola çıkarak Şekil 1.1’de görüldüğü üzere tane boyutundaki azalış malzemenin mukavemetini arttırmaktadır. Tane boyutu küçüldüğü zaman tane sınırları artmaktadır ve tane sınırlarındaki bu artış dislokasyon hareketini zorlaştırdığı için malzemenin dayanımını iyileştirmektedir (Gleiter 1991).



Şekil 1.1. Mukavemet ve tane boyutu ilişkisi (Tekin Nisan-2022).

Yaklaşık birkaç atom büyüklüğünde olan tane sınırları, tane içiyle mukayese edildiklerinde düzensiz olarak isimlendirilirler ve malzeme içyapısındaki serbest enerjinin artmasına neden olmaktadır (Saber, Kotan ve ark. 2013). Dolayısıyla, metalik malzemelerde tane boyutunun nanometre seviyelerine düşürülmesiyle toplam tane sınırı alanı artış göstermekte ve böylece, tane sınırları sistemin toplam serbest enerjisinde büyük bir artışa sebep olmaktadır (Koch 1993.). Serbest enerjisi artan malzemelerde yüksek sıcaklıklarda meydana gelecek tane büyümesi bu malzemeleri termal olarak kararsız yapmakta ve gerek proses gerekse uygulama sıcaklıklarını sınırlandırmaktadırlar (Saber, Kotan ve ark. 2012). Bu sebepten dolayı nanokristal yapıda metal ve alaşımlarının üretiminde sıklıkla kullanılan mekanik alaşımlama gibi toz metalurjisi yöntemleriyle üretilen alaşımların daha sonraki süreçte preslenerek ve sinterlenerek mekanik özelliklerinde önemli bir kayıp yaşanmadan bir ürün haline dönüştürülmesi son dönemlerde yaygın bir şekilde araştırılmaktadır (Parasiris ve Hartwig 2000, Darling, Kapoor ve ark. 2015, Kotan, Darling ve ark. 2021, Ziaei, Ebrahimzadeh ve ark. 2021, Moazzen, Toroghinejad ve ark. 2022).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Yüksek Entropili Alaşımalar (YEA)

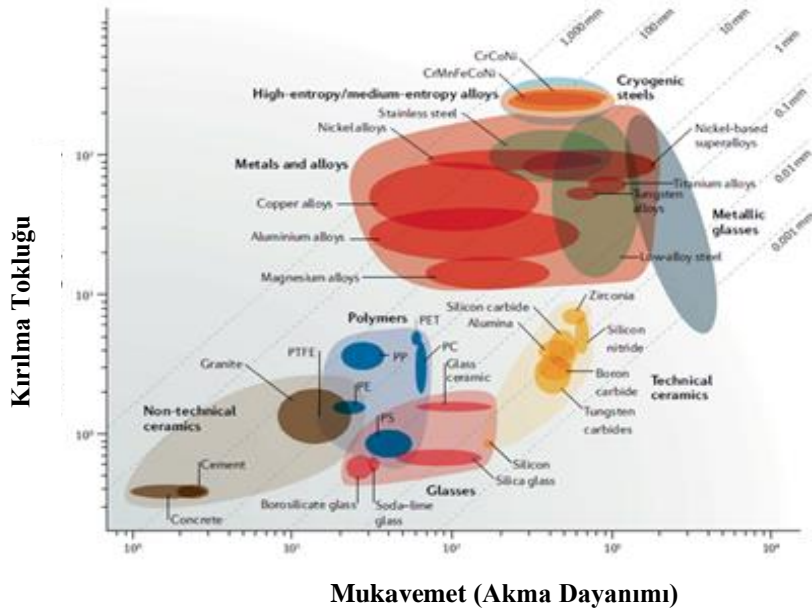
Metalik malzemeler hayatımızın her bölümünde ihtiyaç duyulan mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere göre birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Kotan, Darling ve ark. 2021, Wang, Nutor ve ark. 2022). Malzemelerin istenilen bu özellikleri içyapılarıyla doğrudan ilişkili olmakla beraber, içyapıda oluşturulacak değişiklikler ile metalik malzemelerin kullanım alanları genişletilebilmektedir (Suryanarayana 2005). Bu yüzden, yüksek/düşük sıcaklık uygulamaları, aşınma ortamı, korozif ortam, yük altındaki mekanik direnç gibi etkenlere maruz kalabileceği durumlar için malzemeler sürekli değişime ve gelişime ihtiyaç duymaktadır. Şu ana kadar, alüminyum ve alaşımları (Ma 2014), paslanmaz çelikler (Suryawanshi 2017, Kotan, Polat ve ark. 2021), nikel esaslı süper alaşımlar (Tsai 2014.) ve oksit dağılımıyla mukavemetlendirilmiş alaşımlar (Toualbi 2013, Kotan 2019) başta olmak üzere yapısal malzeme olarak kullanılan metalik malzemeler üzerine pek çok çalışmaya konu olmuştur. Geleneksel alaşımlandırma ile üretilen bu malzemelerde alaşım elementinin sınırlı olması ve bu elementlerin faz diyagramlarında uzak bölgelerde kalması, yani çok düşük oranlarda alaşımlandırılmaları bu alaşımların özelliklerinin ileri mühendislik çalışmaları için geliştirilmesini durduran unsurlardan en önemli kısımlarını oluşturmaktadır.

Ülkelerin hem ekonomik hem de teknolojik alanda gelişmesi ve rekabet edebilmesi, yukarıda bahsedilen ve ileri teknoloji uygulamaları için yetersiz kalan geleneksel malzeme veya üretim yöntemlerinin yerini alacak yenilikçi yaklaşımların kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Bu sebepten dolayı son zamanlarda mekanik özellik olarak daha verimli yeni bir alaşım grubu geliştirilmiş ve bu alaşım grubu Yüksek Entropili Alaşımlar (YEA) olarak adlandırılmıştır (Yeh, Chen ve ark. 2004, Cantor 2014). YEA konseptinde herhangi bir element gözetmeksizin en az 5 elementin atomik olarak %5 ile %35 gibi yüksek bir aralıkta bir araya gelmesi ile alaşım oluşturulmaktadır (Tekin 2021.). YEA oluşturmak üzere kullanılan elementlerin eşit veya eşite yakın atomik oranlarda bir araya gelmesi ile birlikte elde edilen yüksek konfigürasyon entropisi (ΔS_{konf}), genellikle tek veya iki fazlı basit bir

katı çözeltili şekilde hacim merkezli kübik (HMK) (Jien-Wei 2006.), yüzey merkezli kübik (YMK) veya hegzagonal sıkı paket (HSP) fazlarında olmalarını sağlamaktadır (Sheng 2011.).

Kullanılan element ilavelerinin oranının yüksek olması, element sayısının fazla olması ve ilave olarak düşük oranlarda ikincil fazların oluşması nedeniyle bu yapıda olan sistemler çok bileşenli sistemler olarak da isimlendirilmektedir (Cantor, Chang ve ark. 2004). YEA konseptinin oluşmasında en az 5 elementin bir arada bulunması gerektiği belirtilse de konfigürasyon entropisinin 1R ile 1,5R arasında olduğu 4 elementli Orta Entropi Alaşımlarında (OEA) da yapıda tek veya birden fazla katı çözeltili elde edilebilmektedir (R: Gaz sabiti: 8,314 kJ/mol.k) (Gali veGeorge 2013). Bu yüzden OEA'lar farklı çalışmalarda YEA olarak adlandırılmakta olup YEA'lar ile yakın termodinamik oluşum koşullarına ve yapısal özelliklere sahiptirler (Yeh 2013.). Son yıllarda yapılan bazı bilimsel çalışmalarda OEA'ların aynı YEA'lar gibi üstün mekanik özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu bağlamda, Gali ve arkadaşları (Gali veGeorge 2013) yaptıkları çalışmada 4 elementli FeCoCrNi ve 5 elementli CrMnFeCoNi alaşımlarına aynı şartlarda ve çeşitli sıcaklıklarda çekme testi uygulayarak birbirlerine benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Yeni bir alaşım grubu olarak ifade edilen YEA'ları güncel literatürde ülkemizde ve dünyada araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. YEA'ların yüksek dayanım/sertlik ve aşınma direnci, yüksek düşük sıcaklık sünekliği, oksidasyon direnci, yüksek korozyon ve yüksek kırılma tokluğu ve nano-boyutlu çözeltili oluşturmaya uygun yapısı ile mühendislik uygulamaları için iyi bir alaşım olduğu gösterilmiştir (Moschetti, Xu ve ark. 2020, Sadeghilaridjani, Ayyagari ve ark. 2020, El-Atwani, Alvarado ve ark. 2021, Moghaddam, Samodurova ve ark. 2021, Chen, Chen ve ark. 2022, Polat, Tekin ve ark. 2022, Tekin veKotan 2022). Şekil 2.1'de CrCoNi, orta entropi ve yüksek entropi alaşımları ile yaygın kullanılan alaşımların mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri verilmektedir.

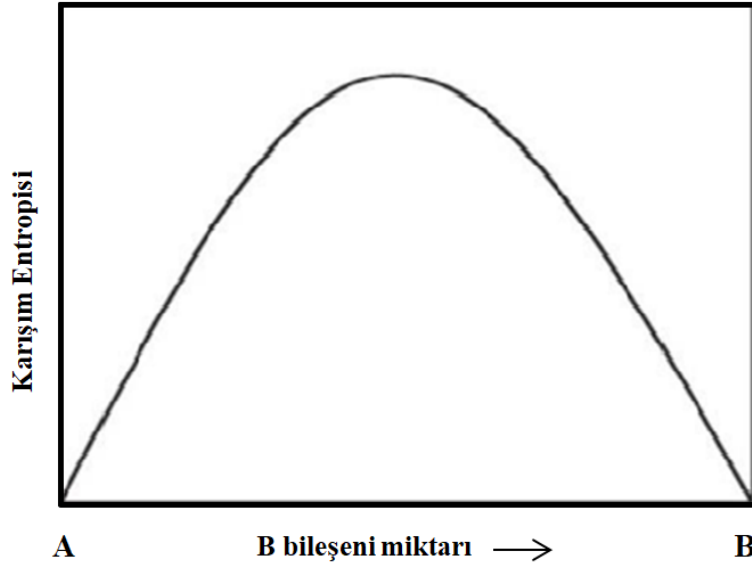


Şekil 2.1. CrCoNi, OEA ve YEA ile yaygın kullanılan alaşımların mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri (Liu 2019.).

2.2. Yüksek Entropi Kavramı

Yüksek entropili alaşımlar kavramında Hume-Rothery kuralları ön plana çıkmaktadır. Hume-Rothery kuralları bir karışımın katı çözelti oluşturup oluşturamayacağını belirlemek amacıyla kullanılan bir yöntemdir ve YEA'lar için de bu şekilde çözen ve çözünen elementlerin çözünebilirlikleri Hume-Rothery kurallarına uygun bir şekilde belirlenmektedir (Mizutani 2005). Hume-Rothery kurallarına göre çözücü ve çözünen atomların kristal yapıları benzer olmalıdır. Ayrıca çözünen ve çözen atomların atom yarıçapları arasındaki fark %15'den fazla olmamalıdır, valans elektron sayılarını ve elektronegatiflik değerleri birbirine benzerlik göstermelidir. Alaşım elementlerinin birbirleri içerisinde karışımını bu parametreler etkilediği için, karışım entalpisini bu parametreler belirlemektedir. Bileşenlerin çözünebilirliklerinin sınırlı olduğu şartlarda, bileşene dayalı katı çözelti elde edilebilmektedir ve katı eriyiğin her oranda gerçekleşmesi durumunda bu sistem izomorf sistem olarak tanımlanmaktadır. Genellikle ikili sistemlerde sürekli katı eriyik oluşturmak zor bir durum olduğu için bu sistemler çok yaygın olarak görülmemektedir (Miracle 2014.).

Genellikle ikili veya üçlü sistemlerde yaygın olarak bilinen bu katı çözeltilerin, özellikle dört ve daha fazla bileşenlerin bir arada bulunduğu faz diyagramlarının merkezinde elde edilip edilemeyeceği detaylı olarak bilinmemektedir. YEA 'ların ortaya çıkmasını ve YEA ile ilgili ilk çalışmaları gerçekleştiren Yeh ve arkadaşları ile Cantor ve arkadaşları eşit veya eşite yakın atomik oranlarda çok bileşenli kompozisyonlar hazırlama fikrini ortaya atmışlardır (Cantor, Chang ve ark. 2004, Yeh, Chen ve ark. 2004). İkili sistemlerde eşit ya da eşit oranlara yakın bir şekilde bileşenler ile maksimum entropi değerinin elde edilebileceği ve bileşen sayısının artırılmasına bağlı olarak entropinin maksimum değerini alacağı fikri yüksek entropili alaşımların keşfedilmesinin temelini oluşturmaktadır. Şekil 2.2'de iki bileşenli alaşımların karışım entropi değişimi verilmektedir (Tekin Nisan-2022).



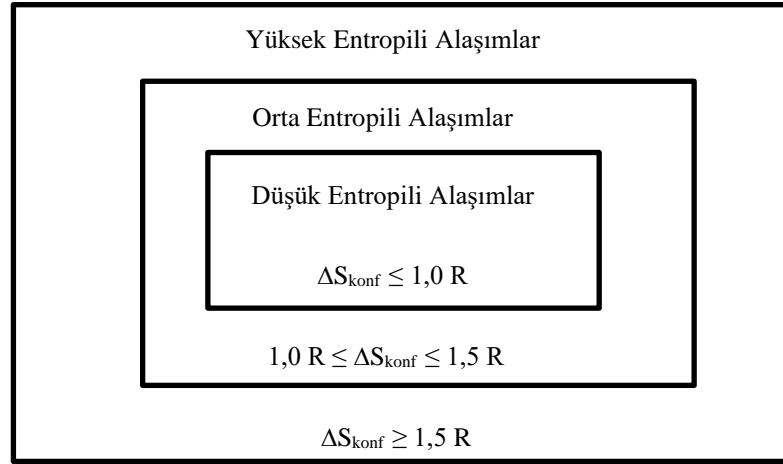
Şekil 2.2. İki bileşenli sistemlerde karışım entropisinin değişimi (Murty 2019).

Üretilen bir bileşiğin yüksek entropi değerlerini içinde bulundurması, kafes gerilmesi, faz oluşum kinetiği ve alaşım özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Artan yüksek karışım entropisinin en önemli etkisi elementlerin çözünürlüğünü arttırmak ve ayrıca intermetalik bileşenler yerine basit

fazlar ve mikroyapılar oluşmasına etki etmesidir (Miracle 2014.). Düzensiz ve ideal bir çözelti için, mole bağlı düzenleme entropisi Denklem (2.1)'de gösterilmektedir. Yüksek entropili alaşımların entropi sınıflandırılmasını yapmak için entropi karışım hesabı aşağıdaki denklem ile gerçekleştirilir. Verilen denklemde R: Gaz sabiti (8.31 J/K mol), N: Bileşen sayısını göstermektedir.

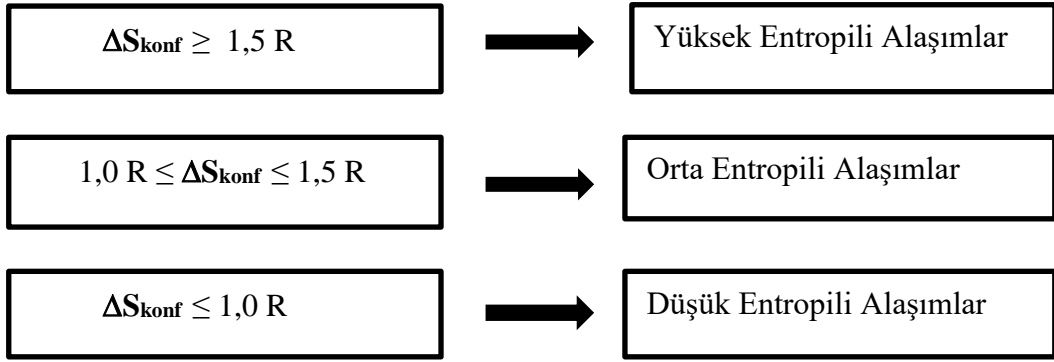
$$\Delta S_{\text{karışım}} = R \ln(N) \quad (2.1)$$

Şekil 2.3'te konfigürasyon entropisine bağlı olarak entropili alaşımların sınıflandırılması gösterilmektedir. En düşük konfigürasyon entropisine ($\Delta S_{\text{konf}} \leq 1,0 R$) sahip olan alaşım düşük entropili alaşımlar olarak tanımlanmaktadır. Diğer alaşım sınıflandırılması ise ($1,0 R \leq \Delta S_{\text{konf}} \leq 1,5 R$) ile orta entropili alaşımlar ve son olarak ($\Delta S_{\text{konf}} \geq 1,5 R$) ile yüksek entropili alaşımlar olarak tanımlanmaktadır. Yüksek entropili alaşımlar ile orta entropili alaşımların arasında $1,5R$ konfigürasyon entropisi gibi bir fark bulunmaktadır. Konfigürasyon entropisinin (ΔS_{konf}) $1,5R$ olduğu noktada, orta entropili alaşımlar ile yüksek entropili alaşımların birbirinden ayrıldığı bölge olarak tanımlanmaktadır (Carroll 2015.).



Şekil 2.3. Konfigürasyon entropisine bağlı olarak entropi alaşımları

Yüksek entropili alaşımlarda ΔS_{konf} değeri $1,5 R$ 'den büyük olmalıdır. Saf metaller için bu değer $2 R$ olabilir. Entropili alaşımların sınıflandırılması Şekil 2.4 ile ifade edilmiştir.



Şekil 2.4. Karışım entropilerine göre yüksek entropili alaşımların sınıflandırılması (Murty 2019, Murty, Yeh ve ark. 2019).

Yukarıdaki denklem kullanılarak hesaplama yapıldığında ana elementin 1 ile 2 arasında olduğu alaşımlar düşük entropili, 3 ile 4 arasında ana alaşım elementinden oluşan alaşımlar orta entropili alaşımlar ve son olarak beş ve üstü ana alaşım elementinden oluşan alaşımlar ise yüksek entropili alaşımlar olarak tanımlanmıştır.

2.3. Yüksek Entropili Alaşımların Özellikleri

Yüksek entropili alaşımlar birbirleriyle uyumlu olan birçok elementi bünyesinde bulundurduğu için mekanik ve mikroyapısal özellikleri geleneksel alaşımlarla mukayese edildiğinde daha iyi bir seviyede olduğu bilinmektedir (Kareer, Waite ve ark. 2019). Çoğu zaman alaşım elementleri malzemelerin davranışlarını değiştirerek istenilen özelliklerin elde edilmesini sağlamak, mekanik özelliklerini geliştirmek ve daha iyi seviyeye çıkartmak amacıyla ilave edilmektedir (Yang ve Zhang 2012). Bu sayede geleneksel alaşımların karşılayamadığı özellikleri yüksek entropili alaşımlar ile kolay bir şekilde ayrıca kısa bir sürede elde edilme imkânına sahip olurlar. Elde edilen başlıca üstün özellikler maddeler halinde verilmiştir.

- Yüksek dayanım ve sertlik,
- Yüksek aşınma direnci,
- Yüksek sıcaklıklarda yüksek ısı dayanımı
- Çeşitli ortamlarda çalışma imkânı,
- Ağırlığın düşük olması,
- Kolay şekil alması,

- Yüksek manyetik özelliği,
- Çevreye zarar vermemesi (Kaya 2011).

2.4. Yüksek Entropili Alaşımarda Temel Etkiler

Yüksek entropili alaşımlarda 4 temel etki malzemenin mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etki etmektedir. Bu etkiler şu şekildedir;

- Yüksek entropi etkisi,
- Kafes çarpılmalarının etkisi,
- Yavaş difüzyon etkisi
- Kokteyl etkisi olarak belirtilmektedir.

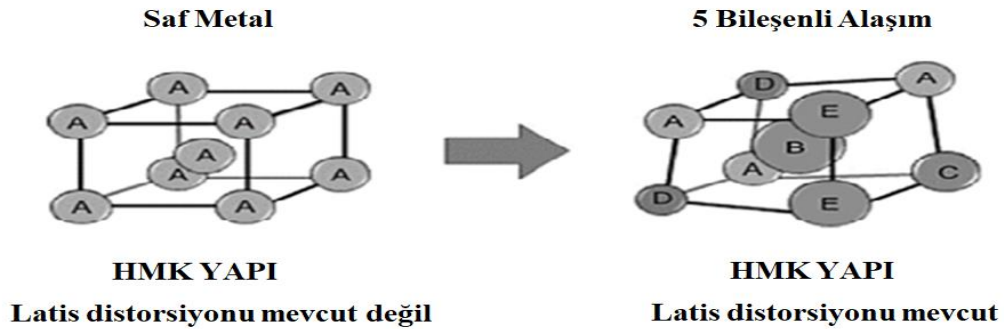
2.4.1. Yüksek entropi etkisi

Yüksek entropili alaşımları oluşturan ana elementlerin sayısı fazla olduğu için mekanik özellik açısından kırılğan bir yapıda ve karmaşık mikroyapılı malzemeler oluşacağı fikri bu tip alaşımların yaygın olarak çalışılmasını kısıtlanmıştır. Bu fikrin aksine birbirleri ile uyumlu elementlerin bir arada bulunması basit mikroyapılı ayrıca çoğu zaman tek bazen de iki sayıda fazdan meydana gelen malzemeler oluşturduğu gözlemlenmiştir (Polat, Tekin ve ark. 2022). Bu bileşiklerde yüksek entropi etkisi sayesinde büyük bir ölçüde elementlerin çözünürlükleri artırılarak intermetalik faz oluşumunun engellenmesi istenmiştir ancak bazı şartlarda YEA'lar içerisinde bazı elementler arasında intermetalik fazların oluşmasına rağmen, bu ara bileşikler diğer elementlerden de yüksek oranlarda içermektedir (Tekin Nisan-2022).

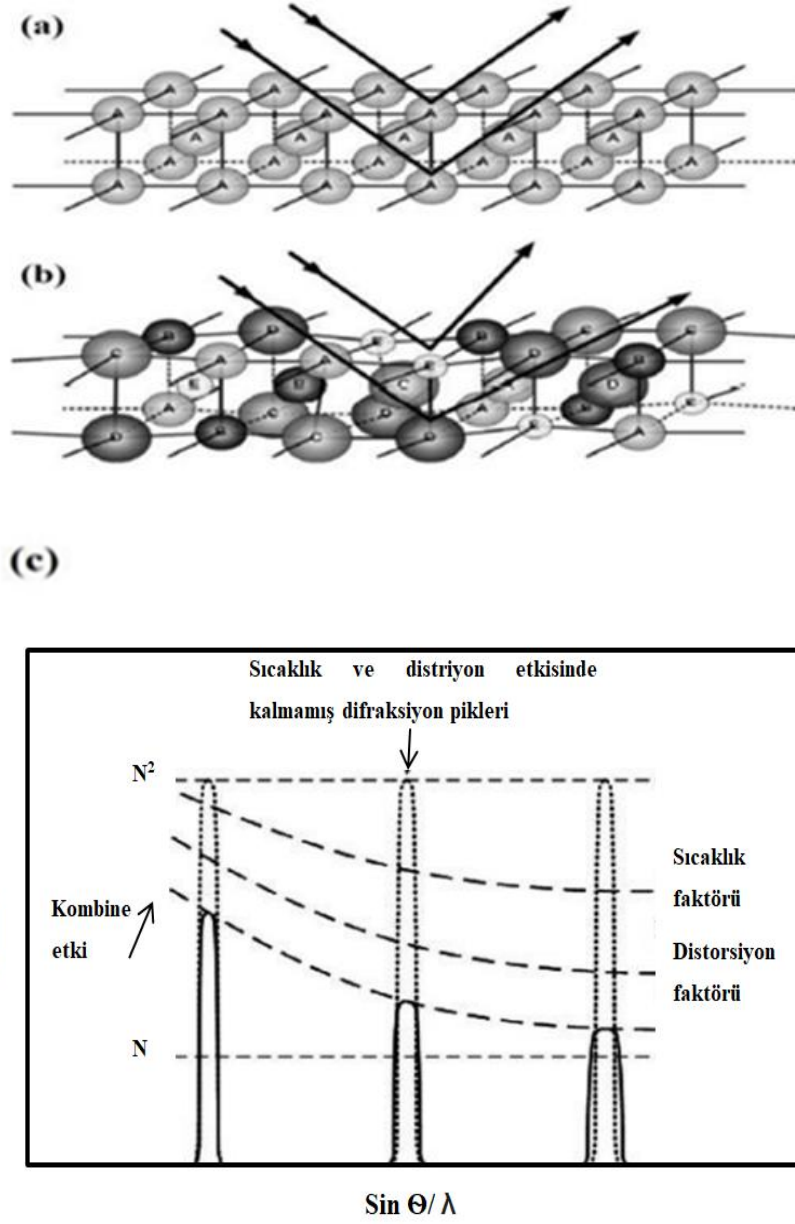
YEA'ların karışım entropisi, sıcaklığın artması ile yükselirken boşluk miktarındaki artışın ve zayıf bağların artan çözünürlüğünün hesaplanmasında yaygın olarak bilinen bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna ek olarak, intermetalik bileşiklerin ana elementlerin çözünürlüğünü artırdığı da bilinmektedir. Karışım entropisi ile sıcaklığı gösteren kısım ($T\Delta S_{\text{karışım}}$), sıcaklık artışı ile entropinin daha baskın olacağını göstermektedir. Bu sebepten dolayı YEA'lar yüksek entropi değerlerine sahip olduğundan dolayı katı eriyiklerin ve meydana gelen intermetalik fazlarının çözünürlüğünü geliştirmektedir. Bu alaşımlar özellikle yüksek sıcaklığa maruz kaldığında basit çoklu element fazları oluşturmaktadır (Tekin Nisan-2022).

2.4.2. Kafes çarpımları

Yüksek entropili alaşımları oluşturan atomların yapısı gereği, çok elementli bir kafesin içinde, tüm atomlar birbirlerine simetrik bir şekilde bağlanamazlar ve bu sorun kafes yapısında ciddi bir şekilde bozulma meydana getirmektedir. Bu durumda ki etkiye YEA için kafes çarpımlarının etkisi veya şiddetli latis distorsiyonu etkisi denilmektedir (Zhang 2014, Miracle 2017). Literatürdeki çeşitli çalışmalar yüksek entropili alaşımlarda hacim merkezli kübik (HMK) yapısına sahip olan YEA'ların mukavemetlerin daha fazla olduğunu bildirmektedir (Zhang 2013). Şekil 2.5'te HMK yapıya sahip kafes çarpımları şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.5 incelendiğinde saf metaldeki yapıda atomların düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir ancak buna karşılık olarak 5 bileşenli alaşımın kafes yapısı incelendiğinde atomların boyutunun farklı olmasından kaynaklı ortaya çıkan bu kafes yapısında şiddetli latis distorsiyonuna maruz kalmasından dolayı bozulmalar görülmektedir. Çeşitli çalışmalar sonucunda çok bileşenli kafes çarpımları XRD piklerinin şiddetlerinde bir azalmaya sebep verdiği bilinmektedir (Zhang 2014). Şekil 2.6'da şiddetli latis distorsiyona uğramış bir kafes yapısının görünümü ve bu durumun XRD piklerinde meydana getirdiği değişimler gösterilmektedir (Yeh 2007). Şekli 2.6 incelendiğinde XRD'lerdeki pik şiddetleri farklılık göstermektedir. Düzenli kafes yapısına sahip olan saf metaller ile düzensiz kafes yapısına sahip olan yüksek entropili alaşımların XRD'lerindeki pik şiddetleri karşılaştırıldığında saf metallerde daha şiddetli piklerin ortaya çıktığı açıkça görülmektedir (Yeh 2007).



Şekil 2.5. Saf metal ile yüksek entropili alaşımlara ait kafes yapıların şematik görünümü (Murty 2014,).



Şekil 2.6. Latis distorsiyonu etkisinin Bragg kırınımı üzerindeki şematik gösterimi: a) Eş atomlardan oluşan kafes yapısı b) Farklı büyüklükteki atomların katı çözeltilisi olan distorsiyona uğramış kafes, c) XRD şiddeti üzerinde sıcaklık ve distorsiyon etkileri (Yeh 2007).

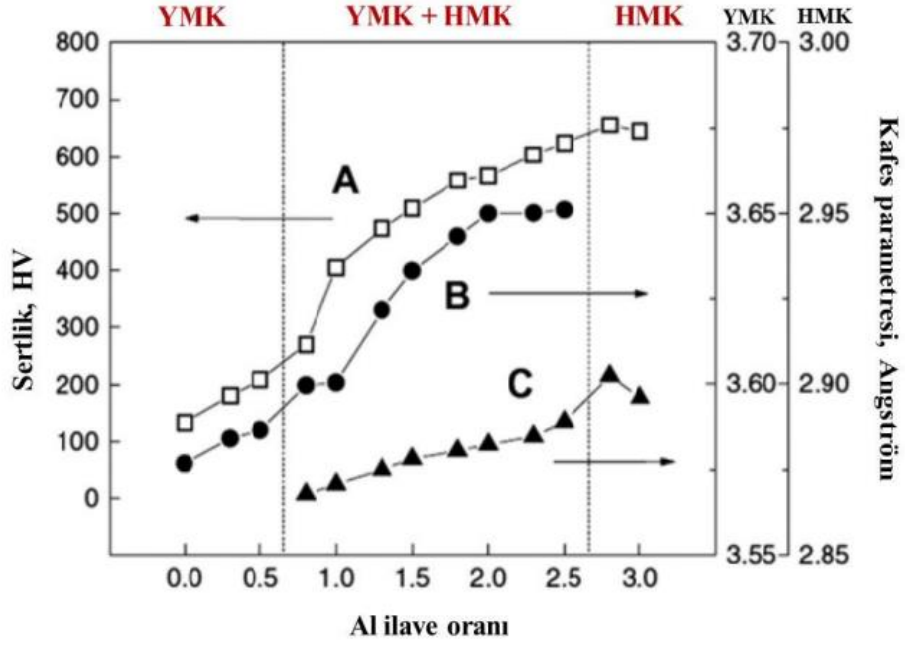
2.4.3. Yavaş difüzyon etkisi

Yüksek entropili alaşımlarının mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etki eden bir diğer faktör yavaş difüzyon etkisidir. YEA'ların saf metaller ve diğer alaşımlarla difüzyon katsayıları kıyaslandığında çok düşük olduğu belirtilmektedir.

Difüzyon katsayılarının düşük olmasının sebebi kısaca kafes çarpımları olarak belirtilmektedir (Tekin, Polat ve ark. 2022). YEA'larda difüzyon gerçekleşmesi beklenirken nano boyutta çökelti oluşmaktadır ve bu çökelti difüzyona etki etmektedir. Yapılan bir çalışmada difüzyon hızının saf metallerde en fazla, YEA'larda ise en az olduğu belirtilmiştir (Zhang 2014). YEA'lar için yavaş difüzyon etkisi çok önemlidir. Bu etki ile tane irileşmesinin yavaşlaması, mikroyapısal özelliklerin belirlenebilmesi, ince taneli bileşiklerin oluşumu gibi birçok olay gerçekleşmektedir (Tekin, Polat ve ark. 2021). Ayrıca faz oluşumunda büyük bir etkiye sahiptir ve bu etki sayesinde difüzyon bariyer kaplamaları olarak da kullanılabilir. Alaşımın içinde bulunan element sayısının artması difüzyon hızını azaltmaktadır. Bu konu üzerine Tsai ve arkadaşlarının (Tsai 2014.) yapmış olduğu bir çalışmada YEA'larda ki element sayısının artması ile difüzyon hızlarının daha yavaş olduğu kanıtlanmıştır.

2.4.4. Kokteyl etkisi

Yüksek entropili alaşımlarda kokteyl etkisi, tek bir element ile elde edilemeyen özelliklerin 4-5 elementin bir araya gelerek elde edilmesi olarak açıklanmaktadır. YEA'lardaki kokteyl etkisi, farklı alaşım elementlerinin eklenmesi ile yüksek entropili alaşımların özelliklerinin ve kompozisyonların değiştirilmesinde büyük bir rol oynamaktadır (Murty 2014.). Örneğin Şekil 2.7'de gösterilen FeCoCrCuNiAl yüksek entropili alaşımın içinde Alüminyum (Al) içerik miktarının değiştirilmesi ile alaşımın sertlik değerinde, kafes yapısında ve latis sabiti değerinde meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Farklı x değerlerine sahip FeCoCrCuNiAl alaşım sisteminin sertlik değerleri ve latis sabitleri A) Alaşımın sertlik değerleri B) YMK yapıda latis sabiti değerleri C) HMK yapıda latis sabiti değerleri (Yeh 2004).

Şekil 2.7 incelendiğinde Al oranının değiştirilmesi ile birlikte yüksek entropili alaşımın mekaniksel ve mikroyapısal özelliklerinde büyük bir ölçüde değişikliklerin olduğu görülmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Al oranının değiştirilmesi ile sertlik değerinin artmasında etki ettiği görülmektedir. Bu çalışma sonucunda yüksek entropili alaşımın kafes yapısı önce YMK ve HMK yapılarının bir arada bulunduğu, daha sonra ise HMK yapısına dönüşümün olduğunu göstermektedir. Böylece yüksek entropili alaşımın mukavemetinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir (Tekin Nisan-2022).

2.5. Yüksek Entropili Alaşımların Uygulama Alanları ve Özellikleri

YEA'ların uygulama alanları ve kullanım özellikleri maddeler halinde verilmiştir.

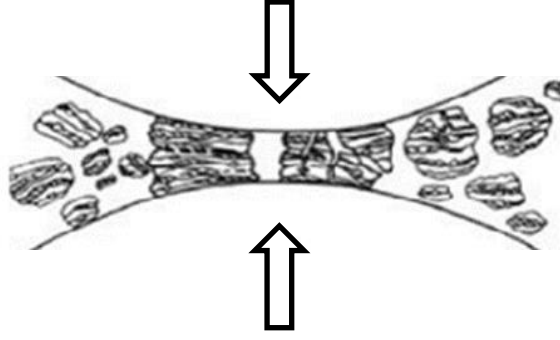
- Motor malzemeleri – yüksek sıcaklık ve oksidasyon dayanımı,

- Nükleer malzemeler – düşük nötron absorbe ve yüksek sıcaklık dayanımı,
- Takım malzemeleri – yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, darbe dayanımı, yüksek oksidasyon dayanımı,
- Atık yakma – korozyon, yüksek sıcaklık, aşınma ve oksidasyon dayanımı,
- Refrakter bina kaplama – yangın esnasında yüksek sıcaklık dayanımı,
- Hafif nakliye malzemeleri – yüksek sürünme ve dayanım, tokluk ve işlenebilirlik,
- Yüksek frekanslı iletişim malzemeleri – yüksek manyetiklik ve yüksek elektriksel dayanım,
- Fonksiyonel kaplamalar – yüksek aşınma dayanımı, anti-bakteriyel özellik,
- Hidrojen depolama malzemeleri – maliyet ucuzluğu, hidrojenin hacimselliği ve gravimetrik yoğunluğu,
- Süper iletkenler – yüksek sıcaklık dayanımı
- Uçak malzemeleri – yüksek korozyon ve yüksek mukavemet dayanımı,
- Protez malzemesi – biyolojik olarak uyumlu,
- Kesici malzemeler – Yüksek tokluk,
- Nükleer endüstri – yüksek korozyon direnci,
- Hız çelikleri – yüksek sertlik dayanımı (KAYA 2021).

2.6. Nanokristal Yapılı Malzemelerin Yüksek Enerjili Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle Üretilmesi

Yüksek entropili alaşımların üretiminde birçok yöntem kullanılmaktadır (Ulmer, Chen ve ark. 2021, Chen, Chen ve ark. 2022, Ozturk, Alptekin ve ark. 2022, Tekin, Polat ve ark. 2022, Wang, Nutor ve ark. 2022). YEA üretiminde katı hal üretim yöntemi olarak en fazla kullanılan yöntem mekanik alaşımlama olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek enerjili mekanik alaşımlama yönteminde işlem sırası şu şekilde verilmiştir. İlk olarak çalışma kapsamında kullanılacak olan elementlerin hesaplamalar sonucunda belirlenen oranda karıştırılması ile birlikte tozlar enerjisi yüksek değirmenlerde işlem görmektedir. Bu işlem homojen bir yapı elde etmek amacıyla yapılmaktadır ve homojen bir yapı oluşana kadar devam etmektedir (Koch

1992). Şekil 2.8’de katı hal üretim yöntemi olan mekanik alaşımlama yönteminin şematik görünümü verilmiştir. Şekilde 2.8’de görüldüğü gibi tozlar ve bilyalar arasındaki yüksek enerjili etkileşim ile oluşan toz parçacık karışımı gösterilmektedir (Zhang 2014).



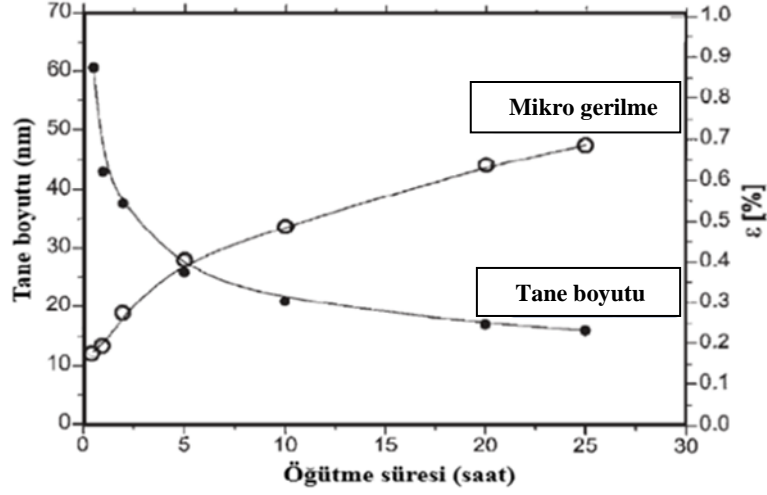
Şekil 2.8. Mekanik alaşımlama işlemi.

Mekanik alaşımlama yönteminde kullanılan birçok parametre vardır ve bu parametreler eş zamanlı birbirleriyle etkileşim içerisinde olduğundan dolayı dikkat edilmesi gereken bir durumdur. İstenilen özellikte bir homojen yapının elde edilmesi için çeşitli parametrelere dikkat etmek gerekmektedir. Bu parametreler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Öğütme işleminin süresi
- Öğütme işleminin ortamı/atmosferi
- Kullanılan bilya/toz oranı
- Öğütücü tipini
- Bilyaların cinsini
- Öğütme işleminin sıcaklığını

Mekanik alaşımlama işleminde toz partikülleri bilyalar ile çarpışması sebebiyle sıkıştırma kuvvetlerinin etkisiyle parçalanmaktadır. Mikro dövme işlemi, yüksek kinetik enerjiye sahip olan bilyalar tarafından etkileşime giren parçacıkların kümeler şeklindeki değişiklikleri gerçekleştirmekte, ancak tozların bu tür deformasyonu kütlede gözle görülür bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Toz partiküllerinin birbirleriyle karışımı, difüzyon mesafesini oldukça azaltmaktadır. Bu

işlemler sonucunda bir miktar çözünme görülse de alaşım tozunun kimyasal bileşimi için homojen bir yapıda olduğunu söyleyemeyiz (Tekin Nisan-2022).



Şekil 2.9. Öğütme süresinin tane boyutu ve mikro gerilme üzerine etkisi (Tekin Nisan-2022).

Şekil 2.9 incelendiğinde öğütme süresine bağlı olarak tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Mekanik alaşımlama yönteminin bitiş evresinde, numunenin tane boyutunda büyük bir ölçüde küçülme meydana gelmektedir. Mekanik alaşımlama yönteminin son evresinde, toz partiküller yarı kararlı bir yapı meydana getirmektedir (Kotan, Polat ve ark. 2021).

2.6.1. Öğütme süresi

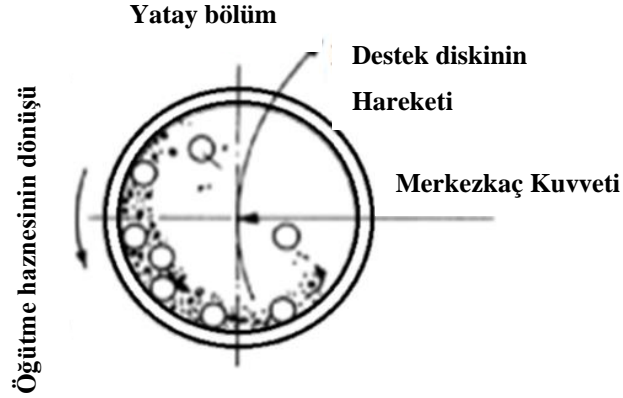
Öğütme işleminin süresi hem öğütücünün bilya/toz oranına hem de öğütücünün tipine göre değişiklik gösterdiği için öğütme süresi mekanik alaşımlama için dikkat edilmesi gereken önemli bir konudur. Ayrıca bu işlem sırasında toz parçacıkta meydana gelen soğuk kaynaklanma ve kırılmanın denge konumuna gelmesinin ardından öğütme işleminin tamamlanması gerekmektedir. İdeal denge sağlandıktan sonra işlem durdurulmazsa alaşımda istenmeyen intermetalik fazlar oluşabilir bu yüzden çok dikkat edilmelidir (Koch 1992).

2.6.2. Öğütme ortamı/atmosferi

Mekanik alaşımlama (MA) işleminde öğütme ortamı üretilecek alaşımın özelliklerini etkilemektedir (Polat veKotan 2021). Ayrıca mekanik alaşımlama prosesinde kullanılan bilye ve kavanozların aynı tip malzemeden yapılmış olması, birbiriyle tepkimeye girme olasılığını en aza indirecektir. Mekanik alaşımlama işlemi sırasında tozların oksijen ile tepkimeye girmesini engellemek amacıyla toz partiküller genellikle argon veya helyum gazlı ortamda bekletilerek kapatılır (Polat, Batibay ve ark. 2020).

2.6.3. Öğütücü tipi

Mekanik alaşımlama işleminde birçok öğütücü tipi kullanılmaktadır ancak en fazla tercih edilen öğütücü tipi daire şeklinde dönen yüksek enerjili mekanik alaşımlama değirmenlerdir. Bu değirmenlerde dönen yatay bir tabla vardır ve bu tabla döndüğü sürece bilyeler metal tozun üzerine düşerek tozların kırılmasını sağlamaktadır ve tozların kırılması parçacığın tane boyutunun küçülmesine neden olmaktadır. Öğütücü hazne saat yönünün tersi bir şekilde dönme hareketi yapmaktadır. Bu değirmenin çalışma prensibi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Ayrıca, mekanik alaşımlama işleminde öğütme hızı kullanılacak olan cihazın sistemine göre farklılık göstermektedir. Öğütme hızının çok yüksek olması durumunda toz parçacıklarında istenmeyen fazlar oluşabilmekte, hızın düşük olduğu durumlarda ise alaşım oluşturulamazken tane boyutunda da küçülme elde edilememektedir.



Şekil 2.10. Değirmenin çalışma prensibi (Suryanarayana 2001,).

2.7. Nanokristal Yapılı Metalik Malzemeler

Nanokristal yapılı malzemelerin üretilmesi ve mikroyapısal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan en önemli plastik deformasyon yöntemlerinden biri de mekanik alaşımlama yöntemidir (Carl C. Koch 2007, Koch 2007, Koch, Scattergood ve ark. 2010). Mekanik alaşımlama yöntemi, element haldeki tozların proses esnasında birbirlerine yakın oranlarda karıştırılmasıyla tekrarlı olarak kaynama (birleşme), kırılma ve yeniden kaynama işlemlerine tabi tutulduğu yüksek enerjili bir öğütme işlemidir (Suryanarayana 2001, , Kotan, Darling ve ark. 2013, Mohanty 2017).

Yüksek enerjili mekanik alaşımlama işleminin uygulanmasının temel sebebi kullanılan malzemenin tane boyutunu nano seviyelere düşürüp malzemenin mukavemetini arttırmak olduğu düşünülebilir (Suryanarayana ve Koch 2000, Koch, Scattergood ve ark. 2010). Bu işlem sayesinde enerjinin elementel toz parçacıklarına aktarılmasıyla alaşımlandırma meydana gelmektedir (Kotan 2015). Ayrıca malzemenin cinsine bağlı olarak tane boyutu yaklaşık 20 nm seviyelerine kadar düşürülebilmektedir (Kotan, Darling ve ark. 2014, Polat, Batıbay ve ark. 2020). Bhattacharjee ve arkadaşlarının (Bhattacharjee 2014) çalışmasında mekanik alaşımlama ile üretilerek sonrasında spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile konsolide edilen CoCrFeNiMn alaşımının mikroyapı ve mekanik özellikleri

incelenmiştir. Rapor edilen bu çalışmada öğütme süresinin malzemenin tane boyutundaki değişimini ortaya çıkartmıştır. Tane boyutunun 12 saat öğütme sonrasında 21,3 nm iken 60 saat öğütme sonrası 12,7 nm düştüğü raporlanmıştır.

2.8. Nanokristal Yapılı Metalik Tozların Konsolidasyonu

Mekanik alaşımlama ile nano ölçekli bir mikroyapıya sahip toz partiküller üretilmektedir (Kotan veDarling 2017, Cetin, Polat ve ark. 2021). Elde edilen bu nanokristal yapılu tozların bir ürüne dönüştürülebilmesi için preslenmesi ve sinterlenmesi gerekmektedir (Kotan veDarling 2018). Soğuk metal tozlarının sıkıştırılması plastik akma meydana getirmektedir, bu yüzden metal tozlarının soğuk preslenmesinde, dayanımı arttırılmış olan nanokristal metaller için yüksek basınçlara ihtiyaç duyulmaktadır (Kotan 2016). Bu sebepten dolayı soğuk pres ile oda sıcaklıklarında gerçekleştirilecek sıkıştırma işlemlerinde malzemeler teorik yoğunluğa ulaşamamaktadır (Kotan, Saber ve ark. 2012, Kotan, Darling ve ark. 2013). Ayrıca soğuk pres işlemi tamamlandıktan sonra ilave ısıl işlemler ile toz metalurji ile üretilen malzemelerin yoğunlukları arttırılabilmektedir (Polat, Canbolat ve ark. 2021). Sıcak pres, yüksek sıcaklık ve basınçlarda metaller için plastik deformasyona izin verdiği için yoğunlaşmaya yardımcı olmaktadır (Grünberger 1997.). Teorik yoğunluklara ulaşmak için gerekli düzeyde bir basınç ve sıcaklığın bir kombinasyonu gerekmektedir. Bu sebepten dolayı, termal kararlı malzemelerin ve yapısal uygulamalarda kullanılacak yüksek yoğunluklu geliştirilmiş malzemeler elde etmek için konsolidasyon koşullarından yararlanmak gerekmektedir. Bu koşullar sıcaklık ve basınçtır.

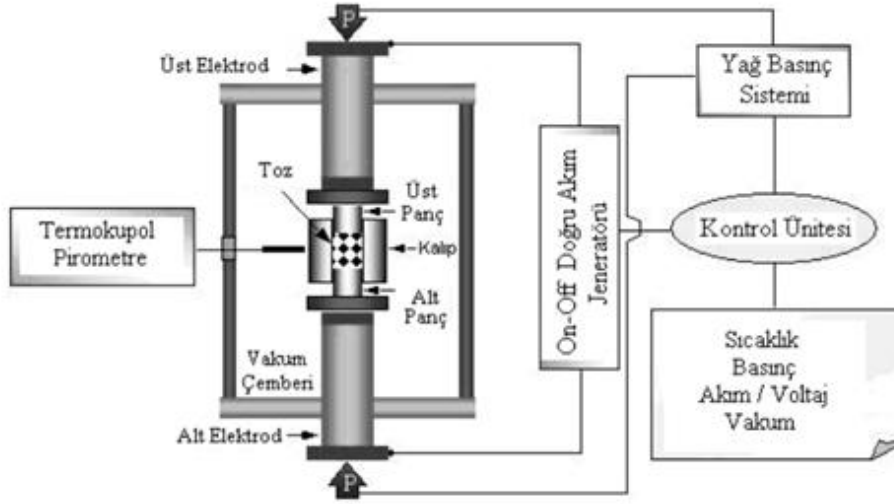
2.8.1. Geleneksel sinterleme (GS)

Geleneksel sinterleme yöntemi malzemenin yüksek sıcaklıklarda birbirine temas eden parçacıkların bağlanmasını sağlamaktadır ve taneler arasındaki bu bağlanma ergime sıcaklığının altında meydana gelmektedir ve katı halde bulunan atom hareketleriyle oluşmaktadır (Kotan 2019, Sekhar, Shifin ve ark. 2021). Geleneksel sinterleme yöntemiyle yüksek entropi alaşımları üretilmektedir. GS yönteminin kullanıldığı örnek bir çalışmada AlCoCuNiTi yüksek entropili alaşımı mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak üretilmiştir (Kaya 2011). Üretimi

tamamlanan YEA'lara sıcaklığa bağı olarak değişen mikroyapı özelliklerini göstermek için alaşımlara birçok farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemleri uygulanmıştır ve alaşımın mikroyapı ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Bu yöntem kullanımı görece kolay olmasına rağmen basınç uygulanmadığı için sinterleme sonrasında gözenek miktarı daha fazla olabilir ve buna bağı olarak gözenek miktarı artmakta ve malzeme mekanik özellikleri zayıflamaktadır. Gözenek miktarının azalması için yüksek sinterleme sıcaklıkları ve süreleri gerekir, bu durumda da mikroyapıda meydana gelecek aşırı tane büyümeleri başlangıçta elde edilen mekanik özelliklerin kaybolmasına neden olabilmektedir (Kotan ve Darling 2015).

2.8.2. Spark plazma sinterleme (SPS)

Mekanik alaşımlama yöntemi elde edilen YEA tozlarının bir ürüne dönüştürülebilmesi için tane boyutunda önemli büyümeye yol açmadan gözenek miktarını düşürecek sinterleme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Birçok farklı sinterleme yöntemi vardır fakat son yıllarda malzemelerin mekanik özelliklerinin gelişmesini sağlayan SPS yöntemi literatürde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Peng, Lu ve ark. 2021, Sekhar, Shifin ve ark. 2021, Ziaei, Ebrahimzadeh ve ark. 2021, Moazzen, Toroghinejad ve ark. 2022). Bu yöntem, tek yönlü basınç ve elektrik akımının birlikte uygulaması sonucunda ısıtma etkisi ile beraber numunelerin sinterlenme prosesi olarak bilinmektedir (Praveen 2013.). SPS yönteminde, grafitten oluşan bir kalıp içine konulan numunenin yüzeyine darbeli akım uygulamayı içermektedir, eş zamanlı olarak yaklaşık 100 MPa'lık bir basınçta numune üzerine uygulanmaktadır. Uygulanan akımla birlikte parçacığın ara yüzünde kıvılcım plazması oluşmaktadır ve bu plazma parçacığın ani bir şekilde ısınmasına sebep olmaktadır. Bu olay sinterleme süresini oldukça kısaltmaktadır. Alaşımlanmış numunenin istenilen yoğunluğa ulaşması için yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletilerek sinterlemenin aksine sinterlemenin çok kısa bir süre içerisinde gerçekleştiği SPS yönteminin kullanılması nanokristal yapıda malzeme üretim yöntemleri için son derece önemlidir. SPS yönteminde yüksek sıcaklıklara kısa bir sürede ulaşılması sayesinde tane boyutunun irileşmesi için yeterince vakit bulamamasından dolayı elde edilen YEA'ları mekanik olarak daha iyi özellik göstermesi beklenmektedir (Fu Z. 2013, Fu Z. 2013, Fan Q. 2014).



Şekil 2.11. SPS cihazı şematik görünümü (Sadeghilaridjani, 2020)

Spark plazma sinterleme metodu, geleneksel sinterleme işlemlerine göre daha kısa süre gerektirmesinin yanında, daha hızlı olması ve yüksek teknoloji içermesi sonucunda ortaya çıkan çok etkili bir yöntemdir (Saheb 2012.). Ayrıca bu işlem ile geleneksel sinterleme ile sinterlenmesi zor olan malzemeler yüksek ısıtma hızlarında elde edilebilmekte olup, sonucunda nanokristal yapıya ulaşabilmektedir (Li 2020.). Bu sayede gözenek miktarının azalması ile birlikte yoğunluk değerinin artması verimli bir sinterleme işlemi gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır. SPS ile konsolide edilen numuneler genellikle daha iyi nanokristallik, yüksek yoğunluk ve homojen bileşimler sağlar (Saheb 2012.). Literatürdeki SPS uygulanan örnek bir çalışma incelendiğinde zirkonyum karbür seramiklerinin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretildiği ve bu yöntemin tercih edilme sebebinin ZrC seramiklerinin sahip olduğu güçlü kovalent bağlarının sağladığı yüksek ergime sıcaklığı ve difüzyon katsayısının düşük olmasından dolayı geleneksel sinterleme yöntemi ile istenilen yoğunluğun elde edilememesidir (Murty B. , 2019).

2.9. FeCoCrNi Yüksek Entropili Alaşımlar

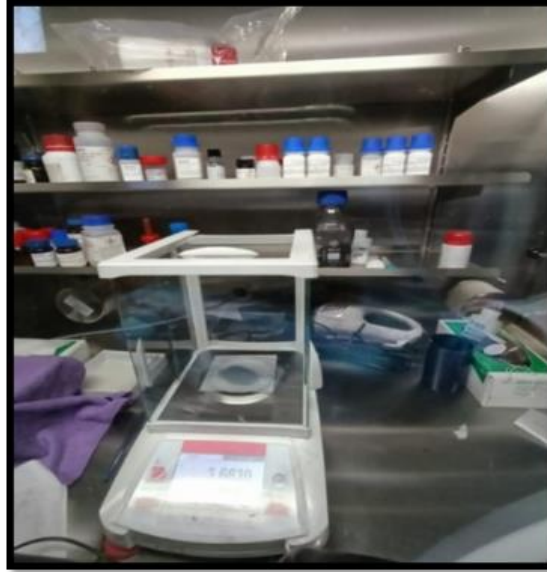
FeCoCrNi yüksek entropi alaşımları tek fazlı yüzey merkezli kübik (YMK) katı çözeltiliye sahip ve geliştirilmiş mekanik özellikler gösteren yaygın olarak araştırılan bir alaşımdır (Polat, Tekin ve ark. 2022). Örnek bir çalışmada, Ma ve arkadaşları (Ma 2020) ark ergitme yöntemi ile FeCoCrNi YEA'sını üretmiş ve bu

alaşımın akma dayanımını 240 MPa, sertliğini ise 156 HV değerinde olduğunu gözlemlemiştir. He ve arkadaşları (He 2016.) FeCoCrNi YEA'sını vakum ark ergitme yöntemini kullanarak üretmişlerdir ve mikroyapı ve mekanik özellikleri araştırarak nihai çekme mukavemeti 453 MPa olduğunu bildirmişlerdir. FeCoCrNi YEA'ların da içinde bulunduğu metalik malzemelerin mekanik özelliklerinin, tane boyutunun nanometre seviyelerine kadar indirilmesi ile daha da artırılabilceğini bildirmişlerdir. Örnek bir çalışmada, Praveen ve arkadaşları (Praveen 2013.) mekanik alaşımlama yöntemini kullanarak FeCoCrNi YEA'nı üretmişlerdir ve bu alaşımın tane boyutunun 35 nm sertliği ise 400 HV değerinde olduğunu bildirmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Tozların Hazırlanması

Yüksek entropili alaşımların üretilmesinde ilk aşama uygun elementlerin belirlenip argon gazlı koruyucu atmosfer ortamında hazırlanmasıdır. Proje kapsamında kullanılan elementler Fe, Co, Cr, Ni olarak belirlenmiştir. Tozlar atomca %25 olacak şekilde eş atomik olarak ayarlanmıştır ve üretilecek olan yüksek entropili alaşımlar argon gazlı koruyucu atmosfer ortamında oksijen ve nem oranı 0,5 ppm'den az olan bir ortamda hazırlanmıştır (Tekin veKotan 2022). Üretilecek alaşımı oluşturan toz miktarları Şekil 3.1 ile gösterilen hassas terazide tartılmıştır. Uygun miktarda tozlar tartıldıktan sonra hazırlanan toz karışımı sertleştirilmiş sızdırmaz çelik tutucular içine konulup mekanik alaşımlamaya hazır hale getirilmiştir. Projenin bu kısmı Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

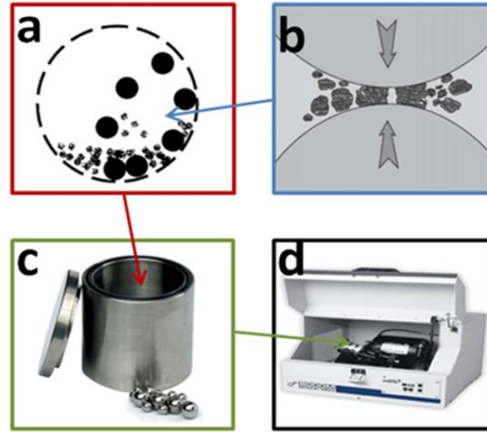


Şekil 3.1. Elementlerin tartılmasında kullanılan Glove Box içindeki hassas terazi

3.2. Yüksek Enerjili Mekanik Alaşımlama Yöntemi

Proje kapsamında üretilecek olan yüksek entropili alaşımlar koruyucu atmosfer ortamında hazırlanmıştır ve Şekil 3.2 ile verilen SPEX 8000D model yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanılarak üretilmişlerdir. Başlangıç olarak yüksek

saflıkta element olarak uygun miktarda eklenecek yüksek saflıkta tozlar ile 440C paslanmaz çelik bilyeleri oksijen ve nem seviyelerinin 0,5 ppm'in altında olduğu argon atmosferinde sertleştirilmiş sızdırmaz çelik tutucular içine yerleştirilmiştir. Yüksek enerjili bilyeli değirmenler oda sıcaklığında 1800 rpm'de çalıştırılmıştır. Öğütme süresi (20 saat), bilye/toz oranı (10:1) ve öğütücü kaba koyulacak toz miktarı (5,1 g) denemeler sonucunda ve literatür taraması neticesinde tespit edilmiştir (Tekin veKotan 2022). Soğuk kaynaklanmayı önlemek amacıyla bir proses kontrol maddesi olarak ağırlıkça %0,7 dodekan kullanılmış ve mekanik alaşımlama sonrası 24 saat boyunca oda sıcaklığında vakum işlemi ile toz karışımından uzaklaştırılmıştır. Öğütme işlemi sonunda çelik tutucu koruyucu atmosfer ortamında (Glove Box) açılmıştır ve bir sonraki işleme kadar üretilen tozlar bu ortamda muhafaza edilmiştir. Projenin bu kısmı Necmettin Erbakan Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

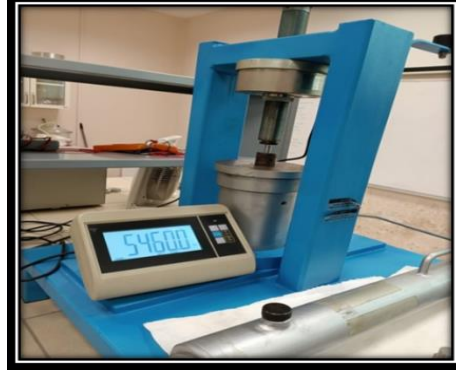


Şekil 3.2. Mekanik öğütme/alaşımlama ile nano tanelere sahip toz üretiminin şematik gösterimi. a) Tutucu içindeki toz ve bilye etkileşimi, b) tutucu içindeki iki bilye arasında kalan tozun plastik deformasyonu, c) uygun orandaki toz ve bilyelerin tutucuya yerleştirilmesi, d) koruyucu atmosfer ortamında kapatılan tutucunun yüksek enerjili öğütücüye yerleştirilmesi (Kotan 2013).

3.3. Geleneksel Sinterleme (GS)

Yüksek enerjili mekanik alaşımlama işlemi tamamlandıktan sonra toz alaşım numunelerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini belirlemek için numunelere soğuk presleme işlemi uygulanmıştır. Oda sıcaklığında 4 mm çapında ve her biri yaklaşık olarak 5 mm kalınlıkta numunelere preslenmiştir. Şekil 3.3 ile presleme

cihazı gösterilmiştir. Projenin bu kısmı KTO Karatay Üniversitesi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Soğuk presleme cihazı

Mekanik alaşımlama ile üretilen ve soğuk preslenen YEA'ları farklı sıcaklıklarda Şekil 3.4 ile verilen atmosfer kontrollü fırında sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra tozlar arası gözenek miktarı ve malzeme yoğunluğu analiz edilmiştir. Sinterleme, birbirleri ile etkileşim içinde olan parçacıkların yüksek sıcaklıklarda birbirlerine bağlanmasını sağlamaktadır (Castro 2012.). Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleriyle oluşmaktadır (Bose 1991). Alaşımlama ve dodekanın uzaklaştırılmasından sonra geleneksel sinterleme işlemi için sıcaklık 1000 °C ve 1100 °C olarak ayarlanmıştır ve sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Sinterleme işlemi için Şekil 3.4'te gösterilen Protherm marka ısıl işlem fırını kullanılmış ve sinterleme sonrası tozlar fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Projenin bu kısmı Necmettin Erbakan Üniversitesi malzeme laboratuvarında gerçekleşmiştir.



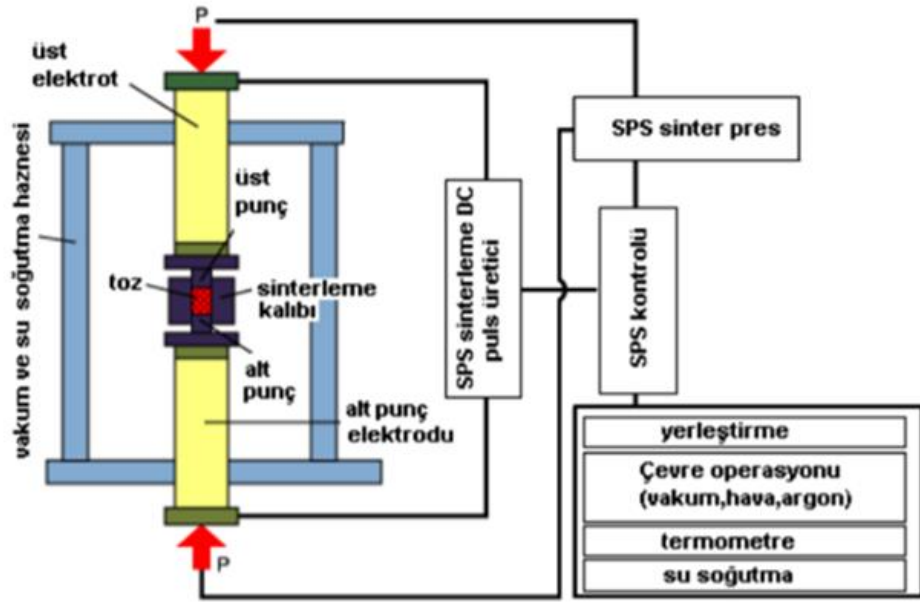
Şekil 3.4. Geleneksel sinterleme fırını

3.4. Spark Plazma Sinterleme (SPS)

Mekanik alaşımlama ile üretilen yüksek entropi alaşım tozları Şekil 3.5'te gösterilen spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak sinterlenmiştir. Geleneksel sinterleme yöntemlerinde yüksek sıcaklıklara ulaşılmak uzun bir süre gerektirdiğinden YEA'ların tane boyutunda büyüme görölmektedir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için mekanik alaşımlama ile üretilmiş yüksek entropili alaşım tozları SPS ile sinterlenmiştir. SPS, toz parçacıkları arasında oluşan boşlukları darbeli akım vasıtasıyla şarj ederek ve yüksek sıcaklıklarda anlık olarak üretilen spark plazmaların etkili bir şekilde uygulanmasıyla hem düşük sıcaklıklarda hem de kısa sürelerde sinterlemeyi ve parçacıklar arası bağlanmayı mümkün kılan yeni geliştirilen bir sinterleme yöntemidir (Mamedov 2002.). Hazırlanmış olan tozlar 1000 °C ve 1100 °C de 50 MPa basınç altında yaklaşık 10 dakika SPS işlemi uygulanarak gerçekleşmiştir. Projenin bu kısmı Eskişehir Teknik Üniversitesi ile ortak yapılmış olan çalışmalar kapsamında gerçekleştirilmiştir. SPS işleminde kullanılan parametreler Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bu çalışmada üretilen numuneler ve SPS parametreleri

Numuneler	Sıcaklık	Isıtma hızı	Basınç	Süre
1	1000 °C	100 °C/dk	50 MPa	8 dk
2	1100 °C	100 °C/dk	50 MPa	10 dk



Şekil 3.5. Spark plazma sinterleme fırını şematik gösterimi (Sadeghilaridjani, 2020).

3.5. Sinterlenen Numunelerin Metalografik Hazırlanması

Malzemelerin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için çeşitli işlemlerden geçmesi gerekmektedir. Zımparalama işleminde dikkat edilmesi gereken bazı kurallar şu şekilde sıralanabilir. Numunenin her bir zımparanın yüzeyine eşit bir şekilde basınç uygulanmasına, yüzeyde oluşan çiziklerin sadece zımparaya ait olmasına, oluşan bu çiziklerin aynı doğrultuda olmasına, numunenin zımparaya tek yönlü olarak sürülmesine, işlemin su kullanılarak yapılmasına ve sonraki zımparanın 90° dik bir açıda uygulamasına dikkat edilmelidir. Şekil 3.6'da verilen cihazın bir bölümü zımparalama diğer bölümü ise parlatma için kullanılmıştır. Parlatma işleminin amacı mümkün oldukça düzgün, çiziksiz ve ayna görünümüne benzer bir yüzey oluşturulmasıdır. Yukarıdaki kurallara uygun bir şekilde hem zımparalama hem de parlatma işlemi uygulanmıştır. Projenin bu kısmı KTO Karatay Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Zımparalama ve parlatma cihazı

3.6. Mikro Yapısal Karakterizasyon ve Mekanik Özelliklerin Tespiti

3.6.1. Mikro-sertlik

Toz olarak üretilen malzemelerin sertlik deneylerinin yapılabilmesi için önce preslenmesi ve daha sonra metalografik işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Sertlik deneyi malzemede sıcaklığa veya sinterleme prosesine bağlı olarak meydana gelebilecek tane büyümesi ve mikroyapısal gelişimin tespiti olarak kullanılabilir. Bu tez çalışmasında kullanılan yöntemde, sertliği ölçülecek olan numunelerin üzerine, taban kısmı kare piramit şeklindeki bir uç batırılmıştır ve 100 gf yük uygulanmıştır. Daha sonra yük kaldırılmıştır ve meydana gelen izin köşegen uzunlukları hesaplanmıştır. Denklemde P: uygulanan yük d: uygulanan yükten oluşan köşegen uzunluğudur.

$$H_v = 1,854 P / d^2 \quad (3.1)$$

İdeal sonuçlar elde etmek için her numune yüzeyinde belirli noktalar seçilip 10 farklı ölçüm alınmıştır. Alınan bu ölçümlerin aritmetik ortalaması hesaplanarak sertlik değeri belirlenmiştir. Sertlik testleri Necmettin Erbakan Üniversitesi bünyesinde bulunan ve Şekil 3.7 ile verilen mikro sertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Mikro sertlik cihazı

3.6.2. X-ışınları kırınımı tekniği (XRD)

XRD analizleri kullanılarak (PANalytical EMPYREAN) mekanik alaşımlama prosesi sonrası hedeflenen alaşım ve kristal yapının oluşup oluşmadığı test edilmiştir. Ayrıca, hem geleneksel sinterleme de farklı sıcaklıklardan sonra hem de SPS prosesinden sonra numuneler XRD ile analiz edilerek sıcaklığa bağlı olarak mikroyapıda faz dönüşümünün olup olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca Scherrer yöntemi kullanılarak alaşımların tane boyutları hesaplanmıştır. XRD sonuçlarına bağlı olarak Scherrer yöntemi (H.Kotan, 2013) uygulanması 30-50 nm den küçük tane boyutları için doğru değerler vermektedir.

$$D = 0.9 \lambda / B. \cos \Theta \quad (3.2)$$

D: ortalama kristal boyutu, λ : kullanılan X-ışını dalga boyu, B: yarı pik genişliği (radyan) ve Θ : Bragg kırınım açısıdır. XRD analizlerinde dislokasyon yoğunluğunu hesaplamak için kullanılan eşitlik Denklem 3.2 de kullanılmıştır.

$$\rho D = 2\sqrt{3}(\epsilon^2)^{1/2}/D.b \quad (3.3)$$

D: ortalama kristal boyutu, b: dislokasyonun burgers vektörü, ϵ : iç gerilmeyi ifade etmektedir.

3.6.3. Mikroskop analizleri

Mekanik alaşımlama ile üretilen ve hem geleneksel sinterleme ile hem de SPS yöntemi ile bir yığın malzeme haline getirilen numunelerin mikroyapısal analizleri, FEI marka odaklanmış iyon demeti mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu ve tane boyutu analizi için Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen tozlardan geleneksel şekilde TEM numunesi hazırlamak, konsolidasyonun mükemmel olmadığı durumlar için mümkün değildir. Bu nedenle FIB mikroskobu hem numunelerin tane boyutlarını incelemek hem de bu numunelerden uygun incelikte TEM numunesi hazırlamak için kullanılmıştır. Hem FIB hem de TEM analizleri için gerekli çalışmalar hizmet alımı kapsamında BİLKENT-UNAM bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

3.6.4. Sinterlenen numunelerin yoğunluk testleri

Hem geleneksel sinterleme ile farklı sıcaklıklarda sinterlenen hem de SPS ile sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu doğrultuda numuneler metal bir askı ile saf su içerisine daldırılacak ve ± 0.001 gr hassasiyetteki terazi ile ölçümleri yapılmıştır. Yoğunluk ölçümleri sonrasında karşılaştırma yapılarak hem sinterleme yöntemine göre hem de sinterleme sıcaklıklarına göre elde edilecek yoğunluk değerleri tespit edilip ve buna bağlı olarak da malzeme içinde kalan gözenek miktarları yorumlanmıştır. Yoğunluk test sonuçları doğrultusunda hangi sinterleme yönteminin kullanılarak daha yoğun bir malzeme elde edildiği gözlemlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA ve SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında yüksek enerjili mekanik alaşımlama yöntemi ile nanokristal yapıda üretilen yüksek entropili alaşım, iki farklı sinterleme yöntemi kullanılarak bir yığın (bulk) haline getirilmiştir. Bu çalışmalar kapsamında toplamda 5 adet numune elde edilmiştir. Bu numuneler sırasıyla mekanik alaşımlama yöntemiyle öğütülmüş nanokristal yapıda tozlar, 1000 °C ve 1100 °C de geleneksel sinterlenmiş numuneler ve 1000 °C ve 1100 °C de spark plazma ile sinterlenmiş numunelerdir. Elde edilen beş numunenin mikroyapısal ve mekanik özellikleri incelenmiş ve çıkan sonuçlar aşağıdaki bölümlerde yorumlanmıştır.

4.1. Yoğunluk Sonuçları

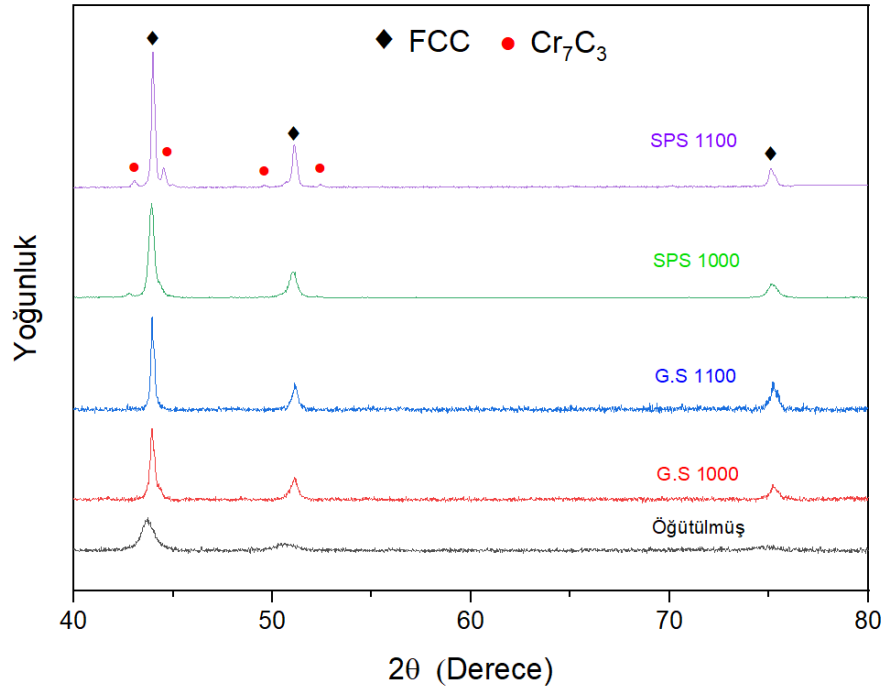
Proje kapsamında elde edilen beş numune için yoğunluk oranları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Öğütülmüş ve oda sıcaklığında soğuk preslenmiş numunenin bağıl yoğunluğu beklenildiği gibi %50 ile en az yoğunluğa sahip numune olduğu ortaya çıkmıştır. En fazla bağıl yoğunluğa sahip olan numune ise %98,5 oranı ile SPS yöntemi ile 1100 °C sıcaklığında sinterlenen numunedir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda ve uygun basınç altında numunelerin birbirine bağlanması ile gözenek miktarının azalması olarak yorumlanmıştır. Geleneksel sinterleme ile 1000 °C ve 1100 °C sinterlenen numunelerin yoğunlukları sırasıyla %70 ve %75 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklığın artması ile yoğunluğun arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda kütle taşınımının daha hızlı ve daha yoğun bir şekilde gerçekleşmesi olarak yorumlanmaktadır. Sinterleme yöntemine bakılmaksızın sıcaklığın artması ile bağıl yoğunluğun arttığını literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda bildirilmiştir (ASLAN 2020). Sonuç olarak geleneksel sinterleme ile spark plazma sinterleme kıyaslandığında sıcaklık ve basıncın birlikte etkin bir şekilde kullanıldığı SPS yöntemi uygulanan numunelerin daha yüksek yoğunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.1 Uygulanan işlemler ve elde edilen yoğunluk değerleri

İşlemler	Yoğunluk (g/cm ³)
Öğütülmüş (soğuk preslenmiş)	0.500
SPS 1000 °C	0.930
SPS 1100 °C	0.985
GS 1000 °C	0.700
GS 1100 °C	0.750

4.2. Kristal Yapı İncelemeleri

XRD analizleri kullanılarak mekanik alaşımlama prosesi sonrası hedeflenen alaşım ve kristal yapının oluşup oluşmadığı, sinterleme sonrasında ise kristal yapıda oluşacak değişimler ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’ de tez kapsamında üretilen 5 farklı numune için XRD görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.1. FeCoCrNi alaşımlarının XRD sonuçları

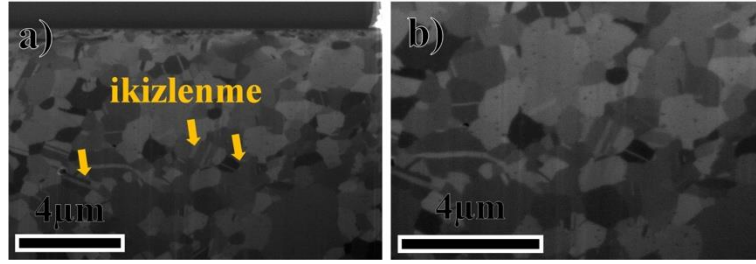
XRD grafikleri incelendiğinde, ana alaşımın XRD sonuçlarının daha önce bildirilen çalışmalarla tutarlı olduğu ve tek fazlı YMK katı çözeltisinin elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, XRD pik analizleri ile tespit edilen tane boyutu mekanik alaşımlama prosesinden sonra yaklaşık olarak 13 nm'dir. Shang ve arkadaşları mekanik alaşımlama ile üretilen FeCoCrNi YEA'sının mikroyapısal gelişimini incelemiş ve alaşımın öğütme sonrası YMK kristal yapısında olduğunu ve yaklaşık 6 nm tane boyutundan oluştuğunu bildirmektedir (Shang 2017).

Sinterleme öncesi ve sonrası XRD pikleri karşılaştırıldığında, mekanik alaşımlamadan sonra XRD piklerinde gözlenen genişlemenin, tane boyutunun inceltmesinden ve yüksek enerjili mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen yoğun kafes geriliminden kaynaklandığı bilinmektedir (Kotan 2018.). Mekanik alaşımlama sonrası XRD piklerinin genişlediği, sinterleme sonrası ise keskinleştiği Şekil 4.1'de görülmektedir. Bu durumun sebebi, yüksek enerjili mekanik alaşımlama sırasında iç kafes şekil değiştirmelerinin rahatlaması ve tanelerin belirli bir dereceye kadar irileşmesi ile açıklanabilir.

Sinterleme işlemlerinin alaşımlarda 1100 °C'ye kadar yapısal değişikliklere neden olmadığı, yani mekanik alaşımlamadan sonra elde edilen YMK katı çözelti fazının yüksek sıcaklıklarda sinterlemeden sonra yapısal kararlılıklarını koruduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise, bu çalışma kapsamında üretilen YEA 'nın değerlik elektron konsantrasyonunun (VEC) 8,0'dan yüksek olmasıdır. Ayrıca, SPS ile sinterleme sonrasında mikroyapıda karbür oluşumunu gösteren ilave pikler tespit edilmiştir. Başlangıçta yüksek saflıkta alaşım tozları kullanılmasına rağmen sinterleme sonrası mikroyapıda oluşan karbür fazları mekanik alaşımlama esnasında yapıya eklenen proses kontrol ajanı ve SPS prosesinde kullanılan grafit kalıptan gelen karbon kontaminasyonundan olduğu literatürde belirtilmektedir (Tekin, Polat ve ark. 2021). Geleneksel sinterleme ile üretilen numunelerde karbür fazlarının XRD ile tespit edilememiş olması, bu fazlarının mikroyapıdaki oranının XRD ile tespit edilebilecek seviyeden daha düşük olmasıyla açıklanabilir. Bulgularımıza benzer şekilde, FeCoCrNi YEA'nın tavlansından sonra karbür oluşumu daha önce Praveen ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Praveen 2013.).

4.3. Mikroyapı Analizleri

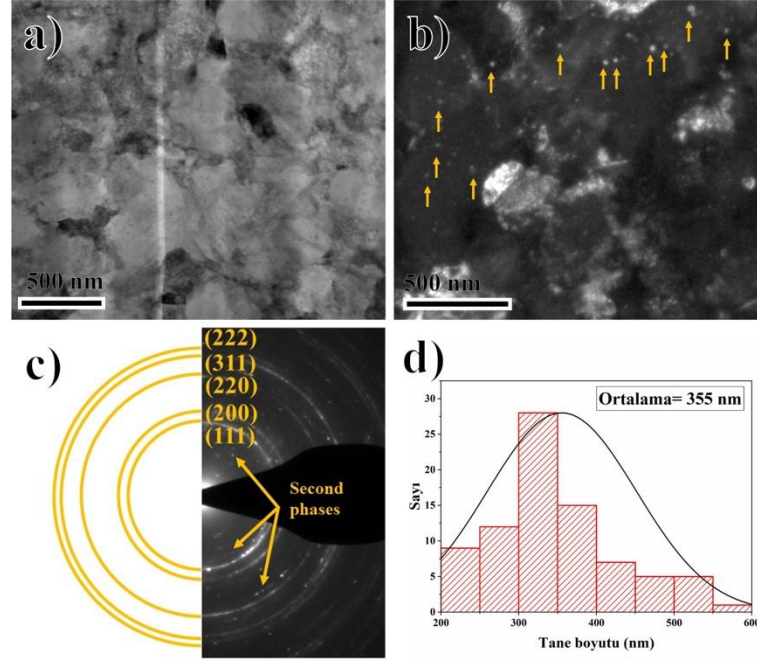
Geleneksel ve SPS sinterleme süreçleri tamamlanan numuneler mikroyapılarının belirlenmesi için numune hazırlama işlemlerinden geçirilmiştir. Daha sonra geleneksel ve SPS ile sinterlenen numuneler sırasıyla FIB ve TEM mikroskopları ile analiz edilmiştir. Şekil 4.2’de 1100 °C sıcaklığında geleneksel sinterleme sonrası elde edilen numuneye ait düşük ve yüksek büyütmelerdeki FIB görüntüleri verilmektedir. Mekanik alaşımlamadan sonra yaklaşık olarak 13 nm olarak tespit edilen tane boyutunun 1100 °C sıcaklığındaki geleneksel sinterlemeden sonra 1,5 µm seviyesine yükseldiği görülmektedir. Tane boyutundaki bu hızlı artış sinterleme sıcaklığındaki artış ile birlikte tane büyümesi için itici gücün artmasından dolayıdır. Ayrıca, sinterleme sonrası mikroyapıda ikizlenmenin de olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. 1100 °C’de geleneksel sinterleme sonrası numunenin (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki FIB görüntüleri

Şekil 4.3’te verilen mikroyapısal TEM görüntüleri 1100 °C’de SPS uygulandıktan sonra alaşımın (a) aydınlık alan ve (b) karanlık alan görüntüleri ile birlikte (c) seçili alan kırınım deseni ve (d) tane boyut dağılımı verilmektedir. Karanlık alan kullanılarak yapılan ölçümlerde tane boyutu yaklaşık 355 nm olarak belirlenmiştir. Böylelikle 1100 °C’de sinterlenen numunelerin tane boyutunda büyüme olmasına rağmen ultra küçük tane boyutu kararlılığının korunduğu ve elde edilen tane boyutunun geleneksel sinterleme ile elde edilen mikroyapıdan daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.3’te (b) görüntüsü incelendiğinde yapıda SPS işlemi sonrası ikinci fazlar oluştuğu (karbür fazları) tespit edilmiş ve sarı

ok işaretleri ile bu fazlar gösterilmiştir. XRD grafiğinde yer alan pikler ile tespit edilen ikinci fazlar böylece TEM seçili alan kırınım deseni Şekil 4.3 (c) ile doğrulanmıştır.



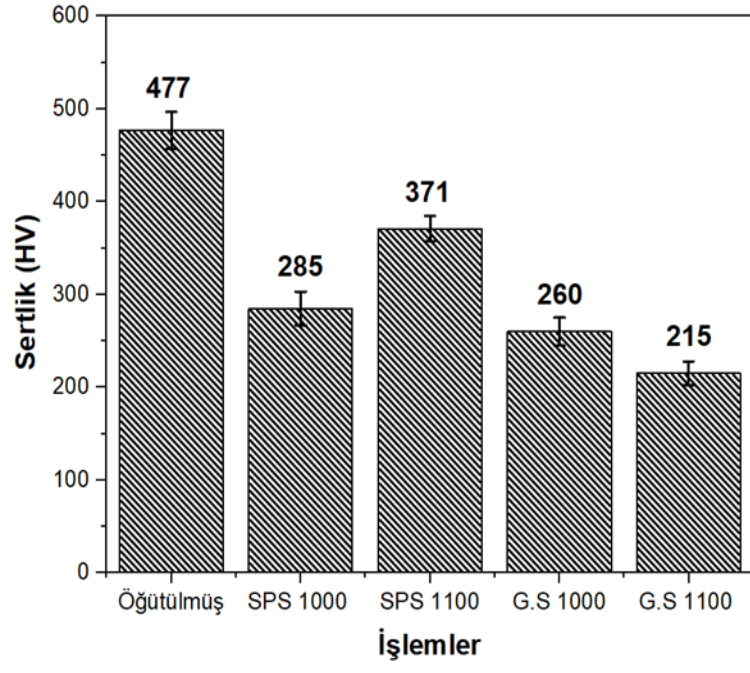
Şekil 4.3. 1100 °C’de SPS uygulanan numunenin TEM görüntüleri. (a) aydınlık alan, (b) karanlık alan, (c) seçili alan kırınım deseni ve (d) tane boyutu dağılımı.

4.4. Sertlik Testleri

Sertlik testleri, sinterleme yöntemi ve sıcaklığının etkilerini incelemek için uygulanmış olup, mikroyapısal değişimler ile mekanik özelliklerinin ilişkilendirilmesi için kullanılmıştır. Şekil 4.4 ile gösterilen grafikte yüksek enerjili mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen FeCoCrNi yüksek entropili alaşımına uygulanan işlemler ve sertlik değerlerinin değişimi görülmektedir.

Mekanik alaşımlama ile öğütülmüş ve herhangi bir işlem görmemiş YEA’nın en yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir (477 ± 20 HV). Mekanik alaşımlanmış YEA’ların artan sertliği, nanoboyutlu tanelerin oluşumuna ve yüksek enerjili mekanik alaşımlama sırasında oluşan yüksek kusur yoğunluğuna

bağlanmaktadır (Kotan veDarling 2017). Geleneksel sinterleme yöntemlerinde alaşım tozlarının yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalması sebebiyle nanoboyutlu alaşımlarda tane büyümesi meydana gelebilmektedir. Bunun sonucunda mekanik alaşımlama sonrası elde edilen YEA'lar kıyaslandığında sertlik değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklardaki geleneksel sinterleme işlemlerinden sonra sırasıyla 260 ve 215 HV değerinde sertlikler elde edilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte sertlikte meydana gelen azalma, artan sıcaklıkla birlikte difüzyonun ve tane büyümesi için var olan itici gücün artması ve buna bağlı olarak daha fazla tane büyümesinin meydana gelmesindedir. SPS prosesi ile sinterleme sonrasında, mekanik alaşımlama sonrası elde edilen sertlik değeriyle mukayese edildiğinde, sertlikte düşüş meydana gelmiş olmasına rağmen SPS ile elde edilen numunelerin sertlik değerlerinin geleneksel sinterleme sonucunda elde edilen numunelerin sertlik değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin, 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarındaki SPS prosesinden sonra alaşımın sertlik değerlerinin sırasıyla 285 ve 371 HV olduğu Şekil 4.4 ile gösterilmektedir. SPS ile sinterleme sonrası elde edilen daha yüksek sertlik değerlerinin sebebi ise SPS prosesinin daha kısa sürede tamamlanması ve buna bağlı olarak tane büyümesinin geleneksel sinterlemeye göre daha düşük olmasıdır. Ayrıca, SPS prosesi esnasında, grafit kalıptan gelen karbon kontaminasyonuna bağlı olarak yapıda fazlaca oluşan karbür fazları da artan sertliğe katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte, geleneksel sinterleme ile elde edilen sertlik değerlerine kıyasla, SPS ile elde edilen numunelerde artan sinterleme sıcaklığının malzeme sertliğini arttırdığı görülmektedir. Bunun sebebi ise artan SPS sıcaklığı ile birlikte grafit kalıptan gelen karbon kontaminasyonunun artması ve buna bağlı olarak da mikroyapıda oluşan karbür fazlarının hacim oranının artması olarak yorumlanabilir (D.J. Bacon 1973). Şekil 4.1 ile verilen XRD sonuçları analiz edildiğinde de yüksek sıcaklıkta uygulanan SPS sinterlemesinde yapıda oluşan karbür fazlarının daha büyük hacimde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Uygulanan işlemler ve sertlik sonuçları

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında yüksek enerjili mekanik alaşımlama yöntemi ile nanokristal yapıda üretilen FeCoCrNi yüksek entropili alaşım tozları hem geleneksel sinterleme yöntemiyle hem de spark plazma sinterleme yöntemiyle bir yığın (bulk) malzeme haline getirilmiştir. Daha sonra her iki yöntem ile elde edilen numuneler yoğunluk, yapısal ve mikroyapısal değişimler ile sertlik özellikleri bakımından mukayese edilmiştir.

1) Yüksek enerjili mekanik alaşımlama ile üretilen nanokristal yapılu FeCoCrNi yüksek entropili alaşımın kristal yapısı incelendiğinde YMK yapıda olduğu ve bu yapının 1100 °C sıcaklıklardaki geleneksel ve spark plazma sinterleme proseslerinden sonra dahi korunduğu tespit edilmiştir.

2) Yüksek sıcaklıklardaki sinterleme sonrasında FeCoCrNi alaşımının yapısında YMK fazının dışında Cr_7C_3 karbür fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan karbür fazının sebebi proses kontrol ajanı ve grafit kalıptan gelen karbon kontaminasyonu olarak yorumlanmıştır.

3) Spark plazma ve geleneksel sinterleme tane boyutu bakımından mukayese edildiğinde SPS proses sonrasında mikroyapının daha küçük ortalama tane boyutuna sahip olduğu mikroskop analizleri ile tespit edilmiştir.

4) Spark plazma ve geleneksel sinterleme sertlik bakımından mukayese edildiğinde SPS yöntemi sayesinde daha sert malzeme elde edilmiştir (371 HV – 215 HV). Elde edilen bu yüksek sertlik daha düşük tane boyutu ve daha yüksek hacimde oluşan karbür fazlarına bağlanmıştır.

5) Spark plazma ve geleneksel sinterleme yoğunluk bakımından mukayese edildiğinde SPS yöntemi ile daha düşük gözenek miktarı ve buna bağlı olarak da daha yüksek yoğunluk değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

6) SPS yönteminde elde edilen sonuçlara bağlı olarak, basıncın ve sıcaklığın birlikte uygulanması ve hızlı bir yöntem olması sebebi ile daha küçük tane boyutunda ve daha düşük boşluk oranına sahip YEA'larının üretildiği sonucuna ulaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

ASLAN, M. (2020). "Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Al-MgO Kompozitlerin Özelliklerine Sinterleme Sıcaklığının Etkisi." Dergi Park 1135-1138.

Bhattacharjee, P., ve ark., (2014). "Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy." Journal of Alloys and Compounds, : p : 544-552.

Bose, A. (1991). " A review of:"ADVANCES IN POWDER METALLURGY VOLUMES 1, 2 & 3, 1989" compiled by TG Gasbarre WF Jandeska Metal Powder Industries Federation American Powder Metallurgy Institute 105 College Road East Princeton,." New Jersey 08540. MATERIAL AND MANUFA: p : 561-563.

Cantor, B. (2014). "High-Entropy Alloys: Basic Concepts." High-Entropy Alloys: 13-35.

Cantor, B., ve ark. (2004). "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **375**: 213-218.

Carl C. Koch, I. A. O. k., Sudipta Seal, and Stan Veprek (2007). Structural nanocrystalline materials: Fundamentals and applications. United Kingdom, Cambridge University Press.

Carroll, R., ve ark., (2015.). " Experiments and model for serration statistics in low-entropy, medium-entropy and high-entropy alloys." Scientific reports,: 5(1): p. 1-12.

Castro, R. H. (2012.). "Overview of conventional sintering." In Sintering. Springer.

Cetin, M. E., ve ark. (2021). "Effect of Y addition on the structural transformation and thermal stability of Ti-22Al-25Nb alloy produced by mechanical alloying." Materials Testing **63**(7): 599-605.

Chen, C., ve ark. (2022). "Microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial behavior of novel Co-free high entropy alloys." Journal of Alloys and Compounds **902**.

D.J. Bacon, U. F. K., R.O. Scattergood (1973). "The effect of dislocation self-interaction on the Orowan stress." Philosophical magazine **28**: 1241-1263.

Darling, K. A., ve ark. (2015). "Structure and mechanical properties of Fe-Ni-Zr oxide-dispersion-strengthened (ODS) alloys." Journal of Nuclear Materials **467**: 205-213.

El-Atwani, O., ve ark. (2021). "Helium implantation damage resistance in nanocrystalline W-Ta-V-Cr high entropy alloys." Materials Today Energy **19**.

Fan Q., L. B. S., Zhang Y. (2014). "Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of (FeCrNiCo) $_{Alx}$ Cu $_y$ high-entropy alloys,." Journal of Alloys and Compounds **614**: 203-210.

Fu Z., C. W., Fang S., Zhang D., Xiao H., Zhu D., (2013). "Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW) $_N$ films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **301**,: 29-35.

Fu Z., C. W., Xiao H., Zhou L., Zhu D., Yang S., (2013). "Fabrication and properties of nanocrystalline Co $_{0.5}$ FeNiCrTi $_{0.5}$ high entropy alloy by MA-SPS technique, ." Materials and Design **44**,: 535-539.

Gali, A. ve E. P. George (2013). "Tensile properties of high- and medium-entropy alloys." Intermetallics **39**: 74-78.

Gleiter, H. (1991). "Nanocrystalline Solids." Journal of applied crystallography **24**: 79-90.

Grünberger, W., ve ark., (1997.). "Hot deformation of nanocrystalline Nd-Fe-B alloys." Journal of Alloys and Compounds,: p. 293-301.

He, J., ve ark., (2016.). "A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties." Acta Materialia,: 102: p. 187-196.

Jang, J. S. C. ve C. C. Koch (1990). "The Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Iron Produced by Ball Milling." Scripta Metallurgica Et Materialia **24**(8): 1599-1604.

Jien-Wei, Y. (2006.). "Recent progress in high entropy alloys." Ann. Chim. Sci. Mat.: 31(36): p. 633-648.

Kareer, A., ve ark. (2019). "Short communication: 'Low activation, refractory, high entropy alloys for nuclear applications'." Journal of Nuclear Materials **526**.

Kaya, F. (2011). Titanyum (Ti) Katkılı AlCoCuNi Yüksek Entropili Alaşımların Mekaniksel Alaşımlama İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu. BATMAN, BATMAN ÜNİVERSİTESİ.

KAYA, F. (2021). "TİTANYUM (Ti) KATKILI AlCoCuNi YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN MEKANİKSEL ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU." YÜKSEK LİSANS TEZİ: s:24.

Koch, C. (1993.). "The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review." Nanostructured materials,: p. 109-129.

Koch, C. C. (1992). "The Synthesis of Nonequilibrium Structures by Ball-Milling." Mechanical Alloying **88**: 243-261.

Koch, C. C. (2007). "Structural nanocrystalline materials: an overview." Journal of Materials Science **42**(5): 1403-1414.

Koch, C. C., ve ark. (2013). "High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: Thermodynamic versus kinetic strategies." Journal of Materials Research **28**(13): 1785-1791.

Koch, C. C., ve ark. (2010). "Nanostructured materials by mechanical alloying: new results on property enhancement." Journal of Materials Science **45**(17): 4725-4732.

Kotan, H. (2015). "Microstructural evolution of 316L stainless steels with yttrium addition after mechanical milling and heat treatment." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **647**: 136-143.

Kotan, H. (2016). "Consolidation of Thermally Stabilized Fe Based Ferritic Steels Via Hot Pressing and Hot Extrusion (Ecae)." Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University **31**(1): 171-179.

Kotan, H. (2018.). "Thermal stability, phase transformation and hardness of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni stainless steel with Zr and Y₂O₃ additions." Journal of Alloys and Compounds,: 749: p. 948-954.

Kotan, H. (2019). "Effect of Y and nano - Y₂O₃ additions on grain growth and hardness of nanocrystalline austenitic stainless steels produced by mechanical alloying." Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University **34**(3): 1266-1272.

Kotan, H. (2013). "Thermal Stabilization and Mechanical Properties of Nanocrystalline Iron-Nickel-Zirconium Alloys." North Carolina State University.

Kotan, H. ve K. A. Darling (2015). "Isothermal Annealing of a Thermally Stabilized Fe-Based Ferritic Alloy." Journal of Materials Engineering and Performance **24**(9): 3271-3276.

Kotan, H. ve K. A. Darling (2017). "Phase transformation and grain growth behavior of a nanocrystalline 18/8 stainless steel." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **686**: 168-175.

Kotan, H. ve K. A. Darling (2018). "A study of microstructural evolution of Fe-18Cr-8Ni, Fe-17Cr-12Ni, and Fe-20Cr-25Ni stainless steels after mechanical alloying and annealing." Materials Characterization **138**: 186-194.

Kotan, H., ve ark. (2021). "High Temperature Mechanical Properties and Microstructures of Thermally Stabilized Fe-Based Alloys Synthesized by Mechanical Alloying Followed by Hot Extrusion." Metals and Materials International **27**(6): 1790-1797.

Kotan, H., ve ark. (2013). "An in situ experimental study of grain growth in a nanocrystalline Fe₉₁Ni₈Zr₁ alloy." Journal of Materials Science **48**(5): 2251-2257.

Kotan, H., ve ark. (2013). "Thermal stability and mechanical properties of nanocrystalline Fe-Ni-Zr alloys prepared by mechanical alloying." Journal of Materials Science **48**(24): 8402-8411.

Kotan, H., ve ark. (2014). "Influence of Zr and nano-Y₂O₃ additions on thermal stability and improved hardness in mechanically alloyed Fe base ferritic alloys." Journal of Alloys and Compounds **615**: 1013-1018.

Kotan, H., ve ark. (2021). "Effect of Hf additions on phase transformation, microstructural stability, and hardness of nanocrystalline 304L stainless steels synthesized by mechanical alloying." Advanced Powder Technology **32**(8): 3117-3124.

Kotan, H., ve ark. (2012). "Effect of annealing on microstructure, grain growth, and hardness of nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by mechanical alloying." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **552**: 310-315.

Li, M., ve ark., (2020.). "Microstructures and mechanical properties of oxide dispersion strengthened CoCrFeNi high-entropy alloy produced by mechanical alloying and spark plasma sintering. ." Intermetallics,: 123: p. 106819.

Liu, J., ve ark., (2019.). "Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures. ." Science China Materials,: 62(66): p. 853-863.

Ma, H. a. C. H. S. (2020). "Effects of Hf on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy." Journal of Alloys and Compounds,: 827: p. 154-159.

Ma, K., ve ark. (2014). Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy. 62: p. 141-155., Acta Materialia.

Mamedov, V. (2002.). " Spark plasma sintering as advanced PM sintering method." Powder Metallurgy,: 45(44): p. 322-328.

Miracle, D. B., ve ark., (2014.). " Exploration and development of high entropy alloys for structural applications." Entropy: p. 494-525.

Miracle, D. v. S., O., (2017). "A critical review of high entropy alloys and related concepts." Acta Materialia, **122**: 448-511.

Mizutani, U. (2005). "Hume-Rothery rule in structurally complex alloy phases." Science of Complex Alloy Phases: 1-42.

Moazzen, P., ve ark. (2022). "Investigation of hardness, wear and magnetic properties of NiCoCrFeZr_x HEA prepared through mechanical alloying and spark plasma sintering." Journal of Alloys and Compounds **892**.

Moghaddam, A. O., ve ark. (2021). "A novel intermediate temperature self-lubricating CoCrCu_{1-x}FeNi_x high entropy alloy fabricated by direct laser cladding." Tribology International **156**.

Mohanty, S., ve ark., (2017). "Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: Microstructure and mechanical properties. ." Materials Science and Engineering: A, 2017. 679: p. 299-313.

Moschetti, M., ve ark. (2020). "On the Room-Temperature Mechanical Properties of an Ion-Irradiated TiZrNbHfTa Refractory High Entropy Alloy." Jom **72**(1): 130-138.

Murty, B. S., ve ark., (2019). " High-entropy alloys." Elsevier.

Murty, B. S., ve ark. (2019). "High-entropy alloys: basic concepts." 13-30.

Murty, B. S., Yeh, J.-W., Ranganathan, S., (2014.). "High-entropy alloys. Butterworth." Butterworth-Heinemann.

Ozturk, S., ve ark. (2022). "Effect of titanium addition on the corrosion behavior of CoCuFeNiMn high entropy alloy." Journal of Alloys and Compounds **903**.

Parasiris, A. ve K. T. Hartwig (2000). "Consolidation of advanced WC-Co powders." International Journal of Refractory Metals & Hard Materials **18**(1): 23-31.

Peng, S. B., ve ark. (2021). "Effects of Y₂O₃/Ti/Zr addition on microstructure and hardness of ODS-CoCrFeNi HEAs produced by mechanical alloying and spark plasma sintering." Journal of Alloys and Compounds **861**.

Polat, G., ve ark. (2020). "Understanding microstructural evolution and hardness of nanostructured Fe_{89.5}Ni₈Zr_{2.5} alloy produced by mechanical alloying and pressureless sintering." Engineering Science and Technology-an International Journal-Jestech **23**(5): 1279-1284.

Polat, G., ve ark. (2021). "Effect of milling time, MWCNT content, and annealing temperature on microstructure and hardness of Fe/MWCNT nanocomposites synthesized by high-energy ball milling." Advanced Powder Technology **32**(8): 3107-3116.

Polat, G. ve H. Kotan (2021). "Effect of Composition, Mechanical Alloying Temperature and Cooling Rate on Martensitic Transformation and Its Reversion in Mechanically Alloyed Stainless Steels." Metals and Materials International **27**(10): 3765-3775.

Polat, G., ve ark. (2022). "Role of yttrium addition and annealing temperature on thermal stability and hardness of nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy." Intermetallics **146**.

Praveen, S., B. Murty, ve R.S. Kottada, (2013.). Phase evolution and densification behavior of nanocrystalline multicomponent high entropy alloys during spark: 65(12): p. 1797-1804.

Saber, M., ve ark. (2012). "Thermal stability of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Zr additions." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **556**: 664-670.

Saber, M., ve ark. (2013). "A predictive model for thermodynamic stability of grain size in nanocrystalline ternary alloys." Journal of Applied Physics **114**(10).

Sadeghilaridjani, M., ve ark. (2020). "Ion irradiation response and mechanical behavior of reduced activity high entropy alloy." Journal of Nuclear Materials **529**.

Saheb, N., ve ark., (2012.). "Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review. ." Journal of Nanomaterials, .

Sekhar, R. A., ve ark. (2021). "AlCoCrFeNiTi-C alloy with TiC nano precipitates processed through mechanical alloying and spark plasma sintering." Materials Letters **285**.

Shang, C., ve ark., (2017). "High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering." Surfaces and Interfaces,: p. 36-43.

Sheng, G. a. C. T. L. (2011.). " Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. Progress in Natural Science: , ." Materials International,: 21(26): p. 433-446.

- Suryanarayana, C. (2001,). "Mechanical alloying and milling,." Progress in Materials.
- Suryanarayana, C. (2005). "Recent developments in nanostructured materials." Advanced Engineering Materials 7(11): 983-992.
- Suryanarayana, C. ve C. C. Koch (2000). "Nanocrystalline materials - Current research and future directions." Hyperfine Interactions 130(1-4): 5-44.
- Suryawanshi, J., K. Prashanth, and U. Ramamurty, : A,. (2017). Mechanical behavior of selective laser melted 316L stainless steel. 696: p. 113-121, Materials Science and Engineering.
- Tekin, M. (Nisan-2022). "Nano-Kristal Yapılı Yüksek Entropi Alaşımının Termal Kararlılığın ve Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi." DOKTORA TEZİ: 13-14.
- Tekin, M., ve ark., (2021.). "Grain size stabilization of oxide dispersion strengthened CoCrFeNi-Y₂O₃ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying." Journal of Alloys and Compounds: 887: p. 161-363.
- Tekin, M. ve H. Kotan (2022). "Microstructural Characterization and Hardness Study of Nanostructured CoCrFeNi High Entropy Alloys with Dual Effect of Y and Nano-Sized Y₂O₃ Additions." Transactions of the Indian Institute of Metals 75(9): 2389-2394.
- Tekin, M., ve ark. (2021). "Grain size stabilization of oxide dispersion strengthened CoCrFeNi-Y(2)O₃ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying." Journal of Alloys and Compounds 887.
- Tekin, M., ve ark. (2022). "An investigation of abnormal grain growth in Zr doped CoCrFeNi HEAs through in-situ formed oxide phases." Intermetallics 146.
- Toualbi, L., ve ark., (2013). Relationships between mechanical behavior and microstructural evolutions in Fe 9Cr-ODS during the fabrication route of SFR cladding tubes. 442(1-3): p. 410-416., Journal of nuclear materials.
- Tsai, Y.-L., ve ark., (2014.). Effects of Zr addition on the microstructure and mechanical behavior of a fine-grained nickel-based superalloy at elevated temperatures. 607: p. 294-301., Materials Science and Engineering: A, .
- Ulmer, C. J., ve ark. (2021). "In-situ ion irradiation induced grain growth in nanocrystalline ceria." Journal of Nuclear Materials 545.

Wang, N., ve ark. (2022). "Tuning mechanical properties of high entropy alloys by electro-pulsing method." Journal of Alloys and Compounds **902**.

Yang, X. ve Y. Zhang (2012). "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys." Materials Chemistry and Physics **132**(2-3): 233-238.

Yeh, J.-W. (2013.). "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. ." Jom.: 65(12): p. 1759-1771.

Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H., & (2004). "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes." Advanced Engineering Materials.: 6(5), 299-303.

Yeh, J. W., ve ark (2004). "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes." Advanced Engineering Materials **6**(5): 299-303.

Yeh, J. W., Chen, Y. L., Lin, S. J., Chen, S. K., (2007). "High-Entropy Alloys – A New h-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, ." Materials Science Forum.: 560, 561-569.

Zhang, Y., Zuo, T., Cheng, Y. Liaw, P.K., (2013). "High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability, ." Scientific Science.: , 1455.

Zhang, Y., Zuo, T., Tang, Z., Gao, M.C., Dahmen, K.A., Liaw, P.K., Lu, Z.P., (2014). "Microstructures and properties of high-entropy alloys. ." Progress in Materials Science.: 1-93. .

Ziaei, H., ve ark. (2021). "Crystal structure evolution in mehcanical alloying and spark plasma sintering of Al_xCoCrCuFeNi HEAs." Powder Metallurgy **64**(1): 54-63.