



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



NANO-KRİSTAL YAPILI YÜKSEK ENTROPİ
ALAŞIMLARININ TERMAL
KARARLILIĞININ VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Mustafa TEKİN

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mustafa TEKİN tarafından hazırlanan “Nano-Kristal Yapılı Yüksek Entropi Alaşımlarının Termal Kararlılığının ve Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi” adlı tez çalışması 29/04/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Ali KAHRAMAN

.....

Danışman

Doç. Dr. Hasan KOTAN

.....

Üye

Doç. Dr. Murat DİLMEÇ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mevlüt TÜRKÖZ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Emre Burak ERTUŞ

.....

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

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı tarafından 211219004 nolu proje ile desteklenmiştir.

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.

Mustafa TEKİN

Tarih: 10/05/2022

ÖZET

DOKTORA TEZİ

NANO-KRİSTAL YAPILI YÜKSEK ENTROPİ ALAŞIMLARININ TERMAL KARARLILIĞININ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Mustafa TEKİN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan KOTAN

2022, 91 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Hasan KOTAN
Prof. Dr. Ali KAHRAMAN
Doç. Dr. Murat DİLMEÇ
Dr. Öğr. Üyesi Mevlüt TÜRKÖZ
Dr. Öğr. Üyesi Emre Burak ERTUŞ

Yapılan çalışmalarda, eş atomik ya da eş atomik orana yakın kompozisyonlarda en az 5 elementin bir araya gelerek oluşturduğu yeni bir alaşım türü olan Yüksek entropili alaşımlar (YEA) keşfedilmiştir. YEA'lar en az 5 elementin bir araya gelerek oluşturduğu, basit katı çözelti oluşturma yatkınlığı ile geliştirilmiş mikroyapısal ve mekanik özelliklere sahip malzemeler olarak tanımlanmışlardır. YEA'lar geleneksel malzemelere kıyasla özellikle yüksek sertlik/dayanım, üstün aşınma dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı, iyi korozyon direnci gibi geliştirilmiş mekanik özellikler sayesinde son dönemlerde önemli oranda araştırılmakta ve çalışılmaktadır. Bu alaşımların mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmesi sayesinde, mikroyapısal ve mekanik özellikleri daha da geliştirilebilmektedir. Mekanik alaşımlama ile elde edilen nanokristal yapıli malzemelerin sıcaklığa karşı tane büyümesi eğiliminin üstesinden gelebilmek amacıyla, YEA'lar da dahil olmak üzere, alaşım sistemlerine termal kararlılığı artırıcı element ilaveleri yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, nanokristal yapıli eşatomik CoCrFeNi alaşımı mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilerek, 500 ile 1100 °C arasında tavlansmıştır. Termal kararlılık sağlayıcı ilaveler olarak, İtiryum (Y) ve Zirkonyum (Zr) tozları ana alaşıma atomca %1 ve %4 olacak şekilde ve İtiryum Oksit (Y₂O₃) tozu da ağırlıkça %1 ve %4 olacak şekilde ilave edilmiştir. Tavlama sıcaklığı ve termal kararlılık sağlayıcıların oranının bir fonksiyonu olarak, mekanik alaşımlanmış ve tavlansmış YEA'ların mikro yapı araştırmaları için X-ışını kırınımı (XRD), odaklanılmış iyon ışını mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Sonuçlar, mekanik alaşımlanmış CoCrFeNi alaşımının, 1100 °C'de tavlama sonrası bile yüzey merkezli kübik (ymk) kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Artan tavlama sıcaklıkları ile birlikte CoCrFeNi alaşımının tane büyümesine maruz kaldığı, dolayısı ile termal olarak kararlı bir yapıda olmadığı görülmüştür. Değişen oranlarda Y, Zr ve Y₂O₃ ilaveleri ile ana alaşımın termal kararlılığının farklı düzeylerde artırdığı çalışma kapsamında belirlenmiştir. Ayrıca artan tavlama sıcaklığı ile ciddi oranda düşüş gösteren CoCrFeNi alaşımının sertliği, termal kararlılık sağlayıcı ilaveler ile yüksek sıcaklıklarda dahi tane büyümesi engellenerek belirli seviyelerde tutulmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında CoCrFeNi alaşımına Y, Zr ve Y₂O₃ ilaveleri ile elde edilen tane boyutu kararlılığının, nanokristal yapıli CoCrFeNi YEA tozlarının konsolidasyon sürecini basitleştirmesi ve özelliklerinde önemli bir azalma olmaksızın potansiyel yüksek sıcaklıklarda uygulamalarında kullanımına olanak sağlaması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: mekanik alaşımlama, nanokristal, sertlik, tavlama, termal kararlılık, tane büyümesi, yüksek entropili alaşımlar

ABSTRACT

Ph.D THESIS

IMPROVEMENT OF THE THERMAL STABILITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANO-CRYSTALLINE STRUCTURED HIGH ENTROPY ALLOYS

Mustafa TEKİN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Hasan KOTAN

2022, 91 Pages

Jury

Assoc. Dr. Hasan KOTAN

Prof. Dr. Ali KAHRAMAN

Assoc. Dr. Murat DİLMEÇ

Asst. Professor Mevlüt TÜRKÖZ

Asst. Professor Emre Burak ERTUŞ

In the literature, a new types of alloy designing system consisting principal element in equiatomic or near equiatomic ratios, was discovered and defined as High Entropy Alloys (HEA). HEAs are defined as materials with improved microstructural and mechanical properties with a tendency to reveal simple solid solutions, formed by the combination of at least 5 elements. HEAs have been studied in recent years, due to their improved mechanical properties such as high hardness/strength, superior wear resistance, high temperature resistance, good corrosion resistance compared to conventional materials. Their microstructural and mechanical properties can be further improved by mechanical alloying method. In order to overcome the grain growth tendency of nanocrystalline materials prepared by mechanical alloying, including HEAs, thermal stabilizer agents are added to alloy systems.

In this study, nanocrystalline CoCrFeNi alloy in equiatomic ratio was produced by mechanical alloying and annealed between 500 and 1100 °C. Yttrium (Y) and Zirconium (Zr) powders were added to the main alloy 1 and 4 at%, and Yttrium Oxide (Y₂O₃) powder was doped at 1 and 4 wt%. X-ray diffraction (XRD), focused ion beam microscopy (FIB), and transmission electron microscopy (TEM) were used for microstructural investigations of as-milled and annealed YEAs as a function of annealing temperature and added powders. The as-milled CoCrFeNi alloy showed grain coarsening with increasing annealing temperatures, thus, it is suggested that nanocrystalline CoCrFeNi is not thermally stable. It was determined within the scope of the study that the thermal stability of the CoCrFeNi HEA was improved at varying ranges with the additions of Y, Zr and Y₂O₃. In addition, the hardness of CoCrFeNi alloy, which decreased significantly with increasing annealing temperature, was attained at higher values due to inhibited grain growth even at high temperatures with the addition of thermal stabilizers.

Consequently, within the aim of this study, it is expected that the grain size stability obtained by the additions of Y, Zr and Y₂O₃ to the CoCrFeNi alloy will simplify the consolidation process of nanocrystalline CoCrFeNi YEA powders and allow their use in potential high temperature applications without a significant decrease in their properties.

Keywords: annealing, grain growth, hardness, high entropy alloys, mechanical alloying, nanocrystalline, thermal stability

ÖNSÖZ

Doktora 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 Doç. Dr. Hasan KOTAN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Yoğun idari görevlerine rağmen özellikle TEM çalışmalarında desteklerini hiç esirgemeyen hocam Prof. Dr. Yunus Eren KALAY'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam kapsamında tez izleme jürisinde görev alarak fikir, destek ve katkılarıyla beni yönlendiren hocalarım Prof. Dr. Remzi ÇETİN'e ve Doç. Dr. Murat DİLMEÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 211219004) müteşekkirim.

Herzaman yanımda olan, sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen annem Hanife TEKİN'e, babam Bekir TEKİN'e ve kardeşim İrem ŞAĞMANLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak doktora eğitimim sürecindeki sonsuz desteği, sevgisi ve sabrı için sevgili eşim İpek AKKAYA TEKİN'e sevgilerimi ve en derin teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa TEKİN
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Nanokristal yapılı malzemelerin termal kararlılığı.....	5
2.1. Nanokristal yapılı malzemelerin yüksek enerjili mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmesi	7
3. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR (YEA).....	12
3.1. Yüksek Entropili Alaşımlara Giriş	12
3.2. Yüksek Entropili Alaşımlar Kavramı	14
3.3. Yüksek Entropili Alaşımların Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklerine Etki Eden Faktörler (Çekirdek Etkileri)	17
3.3.1. Yüksek entropi etkisi	18
3.3.2. Şiddetli latis bozulmaları etkisi.....	20
3.3.3. Yavaş difüzyon etkisi.....	21
3.3.4. Kokteyl etkisi.....	22
3.4. CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımları.....	23
3.5. Yüksek Entropi Alaşımlarının Kullanım Alanları	25
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
4.1. Yüksek Entropili Alaşımların Mekanik Alaşımlama İle Üretilmesi	26
4.2. Mekanik Alaşımlama İle Üretilen Tozların Isıl İşlemi.....	27
4.3. Mekanik Alaşımlama İle Üretilen Tozların Konsolidasyonu	28
4.4. Mikroyapısal İncelemeler	28
4.5. Sertlik Testi.....	30
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
5.1. İtiryum (Y) İlavesinin CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi	31
5.1.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri	31
5.1.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri.....	33

5.1.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi	38
5.2. Zirkonyum (Zr) İlavesinin CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi	40
5.2.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri	40
5.2.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri	41
5.2.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi	46
5.3. Nano Boyutta İtiryum Oksit (Y_2O_3) İlavesinin CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi	48
5.3.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri	48
5.3.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri	49
5.3.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi	55
5.4. İtiryum (Y) Ve Nano Boyutta İtiryum Oksit (Y_2O_3) Katkılarının CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Hibrit Etkisinin Araştırılması	57
5.4.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri	57
5.4.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri	58
5.4.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi	60
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
6.1 Sonuçlar	63
6.2 Öneriler	65
7. KAYNAKLAR	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Fe	:Demir
Co	:Kobalt
Cr	:Krom
Ni	:Nikel
Y:	:İtriyum
Zr	:Zirkonyum
Y ₂ O ₃	:İtriyum oksit
ZrO ₂	:Zirkonyum dioksit
Cr ₂ O ₃	:Kromyum(III) oksit
Cr ₇ C ₃	:Krom karbür
σ_y	:Akma gerilimi
σ_0	:Kristalin dislokasyon hareketine gösterdiği direncini
K	:Malzemeye özgü mukavemet sabiti
d	:Ortalama tane boyutu
G	:Gibbs serbest enerjisi
γ	:Tane sınırı enerjisi
A	:Tane sınır alanı
ϑ	:Tane sınırı hızı
M	:Mobilite
P	:Basınç
M ₀	:Mobilite için üstes faktör
Q	:Aktivasyon enerjisi
R	:İdeal gaz sabiti
T	:Mutlak sıcaklık
P _z	:İkinci fazlar
D _p	:İkinci fazların çapı
f	:Parçacıkların hacim oranı
ΔH_{mix}	:Karışım entalpisi
ΔS_{mix}	:Karışım entropisi
P	:Faz sayısı
C	:Bileşen sayısı
F	:Serbest değişken

Kısaltmalar

AGG	:Anormal tane büyümesi
ECAE	:Eş kanallı açısız ekstrüzyon
EDS	:Enerji dağılımlı spektroskopisi
FIB	:Odaklanmış iyon demeti
GB	:Tane sınırı
HAADF	:Yüksek açılı açısız karanlık alan görüntüleme
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



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tane boyutu-akma dayanımı ilişkisi.	2
Şekil 1.2. Tane boyutu-serbest enerji ilişkisi.....	3
Şekil 2.1. Mekanik alaşımlama esnasında bilya-toz-bilya karışımı [50].....	9
Şekil 2.2. Öğütme süresinin tane boyutu ve mikro gerilme üzerine etkisi. (Tane boyutları X-ışınları sonuçlarından hesaplanmıştır).....	10
Şekil 3.1. Geleneksel malzemelerin tarihsel gelişimi ve YEA'ların keşfi [58].....	12
Şekil 3.2. Yıllara göre YEA konusunda yapılan yayın sayıları [64].	13
Şekil 3.3. İki bileşenli sistemlerde karışım entropisinin değişimi [60].	15
Şekil 3.4. Karışım entropisinin eşmolar bileşen sayınısı bağlı değişimi [74].	16
Şekil 3.5. Konfigurasyon entropisine bağlı olarak entropi alaşımları.	17
Şekil 3.6. 5 ana element içeren a) HMK, b) YMK kristal yapılar [74].	20
Şekil 3.7. Bragg difraksiyonu üzerine aşırı latis bozulmasının şematik gösterimi. (a) tek atomlu kusursuz latis, (b) farklı boyutlu atomlardan oluşan katı çözeltilinin latis bozulması, (c) latis bozulması ve sıcaklığın X-ışınları difraksiyon piklerine etkisi [83].	21
Şekil 3.8. Al ilave oranına bağlı olarak CoCrCuFeNiAl _x alaşımının sertlik değerleri ve kristal yapıları. A) Sertlik değerleri, B) YMK kafes parametresi, C) HMK kafes parametresi.	23
Şekil 4.1. Mekanik alaşımlama. a) alaşımlama esnasında toz-bilye hareketi, b) toz-bilye etkileşimi, c) vial ve paslanmaz çelik bilyeler, d) SPEX 8000 model öğütücü [17].	26
Şekil 4.2. Protherm marka ısıtma işlem fırını.....	27
Şekil 4.3. Soğuk pres işleminin şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.4. Matsuzawa MMT-X tipi mikrosertlik cihazı.....	30
Şekil 5.1. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN, b) CCFN-1Y, c)CCFN-4Y.	31
Şekil 5.2. a) 900 °C ve b) 1100 °C'de tavllanmış CCFN alaşımının FIB görüntüleri.	33
Şekil 5.3. 900 °C'de tavllanmış CCFN alaşımının TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü ve b) tane boyutu dağılımı içeren karanlık alan görüntüsü.	34
Şekil 5.4. FIB görüntüleri. (a) 900 °C'de tavlama sonrası CCFN-1Y, (b) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN-1Y, (c) 1000 °C'de tavlama sonrası CCFN-4Y. Büyük ve küçük taneler sırasıyla oklar ve daireler ile gösterilmiştir.....	34
Şekil 5.5. Tem görüntüleri. a) CCFN-1Y alaşımının kırınım deseni içeren aydınlık alan görüntüsü,	35
Şekil 5.6. CCFN-4Y yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonrası yüksek açılı açılal karanlık alan (HAADF) ve EDS haritalama görüntüsü.	36
Şekil 5.7. CCFN alaşımının Y ilavesine ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak tane boyutları.....	37
Şekil 5.8. CCFN-xY (x:0,1 ve 4 at. %) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri.....	39
Şekil 5.9. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN-1Zr, b) CCFN-4Zr.	40
Şekil 5.10. FIB görüntüleri. (a) 900 °C'de tavlama sonrası CCFN-1Zr, (b) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN-1Zr, (c) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN-4Zr. Anormal büyümüş taneler yuvarlaklar ile gösterilmiştir.	41
Şekil 5.11. CCFN-1Zr yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonra TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) karanlık alan	

görüntüsü, c) ikinci fazı gösteren yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.	42
Şekil 5.12. CCFN-4Zr yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonrası TEM görüntüleri. a) aydınlık alan görüntüsü, b) kırınım deseni, (c-d) yapıda dağılmış ikinci fazları gösteren karanlık alan görüntüsü.	44
Şekil 5.13. CCFN-4Zr yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonrası yüksek açılı açıl karanlık alan (HAADF) ve EDS haritalama görüntüsü.	45
Şekil 5.14. CCFN-4Zr yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonrası TEM görüntüleri. a) küçük ve büyük tanelerin bir arada görüldüğü genel mikro yapıyı gösteren aydınlık alan resmi, b) küçük taneli yapıyı gösteren aydınlık alan resmi, c) büyük taneli yapıyı gösteren aydınlık alan resmi.	46
Şekil 5.15. CCFN-xZr (x:1 ve 4 at. %) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik ve tane boyutu değerleri.	47
Şekil 5.16. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN, b) CCFN-1Y ₂ O ₃ , c)CCFN-4Y ₂ O ₃	49
Şekil 5.17. FIB görüntüleri. (a) 900 °C'de tavlama sonrası CCFN, (b) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN, (c) 900 °C'de tavlama sonrası CCFN - 1Y ₂ O ₃ , (d) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN - 1Y ₂ O ₃ ve (e) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN - 4Y ₂ O ₃	50
Şekil 5.18. CCFN yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonra TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) karanlık alan görüntüsü, c) tane boyutu dağılım grafiği ve d) yüksek büyütmede karanlık alan görüntüsü.	51
Şekil 5.19. CCFN yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonrası yüksek açılı açıl karanlık alan (HAADF) görüntüsü.	52
Şekil 5.20. CCFN-1Y ₂ O ₃ yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonrası TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) ve d) karanlık alan görüntüleri, c) tane boyutu dağılım grafiği.	53
Şekil 5.21. CCFN-4Y ₂ O ₃ yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonra TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) oksit fazları gösteren okları içeren karanlık alan görüntüsü, c) tane boyutu dağılım grafiği ve d) yüksek büyütmede karanlık alan görüntüsü.	54
Şekil 5.22. CCFN-xY ₂ O ₃ (x:0,1 ve 4 ağı. %) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri.	56
Şekil 5.23. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN, b) CCFN-1(Y+Y ₂ O ₃).	57
Şekil 5.24. CCFN alaşımının a) 900 °C b) 1100 °C tavlama sonrası, CCFN-1(Y+Y ₂ O ₃) alaşımının a) 1000 °C, b) 1100 °C tavlama sonrası FIB görüntüleri.	59
Şekil 5.25. CCFN ve CCFN-1(Y + Y ₂ O ₃) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri.	61

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihi süresince çağlar, insanlığın ihtiyaçlarına karşılık verecek şekilde gelişerek dönemin gereksinimleri doğrultusunda kullanılan malzemelere göre isimlendirilmişlerdir. Örnek olarak, taş, bronz ve demir devri o dönem en çok kullanılan malzemeler olduğu için bu isimlerle adlandırılmaktadır. İnsanlık tarafından günümüze dek kullanılan malzemeler, her dönem kendine özgü talepler doğrultusunda gelişme göstermiştir. Dolayısı ile tarih boyunca ana metallerin ve onların geliştirilmesi ile elde edilen alaşımların keşfedilerek kullanılması insan hayatında çok önemli bir rol oynamaktadır. 1960 yılı dönemlerinde malzeme denince akla ilk olarak metaller gelse de seramikler, kauçuklar, poliüretanlar ve refrakterler bu dönemlerde geliştirilmeye başlanan malzemeler olarak tarihte yerini almıştır. Geliştirilen ve üretilen bu malzemelerin kullanılabilirliğinin ve performansının geliştirilmesi medeniyetlerin ilerlemesinde önemli bir etken olarak ortaya çıkmaktadır.

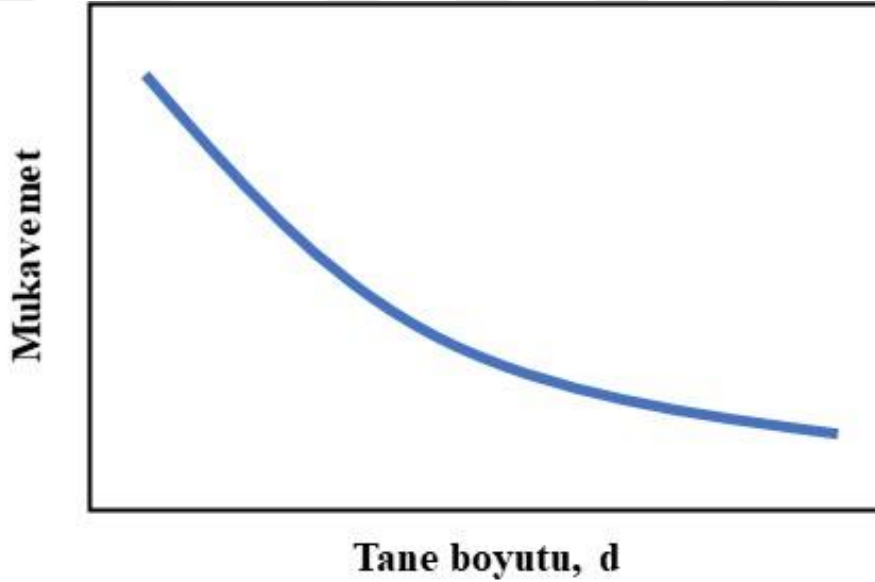
Günümüzde malzemelerin tek bir ihtiyacı karşılamanın dışında, farklı özellikleri bir arada bulundurarak aynı anda birçok ihtiyaca cevap vermesi beklenmektedir. Bu gereksinime karşılık verebilmek amacıyla bilim insanları sürekli çalışmalar yapmakta ve gelişime destek olmaya çalışmaktadır. Geliştirilmiş malzeme üretimi için birçok yöntem kullanılması ile beraber, malzemelerin tane boyutunda küçültmeye giderek malzeme üretimi bu işlemler arasında öne çıkanlardan bir tanesidir.

Bu yöntem sayesinde malzemelerin tane boyutları nano ölçeklere kadar indirilebilmekte ve bu malzemeler nanokristal malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Nanokristal yapı malzemeler genel olarak tane boyutu 1 ila 100 nm arasında değişen malzemeler olarak bilinmektedir. Bu nanokristal veya ultra ince tane boyutları, malzemelerde tokluk ve dayanıklılık gibi çekici mekanik özellikler sunmaktadır. Son yıllarda akademik ve endüstriyel alanda ilgi görmeye başlayan gelişmiş mekanik özelliklere sahip malzemeler, yapısal, teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda kendine yer bulmaktadır [1-3].

Literatürde çok sayıda çalışma, metal ve alaşımlarda nano kristal tane boyutu değerlerine ulaşmanın mukavemette artışa yol açtığını göstermektedir [4-7]. Bir malzemenin tane boyutu küçültme işleme ile akma dayanımı arasındaki ilişki Hall-Petch denklemi ile formüle edilmektedir. Mukavemet ve tane boyutu arasındaki ilişki Denklem (1.1) ile verilmektedir [8]. Aynı zamanda Şekil 1.1 'de düşük tane boyutları (<100 nm) için en yüksek mukavemet artışının elde edildiği gösterilmektedir.

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

Bu denklemde σ_y , σ_0 , k ve d sırasıyla akma gerilimini, kristalin dislokasyon hareketine gösterdiği direncini, malzemeye özgü mukavemet sabitini ve malzemenin ortalama tane boyutunu göstermektedir. Denklem'e (1.1)'e göre, tane boyutlarını küçültürük yüksek akma mukavemetleri elde edilebilmektedir. Hall-Petch denklemi anahtar mekanizması, dislokasyon davranışı ile ilgilidir ve tane sınırları üzerinde dislokasyon yığılması olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, düşük tane boyutları ile daha fazla tane sınırı oluşturulmakta ve bu da geliştirilmiş plastik akışa neden olmaktadır [9, 10].



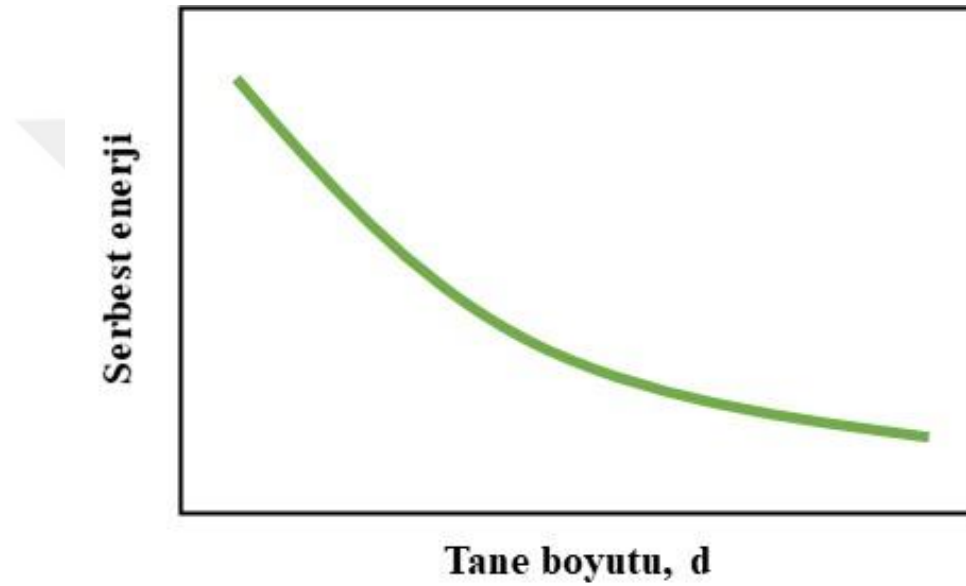
Şekil 1.1. Tane boyutu-akma dayanımı ilişkisi.

Literatürde yüksek mukavemet elde etmek için çok sayıda çalışma yapılmış ve bu geliştirilmiş mukavemete ulaşmak hiçbir zaman sorun olmamıştır. Nanokristal yapıli metallerin büyük bir kısmı, biraz süneklik gösterirken, yüksek mukavemet olarak daha iyi mekanik özellikler göstermektedir.

Nanokristal yapılar ile elde edilen yüksek mukavemet, belirli miktarda uzama ve önemli ölçüdeki süneklik değerlerinin korunması oldukça zordur. Tane boyutları 25 nm'den düşük olan nanoyapılı malzemelerin sünekliği, ne yazık ki %2'den daha azdır. Bu

yüzden, yüksek dayanım ile kabul edilebilir süneklik değerlerine sahip olmak geçmişte ve günümüzde yapılan çalışmaların önemli bir konusu olmuştur [11, 12].

Tane sınırları, sadece birkaç çap genişliğinde ve mikro yapının önemsiz bir kısmını oluşturan bozulmuş kafes alanlarıdır. Malzemelerin tane sınırları da, atomik düzensizlik nedeniyle iç enerjinin kaynaklarıdır. Tane boyutlarının küçülmesi ile tane sınırlarının oluşturduğu mikro yapı yüzdesi %50'yi geçebilmektedir. Böylece, tane sınırları sistemin toplam serbest enerjisindeki büyük artışa neden olarak değerlendirilebilmektedir [13].



Şekil 1.2. Tane boyutu-serbest enerji ilişkisi.

Şekil 1.2, bir malzemenin tane boyutu ile serbest enerjisi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekil 1.2'den tane boyutunun azalmasının serbest enerji miktarının artmasına yol açtığı anlaşılmakta olup, bu durumun nanokristal yapılı malzemeleri Denklem (1.2)'ye göre kararsız hale getirdiği görülebilmektedir.

$$dG \approx \gamma dA \quad (1.2)$$

Bu denklemde A tane sınırı alanını, G Gibbs serbest enerjisini ve γ da tane sınırı enerjisini göstermektedir. Denklem (1.2)'ye göre, tane sınır alanı ile ilgili olarak, Gibbs serbest enerjisindeki değişim, tane sınırı enerjisiyle orantılıdır [14]. Bu nedenle, Şekil 1.2'de verildiği gibi, dG olarak gösterilen fazla serbest enerjinin azaltılması,

konsolidasyon gibi ısıt işlemler sırasında tane büyümesi için güçlü bir itici güç sağlar. Böylece mekanik özellikleri ciddi şekilde değiştiren tane boyutu değişiminin belirlenmesi çok önemli bir konu haline gelmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanokristal yapılı malzemelerin termal kararlılığı

Nanokristal (NK) malzemeler, tane boyutları 100 nm'den küçük olan tek veya çok fazlı polikristaller olarak tanımlanmaktadır [15, 16]. NK malzemelerin temel özellikleri, önemli bir sorun teşkil eden nano ölçekli tane boyutlarından kaynaklanmaktadır. Burada sorun olarak tanımlanan kısım, nanokristal yapılı malzemelerin nano ölçekli tane boyutlarına sahip olması nedeniyle yüksek yoğunlukta tane sınırlarına (GB'ler)/arayüzlere sahip olmasıdır. NK malzemeler, tane büyümesi mekanizması ile toplam tane sınırı alanını ve sistemin enerjisini azaltmaya yönelik çok yüksek bir eğilim göstermektedir [16].

Birçok saf NK yapılı metalik malzemeler, nispeten düşük sıcaklıklarda (örneğin oda sıcaklığı) bile önemli ölçüde tane irileşmesine maruz kalmaktadır [17]. Tane irileşmesine karşı güçlü eğilim, özellikle yüksek sıcaklıklarda NK malzemelerin potansiyel uygulamasını ve genellikle en az bir termal işlemin sıcaklık değişimini içerecek olan ölçeklenebilir işleme yollarının iyileştirilmesini kısıtlamaktadır. Bu nedenle, NK malzemelerin termal kararlılığı, bir NK yapının yüksek sıcaklıklarda tane irileşmesini önleme yeteneği olarak belirtilmektedir [15]. Aslında, ortalama tane boyutu yaklaşık 5 nm olan nanokristal bir malzeme, hacimce %50 oranında tane ve ara yüzey sınırları içermektedir. Bu tür nano yapılı malzeme termodinamik olarak kararsızdır ve daha iri tane boyutuna ve daha az ara yüzeye sahip normal birçok kristale dönüşme eğilimi göstermektedir. Bu nedenle bu tip malzemeler, tane büyümesinin bir sonucu olarak gelişmiş veya yeni özelliklerini kaybedebilir [16, 18, 19]. Tane büyümesi Denklem (2.1) ile tanımlanmaktadır [20];

$$G = M \times P = M_0 \left[-\frac{Q}{RT} \right] - 2 \frac{\gamma}{r} \quad (2.1)$$

Burada M mobilitayı, M_0 mobilite için üstel faktörü, Q tane sınırı hareketi için gerekli aktivasyon enerjisini, R ideal gaz sabitini ve T'de sıcaklığı belirtmektedir.

Nano ölçekli tane boyutları birçok metal ve alaşımda kararlı değildir. Bazı alaşımların yüksek sıcaklıklarda nano ölçekli tane boyutuna sahip olduğu kabul

edilmiştir. Bu alışımlarda nano ölçekli tane boyutlarının kararlılığı, kinetik (tane sınırı hareketliliği) veya termodinamik kararlılık (tane sınırı enerjisinin azalması) gibi iki etkiye bölünmüştür [21]. Tane boyutunun kinetik kararlılığı, tane büyümesinin ilerleme hızını yavaşlatmak demektir. Örneğin, çözünen madde etkisi veya çökeltilmiş ikincil fazlar (Zener basınç kuvveti prensibi) ile termal olarak etkinleştirilmiş tane sınırı hareketliliğini azaltarak, kinetik kararlılığı iyileştirecektir [22-25]. Ayrıca, termodinamik kararlılık yani tane sınırı enerjisinin azaltılması ile de malzemelerin termal kararlılıkları artırılabilir [25, 26].

Bu durum, tane sınırlarının yüksek atomik düzensizlik nedeniyle iç enerji oluşturmasına dayanır ve bu tür küçük tane boyutu dağılımları, Denklem (2.2)'ye göre sistemin toplam serbest enerjisinde büyük bir artışa neden olur.

$$dG \approx \gamma \cdot dA \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte dG fazla enerjideki azalmayı ve γ yüzey enerji birimini [27] göstermektedir. Tane sınırı enerjisi ayrıca entalpiyi çökelme entalpisi (ΔH^{seg}) ile düşüren tane sınırındaki spesifik çözünen fazlar, termal enerji (kT) ve kompozisyon (x) terimleriyle de açıklanabilmekte olup Denklem (2.3)'de gösterilmiştir [28].

$$\gamma = \gamma_0 - I (\Delta H^{seg} + kT \ln x) \quad (2.3)$$

Ek olarak büyük kinetik engeller, düşük sıcaklıklarda sifıra yakın bir tane büyümesi oranına neden olabilir. Kinetik kararlılık zaman ve sıcaklıkla değişmektedir. Bu nedenle, işleme veya servis sırasında kinetik olarak kararlı bir nanokristal alaşım ısıtılırsa, daha yüksek sıcaklıklarda hızlı tane büyümesinin gerçekleştiği görülmektedir [22]. Kinetik kararlılık, Denklem (2.4)'de gösterildiği gibi ikinci fazlar (P_z), parçacıkların hacim oranı (f) ve ikinci fazların çapı (D_p) ile sabitleme basıncı cinsinden belirlenebilmektedir.

$$P_z = 3 \times f \times \frac{f \gamma}{D_p} \quad (2.4)$$

Başarılı bir sabitleme kuvveti sağlamanın yanı sıra, sabitleme basıncının tane büyümesi için gereken basınçtan daha büyük olması gerekmektedir ve bu durum Zener basınç kuvveti mekanizmasını sağlamaktadır. Zener mekanizmasının en önemli avantajı yüksek sıcaklıklarda daha geliştirilmiş termal kararlılık sağlayabilme imkânı sunmasıdır. Bu durum, Denklem (2.5)'te gösterildiği gibi 0,25 ile 0,50 arasında değişim a faktör değeri ve sınırlayıcı tane boyutu değerleri kullanılarak hesaplanabilmektedir [29, 30].

$$d = D_p \times \frac{a}{0.75 \times f} \quad (2.5)$$

Nanokristal yapılu alaşımların termal kararlılığı üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda konsolidasyon veya tavlama amacıyla Fe, Cu, W, Pd dahil olmak üzere çeşitli ikili sistemler için nano boyutlu tanelerin spesifik termal kararlılıkları rapor edilmiştir [31-34]. Örneğin, bilyalı öğütme ile oluşturulan Pd-Zr alaşımları, Zr'nin tane sınırında çökmesi nedeniyle dikkate değer bir tane boyutu stabilizasyonuna sahip olduğu gösterilmektedir. Kotan ve ark. [35] Zr elementi ilavesi ile Fe-Ni ve Fe-Cr sistemlerini mekanik alaşımlama ile üreterek termal kararlılıklarını incelemiş ve Zr'nin Fe-Cr sisteminde daha etkili bir termal kararlılık sağlayıcı olduğunu bildirmişlerdir. Buna ek olarak, atomik oranda %2Zr ilavesinin, Fe-Cr sisteminin mekanik alaşımlama sonrası 900 °C'ye kadar tane boyutu kararlılığının intermetalik fazların basınç kuvveti etkisi ile sağlandığını bildirilmektedir [36]. Bu nedenle, yüksek enerjili bilyalı öğütme ile nanokristal yapılu malzemelerin üretilmesi sonucunda alaşım elementi ilaveleri ile elde edilebilecek yüksek termal kararlılık konusu ilginç bir araştırma hipotezi oluşturmaktadır.

2.1. Nanokristal yapılu malzemelerin yüksek enerjili mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmesi

Nanokristal yapılu malzemelerin üretiminde inert gaz yoğunlaştırma (IGC), kimyasal buhar biriktirme (CVD), yüksek basınçlı burulma (HPT), eş kanallı açılal ekstrüzyon (ECAE) ve mekanik alaşımlama (MA) gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [37-43].

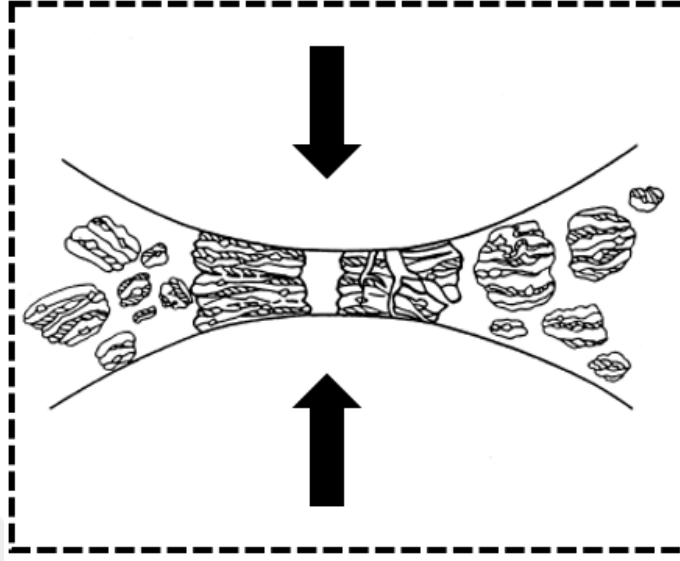
Bilyalı öğütme, süper iletken seramik malzemeler, manyetik anizotropili malzemeler, süper sert metal kesme malzemeleri, nanokompozitler ve süperplastik seramikler için uygun 20 nm'ye kadar tane boyutuna sahip farklı nanokristal tozların üretilmesi için kolay ve verimli bir yöntemdir. Tozları boyut olarak daha ince hale getirmek için yüksek enerjili, bilyalı ve titreşimli değirmenler kullanılmaktadır [44-46].

Ek olarak, bilyalı öğütmenin kolay kullanım, büyük miktarlar üretme olasılığı, çok çeşit farklı malzeme sınıflarına uygulanabilirliği ve güvenilir parametre kontrolü ile tekrarlanabilir sonuçlar gibi birçok avantajı bulunmaktadır [47, 48]. Öte yandan, yüksek enerjili bilyalı öğütmenin öğütme ortamından ve/veya atmosferden kirlilik ve (birçok uygulama için) toz ürünün nanokristal mikro yapıyı kabalaştırmadan takviye edilmesi gerekliliği gibi bazı dezavantajları olduğu bilinmektedir [49].

Mekanik alaşımlama normalde kuru, yüksek enerjili bir bilyalı öğütme tekniğidir ve ticari olarak faydalı olmasının yanında bilimsel olarak farklı tür malzemeler oluşturmak için kullanılabilir. 1981'de bir Y-Co intermetalik bileşiğinin mekanik olarak öğütülmesi ve 1983'te Ni-Nb karışımlarının harmanlanmış elemental tozunun bilyeli öğütülmesi yoluyla amorf bir fazın üretilmesi, MA'nın potansiyel bir denge dışı işleme tekniği olduğunun tanınmasını sağlamıştır. 1980'lerin ortalarından itibaren, aşırı doymuş katı çözeltiler, kristal ve yarı kristal ara fazlar ve amorf alaşımlar içeren çeşitli kararlı ve yarı kararlı fazlar oluşturmak için bir dizi araştırma yapılmıştır. Buna ek olarak, toz karışımlarından saf metaller, nanokompozitler ve ticari olarak faydalı tür malzemeler üretebilmek için, mekanik alaşımlamanın oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda mekanokimyasal reaksiyonlar gibi kimyasal reaksiyonlar için mekanik olarak aktive edilebileceği tespit edilmiştir [50].

Yüksek enerjili bilyalı öğütme ile yapılan mekanik alaşımlama ile ortalama tane boyutunun nano ölçekli seviyelere indirildiği bilinmektedir. Tane boyutunun küçültülmesinin yanı sıra faz dönüşümleri veya birden fazla fazın öğütülmesi durumunda kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilmektedir [51, 52]. Ayrıca öğütme sürelerinin artmasından sonra ortalama tane boyutunun birkaç nanometreye düşürülmesiyle yüksek gerinim oranlarında partiküllerde plastik deformasyon gerçekleşebilmektedir. Metal tozlarının mekanik etkileşim sürecinin şematik görünümü Şekil 2.1'de verilmektedir. Tane boyutu küçültmenin avantajını elde edebilmek için, farklı öğütme süreleri seçilerek kolayca yapılabilen ortalama tane boyutunun geniş bir aralıkta değiştirilebilmektedir. Öğütme sırasında öğütme ortamında yıpranma meydana gelebilir. Numunelerdeki safsızlıkları önlemek için uygun öğütme parametreleri seçilmelidir (örn. öğütme

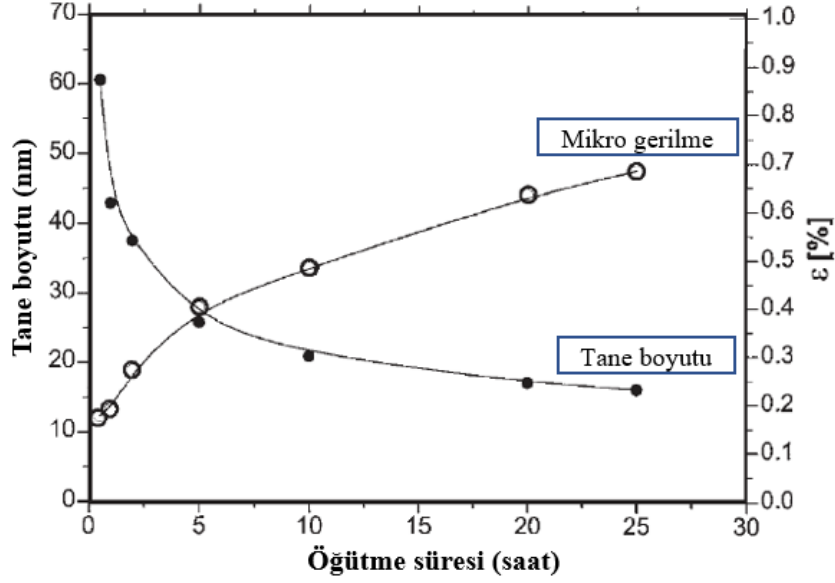
yapılacak sızdırmaz tutucunun malzemesi, bilye/toz ağırlık oranı, optimum öğütme süresi) [53].



Şekil 2.1. Mekanik alaşımlama esnasında bilya-toz-bilya karışımı [50].

Tane boyutu sabit bir boyuta ulaştığında, daha fazla tane küçülmesi işlemi gerçekleşmemektedir. Minimum tane boyutu, öğütmenin plastik deformasyonunun getirdiği kusur/dislokasyon yapısı arasındaki denge sağlandığında elde edilebilmektedir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi öğütme süresi ile tane boyutu küçülmekte ve kafes şekil değiştirmesi artmaktadır.

Yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi boyunca, toz parçacıkları yüksek enerjili etkiye bağlıdır. Mikroyapısal olarak mekanik alaşımlama işlemi başlangıç aşaması, ara aşama, son aşama ve tamamlama aşaması olmak üzere dört aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada, toz parçacıkları, bilyelerin çarpışması nedeniyle sıkıştırma kuvvetleri tarafından parçalanmaktadır. Mikro dövme, yüksek kinetik enerjiye sahip öğütme bilyaları tarafından tekrar tekrar etkilenen bireysel parçacıkların veya parçacık kümelerinin şeklindeki değişiklikleri gerçekleştirmekte, ancak tozların bu tür deformasyonu kütlede net bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Mekanik alaşımlama işleminin ara aşamasında, başlangıç aşamasına göre belirli değişiklikler meydana gelebilir. Öğütmede soğuk kaynak önemlidir. Toz bileşenlerin yakın karışımı, mikrometre aralığına kadar difüzyon mesafesini azaltır. Bu noktada, kırılma ve soğuk kaynak, baskın öğütme işlemleridir. Bir miktar çözünme meydana gelebilse de alaşımlı tozun kimyasal bileşimi hala homojen değildir.



Şekil 2.2. Öğütme süresinin tane boyutu ve mikro gerilme üzerine etkisi. (Tane boyutları X-ışınları sonuçlarından hesaplanmıştır).

Mekanik alaşımlama işleminin son aşamasında, partikül boyutunda önemli bir küçülme ve azalma meydana gelmektedir. Parçacığın mikro yapısı, mikroskobik ölçekte ilk ve ara aşamalara göre daha görünür olacak şekilde kabalaştırılmaktadır. Nihai alaşımlar zaten üretilmiş olabilir. Mekanik alaşımlama işleminin tamamlanma aşamasında, toz parçacıkları yoğun bir şekilde çarpık yarı kararlı bir yapı çıkarmaktadır. Diğer mekanik alaşımlama, çökelti dağılımını fiziksel olarak sağlayamaz. Başlangıç bileşenleri gibi bileşime sahip gerçek alaşım üretilir.

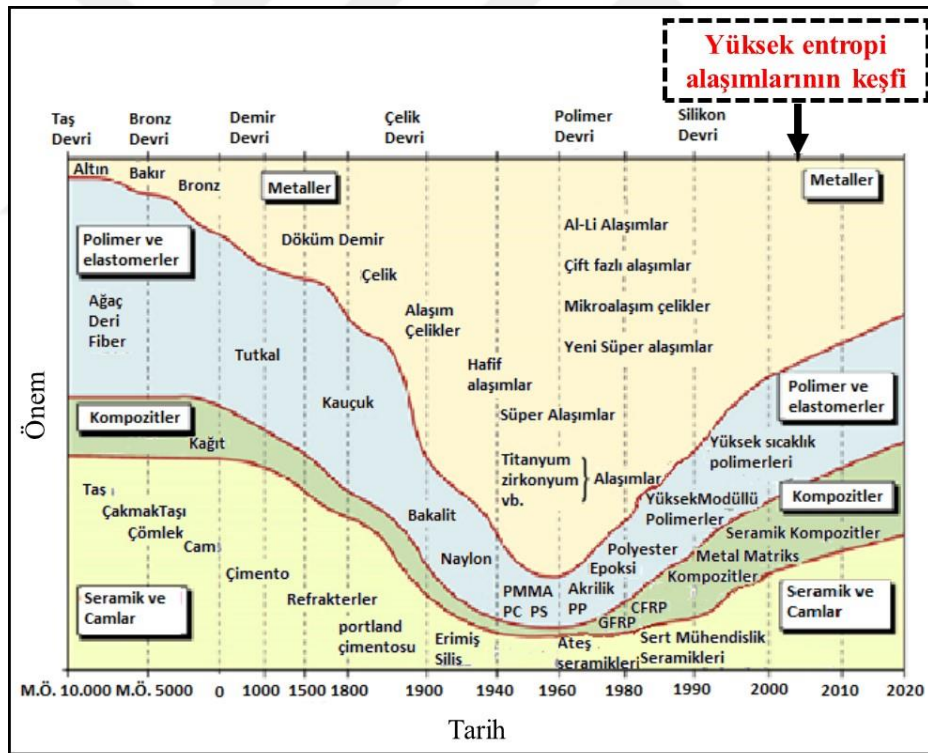
Yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi sıralı adımlarla özetlenebilmektedir. Bilyaların ve öğütülecek tozların konulduğu sızdırmaz tutucuların döndürülmesi ile başlamaktadır. Planetaryum olarak adlandırılan değirmen hem dönme hem de öteleme hareketlerine sahiptir. Bu hareketler eşit ve zıttır yönlüdür. Ekipman saat yönünde dönerken, sızdırmaz tutucular saat yönünün tersine dönmektedir. Değirmen içindeki bilyeler, çift yönlü gezegen hareketinden oluşan merkezci kuvvetlerin etkisine bağlı olarak dönmekte ve zıt yönlerden dolayı kabın merkezinde durarak birbirlerine ve kabın çeperlerine sürtünerek ve çarpmaktadırlar. Gezegen tipi değirmeni içinde, bilyeler arasındaki çarpışma, bilye ile duvar arasındaki çarpışma, bilyeler arasındaki sürtünme, bilye-duvar sürtünmesi, bilye ile bilye-duvar arasındaki basınç gibi altı çeşit enerji kaybı meydana gelebilmektedir. Öğütme işlemi boyunca numunenin davranışı, öğütülen malzemenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Süneklik bu işlem için en kritik gereksinimdir. Malzemelerin sünekliğinin değişmesi, işlem sırasında çeşitli partikül

boyutlarının oluşmasına neden olmaktadır. Yüksek enerjili bilyeli öğütme örneklerinden biri, farklı süneklığe sahip iki malzeme içeren kompozitlerin ve nanokompozitlerin üretimidir. Öğütme işleminin ilk aşamasında, kırılğan parçacıklar parçalanır ve sünek parçacıklar mikro dövme işlemi ile düzleştirilmektedir. Düzleştirilen partiküller birbirine kaynak yapılırken, parçalanan partiküller daha yumuşak malzemenin yüzeyine dağılır, dolayısıyla partikül boyutu artar. Parçacıkların kırılmaya başladığı ve küçülmeye yol açan eşzamanlı bir süreç de vardır. İkincisi, kırılma işlemi kaynağa göre daha yaygın hale gelmeye başlamaktadır. Öğütme sırasında hem kaynak hem de kırılma olayı dengededir ve nihai parçacık boyutu neredeyse homojendir. Aşırı aşamalarda, malzemenin amorfizasyonu meydana gelebilmektedir. Ayrıca, partikül boyutunun küçülmesi nedeniyle, yüksek enerjili değirmenden sonra malzemelerin yüzey alanı artmaktadır [54]. Malzemelerin yüzey alanı arttırılrsa ve tozun tane boyutu küçültülse de daha sonraki mekanik testler için uygun hale getirmek için bu partiküllerin konsolide edilmesi gerekmektedir.

3. YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR (YEA)

3.1. Yüksek Entropili Alaşımlara Giriş

Mühendislik uygulamaları ve yapısal malzeme gereksinimleri için geliştirilen geleneksel alaşım tasarım stratejileri, malzemelerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için ana elemente çeşitli elementlerin eklenmesine dayanmaktadır. Bu yaklaşım, gelişmiş özellikler içeren alaşımların üretilmesi gerekliliği durumunda mevcut sistemlerin sayısını kısıtlamaktadır [55]. Bu durumun üstesinden gelebilmek için, Yüksek Entropili Alaşımlar (YEA) adı verilen yeni bir alaşım sistemi, ilk olarak Cantor ve ark. [56] ile Yeh ve ark. [57] tarafından geliştirilmiştir. Şekil 3.1’de mühendislik malzemelerinin tarihsel gelişimi ve yüksek entropi alaşımlarının ilk keşfedilişi gösterilmektedir.

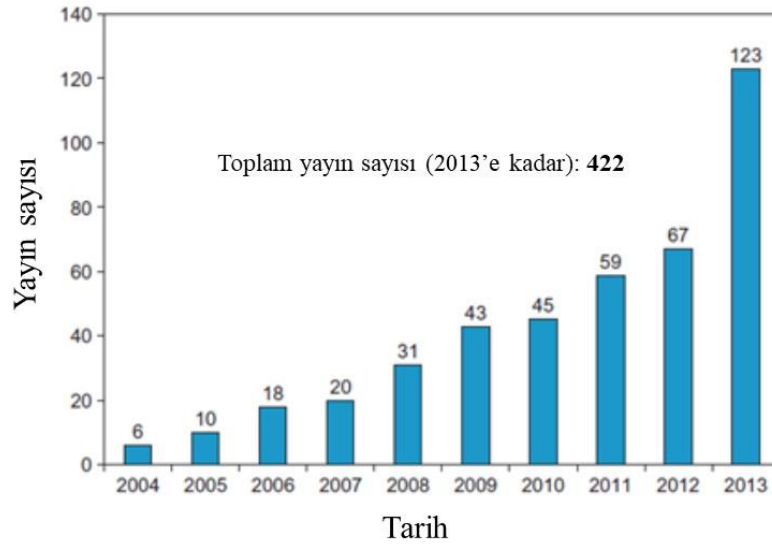


Şekil 3.1. Geleneksel malzemelerin tarihsel gelişimi ve YEA'ların keşfi [58].

Genellikle eş atomik veya eş atomik orana yakın oranlarda en az 5 elementten oluşan yüksek entropi alaşımları (YEA'lar), basit katı çözelti oluşturma ve geliştirilmiş mekanik ve mikroyapısal özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir [59]. Bu durum, intermetalik fazların çökmesine engel olmakta ve bunun yerine basit hacim merkezli

kübik (hmk) ya da yüzey merkezli kübik (ymk) veya bunların karışımını içeren alaşımların geliştirilmesine imkân vermektedir. Periyodik cetvelde alaşımlamada kullanılabilir 60 element göz önüne alındığında, her element için %0,1'lik bir bileşim değişikliği ile ulaşılabilir alaşım sayısı 10^{177} civarındadır [60]. Bu senaryo, benzersiz gelişmiş özellik kombinasyonlarına sahip çok sayıda alaşım sistemi üretmek için birçok olanak sağlamaktadır [61-63].

YEA'lar geleneksel malzemelere kıyasla özellikle yüksek sertlik/dayanım, üstün aşınma dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı, iyi korozyon direnci gibi geliştirilmiş mekanik özellikler sayesinde son dönemlerde önemli oranda araştırılmakta ve çalışılmaktadır [58, 64-67]. Yüksek entropi alaşımları ile ilgili yıllara göre yapılan yayın sayıları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Yıllara göre YEA konusunda yapılan yayın sayıları [68].

YEA'ları oluşturan alaşım elementleri oranı %5 ile %35 arasında değişen konsantrasyonlara sahiptir. Bu tip alaşımların yüksek entropi alaşımları olarak adlandırılmasının sebebi katı eriyik ya da ergiyik durumlarında diğer alaşımlara nazaran yüksek karışım entropisine sahip olmasıdır. Geleneksel alaşımlarda geliştirilmiş mekanik özelliklerin bir kısmı aynı anda elde edilebilirken, çoklu gelişmiş mekanik özellikler genellikle sağlanamamaktadır. Dolayısı ile YEA'larının bu özellikleri aynı anda elde edilebilmeye olanak sağlaması bu tarz alaşımları birçok mühendislik ve yapısal uygulama alanlarında çekici bir konuma getirmektedir.

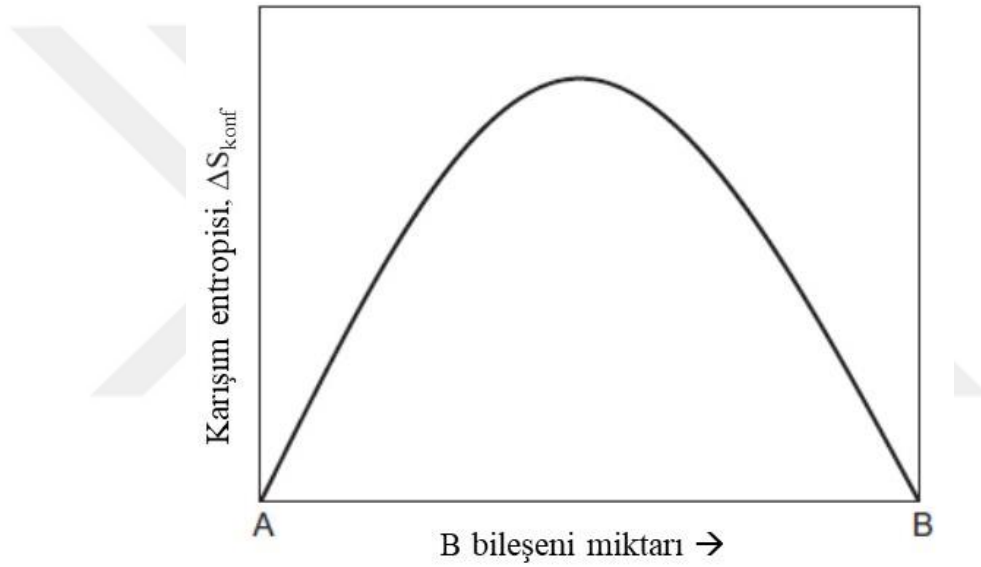
YEA'ların üretiminde çok çeşitli teknikler kullanılmakta olup, bu alaşımların üretiminde özel geliştirilmiş üretim proseslerinin kullanılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Diğer bir deyişle, basit üretim teknikleri YEA'larını sentezlemek için kullanılabilir. YEA'ların üretimi için kullanılan proseslere ark-ergitme ve döküm [69], lazer kaplama [70], eklemeli üretim [71] ve mekanik alaşımlama [72] örnek olarak verilebilmektedir.

Yukarıda bahsedildiği üzere YEA'lar çok çeşitli sayıda mühendislik alanı ve yapısal uygulamalarda kullanılabilir. Uzay endüstrisi, taşımacılık, nükleer reaktörler gibi alanlar göz önünde bulundurulduğunda, bu alanlarda gerekli olan yüksek dayanım, yüksek sıcaklık dayanımı, düşük yoğunluk, iyi aşınma ve korozyon direnci özellikleri malzemelerde ihtiyaç duyulmaktadır. Bu şartlar için titanyum alaşımları orta yoğunluğa sahip olup yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir, alüminyum alaşımları düşük yoğunluğa sahip olmasına karşın düşük sıcaklık uygulamalarında kullanım imkânı sunmakta ve nikel bazlı süper alaşımlar da yüksek sıcaklık kullanımına uygun olmasına rağmen yüksek yoğunluklu malzemeler olarak bilinmektedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda, YEA'lar istenilen özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanabilmesi ve çeşitli üstün özelliği aynı anda sergileyebilmesi ile ön plana çıkmaktadır [73].

3.2. Yüksek Entropili Alaşımlar Kavramı

Hume-Rothery kuralları, bir karışımın çözelti oluşturup oluşturamayacağını tespit etmek amacıyla geçmişten günümüze uygulanan bir yöntemdir. YEA'lar için de aynı şekilde çözen ve çözünen elementlerin çözünürlükleri bu kurala göre belirlenmektedir. Hume-Rothery kuralları çözücü ve çözünenlerin sırasıyla kristal yapıları, atom boyutları arasındaki farkı, valans elektron sayılarını ve elektronegatifliklerini içermektedir. Alaşım elementlerinin birbirleri içerisinde karışımını bu faktörler etkilemekte olup, karışım entalpisini bu faktörler belirlemektedir. Karışım entalpileri çözeltiler için intermetalik oluşmasını kolaylaştıracak şekilde negatif, ayrışma ve segregasyonu kolaylaştıracak şekilde pozitif ve düzenli olmayan katı eriyiklerin oluşumunu kolaylaştıracak biçimde sifıra yakın değerler alabilmektedir. Bileşenlerin çözünürlüklerinin sınırlı olduğu durumlarda, her bileşene dayalı katı çözelti elde edilebilmektedir ve karı eriyiğin her oranda gerçekleşmesi durumunda bu sistem izomorf sistem olarak tanımlanmaktadır. İkili sistemlerde sürekli katı eriyik oluşturmak çok kolay bir durum olmadığı için bu sistemler çok yaygın olarak görülmemektedir [73].

İkili ve üçlü sistemlerde yaygın olarak tanınan bu katı çözeltilerin, özellikle dört ve daha fazla bileşenlerin bir arada olduğu faz diyagramlarının merkezinde elde edilip edilemeyeceği detaylı olarak bilinmemektedir. Girişte bahsedilen ve YEA'ların keşfini gerçekleştiren Yeh ve ark. ile Cantor ve ark., eşit veya eşite yakın atomik oranlarda çok bileşenli kompozisyonlar hazırlama fikrini ortaya çıkarmışlardır. İkili sistemlerde eşit oranlarda bileşenler ile maksimum entropi değerinin elde edileceği ve bileşen sayısının artmasına bağlı olarak entropinin maksimum değerini alacağı düşüncesi bu alaşımları keşfedilmesinin temelini oluşturmaktadır. Şekil 3.3'de iki bileşenli alaşımların karışım entropi değişimi verilmektedir.



Şekil 3.3. İki bileşenli sistemlerde karışım entropisinin değişimi [60].

Elde edilen bir bileşiğin yüksek entropi değerlerini içermesinin bileşen fazlar, faz oluşum kinetiği, kafes gerilmesi ve alaşım özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Artan yüksek karışım entropisinin, bileşik elementlerinin çözünürlüğünü artırmakta olup, ayrıca basit fazlar ve mikroyapılar oluşmasına katkı sağlamaktadır [73].

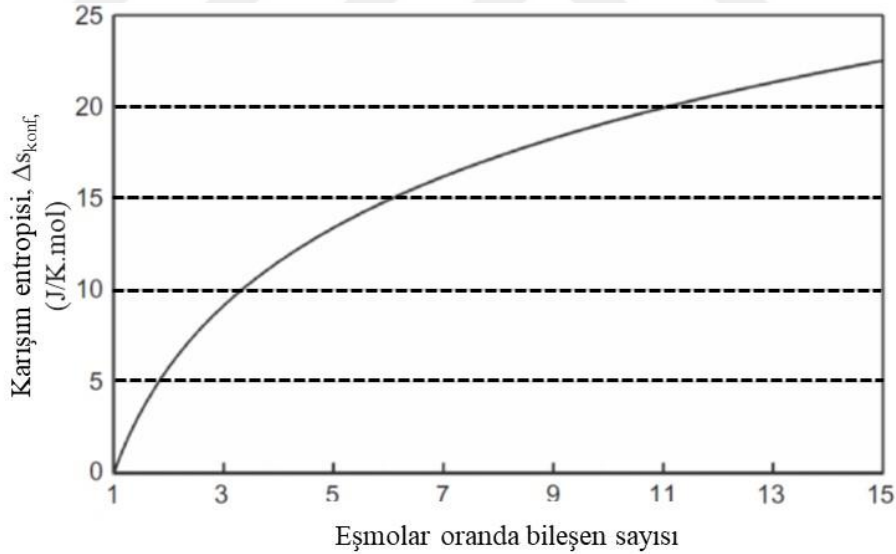
Termodinamik bir sistem her zaman serbest enerjisini (G) minimuma indirmeye çalışır ve G değeri en düşük değerini alınca sistem dengeye gelir. Bileşenlerin bir arada bulunduğu bir alaşım sistemi içerisinde, olası bir fazın kararlılığının Gibbs serbest enerjisi ile hesaplanması Denklem (3.1)'de verilmektedir.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3.1)$$

Bu denklemde ΔG , ΔH , T ve ΔS sistemin sırasıyla gibbs serbest enerjisini, karışım entalpisini, mutlak sıcaklığı ve karışım entropisini temsil etmektedir. Denklemden anlaşılacağı üzere düşük entropiye sahip düzenli fazlar ile kıyaslandığında, yüksek entropiye sahip düzensiz fazlar daha avantajlıdır. Düzenli fazların bu duruma bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda baskılanması kolaylaşmaktadır. Düzensiz ve ideal bir çözelti için, mole bağlı düzenleme entropisi Denklem (3.2)'de gösterilmektedir.

$$\Delta S_{mix} = R \ln(n) \quad (3.2)$$

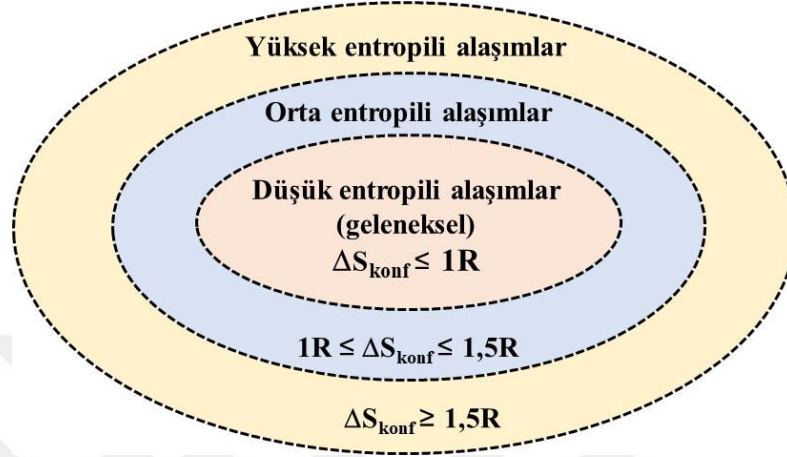
Denklemde yer alan R ideal gaz sabitini belirtmekte olup ve $8,314 \text{ J/K mol}$ değere sahiptir. Ayrıca n , alaşımı oluşturan bileşen sayısını göstermektedir. Karışım entropisi Denklem (3.2)'de 5 olduğu durumda yaklaşık $1.6R$ değerini almaktadır. Şekil 3.4 karışım entropisinin eşmolar bileşen sayısına bağlı grafiğini göstermektedir.



Şekil 3.4. Karışım entropisinin eşmolar bileşen sayısına bağlı değişimi [74].

Bazı durumlarda, eşit olmayan bileşen oranlarına bağlı olarak YEA'ların karışım entropileri $1.6R$ değerinden düşük olabilmektedir. Örneğin, Murty ve ark. [58], $\text{Al}_{1.5}\text{CoCr}_{0.5}\text{FeNi}_{0.5}$ alaşımın karışım entropisini $1.523R$ olarak hesaplamış ve AlCoCrFeNi alaşımının $1.61R$ karışım entropi değerinden düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Konfigürasyon entropisi $1R$ ve daha küçük olan sistemler geleneksel malzemelerin yer aldığı sistemlerdir ve düşük entropili alaşımlar olarak adlandırılmaktadırlar. Şekil 9’da konfigürasyon entropisine bağlı olarak entropili alaşımların sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Konfigürasyon entropisine bağlı olarak entropi alaşımları.

Yüksek entropili alaşımlar ile orta entropili alaşımların arasında $1,5R$ konfigürasyon entropisi gibi bir ayırım noktası bulunmaktadır. ΔS_{konf} değerinin $1R$ ile $1,5R$ arasında olduğu alaşım sistemleri de orta entropi alaşımları (OEA) olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, konfigürasyon entropisinin (ΔS_{konf}) $1,5R$ olduğu durum, orta entropili alaşımlar ile yüksek entropili alaşımların birbirinden ayrıldığı nokta olarak önerilmektedir [75, 76].

3.3. Yüksek Entropili Alaşımların Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklerine Etki Eden Faktörler (Çekirdek Etkileri)

YEA’ların çekirdek etkileri olarak tanımlanan ve alaşımların mikroyapısal ve mekanik özellikleri üzerine etki eden parametreler yer almaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanmaktadır;

1. Yüksek entropi etkisi (termodinamik)
2. Şiddetli latis bozulmaları etkisi (yapısal)
3. Yavaş difüzyon etkisi (kinetik)
4. Kokteyl etkisi (özellik)

Özetlemek gerekirse, yüksek entropi etkisi basit katı çözeltili oluşumunu sağlamakta (ymk, hmk ve ymk/hmk), şiddetli kafes bozulmaları mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilemektedir. Yavaş difüzyon etkisi ile nanokristal ya da amorf yapıların oluşumu geliştirilirken, kokteyl etkisi ile de farklı bileşenlerin bir araya gelerek kompozit benzeri yapı oluşturmaya katkı sağlamasında rol oynamaktadır. Bu etkiler ile elde edilen YEA'ların çok çeşitli özelliklere sahip olabilmesi ve birçok alanda kullanıma uygun özelliklerde üretilmesi sağlanmaktadır [77].

3.3.1. Yüksek entropi etkisi

Bileşikleri oluşturan ana elementlerin çok sayıda olması sonucunda ortaya kırılğan özelliğe ve karmaşık mikroyapılı malzemelerin çıkacağı düşüncesi bu tip alaşımların yaygın olarak çalışılmasını engellemiştir. Tersine, YEA'lar kimyasal açıdan uyumlu elementlerin bir araya gelmekte ve çoğu zaman tek bazen az sayıda fazdan meydana gelmektedirler. Bu bileşiklerde yüksek entropi etkisi ile genel anlamda elementlerin çözünürlükleri artırılarak intermetalik fazların oluşmasının önüne geçilmektedir. Yine de, bazı durumlarda YEA'lar içerisinde bazı elementler arasında intermetalikler oluşmasına rağmen, bu ara bileşikler diğer elementlerden de yüksek oranlarda içermektedirler.

Alaşımların karışım entropisi, sıcaklık artışı ile artış gösteren boşluk miktarındaki artışın ve kuvvetsiz bağların artan çözünürlüğünün hesaplanmasında yaygın olarak bilinmekte olan bir etkidir. Buna ek olarak, intermetalik bileşiklerin diğer elementlerin çözünürlüğünü artırdığı bilinmektedir. Denklem (3.1)'e ile karışım entalpisi ile karışım entropisi arasındaki ilişki açıklanmaktadır. Karışım entropisi ile sıcaklığı gösteren kısım ($T\Delta S_{mix}$), sıcaklık artışı ile entropinin baskın olacağını ifade etmektedir. Bu nedenle YEA'ların sahip olduğu yüksek entropi değerleri, hem katı eriyiklerin hem de oluşan intermetalik fazların çözünürlüğünü geliştirmekte ve özellikle yüksek sıcaklık maruziyetlerinde basit çoklu element fazları oluşturmaktadır.

Yüksek entropi alaşımlarında yüksek entropi etkisi ile ortaya çıkan kararlı fazların (örn. katı çözeltili fazı) oluşumu üzerine öncül çalışmayı Yeh. ve ark. [74] gerçekleştirmiştir. Faz diyagramalarının merkezinde yer alan eşmolar oranda yada eşmolara yakın oranlarda intermetalik bileşiklerin oluşmasının bekleniyor olması bu durumu kısmen karmaşıklarıdır. Sabit basınç altında, belirlilik bir bileşik için gibbs

faz kuralına uygun olarak verilen alaşım için fazların sayıları (P) Denklem (3.3) ile aşağıda verilmektedir;

$$P = C + 1 - F \quad (3.3)$$

Eşitlikte F serbest değişkeni, P faz sayısını ve C'de bileşen sayısını temsil etmektedir. Basınç sabitken 6 bileşenli bir sistem düşünüldüğünde, oluşabilecek maksimum denge fazı sayısı 7 olarak hesaplanabilir. İlginç şekilde, yüksek entropili alaşımlarda katı çözelti fazları intermetalik fazlar yerine oluşmaktadır. Bu durum, bütün eşmolar oranda oluşturulan çok elementli bileşiklerin faz diyagramının merkezinde katı çözelti oluşturacağı anlamına gelmemektedir. Dolayısı ile, sadece belirli kurallara uygun olarak bileşenleri seçilip oluşturulan YEA'lar intermetalik fazlar yerine karı eriyikler oluşturmaktadır [59].

Burada değinilmesi gereken bir nokta da şudur; YEA'lar için oluşan fazların sayısı (3.3) eşitliğinde elde edilecek değere istinaden oldukça düşüktür. Bunun sebebi de yüksek karışım entropisinin bileşenlerin çözünürlüğünü artırarak katı çökelti oluşumunu güçlendirmesidir. Böylece YEA'larda tek ya da çok az sayıda faz oluşmasına yüksek karışım entropisinin yanı sıra atomların düşük difüzyon hızlarına sahip olmasının da etki etmektedir. Bu durum YEA'ların uygulamaları için mikroyapısal ve mekanik özelliklerin kontrol edilebilmesinde oldukça kullanışlı olmaktadır [58].

Karışım entropisinin hesaplanması göz önünde bulundurulduğunda, konsantrasyon olarak %5'ten daha az olan bileşenler alaşımın toplam entropisine katkısı (3.2) eşitliğinden 0,15R olarak hesaplanmaktadır. Bu değer, yüksek entropili alaşım için sınır olan 1,5R'nin %10 miktarını anca oluşturduğu için, %5 ve altında ilave edilen elementler minör elementler olarak değerlendirilmektedir. %5'ten fazla ilave edilen elementler ise majör elementler olarak YEA'lara eklenebilmektedir [78].

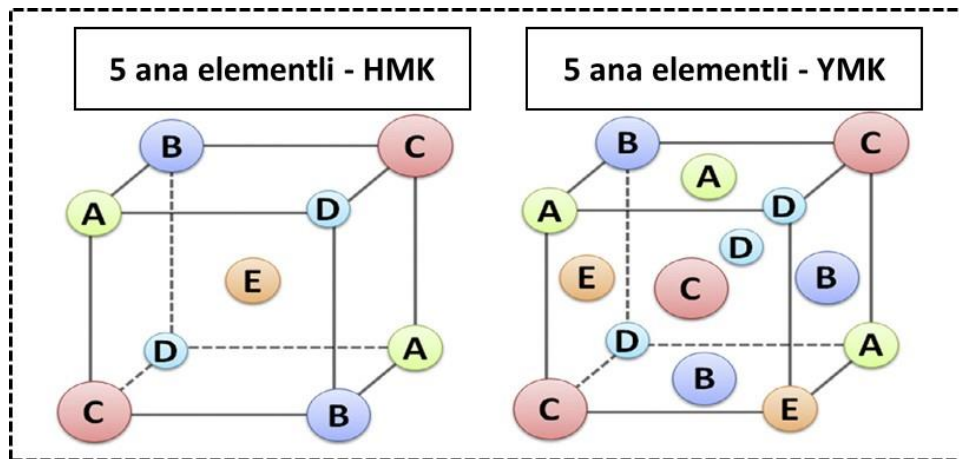
Bu durumda YEA'ların en fazla kaç bileşen içerebileceği sorusu akıllara gelmektedir. Basit bir hesapla 5, 12, 13, 14 ve 15 element içeren eşmolar oranlı karışım entropileri hesaplanarak 1,61R, 2,49R, 2,57R, 2,64R ve 2,71 R bulunabilmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere 13 element sonrası karışım entropisinde sadece 0,07R artış meydana gelmektedir. Dolayısı ile literatürde uygun olan ilave element miktarının 5 ile 13 arasında olması gerektiği önerilmiştir [78].

YEA'larda yüksek entropisi etkisi çoklu bileşen içeren katı çözeltileri tarif edebilmek için kullanılmaktadır. Yüksek entropi, maksimum entropi anlayışına göre

fazların kararlı olmasında yani intermetalik fazlar yerine katı eriyik fazının yapıda oluşmasını desteklemede etkilidir [79]. Örneğin, Jiang ve ark. [80] Fe, Co, Cr ve Ni içeren yüksek entropi alaşımının ymk katı çözeltisinden oluştuğunu bildirmiştir. Öte yandan, He ve ark. [81] aynı bileşenleri içeren alaşımın Al ilave edilerek üretilmesi sonucunda kristal yapısında ymk ve hmk fazlarının bir arada bulunduğunu tespit etmişlerdir. YEA'ların tek kristalli yapıda olup olmadığı literatürde çalışmış/çalışılmakta olup, bu konuda alaşımların sınıflandırılması için henüz bir standardın oluşturulmadığı belirlenmiştir.

3.3.2. Şiddetli latis bozulmaları etkisi

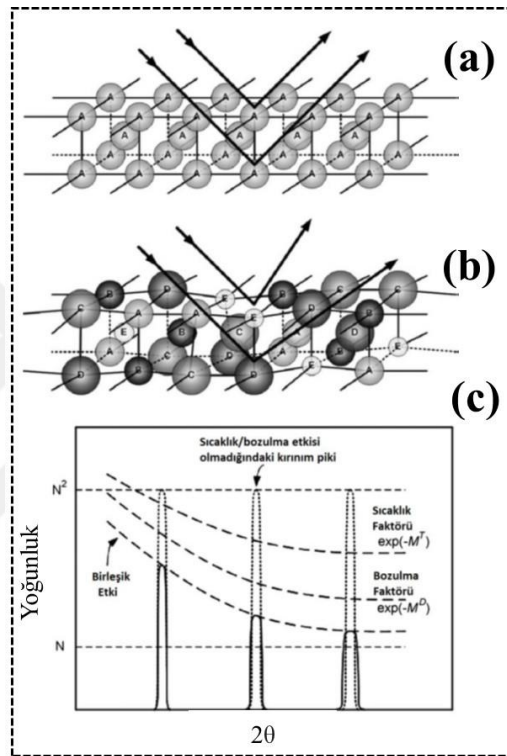
Mikro yapısında katı çözeltiler oluşturan çok elementli yüksek entropili alaşımlar, yaygın bilinen tek ya da iki bileşenli kristal yapı konseptinden ziyade çok bileşenli yapı tanımına genişlemektedir. Çok bileşen içeren YEA'lar yüksek oranda latis bozulma enerjilerine maruz kaldıkları için, amorflaşma ve kafesin dağılması gibi durumlar görülebilmektedir. Şekil 3.6'da 5 ana element içeren örnek YEA'ların kristal yapıları gösterilmektedir. Bozulma etkisi kristal ve amorf yapı malzemelerin mekanik, kimyasal, termal, elektrik ve optik özelliklerini etkilemekte olup, bu durum şiddetli latis bozulmaları etkisi olarak isimlendirilmektedir



Şekil 3.6. 5 ana element içeren a) HMK, b) YMK kristal yapılar [74].

Örnek olarak, Wang ve ark. [82] HMK yapılı TiNbTaZrHf yüksek entropi alaşımının şiddetli latis bozulmalarının etkisinden kaynaklanan katı çökelti sertleşmesi gösterdiğini rapor etmişlerdir. Yeh ve ark. [83] CuNiAlCoCrFeSi yüksek entropi alaşımındaki X-ışınları difraksiyonundaki şiddetli düşüşü incelemişlerdir. XRD

sistemindeki pik şiddetlerinde termal etkiyle yakın olacak şekilde bir değişim gözlemlendiği, fakat bileşen sayısının artmasıyla pik şiddetlerinin termal etkiden daha fazla düştüğünü belirtmişlerdir. XRD yoğunluklarındaki anormal azalma için, farklı atom boyutlarına sahip çok temelli elemanların eklenmesinin neden olduğu içsel şiddetli latis bozulmalarından kaynaklandığını göstermişlerdir. Buna ek olarak, X-ışınları yapı faktörünü aşırı latis bozulmaları etkisiyle modifiye edilmiş hali Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Bragg difraksiyonu üzerine aşırı latis bozulmasının şematik gösterimi. (a) tek atomlu kusursuz latis, (b) farklı boyutlu atomlardan oluşan katı çözeltinin latis bozulması, (c) latis bozulması ve sıcaklığın X-ışınları difraksiyon piklerine etkisi [83].

3.3.3. Yavaş difüzyon etkisi

Bir malzemede faz dönüşümü, birlikte difüzyon hareketi göstererek faz boyunca bileşenlerin dengeli dağılımına bağlıdır. YEA’larda aşırı latis bozulmaları da atom hareketlerini kısıtladığı için difüzyon da bu durumda engellenmektedir. Literatürde yer alan çalışmalar YEA’lar, paslanmaz çelik ve saf metallerin difüzyon hızlarını kıyaslamış ve en düşük difüzyon hızına YEA’ların sahip olduğunu belirtirken en yüksek difüzyon hızını ise saf metalde gözlemlemişlerdir [59].

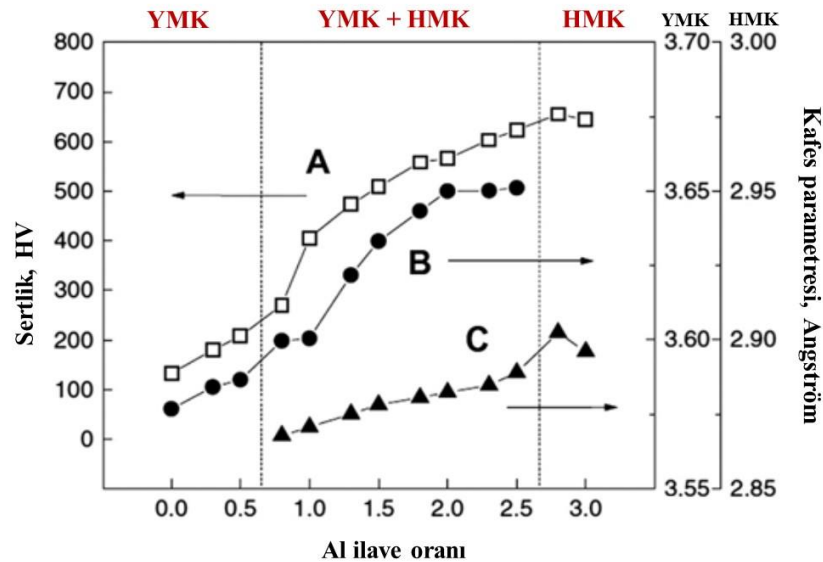
YEA'ların difüzyon hızları ve faz dönüşüm mekanizmaları yaygın alaşımlara göre oldukça farklıdır. Bu durum değerlendirildiğinde, ilk açıklama olarak kafes noktalarındaki atomların çaplarının birbirinden farklı olması verilebilir. Dolayısı ile, komşu atomların farklı atom çaplarından dolayı oluşturdukları boşluklar arasındaki difüzyon hızları da aynı olmamaktadır. Örneğin, bir atom enerjisi düşük bir noktaya hareket etmek isterken yerini kaybedebilmekte olup, tam tersine eğer enerjisi yüksek bir noktaya hareket etmek isterse daha fazla şansa sahiptir. Bahsedilen her iki durumda da atomların difüzyon hızı yavaşlar ve bu durum yüksek entropi alaşımlarını etkileyen yavaş difüzyon etkisi olarak bilinmektedir [78]. İkinci açıklamada ise şudur; YEA'ların içerdikleri elementler farklı difüzyon oranlarına sahiptir. Yani, bazı elementler diğerlerine göre daha yüksek aktiviteye sahip olup boşluklara hareket etmede daha başarılıdırlar.

Yüksek entropi alaşımlarında çekirdeklenme, büyüme ve dağılım yavaş difüzyon etkisi parametresinden etkilenmektedir. Bunun sonucunda, mikroyapısal özelliklerin belirlenmesi, tanelerin yavaş irileşmesi, aşırı doymuş ince taneli bileşiklerin oluşumu ve sürünme direncinde artış gibi çok çeşitli avantajlar sağlanabilmektedir.

3.3.4. Kokteyl etkisi

Kokteyl etkisi, belki de YEA'ların çekirdek efektlerinin en soyut olanıdır ve bununla ne kastedildiğini ve onu özellikle neyin özel kıldığını tam olarak belirlemek zordur. Metalik alaşımlar için kokteyl etkisi ilk olarak Ranganathan ve ark. [84] tarafından sunulmuştur. Genel anlamda kokteyl etkisi, alaşımlar için tek bileşen ile elde etmenin mümkün olmadığı geliştirilmiş özelliklerin birçok sayıda bileşenin karıştırılması ile elde edilebilmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Dolayısı ile bu durum, metal alaşımlarının farklı kompozisyonlar oluşturularak alaşımlarının özelliklerinin büyük oranda belirlenebileceğini vurgulamaktadır. Her alaşımda olduğu gibi, YEA'ların da özellikleri doğal olarak onları oluşturan elementlerin özellikleriyle ilişkilidir. Mesela, düşük yoğunluklu hafif bileşenler genel olarak oluşturduğu alaşımların yoğunluğunu da düşürmektedir. Ayrıca, bileşen elementlerinin özellikleri ayrı ayrı değerlendiriliyor olsa da, bunların etkileşimlerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Mesela Al sünek ve düşük ergime sıcaklığı olan bir element olmasının yanında, CoCrCuNiFe alaşımlarına ilave edildiği takdirde ana alaşımların sertliğini artırabilmektedir.

CoCrCuFeNi alaşımının, eklenen Al miktarına bağlı olarak sertliğinin arttığı ve değişen Al konsantrasyonlarına göre YMK, HMK ve YMK + HMK kristal yapılarında olduğu tespit edilerek Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Al ilave oranına bağlı olarak CoCrCuFeNiAl_x alaşımının sertlik değerleri ve kristal yapıları. A) Sertlik değerleri, B) YMK kafes parametresi, C) HMK kafes parametresi.

Başka bir çalışmada, Niyobyum (Nb) gibi refrakter elementlerinden bir tanesinin yüksek entropi alaşımına eklenmesi sonucunda, alaşımın yüksek sıcaklık özelliklerini arttırdığı belirtilmektedir [85]. Bilindiği gibi YEA'lar bileşim içeriğine ve üretim prosesine göre birden başlayarak üç ya da daha fazladan oluşabilmektedirler. Bu fazların tipi, şekli, dağılım ve büyüklüğü her fazın özellikleriyle ilintilidir. Elde edilen kompozit yapının özelliği, sadece elementlerin kendine has özellikleri ile değil aynı zamanda bu elementlerin birbirleriyle olan ilişkileri sonucunda ortaya çıkan latis bozulmasıyla da alakalıdır. Elementlerin birbirleriyle olan etkileşim ve latis bozulması karışım kuralıyla elde edilen özelliklere ek ekstra katkı sağlar. Sonuç olarak, bir bütün şeklinde düşünüldüğünde, kokteyl etkisi, çok bileşen içeren sistemlerdeki oluşturduğu atomik ölçekteki kompozit etkisi ile mikro ölçekteki kompozit etkisi arasında değişmektedir.

3.4. CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımları

Literatürde yer alan çalışmalar göstermektedir ki, diğer yüksek entropi alaşımlarına ek olarak, CoCrFeNi yüksek entropi alaşımları tek fazlı ymk katı çözeltiliye

sahip ve geliştirilmiş mekanik özellikler gösteren örneklerden birisidir [86]. Örnek olarak, Ma ve ark. [87] ark ergitme yöntemiyle CoCrFeNi YEA'sını üretmiş ve 240 MPa akma dayanımı ile birlikte 156 HV sertlik değerine sahip olduğunu bildirmiştir. He ve ark. [88] vakum ark ergitme ile CoCrFeNi YEA'sını üretmiş, mikro yapı ve mekanik özellikleri araştırarak ve 453 MPa'lık bir nihai çekme mukavemeti bildirmiştir. CoCrFeNi YEA'lar da dahil olmak üzere metalik malzemelerin mekanik özelliklerinin, tane boyutunun nanometre aralığına kadar düşürülmesiyle daha da artırılacağı bildirilmiştir [89-91]. Örneğin, Praveen ve ark. [92] 35 nm'lik bir nanokristal tane boyutu ile mekanik alaşımlama yoluyla CoCrFeNi yüksek entropi alaşımını üretmişer ve ark ile eritilmiş CoCrFeNi YEA'sının (141 HV) bildirilen [80] sertliğinden üç kat daha yüksek olan 400 HV sertlik elde etmişlerdir.

Nano yapılı malzemelerde tane büyümesi için önemli bir termodinamik itici güç olmasına rağmen, farklı alaşımlar için nano veya ultra ince aralıkta başarılı bir şekilde elde edilen tane boyutu kararlılıkları literatürde bildirilmektedir [66, 93]. Ayrıca, daha önce bildirilen çalışmalar, ana alaşıma daha büyük atom boyutlarına sahip alaşım elementlerinin eklenmesinin tane boyutu kararlılığını ve mekanik özellikleri arttırdığını göstermektedir [87, 94, 95]. Örneğin, Zhang ve ark. [96] vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen CoCrFeNi YEA'sının mekanik özellikleri üzerine Y ilavesinin etkisini araştırmışlar ve alaşımın akma dayanımının % 0,3 at Y ilavesi ile 202 MPa'dan 1440 MPa'ya yükseldiğini göstermişlerdir. Kotan ve ark. [97] Zr ilavesinin Fe₉₂Ni₈ alaşımının mikroyapısal gelişimi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Fe₉₂Ni₈Zr₁ alaşımının 700 °C'nin üzerinde tavlama işleminden sonra bimodal kristal yapı ile beraber artan tavlama sıcaklıklarında dahi Fe₉₂Ni₈ alaşımına göre artırılmış sertlik değerlerine sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, Y₂O₃ gibi homojen olarak dağılmış oksit fazlarının alaşımlanması ve eklenmesinin yüksek sıcaklıklarda nano yapılı alaşımların tane büyümesini sınırlayabileceği gösterilmiştir [98]. Örnek olarak, Gwalani ve ark. [99] Al_{0.3}CoCrFeMnNi YEA'sının akma dayanımının %3 Y₂O₃ ilavesiyle 979 MPa'dan 1759 MPa'ya yükseldiğini bildirmişlerdir. Rogal et al. [100] mekanik alaşımlama ve ardından sıcak izostatik presleme ile %5 nanoboyutlu Al₂O₃ ile CoCrFeMnNi alaşımını üretmiş ve akma dayanımında %35'lik bir artış bildirmişlerdir.

Yukarıda örneklerle gösterildiği üzere, büyük atom çaplı element ilaveleri ve nanoboyutlu oksit faz eklemeleri ile metal alaşımlarının termal kararlılıkları geliştirilebilmekte ve mekanik özellikleri iyileştirilebilmektedir. Öte yandan, CoCrFeNi ana yüksek entropi alaşımının termal kararlılığı Zirkonyum (Zr), İtiryum (Y) ve İtiryum

Oksit (Y_2O_3) ilaveleri ile geniş bir sıcaklık aralığında yeterli derecede incelenmemiştir. Dolayısı ile bu tez çalışması kapsamında, değişen oranlarda büyük atom çaplı element ilaveleri ve nano boyutlu oksit faz eklemeleri sonrası mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilen CoCrFeNi yüksek entropi alaşımlarının, ilave oranlarına ve tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak tane büyümesi ve sertlik değerleri incelenmesini kapsamaktadır.

3.5. Yüksek Entropi Alaşımlarının Kullanım Alanları

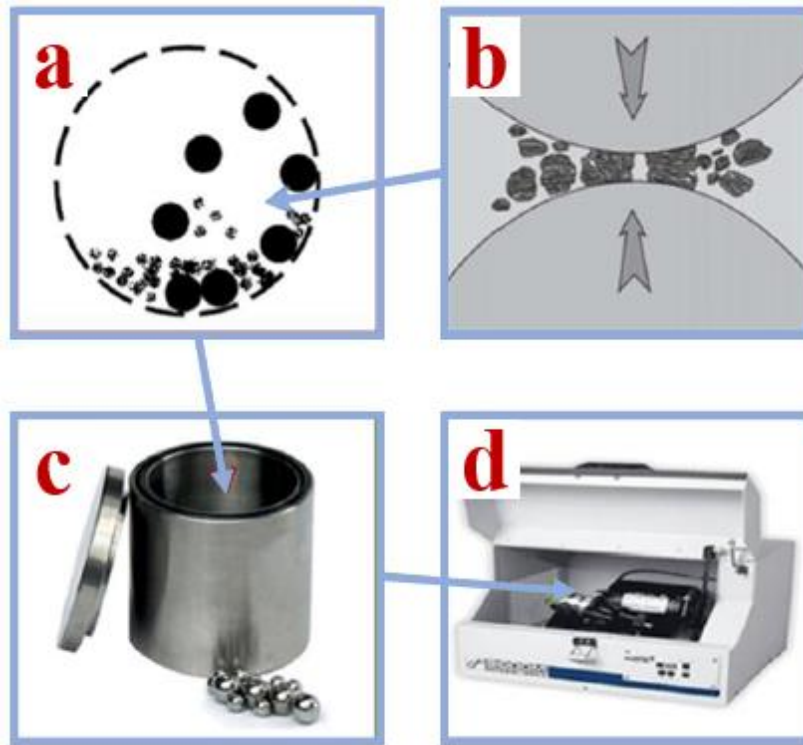
Yüksek entropili alaşımlar mühendislik çalışmaları ve yapısal uygulamaların yer aldığı geniş yelpazede kullanılacak potansiyele sahip olan alaşım konseptleridir. Aşağıda maddeler halinde önemli olarak nitelendirilebilecek alanlarda yüksek entropili alaşımların kullanım potansiyelleri verilmektedir:

- i. Alaşım konseptleri arasında geçiş fazı olarak değerlendirilebilir. Örnek olarak Cr-Ni-Ti ve saf Ti arasındaki kaynak malzemesi olarak kullanılabilir.
- ii. Yüksek entropili alaşımlar çok üstün paramanyetik ve ferromanyetik özellikler göstermektedir.
- iii. Nükleer reaktör alanlarında yüksek entropili alaşımlar kullanılabilir. Çok iyi ısılanma direnci özelliği ve çok yüksek korozyon direnci sayesinde yüksek entropili alaşımlar nükleer yakıtlar ve özellikle yüksek basınca maruz kalan parçalar için kullanılabilir. Ayrıca bu parçalarda kaplama malzemesi olarak da ciddi bir adaydır.
- iv. Nükleer reaksiyonlarda, entropi artışı ile meydana gelen fisyon prosesi simülasyon uygulamalarında kullanılabilir.
- v. Gelişmiş aşınma direnci özellikleri ile yüksek aşınma direnci ve ısıl direnç ihtiyacı olan uygulamalarda kullanılabilir.
- vi. Düşük yoğunluklu yüksek entropili alaşımlar taşımacılık alanlarında ve ulaşım sektöründe ciddi şekilde kullanılacak potansiyele sahiptir.
- vii. Elektronik uygulamalarında sabit dirençleri ile birlikte yüksek entropili alaşımlar kullanılabilir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Yüksek Entropili Alaşımların Mekanik Alaşımlama İle Üretilmesi

Yüksek entropi alaşımlarının (YEA) üretiminde saflığı ağırlıkça %99,5'ten büyük Demir (Fe), Kobalt (Co), Nikel (Ni) ve Krom (Cr) tozları başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır. Ana kompozisyon olan CoCrFeNi alaşımı üretimi için tozlar atomca %25 olacak şekilde eş atomik olarak ayarlanmıştır. Termal kararlılık sağlayıcılar olarak, İtiryum (Y) ve Zirkonyum (Zr) ana alaşıma atomca %1 ve %4 olacak şekilde ve İtiryum Oksit (Y_2O_3) ağırlıkça %1 ve %4 olacak şekilde ilave edilmiştir. Y_2O_3 (üretim firması olan Inframat Advanced Materials'tan bildirildiği üzere, Y_2O_3 tozları %99,9 saflıkta ve 30-50 nm çapındadır) kinetik termal kararlılık sağlayıcı olarak eklenirken, Y ve Zr elementleri de termodinamik kararlılık sağlamak için ilave edilmiştir. Şekil 4.1 SPEX 8000 model öğütücüyü ve mekanik alaşımlama prosesini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 4.1. Mekanik alaşımlama. a) alaşımlama esnasında toz-bilye hareketi, b) toz-bilye etkileşimi, c) vial ve paslanmaz çelik bilyeler, d) SPEX 8000 model öğütücü [17].

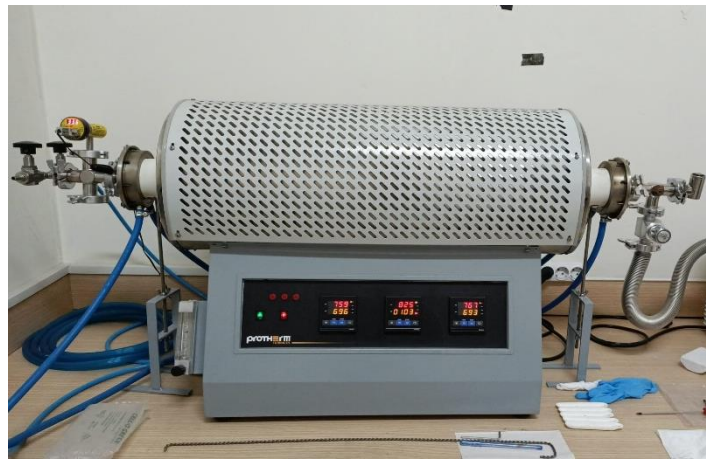
Nanokristal yapılu YEA'ları oda sıcaklığında mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiş ve üretim için SPEX 8000D model cihaz kullanılmıştır. Çalışmanın devamında,

üretilen CoCrFeNi, CoCrFeNi-%ağ. 1Y₂O₃, CoCrFeNi-%ağ. 4Y₂O₃, CoCrFeNi-%at. 1Y, CoCrFeNi-%at. 4Y, CoCrFeNi-%at. 1Zr ve CoCrFeNi-%at. 4Zr alaşımları sırasıyla CCFN, CCFN-1Y₂O₃, CCFN-4Y₂O₃, CCFN-1Y, CCFN-4Y, CCFN-1Zr ve CCFN-4Zr olarak isimlendirilecektir.

Mekanik alaşımlama işlemi için, Argon gazı koruyucu atmosferinde ve oksijen seviyesinin 0,5 ppm'den az olduğu Glove Box içerisinde, 440C paslanmaz çelik bilyeler uygun miktarda elementel tozlar ile birlikte sızdırmaz sertleştirilmiş çelik tutucular (vialler) içerisine koyularak kapağı kapatılmıştır. Alaşımlama işlemi 10:1 bilye/toz oranında toplam 5.1 g toz yüklenerek oda sıcaklığında 20 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası vialler yine koruyucu Argon gazı atmosfer ortamında açılmış ve sonraki uygulamalara kadar bu ortamda muhafaza edilmesi sağlanmıştır. Tozların mekanik alaşımlama sırasında soğuk kaynaklanmasını önlemek için, proses kontrol ajanı (PCA) olarak ağırlıkça %0,7 dodekan kullanılmış ve daha sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca vakum işlemi ile ortamdan uzaklaştırılmıştır.

4.2. Mekanik Alaşımlama İle Üretilen Tozların Isıl İşlemi

Alaşımlama tamamlandıktan ve dodekan uzaklaştırıldıktan sonra tozlar 500, 700, 900, 1000 ve 1100 °C'de Argon gazı atmosferi altında bir saat boyunca tavlansmıştır. Tavlama işlemi için Şekil 4.2'de gösterilen Protherm marka ısıl işlem fırını kullanılmış ve tavlama sonrası tozlar fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır.

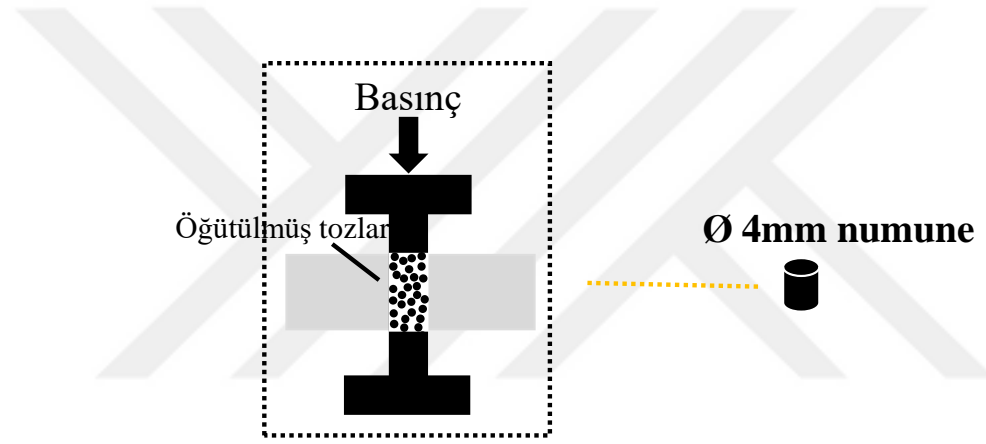


Şekil 4.2. Protherm marka ısıl işlem fırını.

Tozlar homojen ısınmayı sağlamak amacıyla kuvarz bir tüpün merkezine yerleştirilmiş ve fırına iç atmosferi %98 Ar + %2 H₂ gaz atmosferi olacak şekilde gaz pompalanması işlemi uygulanmıştır. Her bir sıcaklıkta tavlama için öğütülmüş tozlar başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır.

4.3. Mekanik Alaşımlama İle Üretilen Tozların Konsolidasyonu

Mekanik alaşımla ile üretilen nanokristal yapıdaki alaşımların, sonraki aşamalarda uygulanacak mikroyapısal inceleme işlemleri ve mekanik testler için konsolide edilmesi gerekmektedir. Dolayısı ile, öğütülen tozlar çapı 4mm olan kalıplarda preslenmiştir. Soğuk pres işleminin şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Soğuk pres işleminin şematik gösterimi.

Alaşımlama sonrası tavlanan ve preslenen numuneler, mikroyapısal karakterizasyon incelemeleri ve sertlik testleri için zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Yüzey hazırlama işlemleri numune yüzeyi ayna benzeri temiz bir şekil alana dek uygulanmıştır.

4.4. Mikroyapısal İncelemeler

Mekanik alaşımlama sonrası farklı sıcaklıklarda tavlanan numunelerin kristal yapı incelemeleri için X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılırken, mikroyapısal karakterizasyon incelemeleri de odaklanmış iyon demeti mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

XRD çalışmaları için Rigaku D8 (40 kv – 40 mA) tip difraktometre ve Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılmıştır. Kırınım çizgisi konumlarını ve çizgi şekillerini kalibre etmek ve cihazlardan gelen etkileri ortadan kaldırmak için standart bir LaB₆ numunesi kullanılmıştır. Öğütülmüş ve mekanik alaşımlanmış kompozisyonların tane boyutu hesaplamaları Scherrer formülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir [101].

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Belirtilen formülde d ortalama tane boyutu, K şekil faktörü, λ gelen radyasyonun dalga boyu, β radyan cinsinden enstrümantal hat genişlemesi çıkarıldıktan sonra maksimum yoğunluğun (FWHM) yarısında genişleyen hat ve θ bragg açısıdır. Scherrer formülü büyük tane boyutlarında tutarsız sonuçlar verdiği için, bu çalışmada düşük tavlama sıcaklıklarındaki tane boyutları Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

TEM çalışmaları, 200 kV'da bir JEOL JEM-2100F model mikroskop ile gerçekleştirilmiştir. TEM çalışmaları ile yüksek büyütmelede mikroyapı görüntüleri elde edilerek ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılımı hakkında kesin bilgiler edinmek amaçlanmıştır.

Aydınlık alan ve karanlık alan görüntüleri tane boyutu dağılımını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu tez kapsamında üretilen alaşımların parçacık formunda olmasından dolayı, parçacıkların manyetik alandan etkilenecek şekilde TEM mikroskobuna zarar vermesini ihtimali TEM numunesi hazırlama işleminde problem oluşturmaktadır. Bu sebepten, bu çalışma kapsamında TEM numuneleri FEI-Nova 600i model odaklanmış iyon demeti mikroskobu ile hazırlanmıştır.

Odaklanmış iyon demeti mikroskopisi yöntemi için FEI-Nova 600i FIB cihazı kullanılmış olup, aynı cihaz ile TEM numuneleri hazırlama işlemleri de gerçekleştirilmiştir. FIB görüntüleri, iyon demeti gönderilmesi ile tek bir toz parçacığından geri saçılan elektronlar kullanılarak elde edilmiştir. FIB görüntülerindeki kontrast farkı, farklı tane yönelmeleri sonucunda oluşan iyon kanallama verimliliğinde değişikliklerden kaynaklanmaktadır [102].

4.5. Sertlik Testi

Sertlik testleri, tavlama sıcaklığı ve termal kararlılık sağlayıcı ilave içeriklerinin etkilerini incelemek için uygulanmış olup, mikroyapısal değişimler ile mekanik özelliklerin ilişkilendirmesi için kullanılmıştır.

Ölçümler, 50 g yük ve 10 saniye bekleme süresi altında Şekil 4.4'te gösterilen Matsuzawa MMT-X tipi mikrosertlik test cihazı ile yapılmıştır. Her numuneye en az 8 ölçüm uygulanmış ve standart sapmalar hesaplanarak hata payları grafikler üzerinde belirtilmiştir.



Şekil 4.4. Matsuzawa MMT-X tipi mikrosertlik cihazı.

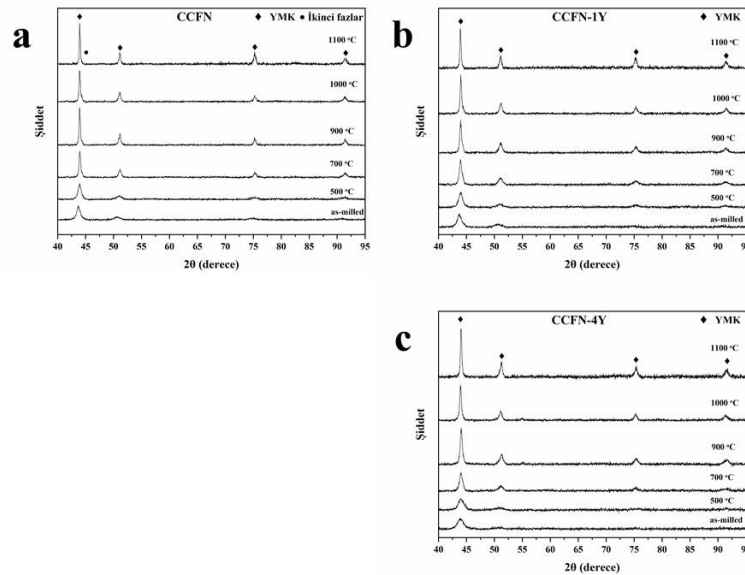
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Co, Cr, Fe ve Ni içeren yüksek entropi alaşımları tez kapsamında mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilerek sırasıyla 500, 700, 900, 1000 ve 1100 °C’de tavlama işlemi tabi tutulmuştur. Termal kararlılık sağlayıcılar olarak eklenen Zr, Y, Y₂O₃ katkılarının ve tavlama sıcaklıklarının ana alaşımın mikroyapısal ve mekanik özellikleri üzerine etkileri bu bölümde incelenmiştir.

5.1. İtiryum (Y) İlavesinin CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi

5.1.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri

Şekil 5.1, mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası CCFN, CCFN-1Y ve CCFN-4Y alaşımlarının mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası kristal yapısını gösteren XRD piklerini içermektedir.



Şekil 5.1. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN, b) CCFN-1Y, c) CCFN-4Y.

Şekilden görülebileceği gibi, ana alaşımın XRD sonuçları, daha önce bildirilen çalışmalarla tutarlı olan tek bir ymk katı çözeltisi içermektedir [103]. Ek olarak, %4'e

kadar Y eklenmesi kristal yapıda fark edilebilir bir değişiklik oluşturmazken, bu da Y'nin kristal yapıda çözünerek katı bir çözelti oluşturduğunu göstermektedir.

YEA'larda tek fazlı katı çözelti fazlarının oluşumu, Tablo 5.1'de verilen termo-fiziksel hesaplamalarla açıklanabilir. YEA'ların karışım entalpisi (ΔH_{mix}), karışım entropisi (ΔS_{mix}) ve atomik boyut farkı (δ) değerleri, katı çözeltiler oluşturmak için önceki çalışmalarda belirtilen aralıklarla uyumlu sonuçlar vermektedir [60, 104]. Ayrıca, YEA'ların değerlik elektron konsantrasyonu (VEC) 8.0'dan yüksek olduğundan, tavlama işlemlerinden sonra bile stabil bir ymk fazı beklenmektedir [103].

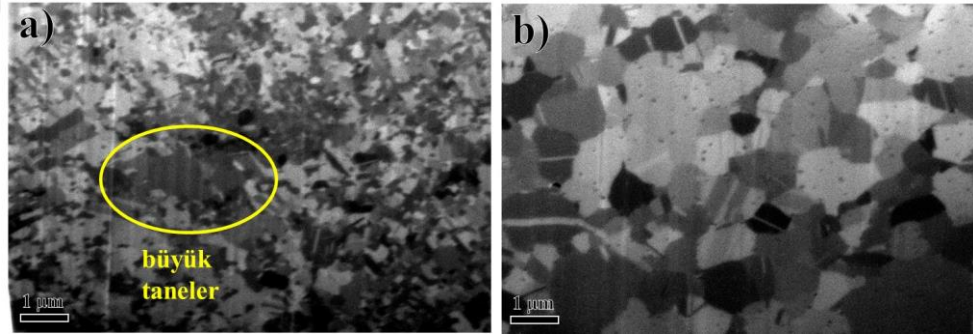
Tablo 5.1. Bu çalışmada üretilen YEA'ların termo-fiziksel hesaplamaları.

<i>YEA</i>	<i>Yoğunluk</i> (g/cm ³)	δ (%)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	VEC	ΔS_{mix} (kJ/mol.K)	T_E (K)	<i>Beklenen</i> <i>Kristal</i> <i>Yapı</i>
<i>CCFN</i>	8.16	1.80	-3.75	8.25	11.53	1858	ymk
<i>1Y</i>	8.13	2.39	-3.84	8.24	11.64	1858	ymk
<i>4Y</i>	8.05	3.6	-4.11	8.20	11.88	1858	ymk

Bununla birlikte, öğütme sonrası alaşımlarda gözlemlenen geniş XRD pikleri, mekanik alaşımlama sonrası biriken iç gerilimler ve tane boyutu küçülmesi ile ilişkilidir. Mekanik alaşımlanmış YEA'ların tane boyutları Williamson-Hall grafiği [105] kullanılarak hesaplanmış ve CCFN, CCFN-1Y ve CCFN-4Y alaşımları için sırasıyla 10 nm, 8 nm ve 6 nm olduğu hesaplanmıştır. Öğütme tamamlandıktan sonra, tavlama sıcaklığı ve Y ilavesinin bir fonksiyonu olarak faz kararlılığı ve mikroyapısal kararlılığı araştırmak için tozlar 500-1100 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 1 saat boyunca tavlansmıştır. Tavlama öncesi ve sonra XRD piklerinin karşılaştırıldığında, öğütülmüş YEA'ların genişlemiş piklerinin, artan tavlama sıcaklıklarından dolayı meydana gelen bir dereceye kadar tane büyümesinden ve mekanik alaşımlama sırasında oluşan iç gerilmelerin azalmasından kaynaklandığı ortaya koyulmaktadır [106]. Farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası yapılan XRD sonuçları, öğütülmüş halde gözlenen ana ymk fazında fark edilebilir herhangi bir faz dönüşümü olmadığını, bu da Y ilaveli incelenen YEA'ların 1100 °C'de tavlama sonrası bile yapısal kararlılıklarını koruduğunu göstermektedir.

5.1.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri

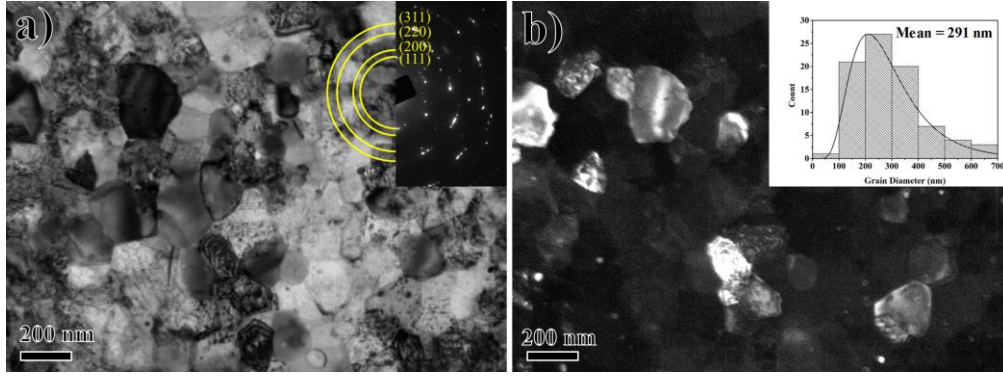
Ana alaşımın mikroyapısal değişimi 900 ve 1100 °C tavlama sonrası FIB tekniği kullanılarak araştırılmış ve görüntüler Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekil 18(a)’dan, mikro yapıda hala ultra ince taneler bulunan bölgeler olmasına rağmen, oklarla gösterildiği gibi 900 °C’de tavlama sonrası bazı tanelerin mikronun boyutlarına ulaştığı görülmektedir. Bununla birlikte, tavlama sıcaklığı 1100 °C’ye çıkarıldığında, küçük tanelerin tamamen tükendiği ve ortalama boyutu 1.5 mikron civarında olacak şekilde büyük tanelere dönüşmesi ile sonuçlandığı görülmektedir. Ek olarak, 1100 °C’de tavlama sonrası mikro yapıda çok sayıda tavlama ikizleri gözlenmekte olup, bu tavlama ikizlerinin oluşumu alaşımın düşük istifleme hatası enerjisine bağlanmaktadır [106].



Şekil 5.2. a) 900 °C ve b) 1100 °C’de tavllanmış CCFN alaşımının FIB görüntüleri.

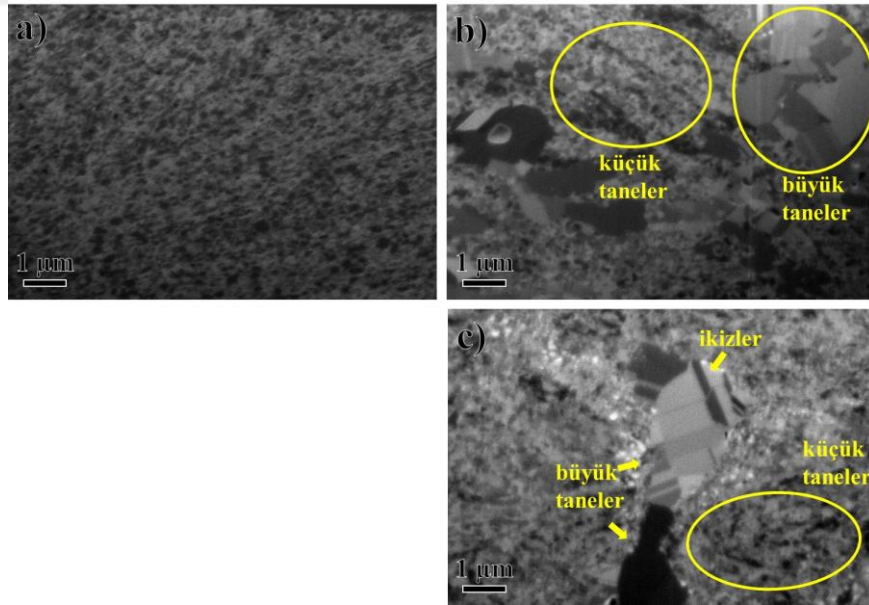
900 °C’de tavlama sonrası ana alaşımın TEM ile ayrıntılı mikroyapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3, 900 °C’de tavlama sonrası ana alaşımının kırınım deseni içeren aydınlık alan ve karanlık alan resimlerini ve tane boyutu dağılımını göstermektedir.

Kırınım deseninde yer alan ve ymk fazlarını gösteren halkalar, Şekil 5.1’deki XRD sonuçlarını doğrulamaktadır. Ayrıca, 900 °C’de tavlama sonrası CCFN’nin tane boyutunun, Şekil 5.3 (b)’de gösterilen karanlık görüntülerinden yaklaşık 291 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.3. 900 °C'de tavllanmış CCFN alaşımının TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü ve b) tane boyutu dağılımı içeren karanlık alan görüntüsü.

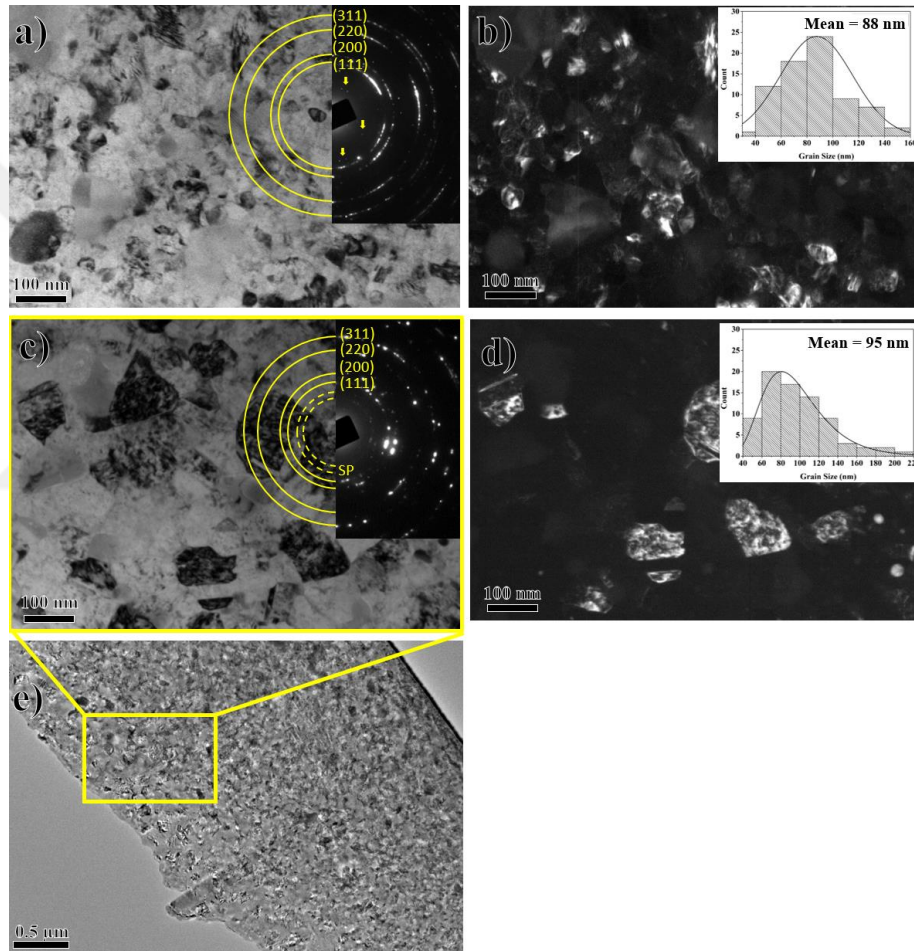
CCFN yüksek entropi alaşımının Y ilavesine bağlı olarak 900 ve 1100 °C tavlama işleminden sonra elde edilen FIB görüntüleri Şekil 5.4'de verilmektedir. FIB görüntülerinden anlaşılacağı üzere, ana alaşımla karşılaştırıldığında %1 Y ilavesi ile 900 °C tavlama sonrası mikroyapının kararlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, tavlama sıcaklığı 1100 °C'ye yükseldiğinde, mikro yapının çoğunluğu 900 °C'de olduğu gibi küçük kalsa da mikroyapıda Şekil 5.4 (b)'de gösterildiği gibi birkaç mikronun üzerinde taneler içeren bölgeler olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.4. FIB görüntüleri. (a) 900 °C'de tavlama sonrası CCFN-1Y, (b) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN-1Y, (c) 1000 °C'de tavlama sonrası CCFN-4Y. Büyük ve küçük taneler sırasıyla oklar ve daireler ile gösterilmiştir.

Bununla beraber, eklenen Y ilavesi %4'e çıkarıldığında, 1100 °C tavlama sonrası %1 Y içeren alaşıma göre daha iyi termal kararlılık sağladığı tespit edilmiştir. Bu

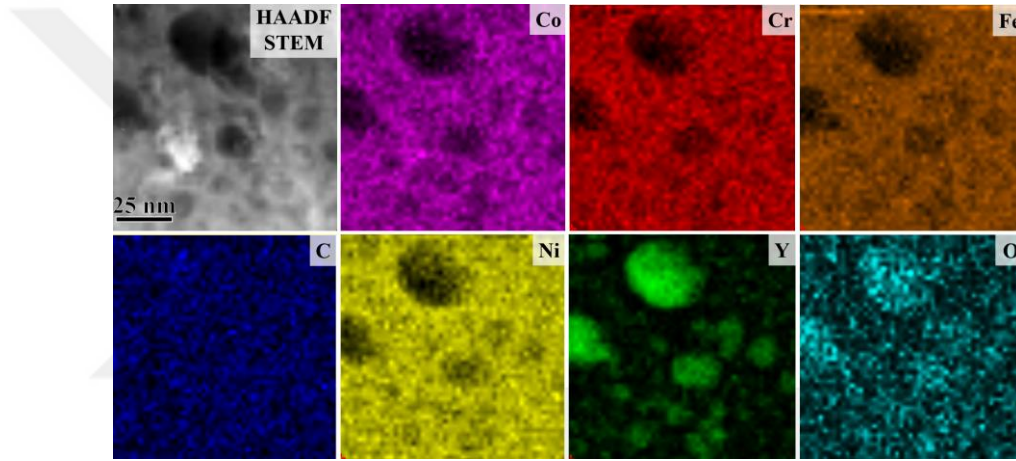
durumda CCFN-4Y alaşımının mikroyapısının büyük çoğunluğu nanokristal yapıda olmasına rağmen bazı küçük bđlgelerde anormal bđyüyen tanelerin olduğu anlaşılmaktadır. FIB görüntüleri ile mikroyapı hakkında elde edilen sonuçlar tane boyutları hakkında göreceli yorum yapılmasına imkân sağlamaktadır. Daha kesin sonuçlar elde edilebilmesi için ek olarak TEM çalışmalarını gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.5'de 900 ve 1100 °C'de tavlama işlemlerinden sonra %1 ve %4Y içeren yüksek entropi alaşımlarının karanlık alan, aydınlık alan görüntüleri ve tane boyutu dağılım grafikleri verilmektedir.



Şekil 5.5. Tem görüntüleri. a) CCFN-1Y alaşımının kırınım deseni içeren aydınlık alan görüntüsü, b) CCFN-1Y alaşımının tane boyut dağılım grafiğinin içeren karanlık alan görüntüsü, c) CCFN-4Y alaşımının kırınım deseni içeren aydınlık alan görüntüsü (SP'ler ikinci fazları belirtmektedir), d) CCFN-4Y alaşımının tane boyut dağılım grafiğini içeren karanlık alan görüntüsü ve e) mikroyapının geniş alan görüntüsü.

İlk bakışta, Şekil 5.5'de yer alan TEM görüntüleri ile, Y ilavesinin ana alaşıma kıyasla ortalama tane boyutunu azalttığı için mikroyapısal kararlılığı önemli ölçüde etkilediği gösterilmektedir. Örnek olarak, 900 °C tavlama sonrası CCFN-1Y alaşımının

ve 1100 °C tavlama sonrası CCFN-4Y alaşımının tane boyutları sırası ile 88 nm ve 95 nm olarak tespit edilmiştir. Böylece, %1 ve %4 Y ilavesi ile başarılı bir şekilde termal kararlılık sağlandığını anlaşılmaktadır. Ayrıca, şekil 5.5 (c)'de yer alan ek halkalar CCFN-4Y alaşımının mikro yapısında ikinci fazların olduğunu göstermekte olup, bu fazların tespit edilebilmesi için ek yüksek açılı açısal karanlık alan görüntüleme (HAADF) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) haritalama çalışmaları uygulanmış ve şekil 5.6'da gösterilmiştir. Bununla birlikte, mikroyapıda 25 nm kadar büyüklükte olan Y-bazlı oksit partiküller gözlemlenmektedir. Bu oksit fazlarının oluşma sebebinin mekanik alaşımlama, presleme ve tavlama prosesleri esnasında bulunabilecek oksijen kirliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [86].

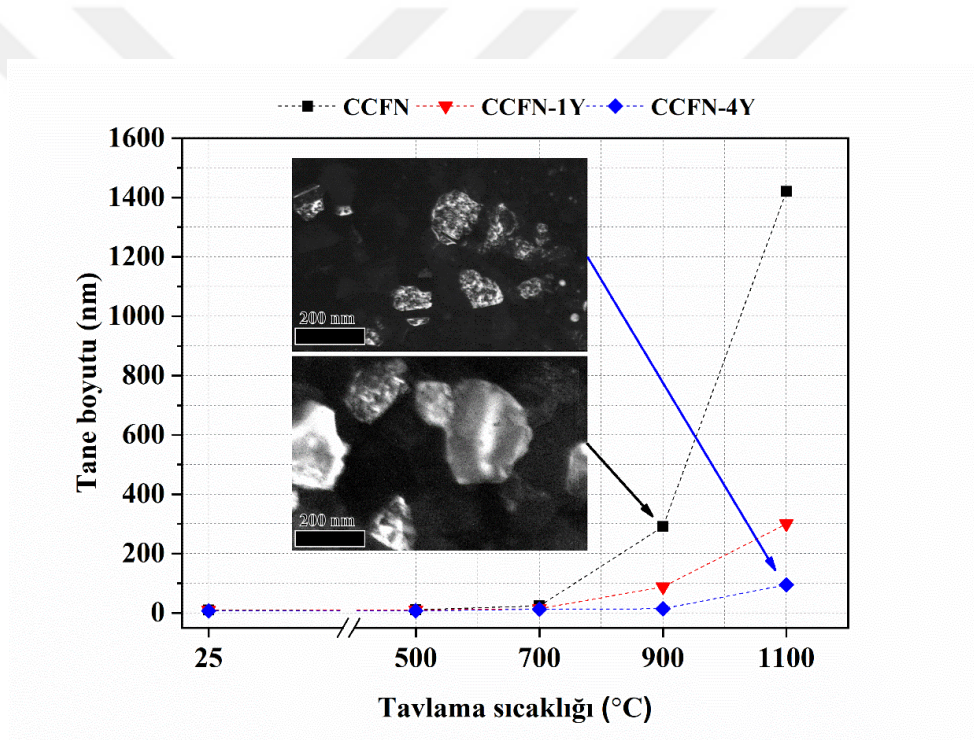


şekil 5.6. CCFN-4Y yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonrası yüksek açılı açısal karanlık alan (HAADF) ve EDS haritalama görüntüsü.

Literatürde, nadir toprak elementlerinin eklenmesiyle mekanik alaşımlanmış malzemelerin mikro yapısındaki oksit oluşumları, atom probe tomografisi (APT) ve yüksek znrlkl transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) gibi gelişmiş mikroyapısal karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiş ve Y ve Zr bazlı kompleks oksit fazları rapor edilmiştir [93, 107, 108]. şekil 5.6'da görüldüğü üzere CCFN-4Y alaşımının mikroyapısında oluşan oksit fazlarının Y_2O_3 olduğu belirlenmiş olup, bu oluşum Y_2O_3 'n oluşum entalpisinin -455 kcal/mol değerinde olmasına bağlanmıştır. Yani, daha düşük oluşum entalpsi değeri nedeniyle yüksek tavlama sıcaklıklarında daha kararlı ince Y_2O_3 fazları oluşabilir.

Mikroyapısal incelemelerden anlaşılacağı üzere, 700 °C tavlama işlemine kadar ortalama tane boyutları CCFN, CCFN-1Y ve CCFN-4Y alaşımları için 100 nm'nin altında kaldığından, bu sıcaklığa kadar tavlama işleminin önemli bir tane büyümesine neden

olduğu görülmemektedir ve bu da nanokristal yapıların mikroyapısal olarak kararlı kaldığını düşündürmektedir. Bununla birlikte, sırasıyla 900 °C ve 1100 °C'de tavlamadan sonra CCFN alaşımı için ultra ince aralığa ve mikron aralığına kadar tane büyümesi görülmektedir. Bu durum artan tavlama sıcaklıklarıyla tane boyutunun arttığını gösterdiği için, ana CCFN alaşımı yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararlı değildir yorumu yapılabilmektedir. Nanokristal mikro yapılarda tane büyümesinin büyük boyutlu çözünen atomların tercihen tane sınırlarında çökmesiyle engellendiği literatürde rapor edilmiştir [109-111]. Bu nedenle, termal kararlılığını artırmak için CCFN alaşımına büyük çaplı Y elementi eklenmiştir ve Şekil 5.7'de görüldüğü gibi tane büyümesinin başlangıcı CCFN-1Y ve CCFN-4Y alaşımları için sırasıyla 900 °C ve 1100 °C olmak üzere üst sıcaklıklara yükseltilmiştir.



Şekil 5.7. CCFN alaşımının Y ilavesine ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak tane boyutları.

Y bazlı oksit parçacıklarının yüksek sıcaklıklarda matriste stabil kaldığı, Zener prensibi ile tane sınırlarını sabitleyerek tane büyümesini kinetik olarak azalttığı ve böylece tane büyüme sıcaklığının başlangıcını arttırdığı önceki çalışmalarda gösterilmiştir [112]. Oksit parçacıklarının sabitleme kuvveti, düzeltilmiş Zener Denklemi (5.1) tarafından önerildiği gibi, parçacık boyutu ve hacim fraksiyonu ile değişmektedir [113].

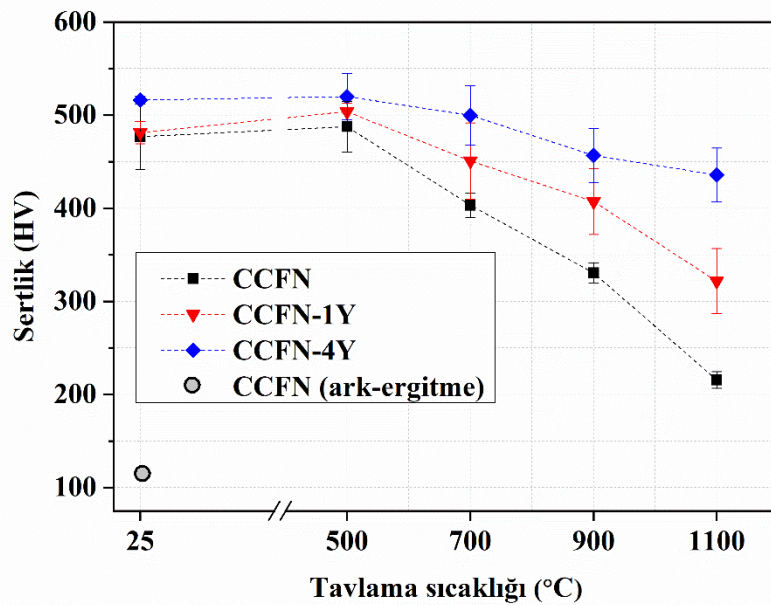
$$P_z = \frac{3f\gamma}{2r} \quad (5.1)$$

Bu denklemde P_z , f , γ ve r sırasıyla basınç kuvvetini, ikinci fazların hacim fraksiyonunu, yüzey gerilimini ve basınç uygulayan tanelerin çapını bildirmektedir. Buna göre, oksijen ile reaksiyona girebilen Y çözünen miktarının artması nedeniyle, CCFN-4Y alaşımı için Y bazlı oksit fazlarının miktarının CCFN-1Y alaşımına kıyasla daha yüksek olması beklenir. Bu nedenle, yukarıdaki Zener eşitliğine bağlı olarak CCFN-4Y alaşımı için CCFN-1Y alaşımına göre oksit fazlarının artan hacim fraksiyonuna göre daha iyi termal kararlılık sağlaması beklenmektedir ve bununla uyumlu şekilde CCFN-4Y alaşımı için özellikle 900 ve 1100 °C tavlama sonrası elde edilen tane boyutu daha düşüktür seviyelerdedir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda elde edilen termal kararlılıktan nano boyutlu oksit fazlarının oluşumu ve bunların homojen dağılımının sorumlu olduğu bulunmuştur.

5.1.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi

CCFN alaşımına ilave edilen Y içeriği ve tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sertlik sonuçları Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekilden, öğütme sonrası ana YEA'nın, döküm tekniği ile üretilen YEA'ların rapor edilen sertliğine kıyasla daha yüksek sahip olduğu görülebilir.

Bu, nanoyapılı tanelerin oluşumu ve yüksek enerjili mekanik alaşımlama sırasında şiddetli plastik deformasyonun neden olduğu artan dislokasyon yoğunluğu ile açıklanabilir [87, 96]. Ek olarak, Y ilaveli alaşımların mekanik alaşımlama sonrası elde edilen sertlik değerleri ana alaşımın sertlik değerlerinden yüksektir. Bu duruma, büyük boyutlu (0.182 nm) Y elementlerinin eklenmesiyle ymk matrisinde oluşan kafes distorsiyonunun neden olduğu katı çözeltili güçlendirmesinin etki ettiğini göstermektedir [114].



Şekil 5.8. CCFN-xY (x:0,1 ve 4 at. %) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri.

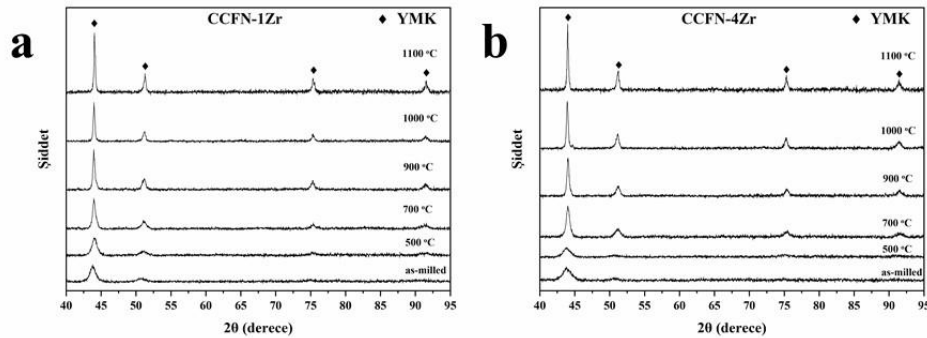
Bu tür bir güçlendirme mekanizması, taneler içindeki bölgesel kafes gerilmesi tarafından dislokasyonların engellenmesi nedeniyle oluşmaktadır [110].

Beklendiği gibi, CCFN alaşımının sertlik değeri, 500 °C'de tavlama sonrasında Şekil 5.2'de görülen tane büyümesi eğiliminden dolayı düşüş göstermektedir ve 1100 °C'de tavlama sonrasında sertlikte 215 HV'ye kadar dramatik bir azalma meydana gelmektedir. Ayrıca, sertlikteki azalma, Y çözünenlerinin eklenmesiyle daha kademeli bir hal almaktadır. Yani, %1Y eklenen YEA'nın öğütülmüş sertliği 1100 °C'de tavlama sonrasında 481 HV'den 322 HV'ye bir azalma gösterirken, %4Y eklenen YEA'nın 515 HV öğütülmüş sertliği değeri 700 °C tavlama kadar neredeyse sabit kalmaktadır. Tavlama sıcaklığının 1100 °C'ye kadar daha da artması, %4Y içeren alaşımın sertliği 435 HV değerine kadar düşürmüş olup, bu değer hala ana alaşımın öğütme sonrası sertlik değerine oldukça yakın bir seviyededir. Sonuç olarak, Y ilavesiyle daha yüksek sertliğin korunması, nano boyutta Y bazlı oksit fazlarının oluşumu sonucunda ortaya çıkan Orowan güçlendirmesi yoluyla ve daha küçük tane boyutlarının korunmasına bağlanabilir [115, 116]. Sonuç olarak, Y ilaveleri ile elde edilen bu termal kararlılık, yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren üretim proseslerine imkân sağlamakta ve yüksek sıcaklıklarda YEA'ların kullanımını kolaylaştırabilmektedir.

5.2. Zirkonyum (Zr) İlavesinin CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi

5.2.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri

Zr eklenmesi sonrası öğütülmüş ve tavllanmış YEA'ların kristal yapıları XRD ile incelenerek sonuçları Şekil 5.9'da verilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere, başta hazırlanan toz karışımından mekanik alaşımlama sonrası ymk yapı elde edilmiş olup, bu ymk katı çözelti oluşumunun aynı alaşımın literatürdeki çalışmalarıyla uyumludur olduğu görülmektedir [117, 118]. CCFN-1Zr ve CCFN-4Zr alaşımlarının öğütülmüş tane boyutlarının, Scherrer denklemi kullanılarak sırasıyla 10 nm ve 6 nm civarında olduğu hesaplanmıştır. Şekil 5.9'da verilen tavllanmış YEA'ların XRD pikleri, tavlama ile fark edilebilir bir faz dönüşümü gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu durumda, yüksek enerjili mekanik alaşımlama ile hazırlanan Zr katkılı CoCrFeNi YEA'ların 1100 °C'de tavlama sonrası bile yapısal olarak kararlı olduğu söylenebilir. Ek olarak, başlangıçtaki geniş piklerin tavlama ile daralarak keskinleşmesi, tane büyümesinin ve iç kafes gerilmelerinin rahatlamasını bir göstergesidir [98].

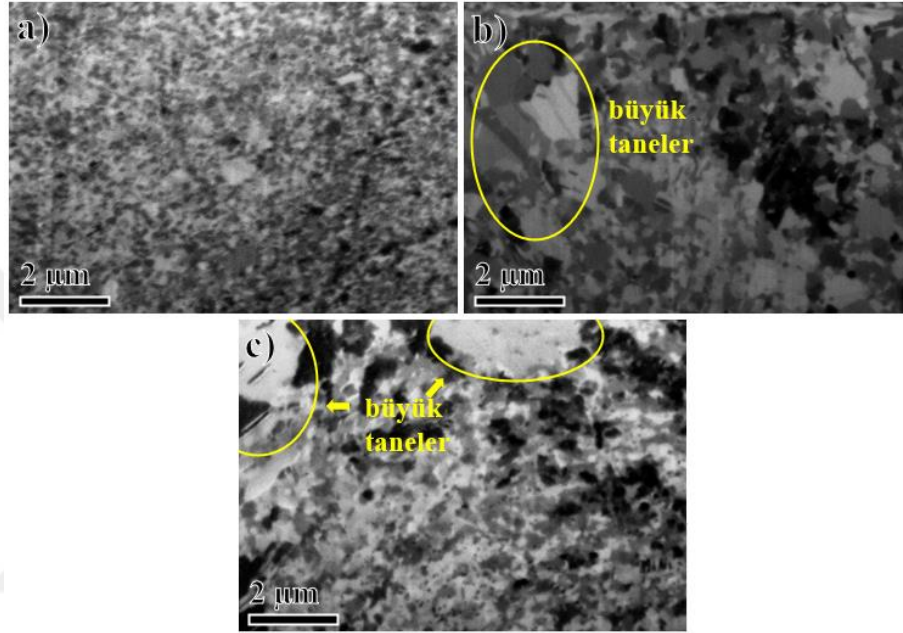


Şekil 5.9. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN-1Zr, b) CCFN-4Zr

Scherrer denklemini kullanılarak elde tane boyutu değerleri, her iki alaşımın mikro yapılarında ortalama 100 nm'den küçük tane boyutları korunduğu için 700 °C'ye kadar tavlama işlemiyle önemli bir tane büyümesi gerçekleşmediğini göstermektedir.

5.2.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri

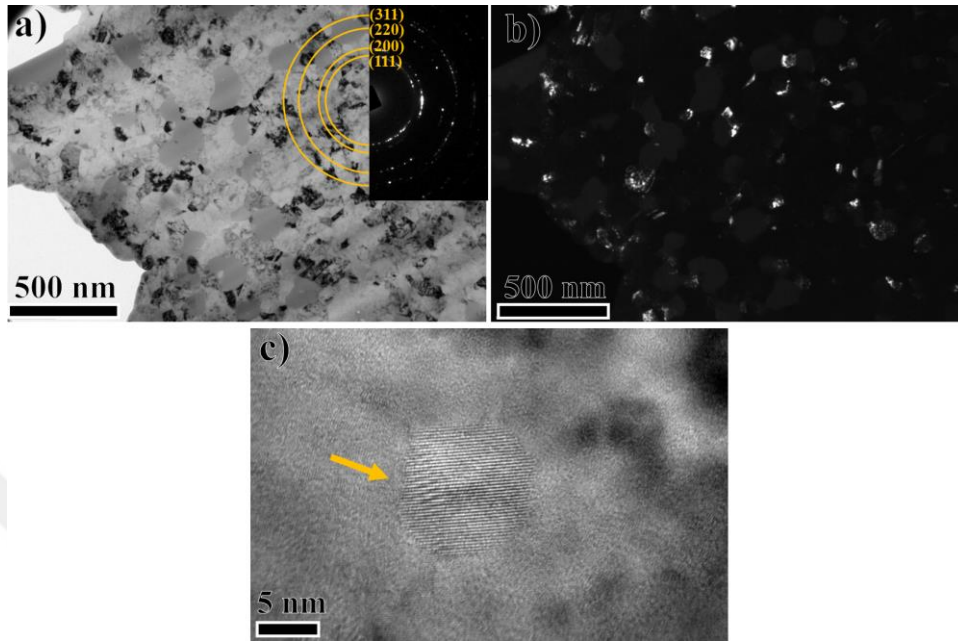
Şekil 5.10, CCFN-1Zr alaşımının 900 ve 1100 °C’de tavlama sonrası ve CCFN-4Zr alaşımının 1100 °C’de tavlama sonrası elde edilen FIB görüntülerini içermektedir. Şekildeki görüntülerden anlaşılacağı üzere, 700 °C üzerinde artan tavlama sıcaklıkları alaşımların mikro yapılarında tane büyümesini tetiklemiştir.



Şekil 5.10. FIB görüntüleri. (a) 900 °C’de tavlama sonrası CCFN-1Zr, (b) 1100 °C’de tavlama sonrası CCFN-1Zr, (c) 1100 °C’de tavlama sonrası CCFN-4Zr. Anormal büyümüş taneler yuvarlaklar ile gösterilmiştir.

Yani, CCFN-1Zr alaşımında 900 °C tavlama sonrası tane büyümesi gözlenmiş olup, bu sıcaklıktaki homojen mikroyapı tavlama sıcaklığının 1100 °C’ye çıkarılması ile beraber anormal tane büyümesi (AGG) göstererek homojen olmayan bir yapıya dönüşmüştür. Tavlama sıcaklığının 1100 °C’ye çıkarılması ile beraber, %1Zr ve %4Zr içeren alaşımların tane boyutlarının 630 nm ve 250 nm civarlarında olduğu Şekil 5.10’ dan görülmekte olup, CCFN-1Zr alaşımının yapısındaki anormal olarak büyüme gösteren geniş tanelerin boyutu da yaklaşık 2 µm olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.10’da gösterilen FIB resimleri alaşımların mikroyapıları ile ilgili olarak rahatça karşılaştırma yapılmasına imkân sunmaktadır. Bununla beraber, daha detaylı incelemeler yapılarak kesin sonuçların elde edilerek tez kapsamında sunulabilmesi için, geçirimli elektron mikroskobu çalışmaları Zr içeren alaşımların farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası elde edilen numunelere uygulanmıştır. Şekil 5.11, CCFN-1Zr alaşımının 900 °C’de tavlama sonrası

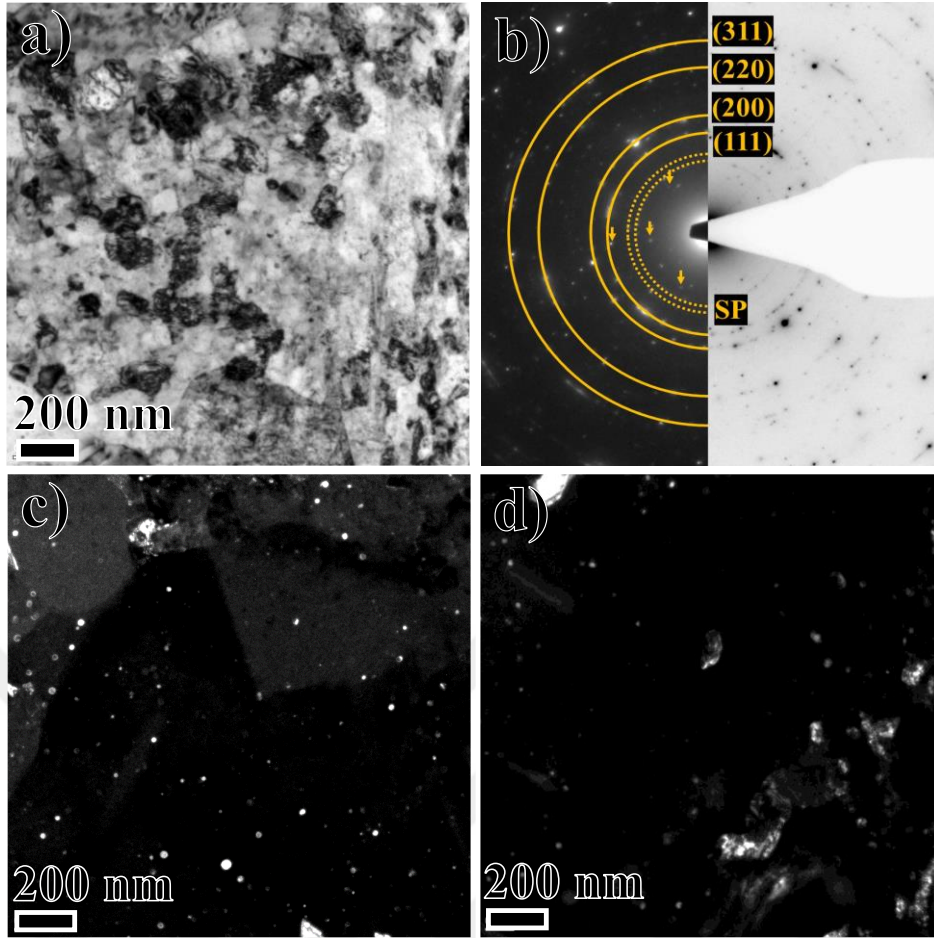
kırınım desenini içeren aydınlık alan ve karanlık alan görüntülerini ve mikroyapıda yer alan ikincil fazı içeren görüntüleri göstermektedir.



Şekil 5.11. CCFN-1Zr yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonra TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) karanlık alan görüntüsü, c) ikincil fazı gösteren yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.

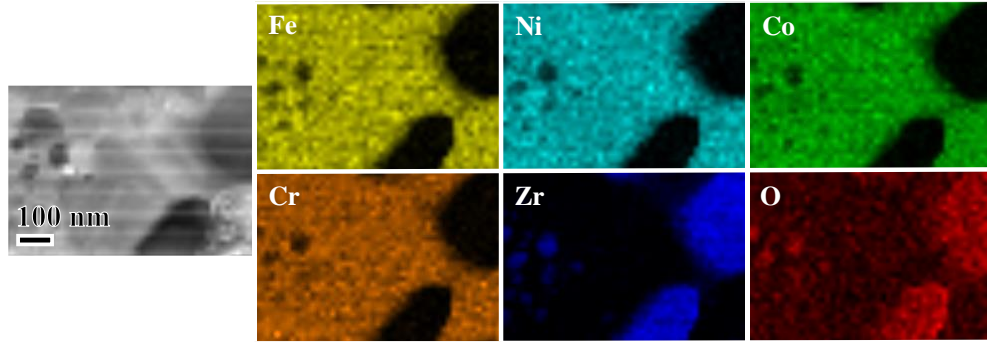
Şekilden de anlaşılacağı gibi CCFN-1Zr alaşımı yukarıda bahsedildiği gibi ortalama 236 nm tane boyutuna sahiptir. Ek olarak, Şekil 5.11 (c)'de gösterilen aynı alaşımın mikro yapısında yaklaşık 15 nm boyutunda ikincil fazlar tespit edilmesine rağmen, Şekil 5.11 (a)'da gösterilen kırınım deseni içerisinde bu durumu işaret edecek ilave noktalar bulunmamaktadır. Bu ikincil fazların çökmesi, hem tane sınırı difüzyonu tarafından indüklenen tane sınırları etrafında, ya da faz dönüşümleri ile tane içlerinde de meydana gelebilmektedir [119]. Artan ısı işlem sıcaklıkları ile meydana tane büyümesi durumu yüksek entropi alaşımları da dahil olmak üzere birçok malzeme için çalışma konusu olmuştur. Örnek olarak, Schuh ve ark. [120] 800 °C'de tavlama sonra CrCoNi alaşımının tane boyutunun 50 nm'den 3 µm'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. Nanokristal yapılardaki geniş tane sınır alanı nedeniyle tane sınırlarının aşırı ara yüzey enerjisi içerdiği iyi bilinmektedir ve bu durum tane büyümesi için ekstra bir itici güç oluşturmaktadır [34, 121]. Böylece, CCFN-1Zr alaşımının 10 nm öğütülmüş tane boyutu, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı 900 °C ve 1100 °C'ye yükseltildiğinde 236 nm ve 630 nm'ye çıkmıştır. Öte yandan, rapor edilen çalışmalarda,

nanokristal mikro yapılara büyük çaplı çözünen atomların eklenmesi nedeniyle oluşan ikinci fazların tavlama işlemlerinde tane büyümesini geciktirdiğini gösterilmiştir [109, 110]. Bu durum, 1100 °C'de tavllanmış CCFN-1Zr alaşımının ortalama tane boyutunun, aynı sıcaklıkta tavlamadan sonra CoCrFeNi alaşımının rapor edilen tane boyutuna (1.45 µm) [86] kıyasla daha küçük (630 nm) olduğunu açıklamaktadır. Aslında, yeni oluşan ikinci fazlar, tane sınırları üzerinde bir baskı veya kısıtlayıcı kuvvet uygular ve bu nedenle, Zener mekanizması tarafından tasvir edilen, tane büyümesine karşı bir basınç etkisi uygulamaktadır [122]. Ek olarak, CCFN-4Zr alaşımı için Zener mekanizmasına bağlı olarak, daha yüksek miktarda Zr içeriğine sahip olması nedeniyle ikinci fazların fraksiyonunun ve dolayısıyla oluşturduğu basınç kuvvetinin daha da arttığı söylenebilir. Buna göre CCFN-4Zr alaşımı için, CCFN-1Zr alaşımına kıyasla, mikro yapısında daha fazla sayıda ve yoğunlukta ikinci faz içermesi nedeniyle tane büyümesine karşı daha yüksek basınç kuvveti uygulaması sonucunda Şekil 5.10'da görüleceği üzere 1100 °C'de tavlamadan sonra daha düşük tane boyutu elde edilmektedir. Ayrıca, artan Zr miktarı CCFN-4Zr alaşımında ortalama tane boyutunu azaltmasına rağmen, yaklaşık 250 nm tane boyutuna sahip bir matristen ve 3 µm'ye kadar anormal şekilde büyümüş tanelerden oluşan bir bimodal mikroyapı oluşturduğu görülmektedir. Dolayısı ile, yüksek tavlama sıcaklıklarında anormal tane büyümesinin farklı mikroyapısal durumlardan etkilendiği anlaşılmaktadır. Bu tarz mikroyapısal durumların, ikinci fazların faz dönüşümüyle ya da Zener mekanizmasına bağlı olarak homojen olmayan bir basınç etkisi oluşturması sonucunda bazı tanelerin diğerlerine göre daha hızlı büyüme eğilimi göstermesiyle meydana gelmektedir [123-125]. Şekil 5.9'da yer alan XRD sonuçları yapıda herhangi bir faz dönüşümü olmadığını gösterdiği için, CCFN-4Zr alaşımında meydana gelen anormal tane büyümesindeki etken rolün ikinci fazların oluşmasıyla meydana gelen Zener mekanizması olduğu düşünülmektedir. Zr içeriği ve tavlama sıcaklığının etkisi hakkında daha fazla bilgi edinmek için, 1100 °C'de tavllanmış CCFN-4Zr alaşımının AGG davranışını araştırmak ve buna neden olan mekanizmaları belirlemek için ayrıntılı mikroskopi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12, CCFN-4Zr alaşımının kırınım deseninin içeren aydınlık alan ve karanlık alan resimlerini göstermektedir.



Şekil 5.12. CCFN-4Zr yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonrası TEM görüntüleri. a) aydınlık alan görüntüsü, b) kırınım deseni, (c-d) yapıda dağılmış ikinci fazları gösteren karanlık alan görüntüsü.

Şekil 5.12 (b)'de verilen TEM kırınım desenindeki ek noktalar, ymk kristallerine ek olarak kırınım deseni üzerinde yapılan çalışmalar sonrasında ZrO_2 ve Cr_2O_3 olarak tanımlanmıştır. Kırınım deseninde ZrO_2 ve Cr_2O_3 fazlarının varlığı sırasıyla kesikli daireler ve oklarla gösterilmiştir. Şekil 5.12 (c)'den bu ikinci fazların mikro yapıda rastgele dağıldığı, tane sınırları çevresinde ve tane içlerinde yer aldığı görülebilmektedir. Ayrıca, Şekil 5.11 (c)'de verilen CCFN-1Zr alaşımının TEM görüntüsüne benzer şekilde, ikinci fazların tane boyutunun yaklaşık ~20 nm kadar olabileceği Şekil 5.12 (c)'den açıkça anlaşılabilir. Mikroyapıda görülen ve kırınım deseni çalışmalarından ZrO_2 ve Cr_2O_3 olarak belirlenen ikinci fazları doğrulamak amacıyla yüksek açılı açıl karanlık alan görüntüleme (HAADF) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) haritalama çalışmaları CCFN-4Zr alaşımına uygulanmış ve Şekil 5.13'te gösterilmiştir.



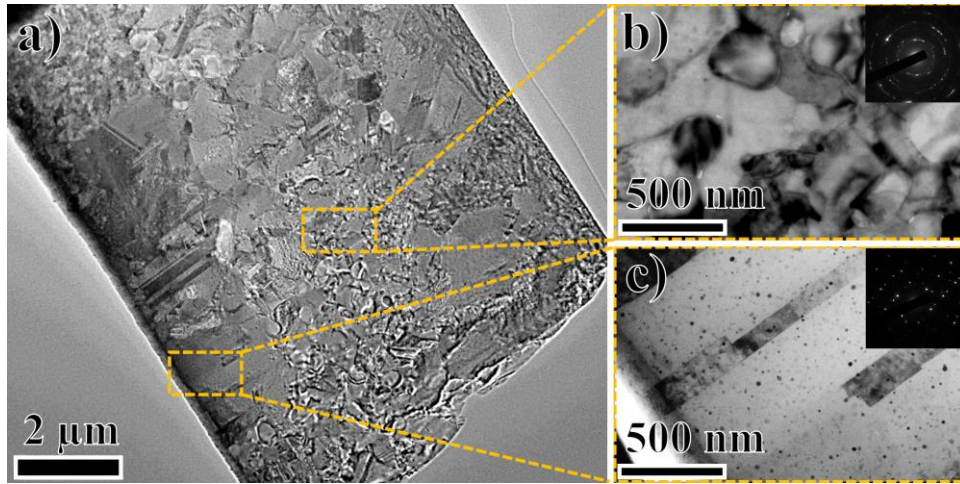
Şekil 5.13. CCFN-4Zr yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonrası yüksek açılı açılal karanlık alan (HAADF) ve EDS haritalama görüntüsü.

EDS haritalaması, Fe, Ni, Co ve Cr elementlerinin 1100 °C'de tavllanmış CCFN-4Zr alaşımının mikro yapısında homojen olarak dağıldığını ve bunun ymk kristal yapısını oluşturduğunu göstermektedir. Buna karşılık, mikro yapının belirli bölgelerinde biriken koyu renkli tanelerde Zr elementinin dağılımının daha belirgin olduğu açık şekilde belli olmaktadır. Ek olarak, oksijen, Şekil 5.13'te gösterildiği gibi genel mikro yapıda dağılmış olmasına rağmen, ZrO_2 partiküllerinin oluşumunu doğrulayan Zr bakımından zengin tanelerde artan miktarda olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, CCFN-4Zr alaşımı mikro yapısının 1100 °C'de tavlama sonrası ymk kristalleri ile beraber Zr bakımından zengin oksit fazlarından ve Cr_2O_3 kümelerinden oluştuğu söylenebilmektedir. Görülen oksijen, literatürde yaygın olarak bildirilen mekanik alaşımlama ve tavlama işlemleri sırasındaki kirlilikten kaynaklanmaktadır [49, 126].

Küçük ve büyük tanelerin bir arada mikro yapıda bulunduğu 1100 °C'de tavllanmış CCFN-4Zr alaşımındaki anormal tane büyümesi davranışını ayrıntılı olarak araştırmak için ek mikroskopi incelemeleri yapılmıştır. Şekil 5.14, mikroyapının uzaktan genel görünümü ile beraber, küçük ve büyük tanelerin bir arada bulunduğu ve kırınım desenlerini içeren aydınlık alan resimlerini göstermektedir.

Şekil 5.14'teki küçük tanelerin boyutu 255 nm olarak hesaplanmış olup, bu değer Şekil 5.10'da verilen FIB görüntülerinden çıkarılmış olan 250 nm tane boyutu ile oldukça uyumludur. Kırınım deseninden ve yüksek açılı açılal karanlık alan (HAADF) ve EDS haritalama görüntüsünden tespit edilen ikinci fazlar anormal büyümüş taneler ile beraber Şekil 30'da gösterilmektedir.



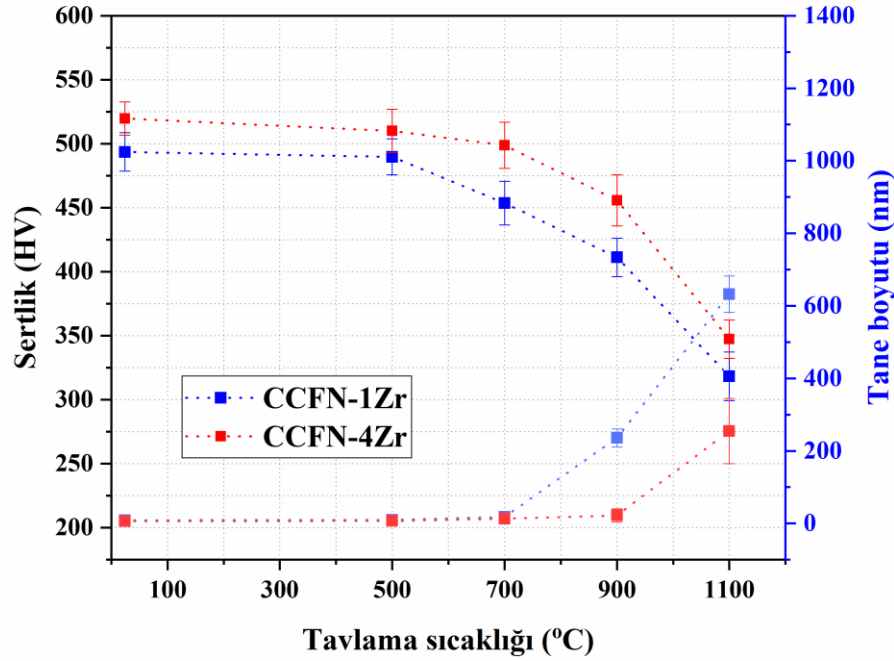
Şekil 5.14. CCFN-4Zr yüksek entropi alaşımlarının 1100 °C tavlama sonrası TEM görüntüleri. a) küçük ve büyük tanelerin bir arada görüldüğü genel mikro yapıyı gösteren aydınlık alan resmi, b) küçük taneli yapıyı gösteren aydınlık alan resmi, c) büyük taneli yapıyı gösteren aydınlık alan resmi.

Bulgularımıza benzer şekilde Joo ve ark. [127], mekanik alaşımlama ve ardından plazma sinterleme (SPS) yöntemleriyle CoCrFeMnNi yüksek entropi alaşımlarını üretmiştir. Düzensiz dağılmış ZrO₂ partiküllerinin varlığı ile bimodal mikro yapının geliştirildiğini ve bu ikinci fazların varlığının basınç etkisiyle ultra ince taneli yapının elde edildiğini bildirmişlerdir.

5.2.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi

Yüksek entropi alaşımlarının mekanik özellikleri, sertlikle mikroyapısal özellikler arasında bir ilişki kurularak Zr içeriği ve tavlama sıcaklığına bağlı sunulmuştur. Şekil 5.15, tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak CCFN-1Zr ve CCF4Zr alaşımlarının sertlik ve tane boyutu değerlerini göstermektedir. Zr eklenmiş alaşımların öğütme sonrası sertlik değerleri CCFN-1Zr için 493 HV iken CCFN-4Zr için 520 HV olarak ölçülmüştür. Bu değerler benzer alaşımların literatürde rapor edilen ark-ergitme ile üretilmiş Al_xCoCrFeNi alaşımlarının (115 HV) [128] ve mekanik alaşımlama ile üretilmiş CoCrFeNi alaşımlarının (475 HV) sertlik değerlerinden yüksektir [86]. Bu durum, büyük çaplı Zr elementinin eklenmesi sonrası oluşan kafes distorsiyonu nedeniyle meydana gelen tane boyutu küçülmesine ve katı çökelti sertleşmesine bağlıdır [129, 130]. Hall-Petch mekanizması [131, 132] ile meydana gelen tane küçülmesi sertleşmesine ek olarak, katı çökelti sertleşmesi bölgesel gerilimler tarafından dislokasyonlar üzerindeki basınç kuvvetinin etkisiyle ortaya çıkmaktadır [110, 133]. İkinci olarak, Şekil 5.15'ten de

görülebileceği gibi, CCFN-4Zr alaşımı için 520 HV öğütülmüş sertlik değeri, CCFN-1Zr alaşımının 493 HV öğütülmüş sertliğinden daha yüksektir. Benzer şekilde Wang ve ark. [134] ark-ergitme yöntemiyle CoCrNi alaşımını üretmiş ve artan miktarda Zr elementi ilavesi ile elde edilen sertlik değerinin 410 HV seviyelerine kadar ulaşabileceğini bildirmişlerdir.



Şekil 5.15. CCFN-xZr (x:1 ve 4 at. %) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik ve tane boyutu değerleri.

Tavlamanın bir fonksiyonu olarak alaşımların sertlik değerlerinin değişimi de araştırılmış ve sıcaklığın artmasıyla her iki alaşımın sertliğinde azalma meydana geldiği açıkça gözlenmiştir. Yani CCFN-1Zr alaşımının 493 HV öğütülmüş sertliği 700 °C ve 900 °C'de tavlama sonrası 450 HV ve 410 HV'ye düşerken, aynı tavlama koşullarında CCFN-4Zr alaşımının 520 HV öğütülmüş sertliği 498 HV'ye düşmüştür. Tavlama sıcaklığı 1100 °C'ye yükseltildiğinde her iki alaşımın da sertlik değerleri düşerken, CCFN-4Zr alaşımının CCFN-1Zr alaşımına göre yine yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Ek olarak, ikinci faz çökeltme sertleşmesi de yüksek entropi alaşımlarının sertliğinin artmasına neden olmaktadır [135, 136]. Buna göre 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN-4Zr alaşımının 347 HV sertlik değeri, 315 HV değerindeki CCFN-1Zr alaşımının sertlik değerine göre yüksektir. CCFN-4Zr alaşımı için elde edilen bu

yüksek sertlik, artan Zr içeriğine bağlı olarak artan fazla ikinci faz sertleştirmesine, daha küçük tane boyutu elde edilmesiyle Hall-Petch sertleştirmesine ve Orowan sertleştirmesine bağlanmaktadır [46, 110, 115].

Mevcut çalışma, artan miktarda Zr elementi ilavesinin, yüksek sıcaklık maruziyetlerinde yüksek sertliğe ulaşırken tane büyümesini durdurduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca anormal tane büyümesinin özellikle yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği ve bu durumun mikroyapıda rastgele dağılan ikinci fazların Zener basınç etkisi ile oluştuğu gösterilmektedir. Bu çalışmada rapor edilen deney sonuçlarının, nanoyapılı Zr katkılı CoCrFeNi alaşımının anormal tane büyümesi davranışının geniş bir tavlama sıcaklığı aralığında daha iyi anlaşılmasına yardımcı olması beklenmektedir.

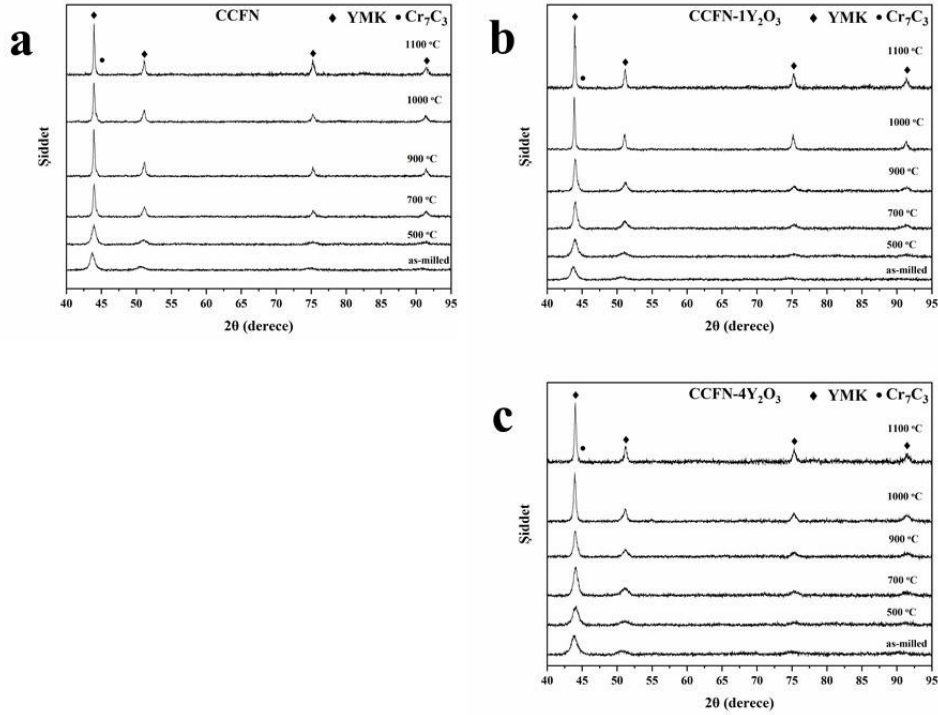
5.3. Nano Boyutta İtiryum Oksit (Y_2O_3) İlavesinin CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi

5.3.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri

Mekanik alaşımlanmış ve tavllanmış CCFN, CCFN-1 Y_2O_3 , CCFN-4 Y_2O_3 YEA'ların kristal yapısını gösteren XRD sonuçları sırasıyla Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere, mekanik alaşımlama sonrası alaşımlar yüzey merkezli kübik (ymk) yapıdadır. Elde edilen bu sonuç, literatürde yer alan aynı alaşımın önceki çalışmalarıyla uyumludur [117, 118].

Öğütme sonrası XRD grafiğinde görülen pik şiddetlerinin azalması ve genişlemesi mekanik alaşımlama neticesinde tane boyutundaki azalmadan ve kafes hatalarının neden olduğu iç gerilmelerden kaynaklanmaktadır [137, 138]. Williamson-Hall methodu [139] denklemi ile CCFN, CCFN-1 Y_2O_3 , CCFN-4 Y_2O_3 alaşımlarının tane boyutları sırasıyla 6,8 nm, 6,9 nm ve 8 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu çalışmada hesaplanan tane boyutları literatürde yer alan mekanik alaşımlama ile üretilmiş aynı alaşımların tane boyutları ile uyumludur [140, 141].

Mekanik alaşımlama sonrası genişleyen XRD piklerinin tavlama işlemi sonrası keskinleştiği Şekil 5.16 (a)-(c)'de görülmektedir. Bu durum, yüksek enerjili mekanik alaşımlama sırasında iç kafes şekil değiştirmelerinin rahatlaması ve tavlama sonrasında tanelerin belirli bir dereceye kadar irileşmesi ile açıklanabilir [98].



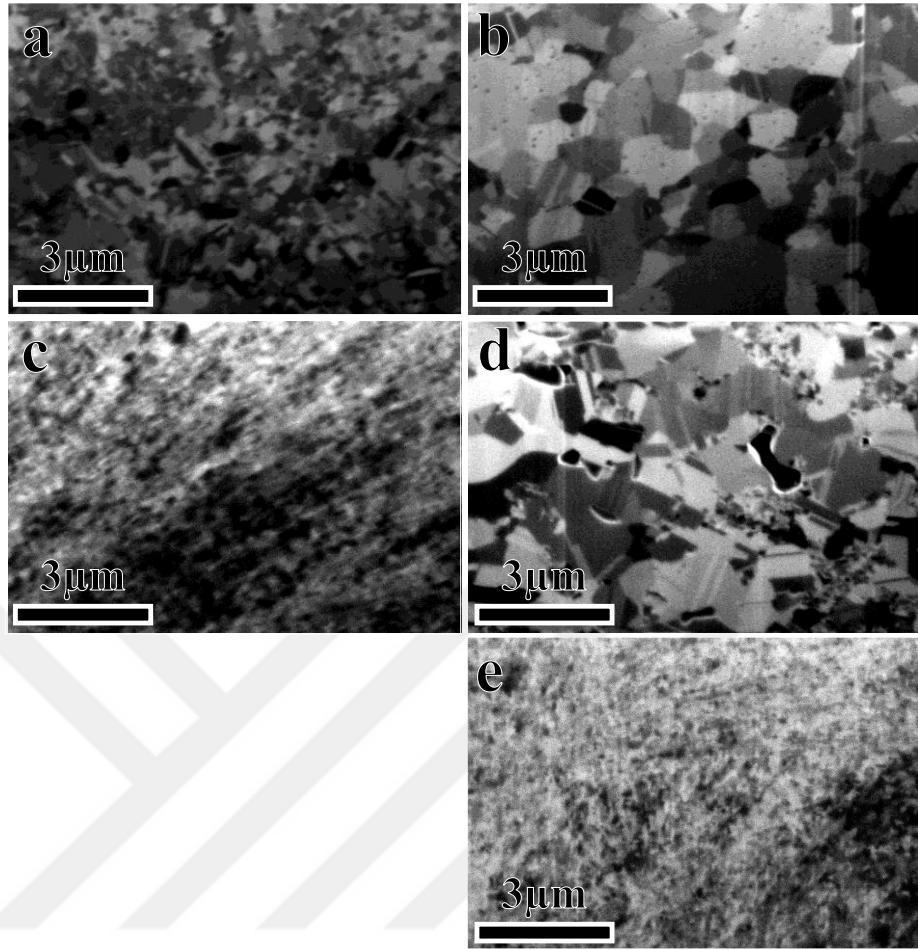
Şekil 5.16. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN, b) CCFN-1Y₂O₃, c) CCFN-4Y₂O₃.

Ek olarak, tavlamadan sonra mikroyapıda bir miktar Cr₇C₃ fazı oluşmasına rağmen, 1100 °C'de tavlamadan sonra bile YMK kristal yapıda bir faz dönüşümü olmadığı tespit edilmiştir.

5.3.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri

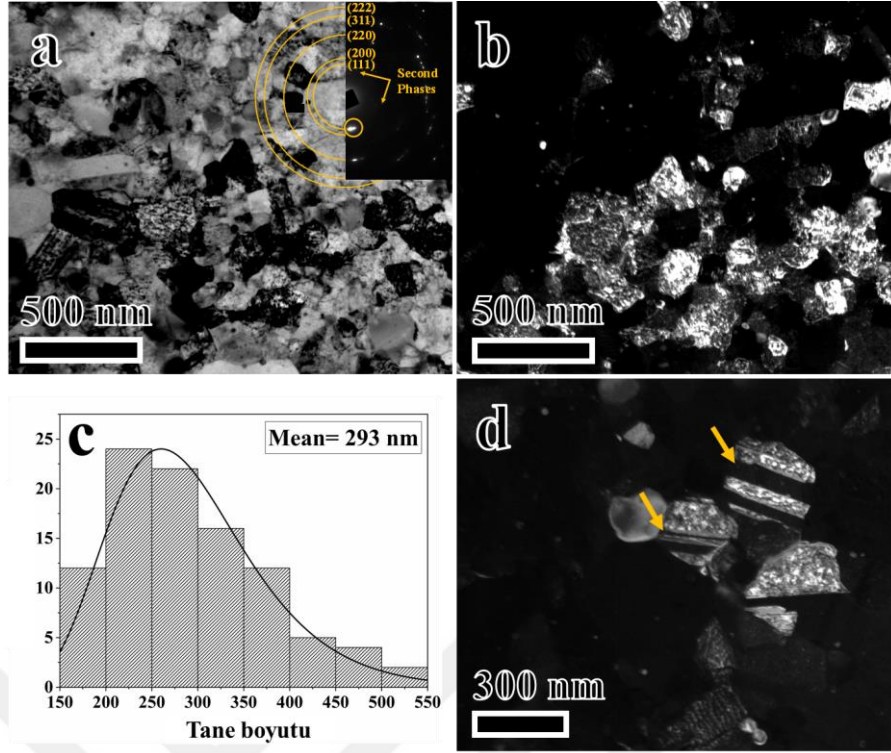
Şekil 5.17, FIB-CCI yöntemi ile 900 °C ve 1100 °C'de tavlamadan sonra YEA'ların mikroyapısal gelişimini göstermektedir. Şekil 5.17'den anlaşılacağı üzere, CCFN alaşımı 900 °C tavlama sonrası belirli bir miktarda tane büyümesi göstermesine rağmen, tane boyutu 500 nm'nin altında kaldığı için aşırı bir irileşme göstermemiştir.

Bununla birlikte, tavlama sıcaklığının 1100 °C'ye çıkması sonucu tane büyümesini miktarı artmakta ve Şekil 5.17 (b)'de görüldüğü gibi CCFN YEA'da küçük tanelerin tamamen tüketilmesi sonucu tane boyutu 1,45 µm seviyelerine yükselmiştir. Bu nedenle, öğütülmüş nanokristal yapıdaki CCFN alaşımı yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararlı değildir denebilir. Aksine, nano boyutlu Y₂O₃ eklenmesi tavlamaya bağlı gerçekleşen tane irileşmesini engellemektedir. Şekil 5.17 (c) ve (d) sırasıyla 900 °C ve 1100 °C'de tavlamadan sonra CCFN-1Y₂O₃ YEA'sının FIB resimlerini göstermektedir.



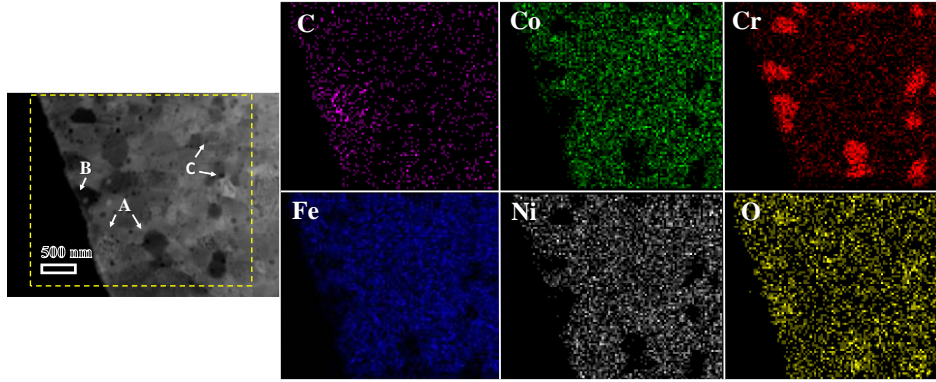
Şekil 5.17. FIB görüntüleri. (a) 900 °C'de tavlama sonrası CCFN, (b) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN, (c) 900 °C'de tavlama sonrası CCFN - 1Y₂O₃, (d) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN - 1Y₂O₃ ve (e) 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN - 4Y₂O₃.

Şekil 5.17 (c)'den tam tane boyutlarını tahmin etmek zor olsa da mikro yapının hala nano boyutlarda olduğu rahatça söylenebilir. Bu durum ağırlıkça %1 Y₂O₃ ilavesinin 900 °C'de termal kararlılığı arttırdığını göstermektedir. Mikro yapıların daha detaylı olarak incelenebilmesi için 900 °C'de tavlama sonrası CCFN, 900 °C'de tavlama sonrası CCFN-1Y₂O₃ ve 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN-4Y₂O₃ alaşımlarına TEM incelemeleri yapılmıştır. Şekil 5.18'de 900 °C'de tavlama sonrası CCFN YEA'sının kırınım deseni içeren aydınlık alan ve karanlık alan resimlerini ve tane boyutu dağılım grafiğini içeren TEM görüntüsü bulunmaktadır. Şekilde, CCFN alaşımı mikro yapısının 200 ile 300 nm arasında baskın bir tane boyut dağılımına sahip olduğu, bazı tanelerin ise 500 nm civarında bir değere ulaştığı görülmektedir. Ortalama tane boyutu ise 293 nm olacak şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 5.18. CCFN yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonra TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) karanlık alan görüntüsü, c) tane boyutu dağılım grafiği ve d) yüksek büyütmede karanlık alan görüntüsü.

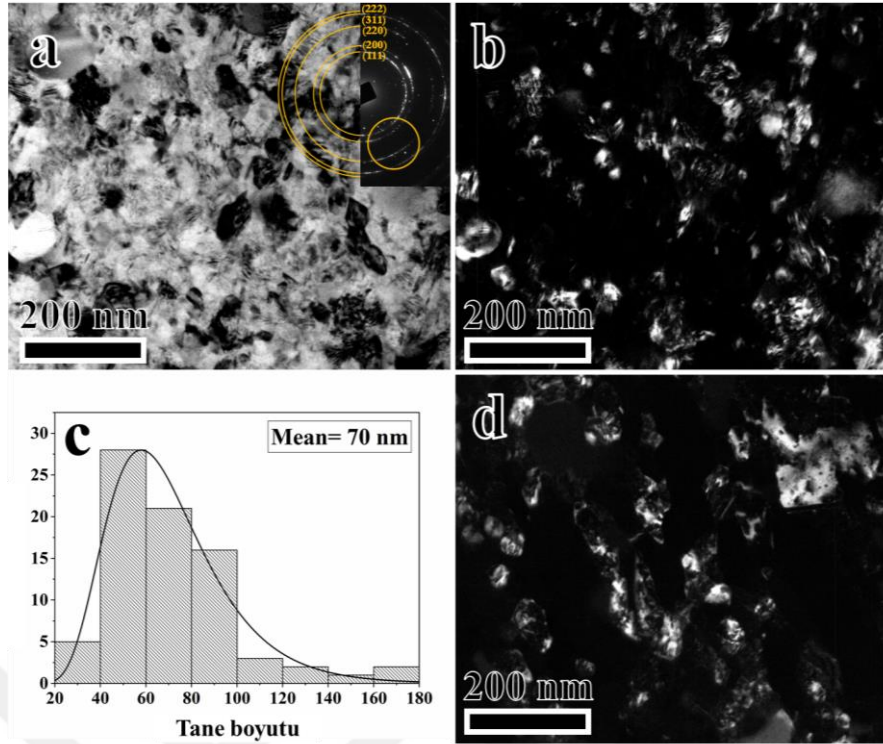
Aydınlık alan resmindeki kırınım deseninde yer alan parlak noktalar, yapıda ymk kristallerine ek olarak ikincil fazların oluştuğunu göstermektedir. Bu nedenle, yüksek açılı açıl karanlık alan görüntüleme (HAADF) ve enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) haritalama ile daha fazla TEM araştırması yapılarak ve Şekil 5.19'da gösterilmiştir. EDS haritalamasından anlaşılacağı üzere, ymk taneleri Co, Fe ve Ni elementlerini içermekte olup, bu tanelerde Cr elementinin olmadığı tespit edilmiştir. Tam tersine, Cr bakımından zengin tanelerde de Co, Fe ve Ni elementlerinin azalan oranlarda bulunduğu görülmektedir. Koyu renkli tanelerde karbon (C) dağılımı daha baskın görünürken, oksijen (O) içeren Cr-o partiküllerinin Cr-C fazlarına göre daha küçük tane boyutlarında olduğu anlaşılmaktadır. Böylece, mikro yapının Cr bakımından zengin karbür fazları ve rastgele dağıtılmış Cr bakımından zengin oksit partikülleri içeren bir ymk matrisinden oluştuğu söylenebilmektedir. Buna göre, Şekil 5.19'da görülen kontrastlar olan (A) ymk, (B) Cr_7C_3 fazı ve (C) Cr_2O_3 fazlarını temsil etmektedir. Tespit edilen O ve C'nin öğütme esnasındaki kirlilikten ve proses kontrol ajanı olan dodekandan gelebileceği öngörülmektedir.



Şekil 5.19. CCFN yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonrası yüksek açılı açıl kararlık alan (HAADF) görüntüsü.

Bununla birlikte, Cr bakımından zengin partiküllerin boyutları karbürler için 300 nm civarında iken oksitler için 40 nm'den küçük olarak belirlenmiştir. Bulgularımıza benzer şekilde, Praveen ve ark. [72] CoCrFeNi alaşımının ısıtıl işleminden sonra yapısında Cr_7C_3 ve Cr_2O_3 ikincil fazlarının oluşumunu bildirmiştir.

Nano boyutta Y_2O_3 ilavesinin ana alaşımın termal kararlılığının üzerine etkisinin araştırılabilmesi için , 900 °C'de tavlama sonrası CCFN-1 Y_2O_3 ve 1100 °C'de tavlama sonrası CCFN-4 Y_2O_3 alaşımının TEM görüntüleri Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de gösterilmiştir. Şekil 5.20 (a, b ve d)'de verilen aydınlık ve kararlık alan görüntülerinden anlaşılacağı üzere, CCFN-1 Y_2O_3 'ün mikro yapısı, 900°C'de tavlama sonrası ymk kristal yapılı nanokristal tanelerden oluşmaktadır. Şekil 5.20'de verilen birçok kararlık alan görüntüsünden elde edilen tane boyutu dağılımı, tanelerin çoğunun 40 ile 100 nm arasında değiştiğini ve tane boyutunun ortalama 70 nm değerine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 5.21'de CCFN-4 Y_2O_3 alaşımı için verilen aydınlık ve kararlık alan görüntülerinden, mikro yapının ortalaması 72 nm olan ve 50 ile 90 nm arasında değişen tanelerden oluştuğunu göstermektedir. Kırınım deseninin konumları nedeniyle, Şekil 5.20'de görülen nano ölçekli küresel parçacıklar oksit fazları olarak belirtilmiştir. Özellikle Y_2O_3 miktarı düşük olan numuneler için kırınım desenlerinde ve kararlık alan görüntülerinden çok ince oksit partiküllerini görmek zordur. Öte yandan, Y_2O_3 miktarı artırıldığında, CCFN-4 Y_2O_3 için bu oksit fazları 1100°C'de tavlama sonrası Şekil 5.21(b)'de görüldüğü gibi anlaşılabilir hale gelmektedir.

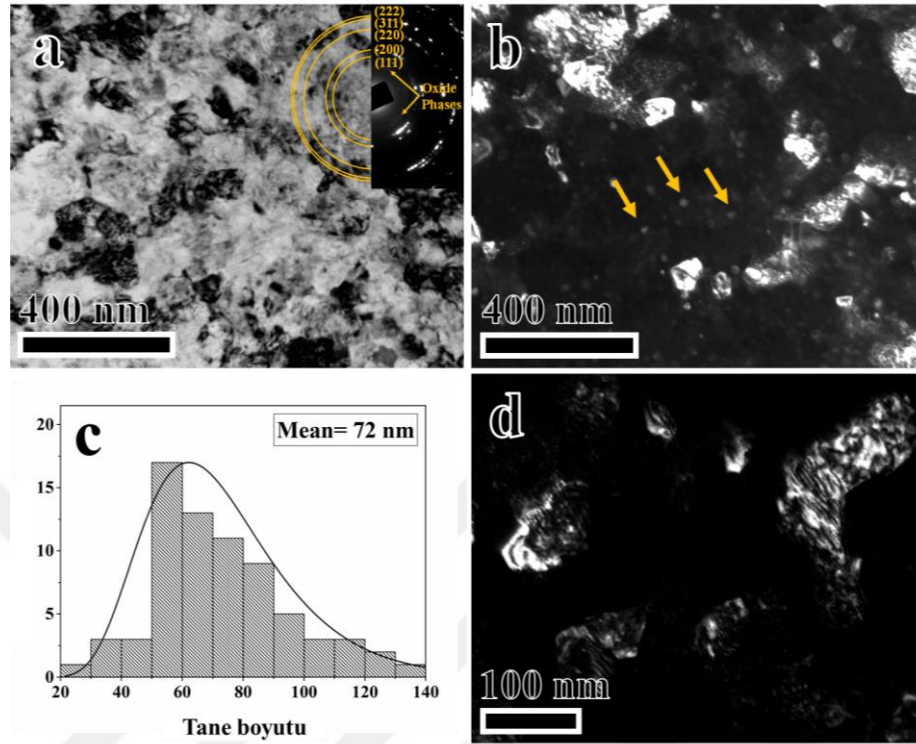


Şekil 5.20. CCFN-1Y₂O₃ yüksek entropi alaşımının 900 °C tavlama sonrası TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) ve d) karanlık alan görüntüleri, c) tane boyutu dağılım grafiği.

Ayrıca, ısıl işlem sonrası Şekil 5.18'de oklarla gösterildiği gibi tavlama ikizleri oluşabilmektedir. Ymk kristal yapıya sahip alaşımların mikro yapısında tavlama ikizlerinin oluşumu, farklı eğimli (111) yüzeylerdeki [142] büyüme kazalarından kaynaklanmaktadır ve bazı durumlarda dislokasyon hareketlerini engellediği değerlendirilmektedir [143].

Şekillerden görüldüğü gibi, öğütme sonrası CCFN YEA'sının nanokristal mikro yapısı, sırasıyla 900 ve 1100 °C'de tavlama sonrası 293 nm ve 1.45 µm ortalama tane boyutları elde edildiğinden yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararlı değildir. YEA'lar da dahil olmak üzere nanokristal malzemeler için yüksek sıcaklıklarda tane irileşmesi gösterdiği bilinmektedir. Örneğin, Schuh ve ark. [120], CrCoNi orta entropi alaşımının 50 nm tane boyutunun 800 °C'de 1 saat tavlama sonrası 3 µm'ye yükseldiğini bildirmiştir. Nanokristal yapılarda tane sınırlarının geniş olması nedeniyle tane sınırlarının fazla ara yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir [121, 144]. Bu depolanan fazla enerji tane irileşmesi için itici bir güç oluşturmaktadır ve bu durum Şekil 5.17 (b)'de gösterildiği gibi tane büyümesi ile sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte, nano boyutlu Y₂O₃ parçacıklarının eklenmesi, aynı sıcaklıkta tavlama sonrası tane

irileşmesini yavaşlatmakta olup, 70 nm ortalama tane boyutu ağırlıkça %1 Y₂O₃ ilavesiyle 900 °C'de korunmaktadır.



Şekil 5.21. CCFN-4Y₂O₃ yüksek entropi alaşımının 1100 °C tavlama sonra TEM görüntüleri. a) kırınım desenini içeren aydınlık alan görüntüsü, b) oksit fazları gösteren okları içeren karanlık alan görüntüsü, c) tane boyutu dağılım grafiği ve d) yüksek büyütmede karanlık alan görüntüsü.

Y₂O₃ parçacıklarının yüksek sıcaklıklarda bile kararlı halde kaldığı ve tane sınırlarını kinetik olarak sabitleyerek tane büyümesini engellediği bildirilmiştir [112]. Örneğin, Vilemová ve ark. [145], CoCrFeMnNi YEA'nın tane boyutunun, Y₂O₃ partiküllerinin sabitleme etkisi nedeniyle 1150 °C sinterlemeden sonra 0,8 µm'den 0,4 µm'ye düştüğünü göstermiştir. Oksit parçacıklarının sabitleme basıncının, Zener denklemi (5.2) tarafından önerildiği gibi mikro yapıdaki parçacık boyutuna ve parçacık hacim fraksiyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir [122].

$$d = \frac{D_p \alpha}{0.75 f} \quad (5.2)$$

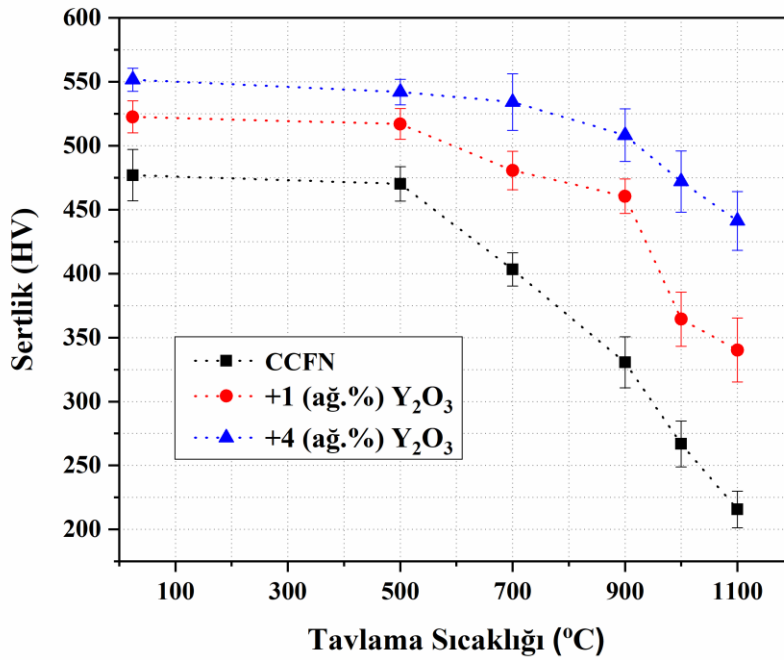
Burada d stabilize edilen tane boyutunu, D_p sabitleyici tanelerin çapını ve f de sabitleyici tanelerin hacim fraksiyonunu göstermektedir. Ek olarak α ise 0,25 ile 0,5 arasında değişen bir sabiti bildirmektedir. Bu nedenle, 900 °C'de tavlama sonrası

CCFN'nin 293 nm tane boyutu ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %1Y₂O₃ parçacıklarının tane sınırlarında oluşturduğu artan basınç sonucunda denkleme uygun olarak tane boyutunu 70 nm'de stabilize etmektedir. Tane büyümesini engelleyen basıncın sabit olmadığı ve artan tavlama sıcaklığı ile arttığı belirtilmektedir [122]. Bu sebepten, tavlama sıcaklığı 1100 °C'ye çıkarıldığında, ağırlıkça %1Y₂O₃ ilavesi tane büyümesini engellemek adına yetersiz hale gelmekte olup Şekil 5.17 (d)'de görüldüğü gibi tane büyümesi gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, bu oksit parçacıklarının tane sınırı hareketine karşı etkinliği, yukarıda verilen Zener denkleminin önerdiği gibi daha büyük hacim fraksiyonları ile artacaktır. Bu nedenle, ağırlıkça %4'e artan Y₂O₃ ilavesi, 1100 °C'de tane sınırlarına daha yüksek sabitleme kuvveti uygulayarak, Şekil 5.21'de görüldüğü gibi 72 nm'de tane boyutu elde edilmesini sağlamaktadır. Benzer şekilde, Gwalani ve ark. [146] Al_{0,3}CoCrFeMnNi alaşımına %1 ve %3 Y₂O₃ ilavesi sonrası 848 nm ve 748 nm tane boyutlarının elde edildiği bildirmişlerdir. Bu durum artan oksit fazı miktarının daha iyi termal kararlılık sağladığını bu çalışma ile beraber desteklemektedir.

5.3.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi

Sertliğin mikroyapısal değişime bağımlılığı, tavlama sıcaklığın ve Y₂O₃ miktarının bir fonksiyonu olarak YEA'lardaki mekanik özellikleri araştırmak için kullanılmıştır. Şekil 5.22'de görüldüğü gibi, CCFN alaşımının öğütülmüş sertliği, aynı alaşımın ark-ergitme ile üretilmiş sertliğinden (116 ± 3 HV) [128] dört kat daha yüksek olan 477 ± 20 HV civarındadır. Mekanik alaşımlanmış YEA'ların artan sertliği, nano boyutlu tanelerin oluşumuna ve yüksek enerjili mekanik alaşımlama sırasında oluşan yüksek kusur yoğunluğuna bağlanmaktadır [11, 147].

Mekanik alaşımlama sonrası sertlik sonuçları, mikro yapı içindeki dislokasyon hareketini azaltan oksit dağılımı sertleştirilmesi [148] nedeniyle sırasıyla ağırlıkça %1 ve %4 nano boyutlu Y₂O₃ ilavelerinin eklenmesiyle 522 ± 12 HV ve 551 ± 9 HV'ye yükselmektedir. Yine mekanik alaşımlanmış CCFN'nin sertliği, dramatik tane irileşmesi nedeniyle sırasıyla 900 ve 1100 °C'de tavlama sonrası sertliği 330 ± 20 HV ve 220 ± 14 HV'ye düşürerek 700 °C 'de ve üzerinde hızlı bir düşüş göstermektedir. Ana alaşım ile karşılaştırıldığında, CCFN-1Y₂O₃ alaşımının sertliğinde düşüş 900 °C'ye kadar kademeli olarak gerçekleşirken, tavlama sıcaklığı 1100 °C'ye çıkarıldığında Şekil 5.17 (d)'de görülen tane büyümesinden dolayı bu değer 340 ± 25 HV'ye kadar düşmektedir.



Şekil 5.22. CCFN-xY₂O₃ (x:0,1 ve 4 ağırlık %) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri

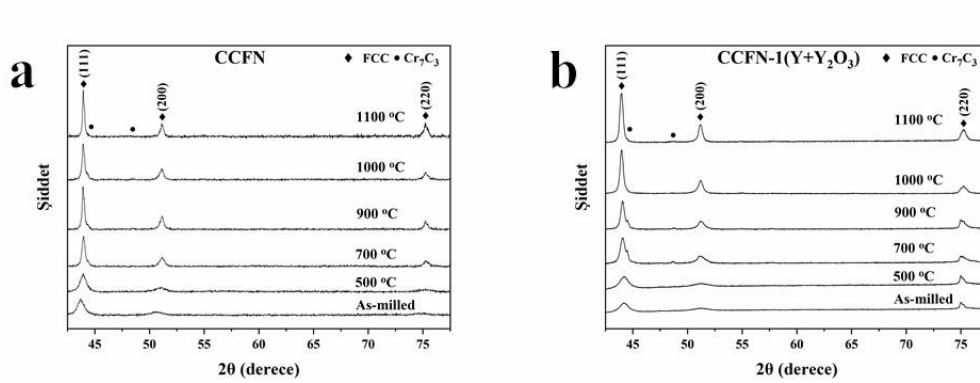
Ancak, ağırlıkça %4Y₂O₃ ilavesi, 1100 °C'de tavlama sonrası sertliği 441 ± 23 HV seviyelerinde tutmaktadır. 1100 °C gibi yüksek sıcaklıkta tavlama sonrası dahi CCFN-4Y₂O₃ alaşımının sertliğinin (441 ± 23 HV), mekanik alaşımlanmış CCFN alaşımının sertliğine (477 ± 20 HV) yakın olduğuna dikkat edilmelidir. Elde edilen bu yüksek sertlik, Y₂O₃ partikülleri eklenerek elde edilen daha küçük boyutuna ve nano boyutlu engellere atfedilmektedir. Belirtildiği üzere, Y₂O₃ içeren CCFN alaşımları özellikle yüksek tavlama sıcaklıklarında, ana alaşımdan daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Bu durum, Y₂O₃ ilavesiyle elde edilen oksit dağılım sertleşmesinin, tane boyutu etkisine ek olarak YEA'ların sertliğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

Bu çalışmada bildirilen sonuçların, nanokristal yapılı CoCrFeNi YEA tozlarının konsolidasyon sürecini basitleştirmesi ve mekanik özelliklerinde önemli bir düşüş olmaksızın yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılacak bir potansiyel oluşturması beklenmektedir.

5.4. İtiryum (Y) Ve Nano Boyutta İtiryum Oksit (Y_2O_3) Katkılarının CoCrFeNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri Üzerine Hibrit Etkisinin Araştırılması

5.4.1. Kristal yapı incelemeleri - XRD grafikleri

Şekil 5.23, mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası CoCrFeNi yüksek entropi alaşımının %1 (Y + Y_2O_3) ilaveli ve ilavesiz XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.23 (a) ve (b), her iki alaşımın mikro yapısında tek fazlı ymk kristal yapısının bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.23. Alaşımların mekanik alaşımlama ve tavlama sonrası X-ışınları difraksiyonu sonuçları. a) CCFN, b) CCFN-1($Y+Y_2O_3$).

Bu, başlangıç toz karışımında Y elementinin katı çözültü oluşturarak çökeldiğini doğrulamaktadır. Ek olarak, Y_2O_3 tozlarının hacim oranı çok az olduğunda dolayı, Şekil 5.23 (b)'de gösterilen XRD pikleri ile tespit edilememektedir. Her iki alaşım için öğütülmüş kristal kırınım piklerinde gözlemlenen önemli bir genişleme, mekanik alaşımlama işlemi tarafından oluşan tane inceltme ve artan kafes gerilmesini göstermektedir [97, 149]. CCFN ve CCFN-1($Y + Y_2O_3$) alaşımlarının öğütme sonrası tane boyutları Scherrer denklemi ile sırasıyla 10 nm ve 7,8 nm olarak hesaplanmıştır. CoCrFeNi yüksek entropi alaşımı için elde edilen tek ymk fazı ve nano boyutlu taneler literatürle uyumludur. Örneğin, Shang ve ark. [150], mekanik alaşımlama ile üretilen CoCrFeNi YEA'sının mikroyapısal gelişimini incelemiş ve alaşımın öğütme sonrası ymk kristal yapısında olduğunu ve 6 nm tane boyutundan oluştuğunu bildirmektedir.

Farklı sıcaklıklarda tavlama sonrası her iki alaşımın da XRD grafikleri aynı şekil içerisinde verilmiştir. Şekil 5.23(a) ve (b)'den açıkça görülmektedir ki, her iki alaşım için

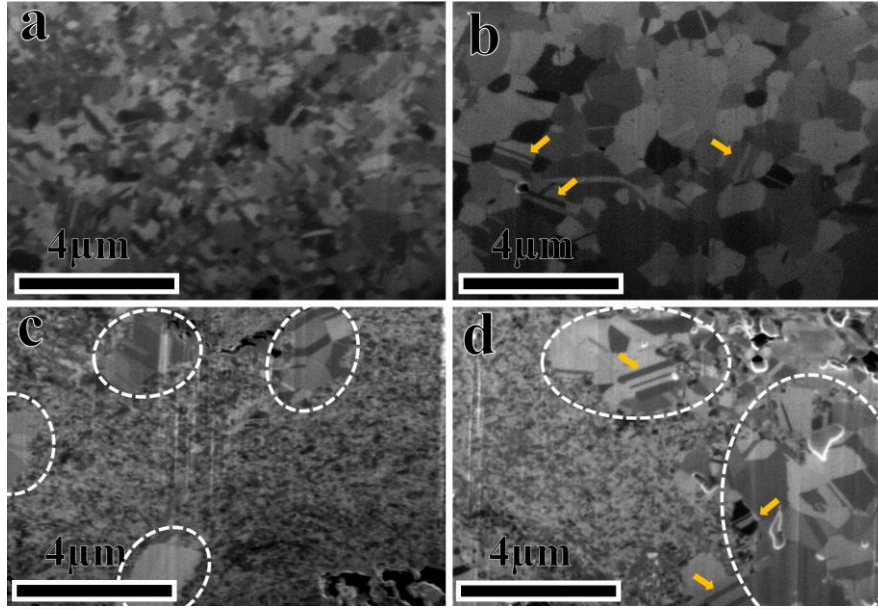
de sıcaklığa bağlı meydana gelen tane büyümesi ve stres gevşemesinin bir sonucu olarak pik yoğunlukları artmıştır ve pikler keskinleşmiştir. Tavlama işlemlerinin her iki aşımında da 1100 °C'ye kadar belirgin yapısal değişikliklere neden olmadığı, yani mekanik alaşımlamadan sonra oluşan öğütülmüş kristal yapıların yüksek sıcaklıklarda tavlama sonrası yapısal kararlılıklarını koruduğu belirtilmelidir. Bununla birlikte, artan tavlama sıcaklıkları ile her iki aşımın mikro yapısında karbür oluşumu ile ilgili ek pik (Cr_7C_3) fark edilebilir hale gelmektedir. Proses kontrol ajanının çıkarılması sırasında karbon kirliliğinin mikro yapıda kaldığı ve tavlama sonrasında karbür oluşumuna neden olduğu varsayılmaktadır. Bulgularımıza benzer şekilde, CoCrFeNi YEA'nın tavlama sonrası karbür oluşumu daha önce Praveen ve ark. [92] tarafından rapor edilmiştir.

5.4.2. Mikroyapısal incelemeler - FIB ve TEM görüntüleri

500 ve 700 °C'nin altında olan düşük tavlama sıcaklıklarında, alaşımların tane boyutlarının 30 nm altında olduğu Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda tavlama sonrası alaşımların mikro yapıları, tane irileşmesinden dolayı FIB ile karakterize edilmiştir.

Şekil 5.24'te (a) ve (b) CCFN alaşımının 900 °C ve 1100 °C tavlama sonrası FIB resimlerini gösterirken, (c) ve (d)'de ana aşımı Y ve Y_2O_3 ilavesi ile CCFN-1($Y + Y_2O_3$) alaşımının 1000 °C ve 1100 °C tavlama sonrası FIB resimlerini göstermektedir. Şekil 5.24 (a)'dan öğütülmüş CCFN alaşımını tane boyutunun 900 °C tavlama sonrası 300 nm'ye çıktığı görülmekte olup ve bu sebepten termal olarak yüksek sıcaklıklarda kararlı olmadığı söylenebilmektedir.

Nanokristal yüksek entropi alaşımındaki geniş tane sınırı alanında biriken aşırı serbest enerjinin azalması, bu tane büyümesini tetiklemektedir [151]. Artan tavlama sıcaklığı ile tane büyümesi için artan itici gücün de artması nedeniyle 1100 °C'de tavlama sonrası 1300 nm'ye ulaşan tane büyümesi görülmektedir [72, 150]. Öte yandan, Y ve nano boyutlu Y_2O_3 tozlarının eklenmesiyle mikro yapıda belirgin iki farklı bölge görülmektedir. Y ve nano boyutlu Y_2O_3 tozlarının eklenmesi ile termal kararlılık sağlandığı ve mikro yapının nano ölçekli tanelerden oluştuğu görülse de mikro yapıda tane boyutu 2 mikron üstü olan taneler de görülmektedir ki bu olay anormal tane büyümesi olarak bilinmektedir.



Şekil 5.24. CCFN alaşımının a) 900 °C b) 1100 °C tavlama sonrası, CCFN-1(Y+Y₂O₃) alaşımının a) 1000 °C, b) 1100 °C tavlama sonrası FIB görüntüleri.

Bu durumu gösteren resimler 1000°C ve 1100 °C'de tavlama sonrası elde edilen mikro yapılar ile Şekil 5.24'te verilmektedir. Ek olarak, ok işaretleri ile belirtilen tavlama ikizleri yapıda oluşmaktadır. Yüksek enerjili mekanik alaşımlama gibi şiddetli plastik deformasyonların mikro yapıda yüksek depolanmış enerjiyi indüklediği ve bunun da mikro yapıda tavlama ikizlerini oluşturduğu açıklanmaktadır [152].

Gözlenen tane boyutu kararlılığı, düşük sıcaklıklarda Y'nin termodinamik etkisine ve daha yüksek sıcaklıklarda Y₂O₃'ün kinetik etkisine ve karbür oluşumuna bağlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ikinci fazların (ör. Y₂O₃) eklenen termodinamik kararlılık sağlayıcılar (ör. Y) kadar etkili olamayacağı çalışmalarda rapor edilmiştir [144]. Bu, daha düşük sıcaklıklarda Y ve Y₂O₃'ün difüzyon mesafesi ile açıklanabilir. Sıcaklığa maruz kalınması üzerine difüzyon nedeniyle mikro yapıda Y elementleri yeniden yapıda çökmesi beklenir veya Y elementleri ilk tane sınırı ağının genişlemesi sırasında süpürülebilmektedir. Nanokristal yapılarda bu tarz büyük boyutlardaki atomların çökelti oluşturması sonucu termal kararlılığın artırıldığı gösterilmektedir [121]. Ancak, her ne kadar nano boyutta olsa da Y₂O₃ partikülleri yapıda difüze olmamaktadır. Ek olarak, Y₂O₃ gibi ikinci fazların tane sınırını sabitlemesi ve termal kararlılığa katkıda bulunması için, CCFN alaşımının tane boyutunun eklenen Y₂O₃ tozlarından daha büyük olması gerekir ki bu özellikle düşük sıcaklıklarda durum böyle değildir. Buna göre, Y₂O₃ tozlarının etkili bir şekilde Zener basınç kuvveti uygulaması yoluyla mikro yapıyı stabilize edebilmesinden önce mikro yapıda bir miktar tane büyümesinin gerçekleşmesi beklenir.

Y_2O_3 tozlarının daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu, tane sınırları üzerindeki orijinal basıncı koruduğu ve daha fazla tane büyümesine izin vermediği bilinmektedir.

Ek olarak, Şekil 5.24 (c) ve (d)'de gösterilen mikro yapılarda büyük taneler olmasına karşın, mikro yapının kalan kısmındaki tanelerin boyutu nano ölçeklerde olduğu için termal kararlılık göstermektedir. Bu nedenle, anormal tane büyümesinin, Y ve Y_2O_3 ilaveli alaşımların mikroyapısal gelişimini etkilediğine dikkat edilmelidir. Anormal tane büyümesinin, Y_2O_3 gibi partiküllerin homojen olmayan Zener basınç kuvveti uygulaması yoluyla ortaya çıktığı bilinmektedir [153].

5.4.3. Mekanik özelliklerin incelenmesi

Farklı tavlama sıcaklıklarının incelenen yüksek entropi alaşımlarının sertliği üzerindeki etkisi Şekil 5.25'de gösterilmektedir. Çalışma kapsamında alaşımların sertleşme etkileri farklı mekanizmalarla açıklanabilmektedir. Örneğin, öğütülmüş CCFN alaşımının ana sertleştirme etkisinin tane boyutu küçülmesi yani Hall-Petch mekanizması olması beklenir, çünkü mikro yapılarda dislokasyon hareketlerine tane sınırları dışında karşı koyacak engeller bulunmamaktadır.

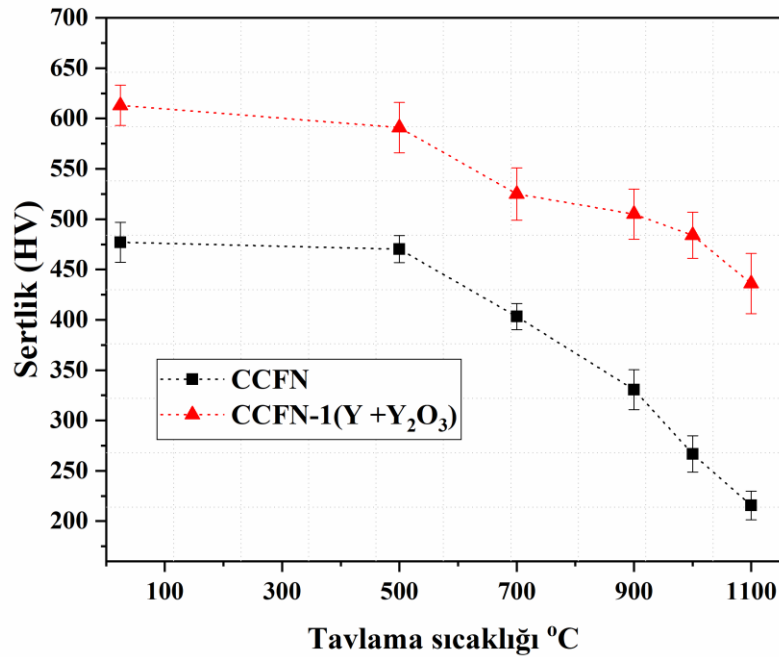
Öte yandan, eklenen nano boyutlu Y_2O_3 fazlarının ve Y elementinin, sırasıyla Orowan güçlendirmesine ve çökelti sertleştirmesine dayalı olarak öğütülmüş tozların sertliğini daha da artırması beklenmektedir [25, 154]. Buna göre, CCFN ana alaşımının 475 HV öğütülmüş sertliği Y ve Y_2O_3 ilavesiyle 615 HV değerine yükselmektedir. Tavlama işleminin, Şekil 5.24'de gözlemlenen tane büyümesi nedeniyle sertlikte bir azalmaya neden olması beklenmektedir. 500 °C gibi düşük sıcaklıktaki ilk tavlama sertlikte küçük bir azalmaya neden olurken, Scherrer eşitliği tarafından hesaplanan tane boyutu her iki alaşım için de önemli ölçüde artmamakta ve yaklaşık 15 nm seviyesinin altında kalmaktadır.

Bununla birlikte, 600 °C tavlama sonrası tane boyutunda ani bir düşüş görülmektedir. Bu durum, 500 ile 700 °C arasında gerçekleşen gerilim rahatlamasından ve belirli ölçüde tane büyümesinden kaynaklanmaktadır. Tavlama sıcaklıklarındaki daha fazla artış, CCFN alaşımı için sertliğin önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır ve sonunda 1100 °C'de tavlama sonrası sertlik yaklaşık 200 HV seviyelerine düşmektedir.

CCFN yüksek entropi alaşımı ile karşılaştırıldığında, eklenen Y ve nano boyutlu Y_2O_3 ilavesiyle sertlikteki azalma kademeli olarak gerçekleşmektedir ve 1100 °C'de tavlama sonrası bile 450 HV gibi yüksek bir değerde kalmaktadır. Bu durum, hem Şekil

5.24'de gösterildiği gibi daha düşük seviyede tutulan tane boyutunun hem de Orowan mekanizmasına dayalı mikro yapıdaki Y_2O_3 ve karbür fazlarının güçlendirme etkisinin bir sonucudur.

Yapı malzemelerinin tane boyutundaki azalmanın mekanik özelliklerinde artışa neden olduğu bilinmektedir. Ancak tane boyutu küçüldükçe malzemedeki tane sınır alanı artar ve malzemeler sıcaklığa karşı kararsız hale gelir. Nanokristal yapıdaki YEA'lardaki tane sınırlarının kararsız olması, bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta potansiyel uygulamasını sınırlamaktadır ve ayrıca yüksek sıcaklıkta presleme/sinterleme sırasında tane büyümesi nedeniyle mukavemetlerini azaltmaktadır. Bu çalışmada, nanokristal yapıları CCFN yüksek entropi alaşımının tane boyutu kararlılığı ve sertliği, Y ve nano boyutlu Y_2O_3 ilaveleri ile araştırılmıştır. CCFN ana alaşımının öğütülmüş nanokristal tane boyutunun yüksek sıcaklıklarda tavlama sonrası mikron boyutlarına irileştiği, Y ve nano boyutlu Y_2O_3 ilavesinin mikroyapısal stabilite sağladığı ve tane büyümesini geciktirdiği bulunmuştur.



Şekil 5.25. CCFN ve CCFN-1(Y + Y₂O₃) alaşımlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri.

Bu çalışmada bildirilen sonuçlar, çözünen atom ve nano boyutlu engellerin kombinasyonu ile yüksek sıcaklıkta tane boyutu kararlılığı ve yüksek mukavemet elde

edilebileceğini göstermektedir. Termal kararlı mikro yapının yanı sıra eklenen nano boyutlu Y_2O_3 partiküllerinin daha yüksek sertlik için gerekli olduğu bulunmuştur.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, nanokristal yapıları eşatomik CoCrFeNi yüksek entropi alaşımı, termal kararlılık sağlayıcılar olan (Y) İtiryum ve (Zr) Zirkonyum (atomca %1 ve %4) ve (Y₂O₃) İtiryum oksit (ağırlıkça %1 ve %4) ilaveleri sonrası mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmiştir. Mekanik alaşımlama ile üretilen yüksek entropili alaşımlar, 500 ila 1100 °C arasında 1 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutularak oda sıcaklığında fırın içerisinde soğuması beklenmiştir. Tavlama sıcaklığı ve termal kararlılık sağlayıcıların oranının bir fonksiyonu olarak, mekanik alaşımlanmış ve tavllanmış YEA'ların mikro yapı araştırmaları için X-ışını kırınımı (XRD), odaklanmış iyon ışını mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Üretilen yüksek entropi alaşımları ayrıca sertlik testlerine tabi tutulmuştur. Alaşımların mekanik özelliklerinin değerlendirilebilmesi için mikroyapı ve sertlik arasındaki ilişki yorumlanmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;

- Nanokristal yapıları CoCrFeNi YEA'sı, mekanik alaşımlama sonrası ymk kristal yapıda olup 1100 °C'de dahi bu ymk yapısı korunmaktadır.
- CoCrFeNi YEA'sının mekanik alaşımlama sonrası ~10 nm olan tane boyutu, 900 ve 1100 °C'de tavlama işlemleri sonrası 293 nm ve ~1.5 µm seviyelerine yükselmektedir. Bu durum, CoCrFeNi alaşımının yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığa sahip olmadığını göstermektedir.
- 900 °C'de tavlama sonrası CoCrFeNi alaşımının yapısında ymk kristalleri dışında az miktarda Cr₇C₃ ve Cr₂O₃ intermetaliklerinin bulunduğu XRD ve TEM sonuçlarıyla gösterilmiştir.
- %1 ve %4 Y içeren CoCrFeNi YEA'ları mekanik alaşımlama sonrası ~10 nm tane boyutuna sahip olacak şekilde nanokristal yapıda sentezlenmiştir.

- %1Y ilavesi ile 900 °C’de tavlama sonrası 88 nm tane boyutu elde edilirken, %4Y ilavesi ile 1100 °C’de tavlama sonrası tane boyutu 95 nm olarak belirlenmiştir. Bu durum, Y ilavesi ile yüksek sıcaklıklarda tane boyutu kararlılığının sağlandığını göstermektedir.
- CoCrFeNi YEA'sının mekanik alaşımlama sonrası sertliği 1100 °C'de tavlamadan sonra 475 HV'den 220 HV'ye düşerken, sertlikteki azalma Y ilaveleriyle nispeten kademeli olmuştur. Örnek olarak, %1Y içeren CoCrFeNi alaşımın sertliği 1100 °C'de tavlamadan sonra 322 HV'ye düşmüş, %4Y ilavesi ile aynı sıcaklıkta tavlamadan sonra bile sertlik değeri 435 HV civarında kalmıştır.
- Elde edilen sonuçlar ile, %1 ve %4Zr ilave edilen YEA'ların 700 °C'ye kadar tavlama işlemi sonrası tane boyutu 100 nm'den küçük değerlerde tutulduğunu göstermektedir.
- CoCrFeNi alaşımının, %1Zr ilavesi ile 900 ve 1100 °C’de tavlama işlemleri sonrası 236 ve 630 nm tane boyutlarına sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Artan Zr miktarı CCFN-4Zr alaşımında ortalama tane boyutunu azaltmasına rağmen, yaklaşık 250 nm tane boyutuna sahip bir matristen ve 3 µm'ye kadar anormal şekilde büyümüş tanelerden oluşan bir bimodal mikroyapı oluşturduğu görülmektedir.
- CCFN-1Zr ve CCFN-4Zr YEA'larının mekanik alaşımlama sonrası sertlikleri sırasıyla 520 HV ve 493 HV değerlerindedir.
- 1100 °C’de tavlama sonrası %4Zr içeren alaşımın sertliği 347 HV değeri ile %1Zr içeren alaşımın sertlik değerinden (315 HV) daha yüksektir.
- Nano boyutlu %1 ve %4Y₂O₃ ilaveleri üretilen alaşımlar nanokristal yapıları olmakla beraber, mikroyapıları ymk kristalinden oluşmaktadır.

- CCFN-1Y₂O₃ alaşımının 900 °C’de tavlamadan sonra tane boyutu 70 nm iken, CCFN-4Y₂O₃ alaşımının 1100 °C’de tavlamadan sonra tane boyutu 72 nm olarak elde edilmiştir.
- Bu durum, yüksek sıcaklıklarda tane boyutu kararlılığı olmayan CoCrFeNi alaşımında Y₂O₃ ilavesi ile termal kararlılık sağlandığını göstermektedir.
- Mekanik alaşımlama sonrası sertlik değerleri %1 ve %4Y₂O₃ eklenmiş alaşımlar için oksit dağılım sertleşmesi mekanizması ile sırasıyla 522 HV ve 551 HV olarak llmştir.
- CCFN-1Y₂O₃ ve CCFN-4Y₂O₃ alaşımlarının 1100 °C’de tavlama sonrası sertlik değerleri de 340 HV ve 441 HV olarak llmştir, ki CCFN-4Y₂O₃ alaşımı için 1100 °C’de bile elde edilen bu değer (441HV) CoCrFeNi YEA’sının mekanik alaşımlama sonrası elde edilen sertlik değerine oldukça yakındır.

6.2 neriler

1. Mekanik alaşımlama parametreleri literatüre uygun olarak seçilmiştir. Bu parametrelerde değişiklik yapılarak (rneğin öğütme süresi) zellikle oksit sertleştirmesi oluşturan Y₂O₃’n yapıda dağılım morfolojisi karşılaştırılabilir.
2. Mekanik alaşımlama ile elde edilen tozlar soğuk pres işlemi ile kompakt hale getirilmiş ve sonrasında tavlannıştır. Tavlama işlemi teorik yoğunluğa ulaşmak kolay olmadığı için, sıcaklık ve basıncın bir arada bulunduğu (rneğin spark plazma sinterleme) prosesler ile alaşımlar kompakt hale getirilebilir. Bu sayede proses parametrelerinin de etkileri araştırılabilir.
3. Tavlama süresinin, termal kararlılık sağlayıcı elementlerin eklenmesine bağlı olarak yapıda oluşan ikinci fazların oluşumu, boyutu ve dağılımı üzerine etkisi incelenebilir.

4. Ø4 mm olan numuneler çalışma kapsamında kullanılmıştır. Daha büyük çaplı malzeme elde edilmesi sağlanarak, sertlik testi dışında, aşınma, korozyon, indentasyon gibi mekanik testler numunelere uygulanarak daha kapsamlı sonuçlar elde edilebilir.
5. Mekanik alaşımlama ile elde edilen tozlar, sonrasında aşırı plastik deformasyon içeren eş kanallı açısal ekstrüzyon ya da yüksek basınçlı burulma gibi yöntemlerle üretilerek mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenebilir.
6. Mekanik alaşımlama sonrası nanokristal yapıya üretilen tozlar, eklemeli imalat yöntemi ile üretilerek mikroyapısal ve mekanik özellikleri incelenebilir.

7. KAYNAKLAR

1. Koch, C.C., et al., *Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications*. 2007: Cambridge University Press.
2. Tekin, M., *MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE NANOKRİSTAL YAPILI METAL ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU*. 2019.
3. Moriarty, P., *Nanostructured materials*. Reports on Progress in Physics, 2001. **64**(3): p. 297.
4. Mishra, R., B. Basu, and R. Balasubramaniam, *Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **373**(1-2): p. 370-373.
5. Jia, D., K. Ramesh, and E. Ma, *Effects of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on constitutive behavior and shear bands in iron*. Acta materialia, 2003. **51**(12): p. 3495-3509.
6. Polat, G. and H. Kotan, *Effect of composition, mechanical alloying temperature and cooling rate on martensitic transformation and its reversion in mechanically alloyed stainless steels*. Metals and Materials International, 2021. **27**(10): p. 3765-3775.
7. Kotan, H., G. Polat, and A.B. Yildiz, *Effect of Hf additions on phase transformation, microstructural stability, and hardness of nanocrystalline 304L stainless steels synthesized by mechanical alloying*. Advanced Powder Technology, 2021. **32**(8): p. 3117-3124.
8. Wang, N., et al., *Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials*. Acta Metallurgica et Materialia, 1995. **43**(2): p. 519-528.
9. Kumar, K., H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*. Acta materialia, 2003. **51**(19): p. 5743-5774.
10. Chokshi, A., et al., *On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*. Scripta metallurgica, 1989. **23**(10): p. 1679-1683.
11. Meyers, M.A., A. Mishra, and D.J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in materials science, 2006. **51**(4): p. 427-556.
12. Koch, C., *Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals*. Scripta Materialia, 2003. **49**(7): p. 657-662.
13. Koch, C., *The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review*. Nanostructured materials, 1993. **2**(2): p. 109-129.
14. Trelewicz, J.R. and C.A. Schuh, *Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys*. Physical Review B, 2009. **79**(9): p. 094112.

15. Peng, H., et al., *Thermal stability of nanocrystalline materials: thermodynamics and kinetics*. International materials reviews, 2017. **62**(6): p. 303-333.
16. Klement, U., et al., *Thermal stability of nanocrystalline Ni*. Materials Science and Engineering: A, 1995. **203**(1-2): p. 177-186.
17. Kotan, H., *Thermal Stabilization and Mechanical Properties of Nanocrystalline Iron-Nickel-Zirconium Alloys*. 2013: North Carolina State University.
18. Eckert, J., J. Holzer, and W. Johnson, *Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys*. Journal of applied physics, 1993. **73**(1): p. 131-141.
19. Kotan, H., et al., *An in situ experimental study of grain growth in a nanocrystalline Fe₉₁Ni₈Zr₁ alloy*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(5): p. 2251-2257.
20. Humpreys, F. and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*. ed. Kidlington: Elsevier, 2004.
21. Koch, C.C., et al., *High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: thermodynamic versus kinetic strategies*. Journal of Materials Research, 2013. **28**(13): p. 1785-1791.
22. VanLeeuwen, B.K., et al., *Thermal stability of nanocrystalline Pd₈₁Zr₁₉*. Acta Materialia, 2010. **58**(12): p. 4292-4297.
23. POLAT, G., A.B. Batibay, and H. Kotan, *Understanding microstructural evolution and hardness of nanostructured Fe₈₉. 5Ni₈Zr₂. 5 alloy produced by mechanical alloying and pressureless sintering*. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2020. **23**(5): p. 1279-1284.
24. Kotan, H., *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, 2019. **34**(3): p. 1266-1272.
25. Kotan, H., et al., *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, 2014. **615**: p. 1013-1018.
26. Xu, H., et al., *Effect of zirconium addition on the microstructure and mechanical properties of 15Cr-ODS ferritic Steels consolidated by hot isostatic pressing*. Fusion Engineering and Design, 2017. **114**: p. 33-39.
27. Krill III, C., H. Ehrhardt, and R. Birringer, *Thermodynamic stabilization of nanocrystallinity*. International Journal of Materials Research, 2005. **96**(10): p. 1134-1141.
28. Weissmüller, J., *Alloy effects in nanostructures*. Nanostructured Materials, 1993. **3**(1-6): p. 261-272.

29. Hassold, G.N., E.A. Holm, and D.J. Srolovitz, *Effects of particle size on inhibited grain growth*. 1990.
30. Srolovitz, D., et al., *Computer simulation of grain growth-III. Influence of a particle dispersion*. *Acta metallurgica*, 1984. **32**(9): p. 1429-1438.
31. Darling, K., et al., *Thermal stability of nanocrystalline Fe–Zr alloys*. *Materials Science and Engineering: A*, 2010. **527**(15): p. 3572-3580.
32. Darling, K.A., et al., *Grain-size stabilization in nanocrystalline FeZr alloys*. *Scripta Materialia*, 2008. **59**(5): p. 530-533.
33. Atwater, M.A., et al., *The thermal stability of nanocrystalline copper cryogenically milled with tungsten*. *Materials Science and Engineering: A*, 2012. **558**: p. 226-233.
34. Chookajorn, T., H.A. Murdoch, and C.A. Schuh, *Design of stable nanocrystalline alloys*. *Science*, 2012. **337**(6097): p. 951-954.
35. Koch, C.C., et al. *Thermal stability of nanocrystalline grain size in ternary Fe-base alloys*. in *Materials Science Forum*. 2013. Trans Tech Publ.
36. Saber, M., et al., *Thermal stability of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Zr additions*. *Materials Science and Engineering: A*, 2012. **556**: p. 664-670.
37. Gusev, A. and A. Kurlov, *Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: model and experiment*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(26): p. 265302.
38. Pérez-Prado, M.T., et al., *Bulk nanocrystalline ω -Zr by high-pressure torsion*. *Scripta Materialia*, 2008. **58**(3): p. 219-222.
39. Tao, S. and D. Li, *Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition*. *Nanotechnology*, 2005. **17**(1): p. 65.
40. Almeida, F., et al., *Nanocrystalline CVD diamond coatings for drilling of WC-Co parts*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011. **29**(5): p. 618-622.
41. Çetin, M.E., et al., *Effect of Y addition on the structural transformation and thermal stability of Ti-22Al-25Nb alloy produced by mechanical alloying*. *Materials Testing*, 2021. **63**(7): p. 599-605.
42. Kotan, H., K.A. Darling, and T. Luckenbaugh, *High Temperature Mechanical Properties and Microstructures of Thermally Stabilized Fe-Based Alloys Synthesized by Mechanical Alloying Followed by Hot Extrusion*. *Metals and Materials International*, 2021. **27**(6): p. 1790-1797.

43. Polat, G., et al., *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*, 2021. **32**(8): p. 3107-3116.
44. Varalakshmi, S., M. Kamaraj, and B. Murty, *Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying*. *Materials Science and Engineering: A*, 2010. **527**(4-5): p. 1027-1030.
45. Salur, E., et al., *Effect of ball milling time on the structural characteristics and mechanical properties of nano-sized Y₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites produced by powder metallurgy route*. *Advanced Powder Technology*, 2021. **32**(10): p. 3826-3844.
46. Doğan, K., et al., *Dispersion mechanism-induced variations in microstructural and mechanical behavior of CNT-reinforced aluminum nanocomposites*. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2022. **22**(1): p. 1-17.
47. Suryanarayana, C., E. Ivanov, and V. Boldyrev, *The science and technology of mechanical alloying*. *Materials Science and Engineering: A*, 2001. **304**: p. 151-158.
48. Koch, C., *Materials synthesis by mechanical alloying*. *Annual review of materials science*, 1989. **19**(1): p. 121-143.
49. Koch, C., *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities*. *Nanostructured Materials*, 1997. **9**(1-8): p. 13-22.
50. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. *Progress in materials science*, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
51. Heitjans, P. and S. Indris, *Fast diffusion in nanocrystalline ceramics prepared by ball milling*. *Journal of materials science*, 2004. **39**(16): p. 5091-5096.
52. Kotan, H. and K.A. Darling, *Phase transformation and grain growth behavior of a nanocrystalline 18/8 stainless steel*. *Materials Science and Engineering: A*, 2017. **686**: p. 168-175.
53. Kotan, H. and K.A. Darling, *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*, 2018. **138**: p. 186-194.
54. Leonel, E., et al., *Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite*. *Cerâmica*, 2014. **60**: p. 267-272.
55. Washko, S. and G. Aggen, *Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*. 2002, ASM International, Materials Park, OH.

56. Cantor, B., et al., *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **375**: p. 213-218.
57. Yeh, J.W., et al., *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*. Advanced Engineering Materials, 2004. **6**(5): p. 299-303.
58. Nayan, N., et al., *Hot deformation behaviour and microstructure control in AlCrCuNiFeCo high entropy alloy*. Intermetallics, 2014. **55**: p. 145-153.
59. Zhang, Y., et al., *Microstructures and properties of high-entropy alloys*. Progress in materials science, 2014. **61**: p. 1-93.
60. Murty, B.S., et al., *High-entropy alloys*. 2019: Elsevier.
61. Chuang, M.-H., et al., *Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1-5x}CrFeNi_{1-5x}Ti_y high-entropy alloys*. Acta Materialia, 2011. **59**(16): p. 6308-6317.
62. Geng, Y., et al., *Vacuum tribological behaviors of CoCrFeNi high entropy alloy at elevated temperatures*. Wear, 2020. **456**: p. 203368.
63. Lucas, M., et al., *Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(7): p. 07E307.
64. Zhou, Y., et al., *Solid solution alloys of Al Co Cr Fe Ni Ti x with excellent room-temperature mechanical properties*. Applied physics letters, 2007. **90**(18): p. 181904.
65. Senkov, O.N., et al., *Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys*. Intermetallics, 2011. **19**(5): p. 698-706.
66. Vaidya, M., K. Guruvidyathri, and B. Murty, *Phase formation and thermal stability of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi equiatomic high entropy alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **774**: p. 856-864.
67. Dolique, V., et al., *Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis*. Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(12-13): p. 1989-1992.
68. Murty, B., et al., *2-High-entropy alloys: basic concepts*. High-Entropy Alloys, 2019: p. 13-30.
69. Jinhong, P., et al., *Microstructure and properties of AlCrFeCuNi_x (0.6 ≤ x ≤ 1.4) high-entropy alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **534**: p. 228-233.
70. Zhang, H., Y. Pan, and Y. He, *Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding*. Journal of thermal spray technology, 2011. **20**(5): p. 1049-1055.

71. Kenel, C., N.P. Casati, and D.C. Dunand, *3D ink-extrusion additive manufacturing of CoCrFeNi high-entropy alloy micro-lattices*. Nature communications, 2019. **10**(1): p. 1-8.
72. Praveen, S., et al., *Exceptional resistance to grain growth in nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy at high homologous temperatures*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **662**: p. 361-367.
73. Miracle, D.B., et al., *Exploration and development of high entropy alloys for structural applications*. Entropy, 2014. **16**(1): p. 494-525.
74. Jien-Wei, Y., *Recent progress in high entropy alloys*. Ann. Chim. Sci. Mat, 2006. **31**(6): p. 633-648.
75. Carroll, R., et al., *Experiments and model for serration statistics in low-entropy, medium-entropy and high-entropy alloys*. Scientific reports, 2015. **5**(1): p. 1-12.
76. Yeh, J.-W., *Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys*. Jom, 2013. **65**(12): p. 1759-1771.
77. George, E.P., D. Raabe, and R.O. Ritchie, *High-entropy alloys*. Nature reviews materials, 2019. **4**(8): p. 515-534.
78. Tsai, M.-H. and J.-W. Yeh, *High-entropy alloys: a critical review*. Materials Research Letters, 2014. **2**(3): p. 107-123.
79. Lu, Z., et al., *An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop*. Intermetallics, 2015. **66**: p. 67-76.
80. Jiang, H., et al., *Effects of Ta addition on the microstructures and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **210**: p. 43-48.
81. He, J., et al., *Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system*. Acta Materialia, 2014. **62**: p. 105-113.
82. Wang, Z., et al., *Effect of lattice distortion on solid solution strengthening of BCC high-entropy alloys*. Journal of Materials Science & Technology, 2018. **34**(2): p. 349-354.
83. Yeh, J.-W., et al., *Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements*. Materials chemistry and physics, 2007. **103**(1): p. 41-46.
84. Ranganathan, S., *Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails*. Current science, 2003. **85**(10): p. 1404-1406.

85. Chen, J., et al., *A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **760**: p. 15-30.
86. Tekin, M., et al., *Grain size stabilization of oxide dispersion strengthened CoCrFeNi-Y₂O₃ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **887**: p. 161363.
87. Ma, H. and C.H. Shek, *Effects of Hf on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **827**: p. 154159.
88. He, J., et al., *A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties*. Acta Materialia, 2016. **102**: p. 187-196.
89. Wu, W., et al., *Nanosized precipitates and dislocation networks reinforced C-containing CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting*. Materials Characterization, 2018. **144**: p. 605-610.
90. Liu, W., et al., *Ductile CoCrFeNiMox high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases*. Acta Materialia, 2016. **116**: p. 332-342.
91. Bae, J.W., et al., *Trade-off between tensile property and formability by partial recrystallization of CrMnFeCoNi high-entropy alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2017. **703**: p. 324-330.
92. Praveen, S., B. Murty, and R.S. Kottada, *Phase evolution and densification behavior of nanocrystalline multicomponent high entropy alloys during spark plasma sintering*. Jom, 2013. **65**(12): p. 1797-1804.
93. Kotan, H. and K.A. Darling, *Isothermal annealing of a thermally stabilized Fe-based ferritic alloy*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015. **24**(9): p. 3271-3276.
94. Liu, W., et al., *Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys*. Intermetallics, 2015. **60**: p. 1-8.
95. Moazzen, P., et al., *Influence of zirconium addition on the microstructure, thermodynamic stability, thermal stability and mechanical properties of mechanical alloyed spark plasma sintered (MA-SPS) FeCoCrNi high entropy alloy*. Powder Metallurgy, 2018. **61**(5): p. 405-416.
96. Zhang, L., et al., *Effects of rare-earth element, Y, additions on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2018. **725**: p. 437-446.
97. Kotan, H., et al., *Effect of zirconium on grain growth and mechanical properties of a ball-milled nanocrystalline FeNi alloy*. Journal of alloys and compounds, 2013. **551**: p. 621-629.

98. Kotan, H., *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, 2018. **749**: p. 948-954.
99. Gwalani, B., et al., *High-entropy alloy strengthened by in situ formation of entropy-stabilized nano-dispersoids*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 1-9.
100. Rogal, Ł., D. Kalita, and L. Litynska-Dobrzynska, *CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al2O3*. Intermetallics, 2017. **86**: p. 104-109.
101. Muniz, F.T.L., et al., *The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction*. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, 2016. **72**(3): p. 385-390.
102. Phaneuf, M., *Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens*. Micron, 1999. **30**(3): p. 277-288.
103. Guo, S., et al., *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys*. Journal of applied physics, 2011. **109**(10): p. 103505.
104. Qin, G., et al., *Strengthening FCC-CoCrFeMnNi high entropy alloys by Mo addition*. Journal of materials science & technology, 2019. **35**(4): p. 578-583.
105. Williamson, G. and W. Hall, *Discussion of the theories of line broadening*. Acta Metall, 1953. **1**(22): p. 90006-6.
106. Bhattacharjee, P., et al., *Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **587**: p. 544-552.
107. Chen, Y., et al., *Grain size stabilization of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Zr alloys by forming highly dispersed coherent Fe-Zr-O nanoclusters*. Acta Materialia, 2018. **158**: p. 340-353.
108. Darling, K., et al., *Structure and mechanical properties of Fe-Ni-Zr oxide-dispersion-strengthened (ODS) alloys*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **467**: p. 205-213.
109. Tang, F., et al., *Solute segregation and thermal stability of nanocrystalline solid solution systems*. Nanoscale, 2019. **11**(4): p. 1813-1826.
110. Kube, S.A., et al., *Combinatorial study of thermal stability in ternary nanocrystalline alloys*. Acta Materialia, 2020. **188**: p. 40-48.
111. Wagih, M. and C.A. Schuh, *Thermodynamics and design of nanocrystalline alloys using grain boundary segregation spectra*. Acta Materialia, 2021. **217**: p. 117177.
112. Bhadauria, A., et al., *Effect of Yttria dispersion on creep properties of pure iron*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2016. **69**(2): p. 253-259.

113. Manoha, P., C.T. Ferry, and T. Chandra, *Five Decades of the Zener Equation [J]*. ISIJ International, 1998. **38**: p. 913.
114. Chen, W., et al., *Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo0.3Al0.7 high entropy alloy*. Materials & Design, 2013. **51**: p. 854-860.
115. Chang, H., et al., *Strengthening and strain hardening mechanisms in precipitation-hardened CrCoNi medium entropy alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **896**: p. 162962.
116. Chen, S., et al., *Hall-Petch and inverse Hall-Petch relations in high-entropy CoNiFeAl_xCu_{1-x} alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2020. **773**: p. 138873.
117. Mane, R.B. and B.B. Panigrahi, *Comparative study on sintering kinetics of as-milled and annealed CoCrFeNi high entropy alloy powders*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **210**: p. 49-56.
118. Mane, R.B. and B.B. Panigrahi, *Sintering mechanisms of mechanically alloyed CoCrFeNi high-entropy alloy powders*. Journal of materials research, 2018. **33**(19): p. 3321-3329.
119. Millett, P.C., R.P. Selvam, and A. Saxena, *Stabilizing nanocrystalline materials with dopants*. Acta Materialia, 2007. **55**(7): p. 2329-2336.
120. Schuh, B., et al., *Influence of annealing on microstructure and mechanical properties of a nanocrystalline CrCoNi medium-entropy alloy*. Materials, 2018. **11**(5): p. 662.
121. Driver, J., *Stability of nanostructured metals and alloys*. Scripta Materialia, 2004. **51**(8): p. 819-823.
122. Humphreys, F.J. and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*. 2012: Elsevier.
123. Dake, J.M. and C.E. Krill III, *Sudden loss of thermal stability in Fe-based nanocrystalline alloys*. Scripta Materialia, 2012. **66**(6): p. 390-393.
124. Hillert, M., *On the theory of normal and abnormal grain growth*. Acta metallurgica, 1965. **13**(3): p. 227-238.
125. Kotan, H., et al., *An in situ experimental study of grain growth in a nanocrystalline Fe₉₁Ni₈Zr₁ alloy*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(5): p. 2251-2257.
126. Fu, Z., et al., *Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline Co₂₅Ni₂₅Fe₂₅Al_{7.5}Cu_{17.5} high-entropy alloy*. Acta Materialia, 2016. **107**: p. 59-71.

127. Joo, S.-H., et al., *Structure and properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **698**: p. 591-604.
128. Kao, Y.-F., et al., *Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and-deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **488**(1): p. 57-64.
129. Wen, C., et al., *Modeling solid solution strengthening in high entropy alloys using machine learning*. Acta Materialia, 2021. **212**: p. 116917.
130. Roy, A., et al., *Lattice distortion as an estimator of solid solution strengthening in high-entropy alloys*. Materials Characterization, 2021. **172**: p. 110877.
131. Weertman, J., *Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals*. Materials Science and Engineering: A, 1993. **166**(1-2): p. 161-167.
132. Petch, N., *The cleavage strength of polycrystals*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953. **174**: p. 25-28.
133. LaRosa, C.R., et al., *Solid solution strengthening theories of high-entropy alloys*. Materials Characterization, 2019. **151**: p. 310-317.
134. Wang, Y., et al., *Passivation behavior of CoCrNiZrx medium-entropy alloy in the sulfuric acid solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021. **899**: p. 115693.
135. Yunjun, Z., et al., *Room-temperature mechanical properties of the Al_xTiVCrMnFeCoNiCu high-entropy alloy system with multi-principal elements*. 工程科学学报, 2008. **30**(7): p. 765-769.
136. LIU, S.-q. and W.-g. HUANG, *Microstructure and mechanical performance of AlCoCrNiSix high-entropy alloys*. Journal of materials engineering, 2012. **2**(1): p. 5-8.
137. Kotan, H., et al., *Effect of annealing on microstructure, grain growth, and hardness of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **552**: p. 310-315.
138. Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*. 1956: Addison-Wesley Publishing.
139. Williamson, G. and W. Hall, *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*. Acta metallurgica, 1953. **1**(1): p. 22-31.
140. Sathiyamoorthi, P., et al., *Thermal stability and grain boundary strengthening in ultrafine-grained CoCrFeNi high entropy alloy composite*. Materials & Design, 2017. **134**: p. 426-433.
141. Garlapati, M.M., et al., *Influence of Al content on thermal stability of nanocrystalline Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at low and intermediate temperatures*. Advanced Powder Technology, 2020. **31**(5): p. 1985-1993.

142. Mahajan, S., *Critique of mechanisms of formation of deformation, annealing and growth twins: Face-centered cubic metals and alloys*. Scripta Materialia, 2013. **68**(2): p. 95-99.
143. Lin, D., et al., *Effects of annealing on the structure and mechanical properties of FeCoCrNi high-entropy alloy fabricated via selective laser melting*. Additive Manufacturing, 2020. **32**: p. 101058.
144. Liu, F. and R. Kirchheim, *Grain boundary saturation and grain growth*. Scripta materialia, 2004. **51**(6): p. 521-525.
145. Vilémová, M., et al., *Thermal and oxidation behavior of CoCrFeMnNi alloy with and without yttrium oxide particle dispersion*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019. **28**(9): p. 5850-5859.
146. Gwalani, B., et al., *Strengthening of Al_{0.3}CoCrFeMnNi-based ODS high entropy alloys with incremental changes in the concentration of Y₂O₃*. Scripta Materialia, 2019. **162**: p. 477-481.
147. Kotan, H., *Microstructural evolution of 316L stainless steels with yttrium addition after mechanical milling and heat treatment*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **647**: p. 136-143.
148. Hadraba, H., et al., *Oxide dispersion strengthened CoCrFeNiMn high-entropy alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2017. **689**: p. 252-256.
149. Paul, M.J., V.S. Muthaiah, and S. Mula, *Ytria-Reinforced Fe-Cr Ferritic Alloy-Based Nanocomposites for Fusion Reactor Structural Applications*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2021. **52**(2): p. 627-643.
150. Shang, C., et al., *High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering*. Surfaces and Interfaces, 2017. **9**: p. 36-43.
151. He, K., et al., *Method for determining crystal grain size by x-ray diffraction*. Crystal Research and Technology, 2018. **53**(2): p. 1700157.
152. Chen, Z., et al., *A thermokinetic description for grain growth in nanocrystalline materials*. Acta materialia, 2009. **57**(5): p. 1466-1475.
153. Jin, Y., et al. *Formation of annealing twins during recrystallization and grain growth in 304L austenitic stainless steel*. in *Materials Science Forum*. 2013. Trans Tech Publ.
154. Koch, C., et al., *Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(23): p. 7264-7272.