

Yüksek Entropili CrMoTiVW Refrakter Alaşımının PTA Yöntemi ile Kaplanması ve
Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi

Efe Taşcı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2019

Investigation on Wear Properties of CrMoTiVW Refractory High Entropy Alloy Coating
Deposited by PTA Process

Efe Taşcı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical and Material Engineering

August 2019

Yüksek Entropili CrMoTiVW Refrakter Alaşımının PTA Yöntemi ile Kaplanması ve
Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi

Efe Taşcı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç.Dr. Hakan Gaşan

Ağustos 2019

ONAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Efe Taşcı'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Yüksek Entropili CrMoTiVW Refrakter Alaşımının PTA Yöntemi ile Kaplanması ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hakan Gaşan

İkinci Danışmanı : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Hakan Gaşan

Üye : Prof. Dr. Osman Torun

Üye : Doç. Dr. İbrahim Çelikyürek

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Hakan Gaşan danışmanlığında hazırlamış olduğum “Yüksek Entropili CrMoTiVW Refrakter Alaşımının PTA Yöntemi ile Kaplanması ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 09/08/2019

Efe Taşcı

İmza

ÖZET

Bu çalışmada alaşım dünyasına yeni bir bakış açısı kazandıran yüksek entropili alaşım (YEA) tasarımı anlayışı ile yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir refrakter kaplama malzemelerinin tasarımı ve üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda eşmolar CrMoTiVW yüksek entropili refrakter alaşımı seçilmiştir. Bu alaşımın altlık malzeme üzerine kaplanmasıyla sergileyeceği davranışın incelenmesi çalışmanın odak noktasını oluşturmaktadır. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen numuneler öğütülerek toz haline getirilmiş ve plazma transfer ark (PTA) yöntemiyle AISI 4140 çeliğine kaplanmıştır. PTA işlemi sırasında 120, 130 ve 140 amper değerleri ile çalışılmıştır. Döküm halinin ve farklı amper değerlerinde gerçekleştirilen PTA işleminin sonrasında elde edilen numunelerin yapısal ve mekanik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon aşamasında taramalı elektron mikroskopu (SEM), X ışını kırınımı (XRD) ve Optik mikroskop (OM) ile elde edilen görüntüler incelenmiştir. Mekanik karakterizasyon aşamasında ise sertlik ve aşınma testlerinin sonuçları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar PTA yöntemiyle kaplanan numunelerin döküm haline kıyasla daha yüksek bir aşınma direncine sahip olduğunu göstermiştir. En yüksek aşınma direnci 120 Amper ile PTA işlemi uygulanan numunedan elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek Entropili Alaşım, CrMoTiVW, Plazma Transfer Ark, Aşınma

SUMMARY

In this study, it is aimed to design and produce refractory coating materials which can be used in high temperature applications with the concept of high entropy alloy (YEA) which gives a new perspective to the alloy world. In this scope, the equimolar CrMoTiVW refractory high entropy alloy was chosen. The focus of this study is to examine the behavior of the alloy by coating it on substrate material. Samples produced by vacuum arc melting were powderized and then deposited on the AISI 4140 steel by PTA process. 120, 130 and 140 ampere values were studied during PTA process. Samples obtained with different ampere values in pta process and as-cast condition were studied by mechanical and structural characterization. In the structural characterization stage, images obtained by SEM, XRD and Optical microscope were examined. In the mechanical characterization stage, the results of hardness and abrasion tests were examined. The results showed that the samples obtained with PTA process had a higher wear resistance than as-cast state. The highest wear resistance was obtained from the 120 Ampere PTA process sample.

Key Words: High Entropy Alloy, CrMoTiVW, Plasma Transferred Arc, Wear

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim, tez çalışmalarım ve çalışma hayatım süresince bana her konuda destek olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan danışman hocam Doç. Dr. Hakan GAŞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Akın ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen ve yanımda olan annem Nevsal KAYA ve ablam Pelin TAŞCI'ya teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Alaşımın Tarihsel Gelişimi	3
2.2. Çok Bileşenli Alaşım Sistemleri ve Yüksek Entropili Alaşımın Ortaya Çıkışı	3
2.3. Yüksek Entropili Alaşım Tanımı	5
2.3.1. Yüksek entropili alaşımları etkileyen 4 temel unsur	8
2.3.1.1. <u>Yüksek entropi etkisi</u>	8
2.3.1.2. <u>Kafes distorsiyonu etkisi</u>	10
2.3.1.3. <u>Yavaş difüzyon etkisi</u>	11
2.3.1.4. <u>Karışım etkisi</u>	13
2.4. Yüksek Entropili Alaşımın Tasarımı	13
2.4.1. Uygulamaya dayalı yeniden tasarım	14
2.4.2. Geleneksel alaşımların entropisinin artırılması	15
2.4.3. İkinci fazların birleştirilmesi	16
2.5. Yüksek Entropili Alaşımın Üretimi	17
2.5.1. Sıvı hal prosesi	18
2.5.1.1. <u>Ark ergitme</u>	18
2.5.1.2. <u>Bridgman yöntemi</u>	18
2.5.1.3. <u>Lazer ergitme ve lazer kaplama</u>	19
2.5.2. Katı hal prosesi	20
2.5.3. Gaz hal prosesi	22
2.5.3.1. <u>Fiziksel buhar biriktirme</u>	22
2.6. Yüksek Entropili Refrakter Alaşımlar	23

İÇİNDEKİLER (devam)

2.7. Plazma Transfer Ark Yöntemi.....	24
2.8. Aşınma.....	25
2.8.1. Aşınma mekanizmaları	26
2.8.1.1. <u>Adhezif aşınma</u>	27
2.8.1.2. <u>Abrazif aşınma</u>	27
2.8.2. Refrakter yüksek entropili alaşımların aşınma davranışı	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Alaşımın Tasarımı	29
3.2. Alaşımın Üretilmesi.....	31
3.3. PTA İşlemi.....	32
3.4. Numune Hazırlama.....	33
3.5. Yapısal Analizler	35
3.5.1. Mikroyapı analizi.....	35
3.5.2. XRD analizi	35
3.5.3. SEM analizi	36
3.6. Mekanik Analizler	36
3.6.1. Sertlik testi.....	36
3.6.2. Aşınma testi	37
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Yapısal Karakterizasyon.....	39
4.1.1. Optik mikroskop ile mikroyapı analizi.....	39
4.1.2. XRD analizi	42
4.1.3. SEM analizi	42
4.2. Mekanik Karakterizasyon.....	45
4.2.1. Sertlik testi.....	45
4.2.2.Aşınma testi	48
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Konfigürasyonel entropiye göre a) alaşım dünyası ve b) malzeme dünyası (kompozit malzemeler hariç).....	7
2.2. Farklı atom yapılarının oluşturduğu 2 boyutlu kafes yapısı.....	10
2.3. Farklı matrislerde (saf metaller, paslanmaz çelikler ve CoCrFeMnNi alaşımı), Cr, Mn, Fe, Co ve Ni'in Q/T_m değerlerinin karşılaştırılması.....	12
2.4. Çözücünün değiştirilmesi tipik olarak yeni bir YEA'ya yol açarken, çözünenin değiştirilmesi entropisi artırılmış geleneksel bir alaşıma yol açar. Her renk bir elementi temsil etmektedir ve renkli bölgenin genişliği alaşım içerisindeki konsantrasyonunu göstermektedir.....	15
2.5. Yüksek entropili çeliklerin özelliklerinin karşılaştırılması	16
2.6. Yüksek entropili alaşımların üretim yöntemleri.....	17
2.7. Bridgman katılaştırma tekniğinin a) şematik gösterim, b) numune yapısı.....	19
2.8. Lazer kaplamanın a) şematik gösterimi, b) kaplama işlemi.....	20
2.9. a) Yatay bilyalı değirmen, b) atritör değirmeni.....	21
2.10. Püskürtüm ile biriktirme tekniğinin şematik gösterimi.....	22
2.11. Plazma transfer ark işleminin şematik gösterimi.....	25
2.12. Aşınma mekanizmalarının şematik gösterimi: a) abrazif aşınma, b) adhezif aşınma, c) yorulma aşınması, d) korozyon aşınma.....	26
3.1. CrMoTiVW alaşımının ThermoCalc yazılımı ile hazırlanan faz diyagramı.....	29
3.2. CrMoTiVW alaşımının ThermoCalc yazılımı ile hazırlanan scheil diyagramı.....	30
3.3. CrMoTiVW alaşımının ThermoCalc yazılımı ile hazırlanan denge durumu katılma diyagramı.....	30
3.4. Vakum ark ergitme ocağı.....	31
3.5. Halkalı değirmen.....	31
3.6. Toz haline getirilen CrMoTiVW numunesinin tane boyutu dağılımı.....	32
3.7. AISI 4140 Altlık malzeme ve şematik gösterimi.....	32
3.8. Franius PTW1500 PTA cihazı.....	33
3.9. Struers Discotom 5 kesme cihazı.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.10. Struers Tegra Pol 21 zımparalama ve parlatma cihazı.....	34
3.11. Nikon Eclipse L150 optik mikroskop.....	35
3.12. HITACHI Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu.....	36
3.13. Future Tech FM-700 mikrosertlik cihazı.....	37
3.14. CSM Instrument aşınma cihazı.....	38
3.15. Mitutoyo SJ-401 yüzey profilometresi.....	38
4.1. 1000x büyütme altında a) 120A, b) 130A, c) 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış yüksek entropili alaşım bölgesi mikroyapı görüntüleri.....	40
4.2. 120A değeri ile PTA işlemi gerçekleştirilmiş numunenin a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 1000x büyütme altında kaplama ve altlık malzeme arasında oluşan difüzyon bölgesini içeren mikroyapı görüntüleri	40
4.3. 130A değeri ile PTA işlemi gerçekleştirilmiş numunenin a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 1000x büyütme altında kaplama ve altlık malzeme arasında oluşan difüzyon bölgesini içeren mikroyapı görüntüleri	41
4.4. 140A değeri ile PTA işlemi gerçekleştirilmiş numunenin a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 1000x büyütme altında kaplama ve altlık malzeme arasında oluşan difüzyon bölgesini içeren mikroyapı görüntüleri.....	41
4.5 CrMoTiVW alaşımına ait döküm, 120A, 130A ve 140A değerleri ile PTA uygulanmış numunelerin XRD diyagramı.....	42
4.6. CrMoTiVW alaşımı döküm hali aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 100x, b) 300x.....	43
4.7. 120A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunenin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 130x, b) 300x.....	43
4.8. 130A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunenin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 100x, b) 300x.....	43
4.9. 140A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunenin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 100x, b) 300x.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10. a) Döküm hali, b) 120A, c) 130A ve d) 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin EDS analizi noktaları.....	44
4.11. Sertlik değerleri alınan numunenin kesit görünümü.....	46
4.12. 50x büyütme altında PTA bölgesi mikroyapı görüntüsü.....	46
4.13. 50x büyütme altında sertlik alınan noktaların mikroyapı görüntüsü.....	46
4.14. 120A, 130A ve 140A değerleri ile yapılan PTA işlemi sonrası yüzeye olan uzaklığa bağlı sertlik değişimi.....	47
4.15. Döküm numunesinin ve 120A, 130A, 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin yüksek entropi bölgesi, difüzyon bölgesi ve altlık bölgesi ortalama mikrosertlik değerleri.....	47
4.16. CrMoTiVW alaşımının döküm numunesinin aşınma profili.....	48
4.17. CrMoTiVW alaşımının 120A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunesinin aşınma profili.....	48
4.18. CrMoTiVW alaşımının 130A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunesinin aşınma profili.....	49
4.19. CrMoTiVW alaşımının 140A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunesinin aşınma profili.....	49
4.20. Döküm numunesinin ve 120A, 130A, 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin aşınma profili karşılaştırması.....	49
4.21. Döküm numunesinin ve 120A, 130A, 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin özgül aşınma oranları	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Element sayısı ve konfigürasyonel entropi değerleri.....	6
2.2. Geleneksel alaşımların sıvı veya rastgele durumlarda ΔS_{konf} değerleri.....	7
2.3. Karşılaştırma durumlarına göre serbest enerji değerleri.....	9
4.1. Numunelerin aşınma yüzeylerinde belirlenen noktaların EDS analizi sonucu kimyasal bileşimleri.....	45



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

°C

Santigrat derece

Kısaltmalar**Açıklama**

YEA

Yüksek entropili alaşım

PTA

Plazma transfer ark

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

XRD

X-Işını kırınımı

OM

Optik mikroskop

R

Gaz sabiti

YMK

Yüzey merkezli kübik

HMK

Hacim merkezli kübik

HSP

Hegzagonal sıkı paket

Hv

Vickers sertlik birimi

MPa

Megapaskal

LPE

Kafes potansiyel enerjisi

CALPHAD

Faz diyagramlarının hesaplanması

A

Amper

EDS

Enerji dağılımı spektrometre

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda teknolojik gelişmelerle birlikte malzemelerden artık daha üstün özellikler istenmektedir. Endüstride kullanım alanına göre metalik malzemelerde oluşan mekanik ya da kimyasal olayların zararlı etkilerini azaltmak veya önlemek için yüzey kaplama yöntemlerine ihtiyaç vardır.

Aşınma direnci; mühendislik uygulamalarında çok önemli bir araştırma konusu oluşturmaktadır. Genelde sert, tok, yağlayıcı, termal olarak kararlı ve kimyasal olarak reaktif olmayan malzemeler bu tür uygulamalar için idealdir. Ancak zorlu çalışma şartlarında kullanılmak üzere bu gibi malzemeleri geliştirmek gerçekten çok zordur. Geleneksel alaşımlar hala bu konuda birçok darboğazla karşılaşmaktadırlar. Yüksek entropili alaşımlarda aşınma direnci konusunda yapılan çalışmalara bu konseptin ilk doğuşundan itibaren rastlanabilmektedir. Ve birçok çalışma yüksek entropili alaşımların bu konuda ne kadar üstün özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada refrakter yapıda yüksek entropili alaşım PTA yöntemi ile altlık malzemeye kaplanacaktır. Kaplamada kullanacağımız yüksek entropili alaşımlar büyük bir potansiyele sahiptirler. Son 10 yılda esasen iki nedenden dolayı yüksek entropili materyallere büyük önem verilmiştir. Birincisi yüksek entropili alaşım kavramı metalik malzemelere yepyeni bir bakış açısı ve benzeri görülmemiş fırsatlar getiriyor olmasıdır. Alaşım dünyasına geleneksel bakış açısı birbirinden farklı düzinelerce alaşım ailesine dayanmaktadır. Temel olarak bir elementin çözücü olarak seçilmediği yüksek entropili alaşımlar alaşım dizaynına tamamen yeni bir konsept getirmektedir. İkinci olarak yüksek entropili alaşımların yüksek mukavemet ve tokluk, iyi aşınma ve korozyon direnci, termal yumuşamaya karşı iyi bir direnç, çok özel elektriksel ve manyetik özellikler gibi heyecan verici özellikleri vardır.

Yüksek entropili alaşımları kaplama yöntemi olarak çeşitli teknikler mevcuttur. Bunlara örnek verilmek gerekirse ısı püskürtümlü kaplama, gaz tungsten ark kaynağı, lazer ile kaplama, püskürtümlü metal kaplama ve plazma transfer ark bunlardan bazılarıdır.

PTA yönteminde yüksek bir sıcaklıkta yüzeyde farklı bir tabaka üretilmektedir. PTA yönteminde iki bağımsız arkın (pilot ark ve ana plazma arkı) mevcut olması, yüksek derecede üretilebilirlik, derin nüfuziyet, enerjisi bir noktada toplayabilme, gelişmiş ark kararlılığı, içerdiği ısı miktarının ve kaynak hızının yüksek olması özellikleri diğer yüzey modifikasyon yöntemlerinden daha üstün bir özelliğe sahip olarak görülmektedir.

Bu tez çalışmasının konusu refrakter yapılu CrMoTiVW yüksek entropili alaşımının PTA yöntemi ile kaplanması ve aşınma özelliklerinin incelenmesidir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde yüksek entropi konsepti ele alınmış, PTA yöntemi ve aşınmadan bahsedilmiştir. Üçüncü bölümde deneysel çalışmalar verilmiştir. Dördüncü bölümde yapılan çalışmalar incelenmiş ve bulgular sunulmuştur. Beşinci bölümde sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde alaşımların tarihsel gelişimi, yüksek entropili alaşım konsepti, PTA yöntemi ve aşınma hakkında yapılan araştırmalar incelenmiştir.

2.1. Alaşımların Tarihsel Gelişimi

Medeniyet tarihi yeni malzemelerin gelişimi ile yakından ilişkilidir. Taş devrinde insanlar taş, tahta, deri, kemik gibi doğal malzemeleri ve altın gümüş bakır gibi doğal metalleri kullanmışlardır. Takip eden çağlar bakır, kalay, cıva ve demirin cevherlerden üretilmesinin kolaylığı sebebiyle hızlıca devam etmiştir. Bakır kalay ve kurşun ile alaşımlamak, demiri karbon ile alaşımlamak, bakır alaşımlarını, dökme demirleri ve çelikleri ortaya çıkarmıştır. Alaşımların çoğu, antik zamanlarda kullanılan polimer ve plastiklere göre çok daha yüksek tokluk ve mukavemet değerleri sergilemiştir. Bu da gündelik hayatta, ulaşımda, yapıda ve silahlarda verimli uygulamalara yol açmıştır.

Yeni metallerin ortaya çıkışı üretiminde ki zorluklardan ötürü daha yavaş bir seyir izlemiştir. Ancak İngiltere’de 1750 yılında başlayan sanayi devrim ile büyük bir atılım yakalanmıştır. Yeni elementlerin keşfi ve çeşitli teknolojilerle üretimi ile yeni alaşımlar doğal olarak ortaya çıkmıştır. Ve bu alaşımlar genel ve özel uygulamalarda kullanılmaya başlamışlardır. Her biri tek bir temel element üzerine kurulu yaklaşık 30 alaşım sistemi geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir. İyi bilinen endüstriyel alaşımlar arasında yüksek hız çelikleri, stellite alaşımları, paslanmaz çelikler, alüminyum alaşımları, AlNiCo alaşımları, yüksek manyetik geçirgenliğe sahip demir ve nikel alaşımları, Cu-Be alaşımları, süper alaşımlar ve titanyum alaşımları bulunmaktadır. 20. Yüzyılın ortalarında geliştirilen yeni alaşımlara örnek vermek gerekirse Ni-Al, Ti-Al, Fe-Al, metaller arası bileşikler, alaşımlar ve metalik camlar sıralanabilmektedir (Gao vd., 2016).

2.2. Çok Bileşenli Alaşım Sistemleri ve Yüksek Entropili Alaşımların Ortaya Çıkışı

Metalurjistler, her bir metali büyük oranlarda birbirine karıştırarak, yeni alaşımları sentezlemeye çalışmışlardır. Ancak bu yöntem, alaşımların ergitilmesinin ve dökümünün yüksek sıcaklıklar gerektirmesi ve döküm alaşımlarının sert ve kırılğan olmalarından dolayı

teşvik edilmemiştir. 18. Yüzyılın sonlarında Alman bilim adamı Franz Karl Archard çok bileşenli alaşımlar üzerine çalışan bilinen tek araştırmacıdır. Demir, bakır, kalay, kurşun, bizmut, antimuan, ve arsenik olmak üzere sekiz yaygın elementten seçilmiş 5'ten 7'ye artan sayılarda element ile çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmaların sonucu ortaya çıkan alaşımların özellikleri çok farklıdır ama cezbedici değildir. Bu da eski zamanlarda, birden çok temel element ile oluşturulan alaşımların neden farkına varılmadığının sebebini göstermektedir.

Modern zamanlarda bile fiziksel metalürji ve malzeme bilimi tarafından tek temel element üzerine kurulu alaşım sistemleri ve tek bileşenli sistemler, çok bileşenli sistemlere göre daha çok teşvik edilmiştir (Gao vd., 2016).

Bu yeni konseptin keşfinde ilk adım 1981 yılında Brian Cantor ve öğrencisi Alain Vincent tarafından atılmıştır. Birçok farklı bileşen ile eşatomik olarak çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Ayrıca her biri %5 oranında 20 farklı bileşen ile yaptıkları çalışma ile rekor kırmışlardır. Yaptıkları çalışmaların içinde sadece bir çalışmada $Fe_{20}Cr_{20}Ni_{20}Mn_{20}Co_{20}$ kompozisyonuna sahip alaşımda yüzey merkezli kübik sistemi yakalamışlardır. Bu çalışmalar yalnızca mezuniyet tezinde yer bulmuş ve yayınlanmamışlardır.

Bu çalışmaların ardından uzun bir zaman aralığı oluşmuştur. 2000 Yılında Isaac Chang aynı çalışmayı tekrarlamış ve sonuçları 2002 yılında yapılan Rapidly Quenched Metals konferansında sunmuştur. Daha sonrasında Cantor vd. (2004)'nın çalışması yayınlanmıştır.

J. W. Yeh bu çalışmalardan bağımsız olarak çok bileşenli alaşım sistemleri hakkında 1995 yılında ilk çalışmalarına başlamıştır. 1996 yılında yüksek lisans öğrencisi K.H. Huang'e danışmanlık yaptığı çalışmada 40'a yakın 5 ile 9 bileşenli eş-atomik alaşım ark ergitme ile hazırlanmıştır.

2004 Yılında ilk yüksek entropili alaşım makalesi "Multi principal element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating", Advanced Engineering Materials dergisinde yayınlanmıştır. Aynı yıl ikinci bir makale "Nanostructured high entropy alloys with multi principal elements novel alloy design concepts and outcomes"

yine aynı dergide yayınlanmıştır. Bu makale deneysel çalışmalar ve bağlantılı teoriler ile yüksek entropili alaşım konseptine açıklık getiren ilk çalışma olmuştur (Murty vd., 2014).

2.3.Yüksek Entropili Alaşım Tanımı

Gelişmiş malzeme arayışında, metalik alaşımlar için temel bileşenlerin sayısı birden üçe veya daha fazlasına yükselmiştir. 3'ten daha fazla temel element ile oluşturulan alaşımların sezgisel olarak daha karmaşık olduğu düşünülmüştür. Geleneksel alaşımlama stratejisi bir temel element üzerine geniş bir bilgi birikimine sahip olsa da birden fazla temel elemente sahip alaşımlar hakkında hemen hemen hiçbir bilgi ortaya koymamaktadır.

Yüksek entropili alaşımlar hakkında ilk çalışma 2004 yılında Yeh vd. tarafından ortaya konulmuştur. Bu çalışma ile metalik malzemelere tamamen yeni bir bakış açısı getirilmiştir. Yüksek entropili alaşımlar genellikle 5 veya 5'ten daha fazla elemente sahip, her bir elementin atomca % olarak eşit veya eşite yakın %5 ile %35 arasında değişen değerlerde bulunduğu alaşım sistemi olarak tanımlanmıştır.

Bazı araştırmacılar bu tanıma entropi temelli bir açıklama getirmişlerdir. Buna göre alaşımın sahip olduğu konfigürasyonel entropi (configurational entropi) değerinin $1.5 R$ 'nin üzerinde olduğu durumlarda (R gaz sabitidir.) yüksek entropi tanımlaması yapılabilmektedir (Miracle vd. 2014).

Sistemin konfigürasyonel entropisini bulmak için Boltzmann eşitliği kullanılabilir. Konfigürasyonel entropi bir sistemin sahip olduğu olası konfigürasyonları belirtmektedir.

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

k Boltzmann sabiti w ise mevcut enerjinin sistemin sahip olduğu partiküller arasında paylaştırılma veya karıştırılma yollarının sayısıdır. Konfigürasyonel entropi değişimi her mol için n elementten x_i mol kesri ile şöyledir.

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

Alaşımın ise konfigürasyonel entropisi şöyle hesaplanabilir. R gaz sabitidir, 8.314J/Kmol .

$$\Delta S_{\text{konf}} = k \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right)$$

$$-R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (2.3)$$

Buradan yola çıkarak oluşturulacak tabloda sahip olunan element sayısına göre konfigürasyonel entropi değerleri şöyledir.

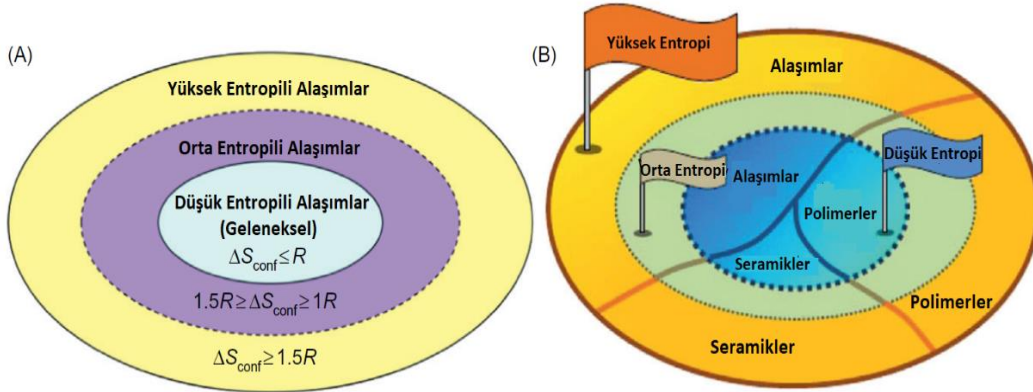
Çizelge 2.1. Element sayısı ve konfigürasyonel entropi değerleri

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

Çizelge 2.1.'de görüldüğü gibi element sayısı arttıkça konfigürasyonel entropi artışı azalmaktadır. Bundan dolayı yüksek entropili alaşımlarda 5-13 arası temel element önerilmektedir.

Her bir tanım geniş ölçüde birbiri ile örtüşmektedir. Örtüşmediği noktalarda bulunan bazı alaşımlarda yüksek entropi sınıfına dahil edilmiştir. Örneğin, $\text{Co}_{29.4}\text{Cr}_{29.4}\text{Cu}_{5.9}\text{Fe}_{5.9}\text{Ni}_{29.4}$ atomik yüzde olarak yüksek entropili alaşım sistemine dahil olmaktadır. Ancak konfigürasyonel entropi değeri 1.414R'dir. Bu yüksek entropi tanımına uymamaktadır. Buna rağmen bu alaşım yüksek entropi sınıfına dahil edilmektedir. Farklı bir örnek vermek gerekirse 25 elementten oluşan molarca eşit bir alaşım atom yüzdece %4 konsantrasyona sahiptir. Buna rağmen sistemin konfigürasyonel entropi değeri 3.219R'dir ve yüksek entropili alaşım olarak sınıflandırılmaktadır. Bundan dolayı bu tanımlar bir kanun olarak değil ana esaslar olarak kabul edilmişlerdir (Gao vd., 2016).

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere 1.5R yüksek ve orta entropili alaşımlar için sınır değeri olarak gösterilmiştir. Buna ek olarak 1R düşük entropili ve orta entropili sistemler için bir ayırım noktası olarak önerilmiştir. Çünkü 1R'den küçük bir karışım entropisinin bu güçlü bağlanma enerjileri ile rekabet edebilecek güce sahip olması beklenmemektedir.



Şekil 2.1. Konfigürasyonel entropiye göre a) alaşım dünyası ve b) malzeme dünyası (kompozit malzemeler hariç)

Bazı geleneksel alaşımların sıvı veya rastgele durumlarda bulunan hesaplanmış konfigürasyonel entropi değerleri Çizelge 2.2’de verilmiştir. Çoğu alaşımın düşük entropili alaşımlar sınıfında olduğu görülmektedir. Bazı nikel ve kobalt esaslı yoğunlaştırılmış süper alaşımlar ve kütle metalik camlar (BMG) ise orta entropili alaşımlar sınıfında bulunmaktadır. Hiçbir geleneksel alaşım sistemi yüksek entropiye sahip değildir (Murty vd., 2014).

Çizelge 2.2. Geleneksel alaşımların sıvı veya rastgele durumlarda ΔS_{konf} değerleri

Sistem	Alaşımlar	ΔS_{konf}
Düşük Alaşımlı Çelikler	4340	0.22R
Paslanmaz Çelikler	304	0.96R
	316	1.15R
Yüksek Hız Çelikleri	M2	0.73R
Mg Alaşımları	AZ91D	0.35R
Al Alaşımları	2024	0.29R
	7075	0.43R
Cu Alaşımları	7-3 Pirinç	0.61R
Ni Esaslı Süperalaşımlar	İnconel 718	1.31R
	Hastelloy X	1.37R
Co Esaslı Süperalaşımlar	Stellite 6	1.13R
Metalik Camlar	$\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{11}\text{Ti}_3\text{Ni}_8$	1.17R
	$\text{Zr}_{53}\text{Ti}_5\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{16}$	1.30R

2.3.1. Yüksek entropili alaşımları etkileyen 4 temel unsur

Çok bileşenli yüksek entropili alaşımları etkileyen unsurlar; yüksek entropi, şiddetli kafes bozukluğu, ağır ilerleyen difüzyon ve karışım etkisi olarak bilinmektedir. Kısaca bahsetmek gerekirse, yüksek entropi, mikro yapıların basitleştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır, böylece bu mikroyapılar temel olarak basit katı çözeltilerle yüzey merkezli kübik (YMK) ve hacim merkezli kübik (HMK) yapılarında görülmektedir. Şiddetli kafes bozukluğu mekanik kimyasal ve fiziksel özellikler üzerinde etkiye neden olmaktadır. Ağır ilerleyen difüzyon alaşımlarda nanokristalin ve amorf yapılara yol açan özellikler geliştirmektedir. Son olarak karışım etkisi ise özellikler üzerinde birleştirici bir etkiye sebep olmaktadır. Yukarıda belirtilen faktörlerin tümü YEA'lara çok sayıda çok yönlülük özelliği sağlar ve bu nedenle YEA'ları bir dizi uygulama için uygun hale getirmektedir (Yeh, 2005).

2.3.1.1. Yüksek entropi etkisi

Birkaç temel elementten oluşan alaşımların karmaşık ve kırılabilir mikro yapılar oluşturacağı ve bu nedenle bu çok prensipli element alaşımları üzerinde yapılan araştırmaların çok sınırlı bir ilgi gördüğü kabul edilmiştir. Bunun aksine, kimyasal olarak uyumlu elementlerden oluşan YEA'ların sadece birkaç katı çözeltilerle fazlı ve hatta tek fazlı olduğu bulunmuştur. Faz sayısı, Gibbs faz kuralı tarafından öngörülen maksimum sayıdan çok daha düşüktür. Bu, yüksek karıştırma entropisinin, elementler arasındaki karşılıklı çözünürlüğü arttırdığı ve uçsal çözeltilerle fazlarına veya metaller arası bileşik fazlarına ayrılmasını önlediği anlamına gelmektedir.

Her ne kadar bazı metal elementler arasındaki kuvvetli bağlanma sonucunda bazı YEA'larda metaller arası fazlar oluşabilse de bu fazlar bile birçok başka element içerme eğilimindedir ve düzenlenme derecelerinde önemli bir azalmaya sahiptirler. Katı hal termodinamiklerinde, karıştırma entropisi, boşlukların artan konsantrasyonunu ve çözücü atomları ile zayıf bağlara sahip çözünen atomların çözünürlüğünü sıcaklığında etkisini hesaba katarak ortaya koyan en önemli faktördür. Ayrıca, metaller arası bileşikler için, karıştırma entropisinin diğer elementlerin çözünürlüğünü arttırdığı bilinmektedir.

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

Bütün bu bilgiler yukarıda bulunan denklem ile açıklanabilmektedir. Karışım entropisi karışım entalpisi ile rekabet halindedir. $T\Delta S_{mix}$ Formülü ise yüksek sıcaklıklarda karışım entropisinin daha baskın bir hal aldığı göstermektedir.

Bu nedenle, YEA'ların rastgele çözelti durumu için kayda değer ölçüde daha yüksek karışım entropisinin, terminal çözeltiler veya metaller arası bileşikler için çözünürlük aralığını önemli ölçüde uzatması ve özellikle yüksek sıcaklıklarda basit çok elemanlı çözelti fazları oluşturması beklenmektedir. Entalpi ile karışım entropisi arasındaki bu rekabet, katı çözelti fazlarında karşılıklı çözünürlüğü tahmin etmek için iyi bir alaşım tasarım parametresi olmaktadır (Yeh, 2005).

Katı çözelti fazlarının oluşumunu güçlendiren ve metaller arası bileşiklerin oluşumunu engelleyen yüksek entropi etkisini ortaya çıkarmak için, aralarında daha güçlü bağlanmaya sahip olan bu bileşen elementlerden oluşan bir yüksek entropi alaşımını düşünün. Daha basitleştirmek için karışım entalpisine gerilim enerjisinin katkısı (atomik boyut farkından dolayı) ihmal edilirse oluşacak serbest enerjiler Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

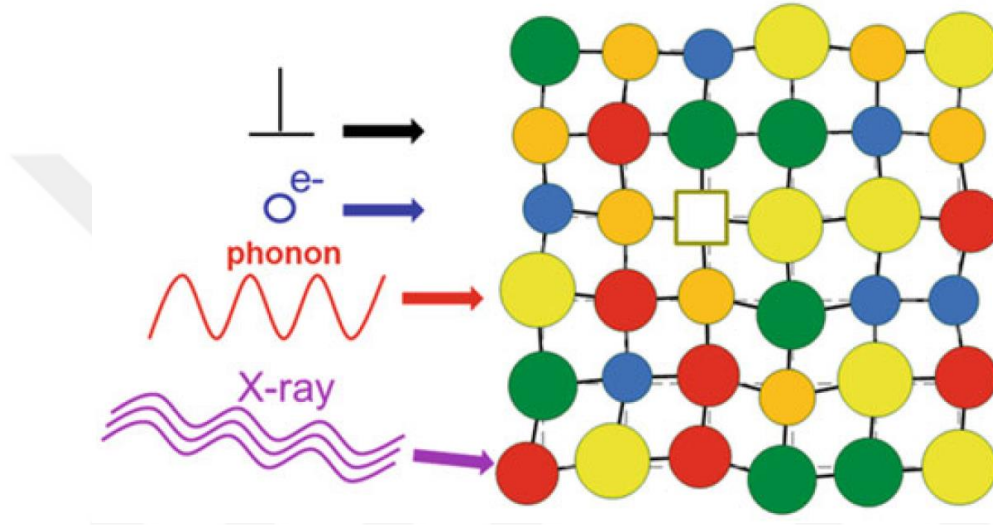
Çizelge 2.3. Karşılaştırma durumlarına göre serbest enerji değerleri

Karşılaştırma Durumları	Elementer Fazlar	Bileşenler	Ara Fazlar	Düzensiz Katı Çözelti
ΔH_{mix}	~ 0	Büyük seviyede eksi	Daha az büyük seviyede eksi	Orta seviyede eksi
ΔS_{mix}	~ 0	~ 0	Orta	$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$
ΔG_{mix}	~ 0	Büyük seviyede eksi	Daha büyük seviyede eksi	Daha büyük seviyede eksi

Elementer fazlar küçük yönde eksi ΔH_{mix} ve ΔS_{mix} 'e sahiptir çünkü bunlar bir temel elemente dayanır. Bileşik fazlar büyük yönde eksi ΔH_{mix} 'e sahiptir ancak küçük ΔS_{mix} 'e sahiptir çünkü düzenli yapılar küçük konfigürasyonel entropiye sahiptir. Ancak, çoklu bileşen içeren rastgele katı çözelti fazları orta seviyede eksi ΔH_{mix} ve en yüksek ΔS_{mix} değerlerine sahiptir (Murty vd., 2014).

2.3.1.2. Kafes distorsiyonu etkisi

Yüksek entropi etkisinden dolayı, YEA'lar da ki katı bir çözelti fazı, yapısı HMK, YMK, hegzagonal sıkı paket (HSP) ya da daha karmaşık bileşik yapılar olmasından bağımsız olarak çoğu zaman tamamen çözünen bir matrisine sahiptir. Çok bileşenli element matrisine sahip her atom çeşitli tiplerde atomlarla çevrilidir. Bu atomlar Şekil 2.2'de gösterildiği gibi yüksek bir kafes gerilimi ve gerinimi altında bulunmaktadır.



Şekil 2.2. Farklı atom yapılarının oluşturduğu 2 boyutlu kafes yapısı

Atomik boyut farkına ek olarak, yapıda bulunan elementler arasındaki farklı bağlanma enerjileri ve kristal yapı eğilimlerinin daha da yüksek bir kafes bozulmasına neden olması beklenmektedir. Çünkü simetrik olmayan komşu atomlar, başka bir deyişle, bir atom etrafındaki simetrik olmayan bağlanmalar ve elektronik yapı ve bu tür simetri bozukluğunun bölgeden bölgeye değişmesi atomik konumu etkileyecektir. Geleneksel alaşımlarda, çoğu matris atomu (veya çözücü atomu) komşuları ile aynı tür atomlara sahiptir. Genel kafes bozuklukları YEA'lardan çok daha küçüktür.

Kafes distorsiyonu farklı yollarla tanımlanabilir, ancak en yaygın yol yalnızca atomik boyut faktörünü dikkate almaktadır. Diğer bir deyişle, kafes bozukluğu, çok elementli bir matris için aşağıdaki denklem ile atom büyüklüğündeki (δ) farklılıklar ile doğrudan ilişkili olarak verilmektedir.

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^n c_i(1 - r_i/\bar{r})^2} \quad (2.4)$$

Bu denklem, bir matris içindeki çözünen maddenin uyumsuzluk gerinimi için çözünen atomun doğru kafes bölgesini kapladığı geleneksel varsayımına benzer bir varsayım üzerine kurulmuştur. Çok elementli matriste ortalama yarı çapı \bar{r} olan çözücü atomlu sözde tekli matris kullanılmaktadır. Bundan dolayı, bu denklem sözde tekli matriste ki ortalama uyumsuzluk gerinimini vermektedir. Çoklu elemente sahip matristeki çözünen atomların konumları ortalama kafesin tam olarak bulunması gereken bölgesinden bazı sapsmalara sahip olacağından bu denklem tam olarak doğru değildir. Bu nedenle, kafes bozulmasına daha iyi tanımlamalar getirilmesi gelecekte hala üzerinde düşünülmesi gereken bir konu teşkil etmeye devam edecektir. Ayrıca, kafes bozulmasının sadece atom büyüklüğü farkından değil, aynı zamanda bileşenler arasındaki bağ farkından ve kristal yapı farkından da kaynaklandığı belirtilmelidir.

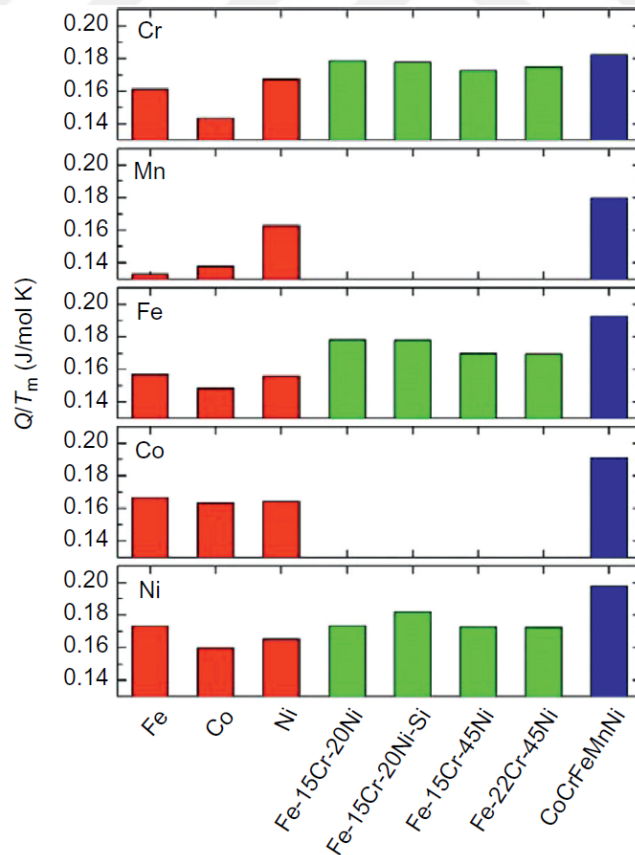
Şiddetli kafes bozukluğu sadece özellikleri etkilemekle kalmaz aynı zamanda özellikler üzerindeki ısının etkisini de azaltmaktadır. Genel olarak, büyük çözücü sertleşmesi ile sertliği ve mukavemeti yüksek bir şekilde artırabilmektedir. Örneğin, refrakter MoNbTaW alaşımı ve MoNbTaVW alaşımı sırasıyla H_v (vickers sertlik) 4455 ve 5250 MPa (Megapaskal) değerlerine sahiptir. Sertlik değerleri karışım kuralı ile elde edilen değer üç katıdır. Ek olarak, şiddetli kafes bozukluğu elektrik ve ısı iletkenliği önemli ölçüde azaltır çünkü serbest elektronları ve fononları belirgin şekilde saçabilir (Gao vd., 2016).

2.3.1.3. Yavaş difüzyon etkisi

Difüzyon kontrollü faz dönüşümünde, yeni fazların oluşumu, YEA'larda kompozisyonun bölümlenmesini gerçekleştirmek için birçok farklı türde atomun birlikte difüze olmasını gerektirir. YEA'lar çoğunlukla rastgele katı çözücü ve/veya düzenli katı çözücü içermektedirler. Matrisleri tam çözünen matris olarak kabul edilmektedir. Bundan dolayı, bir atomun bütünüyle çözünen bir matristeki difüzyonu, geleneksel alaşımların matrisindekinden çok daha farklı olmaktadır. Tam çözünen matriste bulunan bir boşluk difüzyon sırasında farklı element atomları tarafından çevrelenmiştir ve bu boşluğu doldurmak için farklı element atomları rekabet halindedirler. YEA'larda, kafes bölgeleri arasındaki kafes potansiyel enerjisinin (LPE) daha büyük dalgalanması nedeniyle YEA'larda daha yavaş difüzyon ve daha yüksek aktivasyon enerjisinin ortaya çıkacağı öne sürülmüştür (Tsai vd., 2013). Bol miktarda düşük LPE bölgelerinin bulunması, tuzak olarak işlev

görebilir ve atomların difüzyonunu engelleyebilir. Buda ağır ilerleyen difüzyon etkisine yol açmaktadır (Murty vd., 2014).

Tsai vd. (2013), matriste bulunan her bir elementin difüzyon verilerini analiz etmek için ideale yakın bir sistem olan CoCrFeMnNi'den difüzyon çiftleri oluşturmuşlardır. Sonuçlar sıralı olarak difüzyon hızında yaşanan azalmaya göre Mn, Cr, Fe, Co, ve Ni şeklinde olmuştur. CoCrFeMnNi alaşım sisteminde T/T_m 'de bulunan her bir element için difüzyon katsayısı, benzer YMK matrise sahip Fe-Cr-Ni(-Si) alaşımı ve saf halde bulunan Fe, Co, Ni metallere kıyasla en küçük değere sahip olarak görülmüştür. Buna ek olarak ergime noktaları normalize edilmiş aktivasyon enerjileri Q/T_m YEA'larda en yüksek değerlere sahiptir. Ayrıca, aynı element için, ağır ilerleyen difüzyon derecesinin, o matristeki elementlerin sayısı ile ilişkili olduğu unutulmamalıdır. Örneğin, mevcut YEA'lardaki Q/T_m değerleri en yüksektir; Fe-Cr-Ni(-Si) alaşımlar ikinci ve saf metaller en düşük değerlere sahiptirler. Bu durum Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Bu, elementlerin sayısı arttıkça difüzyon hızının daha yavaş olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.3. Farklı matrislerde (saf metaller, paslanmaz çelikler ve CoCrFeMnNi alaşımı), Cr, Mn, Fe, Co ve Ni'in Q/T_m değerlerinin karşılaştırılması

2.3.1.4. Karışım etkisi

“Çok bileşenli metalik alaşımlar (Multimetallic cocktails)” terimi ilk olarak Ranganathan tarafından 2003 yılında alaşım tasarımı ve geliştirmedeki gelişimleri vurgulamak için kullanılmıştır. Bu etki aynı zamanda geleneksel alaşımlarda da görülmekle birlikte, YEA'larda karışım (kokteyl) etkisinin üzerinde durulur, çünkü malzemelerin özelliklerini geliştirmek için en az beş ana element kullanılmaktadır. YEA'lar, bileşime ve işleme bağlı olarak basit faza, iki faza, üç faza veya daha fazlasına sahip olabilmektedirler. Sonuç olarak bütün özellikler bileşen fazların ortak etkisiyle oluşmaktadır. Her bir bileşenin sahip olduğu tane morfolojisi, tane büyüklüğü dağılımı, tane ve faz sınırları özellikleri etkileyecektir. Bununla birlikte, her faz çok bileşenli katı çözeltilerdir ve atomik ölçekli kompozitler olarak kabul edilebilmektedirler. Kompozit özellikler, sadece karışım kuralından kaynaklı elementlerin temel özelliklerinden değil, aynı zamanda tüm elementler arasındaki karşılıklı etkileşimlerden ve şiddetli kafes bozukluğundan da gelmektedir. Etkileşim ve kafes bozulması, fazla miktarları karışım kuralı tarafından öngörülen miktarlara getirmektedir. Bir bütün olarak karışım etkisi incelendiğinde; atomik ölçekli çok bileşenli sistemlerin kompozit etkisinden, mikro ölçekli çok fazlı kompozit etkisine kadar uzanmaktadır (Gao vd., 2016).

Örneğin, Hava Kuvvetleri Araştırma Laboratuvarı tarafından geliştirilen refrakter YEA'lar, Nikel bazlı ve Kobalt bazlı süper alaşımlarından çok daha yüksek ergime noktalarına sahiptir (Senkov vd., 2010) (Senkov vd. 2011). Bunun nedeni basitçe refrakter elementlerin bileşen olarak seçilmesidir. Karışım kuralı doğrultusunda, dördü alaşım MoNbTaW ve beşli alaşım MoNbTaVW 2600 °C'nin üzerinde ergime noktasına sahiptirler. Bu gibi refrakter YEA'ların da çok yüksek sıcaklıklarda potansiyel uygulamalara sahip olmaları beklenmektedir.

2.4. Yüksek Entropili Alaşımların Tasarımı

Muhtemelen bileşimsel karmaşıklık ve korkutucu miktardaki olası element kombinasyonları nedeniyle, YEA'lar üzerine yapılan ilk çalışmalar büyük ölçüde yaygın metalik elementlerden, özellikle Al, Co, Cr, Cu, Fe ve Ni'den oluşan YEA'lara odaklanmıştır. Bu sebepten dolayı Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni ve Al-Co-Cr-Fe-Ni en çok incelenen iki alaşım

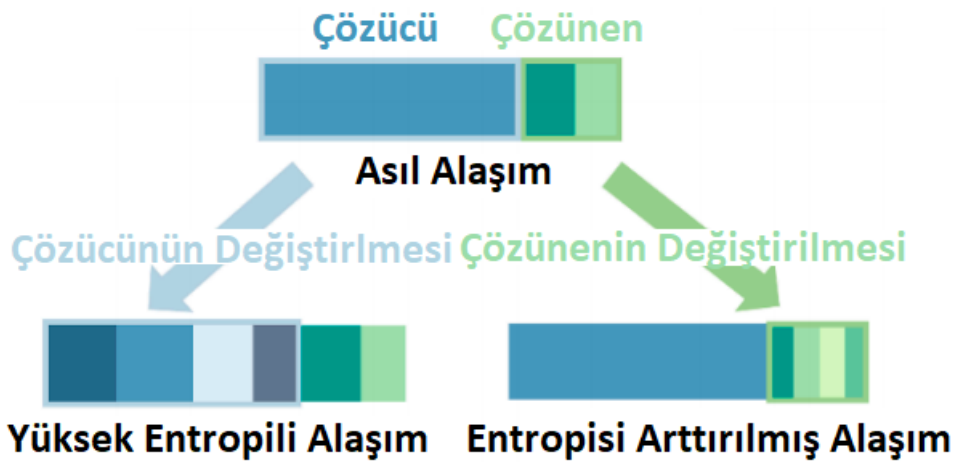
sistemi olmuştur. Bu sistemlerin sahip olduğu kristal yapı, faz dönüşümü, mikro yapı, mekanik özellikleri ayrıntılı olarak raporlanmış ve her bir elementin farklı oranlarda bulunmasına göre bu özellikler üzerinde gösterdiği etki incelenmiştir. Bu klasik sistemlerden türetilmiş sistemler üzerine de büyük çaba harcanmıştır. İki sistem arasındaki farklı ana elementlerin sayısı iki veya daha az ise, bir sistemin diğerinden “türetildiği” söylenmektedir (Tsai vd. 2014). Araştırmacılar genellikle elementlerden birini farklı bir elementle değiştirmekte veya klasik sistemlere basit bir element eklemektedirler. Bu ilk çalışmalar, YEA’lar da kompozisyon-faz-özellik ilişkisinin önemli bir şekilde anlaşılmasını sağlamıştır ve bu da kompozisyon tasarımını ve faz kontrolünü bir dereceye kadar mümkün kılmıştır. İlk çalışmaların önemli katkılarına rağmen, bu çalışmalar büyük ölçüde yapı üzerinde ana bir keşif niteliğinde olmuştur. Örneğin, ilk çalışmalarda bulunan alaşımları oluşturan elementler genellikle çok benzerdir. Ek olarak, elementlerin oranı genellikle eşmolar veya eşmolara yakındır (elementlerden sadece biri değişken içeriğe sahiptir). En önemlisi, ilk çalışmalarda bulunan alaşımların tasarımında ulaşılması gereken belirli bir amaç olmamıştır. Yakın zamanda, YEA’ların gelişimi farklı bir aşamaya gelmiştir. İlk alaşımlardan farklı olarak, günümüzde çalışılan YEA’lar genellikle net hedeflere ulaşmak için tasarlanmıştır ve alaşımı oluşturan elementler dikkatle seçilmiştir, kasıtlı olarak çoklu fazlar eklenmiş ve özel mikro yapılar oluşturulmuştur. Bu alaşımlar bundan böyle gelişmiş YEA’lar olarak anılacaklardır. Gelişmiş YEA’ların tasarım stratejileri incelendiğinde ve üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar; uygulamaya dayalı yeniden tasarım, geleneksel alaşımların entropisinin artırılması ve ikinci fazların birleştirilmesidir. Bu üç strateji birbirinden bağımsız olarak düşünülmemelidir. Başka bir deyişle, aynı anda yukarıdaki stratejilerden birden fazlasını aynı anda kullanarak bir alaşım tasarlanabilmektedir (Tsai M. 2016).

2.4.1. Uygulamaya dayalı yeniden tasarım

Uygulamaya dayalı yeniden tasarım muhtemelen üçünün arasında en yaygın stratejidir. Belirli bir uygulama için YEA’lar tasarlamayı amaçlamaktadır. Bileşen elementlerin seçimi, özellikle istenen özelliklerin değerlendirilmesine dayanmaktadır ve bu amaç doğrultusunda mevcut geleneksel alaşımlardakilere çok benzer olabilmektedir. Örnek olarak refrakter YEA’lar, hafif YEA’lar, yüksek entropili metalik camlar (HEBMG) ve yüksek entropili süper alaşımlar verilebilir.

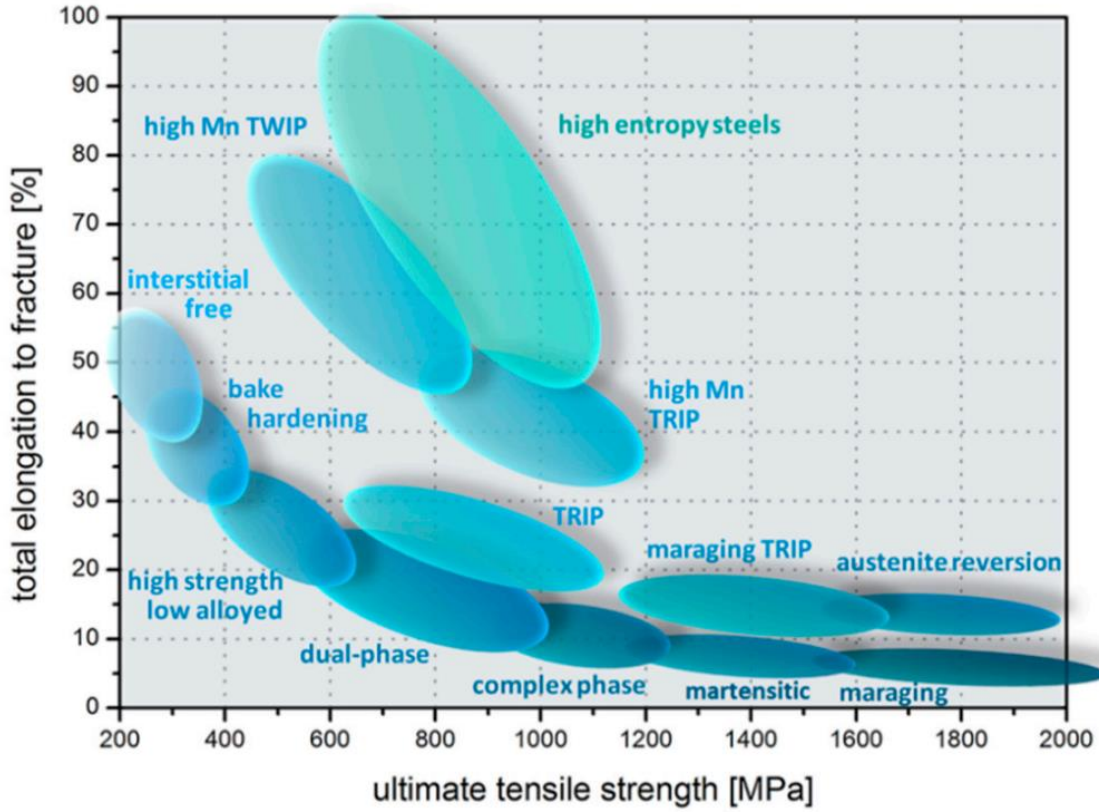
2.4.2. Geleneksel alaşımların entropisinin arttırılması

İkinci strateji, yüksek entropi konseptini kullanarak bilinen bir geleneksel alaşımın bileşimini değiştirmektir. Değişiklik, çözücüye veya çözünelere yapılabilmektedir. Bu durum Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Kilit nokta, mevcut çözücü/çözeltiyi daha fazla elementle değiştirmektir. Çözücünün değiştirilmesi genellikle doğrudan yeni bir YEA'ya yol açar. Buna karşılık, çözünen maddenin değiştirilmesi, entropisi arttırılmış geleneksel bir alaşıma yol açmaktadır.



Şekil 2.4. Çözücünün değiştirilmesi tipik olarak yeni bir YEA'ya yol açarken, çözünenin değiştirilmesi entropisi artırılmış geleneksel bir alaşıma yol açar. Her renk bir elementi temsil etmektedir ve renkli bölgenin genişliği alaşım içerisindeki konsantrasyonunu göstermektedir.

Çözünenin entropisinin arttırılması, çeşitli yüksek entropili çeliklerin ve yüksek entropili dökme demirlerin geliştirilmesi için yapılmıştır. Raabe vd. (2015) yayınlanan makalede Fe-Mn-Al-Si-C sistemine dayanan yüksek entropi çelikler tasarlamışlardır. Fe-Mn-C sistemine daha fazla çözünen madde ilave ederek tek fazlı homojen bir YMK fazını stabilize etmek için arttırılmış konfigürasyon entropisini kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar son derece memnuniyet vericidir. Nihai çekme dayanımı 1000 MPa değerlerine kadar çıkmış uzama %100'e varan değerlerde artmıştır. Geleneksel çeliklere göre elde edilen yüksek entropili çeliklerin sahip olduğu özellikler olağanüstü bir kombinasyona sahiptir. Yüksek entropili çeliklerin özellikleri Şekil 2.5'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.5. Yüksek entropili çeliklerin özelliklerinin karşılaştırılması

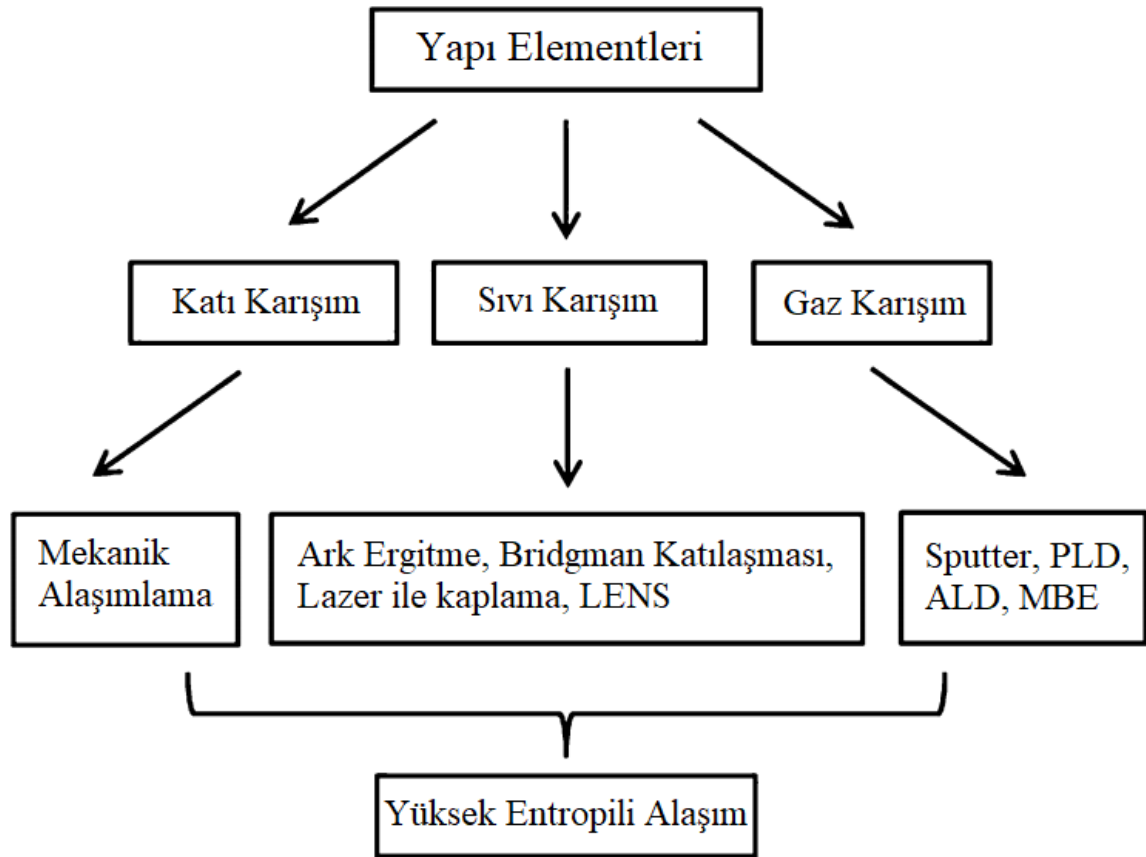
2.4.3. İkinci fazların birleştirilmesi

YEA'ların basit fazları (yani, düzenli ve düzensiz hallerini de içeren YMK, HMK ve HSP yapıları) kolayca oluşturdukları bilinmektedir ve bu basit fazların birçok benzersiz özelliği ile karşılaşılmaktadır (Zou vd., 2015). Bununla birlikte, basit fazlı YEA'ların kuvvetleri genellikle sınırlıdır. Özellikle YMK yapısına sahip alaşımlar oldukça yumuşaktır. Yaygın kuvvetlendirme mekanizmaları arasında, ikinci faz güçlendirmesinin en etkili yöntem olduğu bilinmektedir (Lu vd., 2015). İkinci fazlar direk döküm halinde birleştirilebilmekte veya ısıtılardan sonra matriste çökeltebilmektedirler. YEA'lar yavaş difüzyon kinetiğine sahiptirler. Döküm halinde, 700°C'de uzun süreli tavlama sonrasında ve hatta 1100°C'de homojenizasyondan sonra fırının yavaş halde soğutulmasının ardından bile nano ölçekli ikinci fazlar/çökeltiler oluşturabilmektedirler. Bu nedenlerle, YEA'lar bu güçlendirme mekanizması için çok uygun alaşımlardır. Bu konuda yapılan çalışmalarda bu görüşü desteklemektedirler. Örneğin Chuang vd. (2011) yayınladıkları Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high-entropy alloys isimli makalede sert $\eta-Ni_3Ti$

fazını $\text{Co}_{27.3}\text{Cr}_{18.2}\text{Fe}_{18.2}\text{Ni}_{27.3}\text{Ti}_{9.1}$ yüksek entropili alaşımı içerisinde çökeltilmişler ve alaşımın sahip olduğu aşınma direncinin arttığını gözlemlemişlerdir. Bir başka çalışmayı ise Hsu vd. (2011) $\text{AlCoCrxFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ alaşımı üzerine yapmışlardır, burada σ faz oluşumu yüksek sıcaklıklarda termal yumuşamaya daha iyi bir direnç sağlamaktadır. Bu sonuçlar, ikinci faz güçlendirmesinin YEA'larda iyi çalıştığını ortaya koymaktadır.

2.5. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi

Yüksek entropi alaşımlarının üretim yöntemleri, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi üç ana yol altında kategorize edilebilmektedir. İlk yöntem sıvı hal prosesidir. İkinci yöntem esas olarak mekanik alaşımlamayı içeren katı hal prosesidir. Üçüncü yöntem ise gaz hal prosesidir.



Şekil 2.6. Yüksek entropili alaşımların üretim yöntemleri

2.5.1. Sıvı hal prosesi

Sıvı hal prosesinin üç önemli çeşidi aşağıda açıklanmıştır.

2.5.1.1. Ark ergitme

YEA'ların üretiminde en yaygın kullanılan yöntem ark ergitme yöntemidir. Bütün elementler sıvı halde karıştırılmakta ardından bakır bir potada soğutulmaktadırlar. Alaşımların kimyasal homojenliğini sağlamak için tekrarlayan bir şekilde ergime ve katılaştırma yapılmaktadır. Bu döküm yöntemine dayanarak, benzersiz özelliklere sahip bir dizi YEA bulunmuştur. Örneğin Zhou vd. (2007), $AlCoCrFeNiTi_x$ alaşımını hazırlamakta bu tekniği kullanmışlardır. Gözlenen yapı YMK yapıda katı çözeltili şeklinde oluşmuştur. Bu yapı çok yüksek kırılma dayanımı ve sertleşebilme kabiliyeti gibi mükemmel sıkıştırma özellikleri göstermiştir.

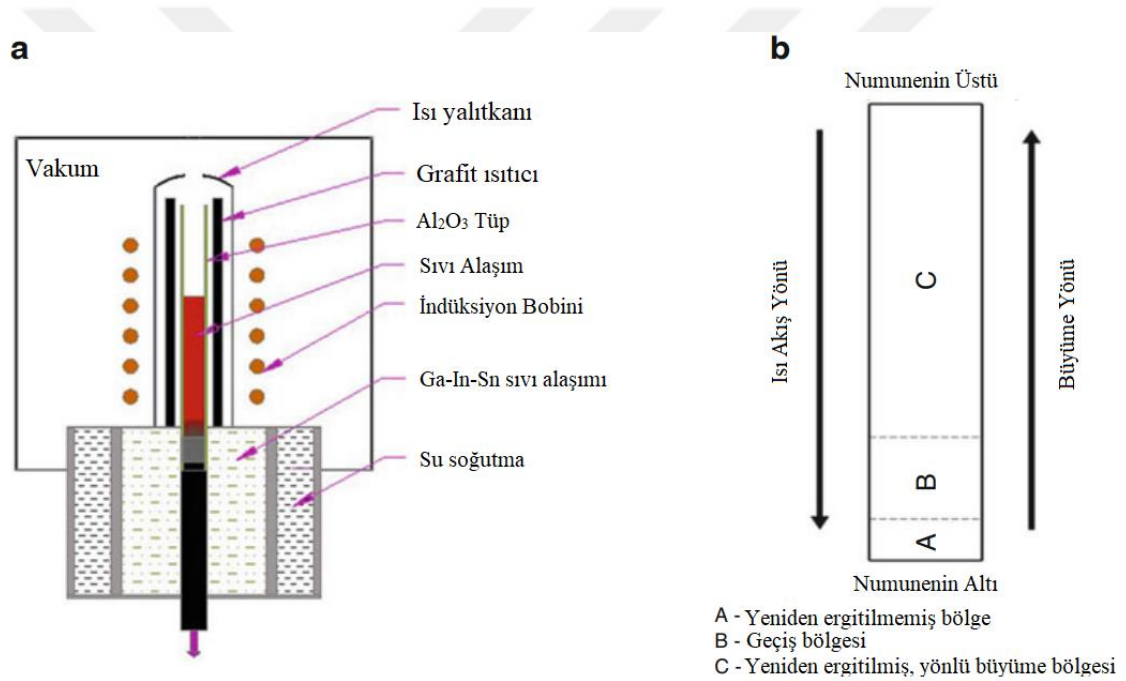
Bununla birlikte, bu teknikteki sorun, hızlı katılaşma işleminin doğası nedeniyle katılaşma sürecinin kolayca kontrol edilememesidir. Bu durum alaşım numunelerinin yüzeyinden merkezine kadar değişen bir mikroyapı karakteristiği ortaya çıkarmaktadır. Buna ek olarak, segregasyon, denge fazlarının baskılanması, mikroskobik ve makroskobik kalıntı gerilimler, çatlaklar ve porozite de dahil olmak üzere kaçınılmaz olarak ortaya çıkan bir dizi kusur, YEA'ların mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilmektedir (Gao vd., 2016).

2.5.1.2. Bridgman yöntemi

Yaygın döküm ile karşılaştırıldığında, Bridgman katılaşma tekniği (Bridgman Solidification Technique) YEA'ların mikroyapı kontrolü ve özellik optimizasyonu için etkili bir şekilde kullanılabilir. Bu teknikte elde edilen çubuk şeklinde numunelerde termal iletim ve alma uzunlamasına bir şekilde yönlendirilmiştir. Bu durum mikroyapısal büyümeyi yönlendirmektedir. İki önemli işlem parametresi, yani sıcaklık gradyanı ve büyüme hızı, ısıtma gücü ve çekme hızlarının ayarlanması ile mikroyapının morfolojisi ve büyüklüğü

hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Böylece kontrol edilebilir mikroyapı ve özellikle YEA üretimi sağlanmaktadır (Gao vd., 2016).

Şekil 2.7’de işlem ve numune konumunu şematik olarak gösterilmektedir. İlk olarak, hedef alaşımlar, döküm yöntemi ile çubuk şekilli numunelere dökülmüştür. Daha sonra, sentezlenen numuneler parçalara ayrılmış, 3 mm iç çapa 1 mm et kalınlığına sahip bir alüminyum oksit tüpüne yerleştirilmiş ve uygun ısıtma gücü ve tutma zamanı ayarlanarak tümüyle erimiş duruma getirilmişlerdir. Devamında sıvı alaşım, su soğutmalı Ga-In-Sn sıvısına yerleştirilmiştir (Ma vd., 2013).

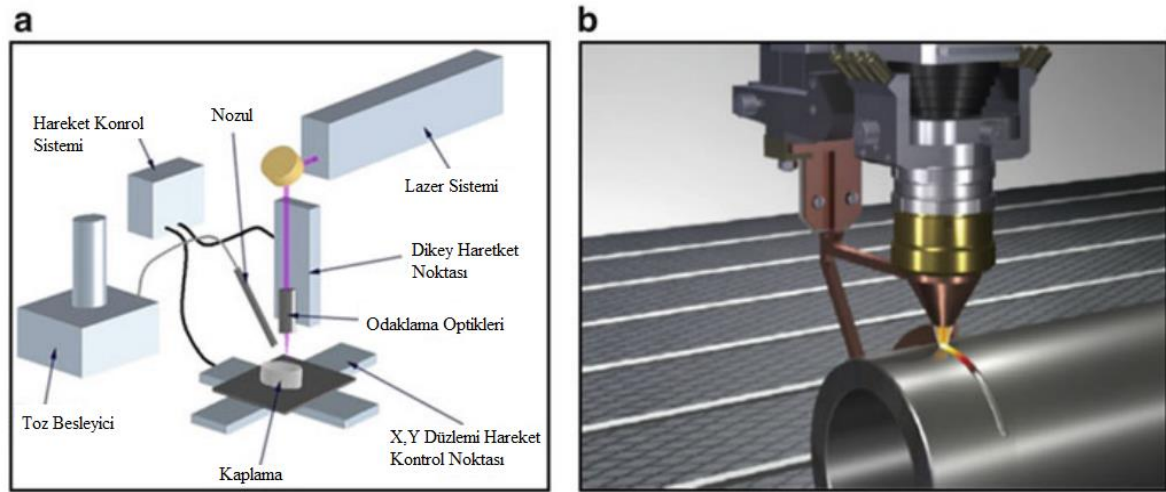


Şekil 2.7. Bridgman katılaştırma tekniğinin a) şematik gösterim, b) numune yapısı

2.5.1.3. Lazer ergitme ve lazer kaplama

Lazer kaplama, ısı kaynağı olarak konsantre bir enerji ışını kullanır ve çok küçük bir alana odaklanarak altlığın ısıdan etkilenen bölgesini çok sığ tutabilir. Bu özellik, çatlama, boşluk ve deformasyon olasılığını en aza indirir ve mükemmel bir mikro yapı ve metalürjik bağlanma oluşturur. Lazer kaplama, kaplama malzemeleri olarak öncelikle Inconel ve Stellite alaşımları gibi Co veya Ni bazlı süper alaşımlara odaklanmıştır. Bu alaşımlar görece

olarak pahalı ve sertliği düşük alaşımlardır. Yeni tasarlanmış YEA'lar, yüksek mukavemet, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci veya yüksek sıcaklıkta yumuşama direnci gerektiren uygulamalarda büyük potansiyel göstermişlerdir. Bu umut vaat eden özelliklerden bazıları, yaygın olarak kullanılan Co ve Ni bazlı kaplamalarınkileri ile eşit değerler sunmaktadır. Ayrıca bu alaşımlar daha ucuza mal edilmektedir.



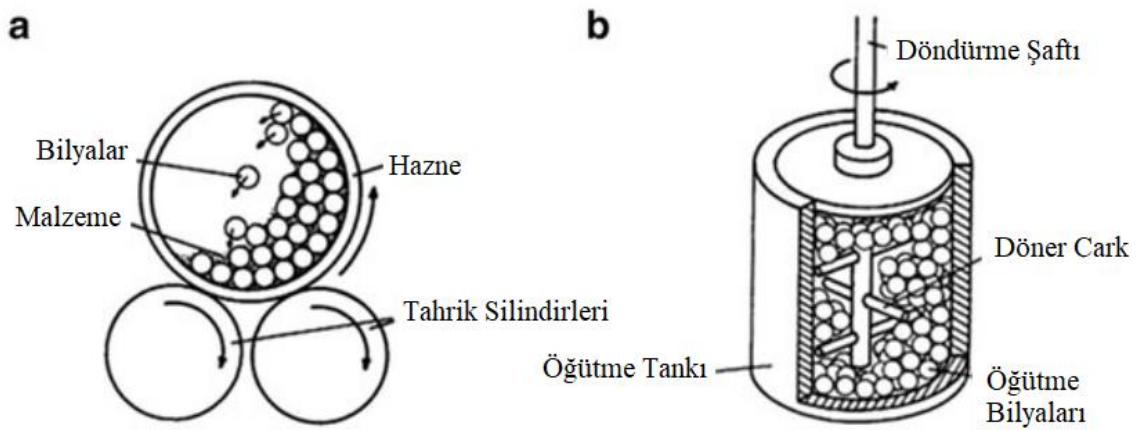
Şekil 2.8. Lazer kaplamanın a) şematik gösterimi, b) kaplama işlemi

Lazer kaplamanın şematik çizimi Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Temel sistem lazer ışını üretmek için bir lazer kaynağı, ışını yönlendirmek için optikler, toz besleme ünitesi ve parçayı hareket ettirici bir düzeneğe ihtiyaç duymaktadır. Lazer ve optik ünitesi sabit kalmakta ve numune lazere göre hareket etmektedir. Lazer kaplama sistemleri kaplama işleminin hassas olabilmesi için tamamen otomatik sistemlere sahiptirler. Lazer ışını tarafından üretilen ışın uzaklaştığında bölge hızlıca katılaşmaktadır (Gao vd., 2016).

2.5.2. Katı hal prosesi

Malzemelerin öğütülmesi, seramik ve toz metalurjisi endüstrilerinin önemli bir bileşeni olmuştur. Öğütmenin amaçları partikül büyüklüğünün küçültülmesi, karıştırılması veya harmanlanması ve partiküllerin şekillerini değiştirmektir. Bununla birlikte, tozların bilya ile öğütülmesi, çoğu zaman katı hal alaşımlamaya (mekanik alaşımlama) sebep olmaktadır. Bu sürecin Benjamin J. (1970, 1976) ve meslektaşları tarafından International Nickel Company'de ki gelişimi daha önce açıklanmıştır. Mekanik alaşımlama, kontrollü,

aşırı ince mikro yapılı kompozit metal alaşımlı tozlar üreten kuru, yüksek enerjili, bilyalı bir öğütme işlemi olarak tanımlanmıştır. Bu öğütme esnasında mikroskobik boyutta tekrarlanan çarpışma, soğuk kaynama ve kırılma işlemleri istenilen kompozit tozunun üretilmesini sağlamaktadır. Mekanik alaşımlamada kullanılan iki genel cihazın şematik gösterimi Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. a) Yatay bilyalı değirmen, b) atritör değirmeni

Mekanik alaşımlama ile hazırlanan katı çözeltili YEA'larının ilk örneklerini Murty vd. (2008) tarafından verilmiştir. Mekanik alaşımlama kullanılarak AlFeTiCrZnCu, CuNiCoZnAlTi, FeNiMnAlCrCo ve NiFeCrCoMnW sistemlerinde eşatomik elementer toz karışımlarının hazırlanması bu çalışmada incelenmiştir. Dört sistemin tamamının eşatomik ikili sistemden 6 bileşene kadar sentezlenmesi şu örnek sıralama ile yapılmıştır; AlFe, AlFeTi, AlFeTiCr, AlFeTiCrZn ve AlFeTiCrZnCu. Kompozisyonun YEA oluşumu üzerindeki etkisi, elementlerden birinin %0'dan %50'ye değiştirilmesiyle, eşatomik olmayan kompozisyonlarda da izlenmiştir. Bu sistemlerdeki tüm alaşımlar, X-ışını kırınımı ile belirlenen ana faz olarak HMK veya YMK fazına sahiptir. Kompozisyonun YEA oluşumu üzerindeki etkisi, elementlerden birinin %0'dan %50'ye değiştirilmesiyle, eşatomik olmayan kompozisyonlarda da izlenmiştir. Bu sistemlerdeki tüm alaşımlar, ana faz olarak HMK veya YMK fazına sahiptir. Öğütülmüş yapılar, 800 °C'de 1 saat süreyle tavlandıktan sonra muhafaza edilmiştir (Gao vd., 2016).

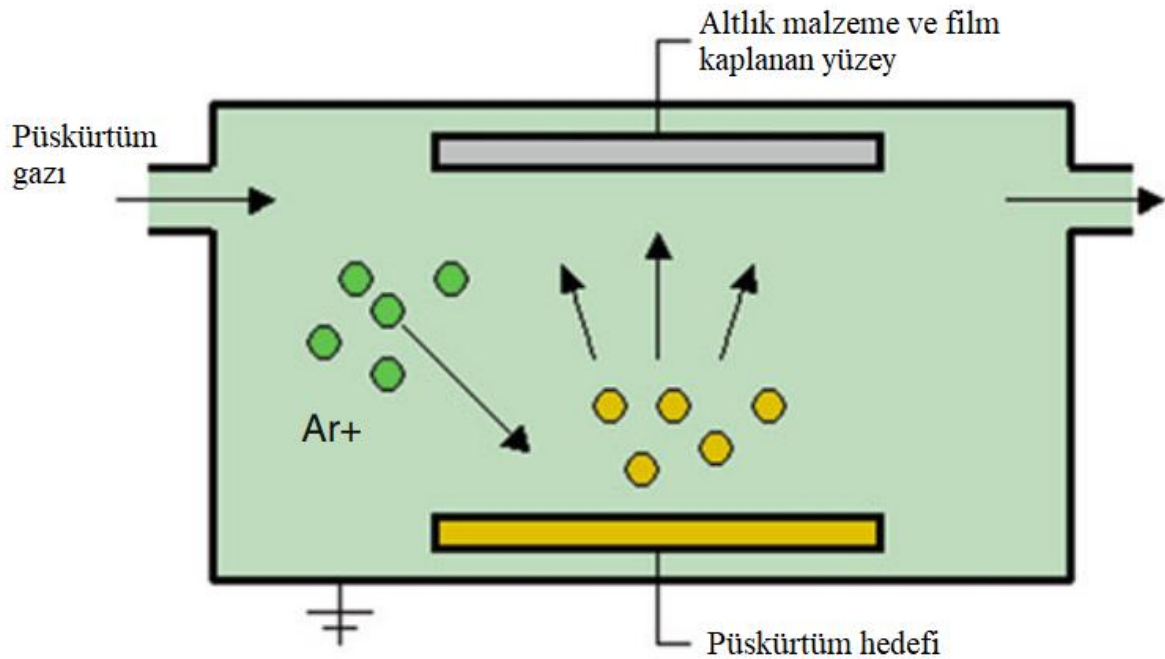
2.5.3. Gaz hal prosesi

Gaz hal prosesinin en önemli çeşidi aşağıda açıklanmıştır.

2.5.3.1. Fiziksel buhar biriktirme

Bu yöntem kaplanması istenen malzemenin buharlaştırılmış halden kullanılacak parçanın üzerine yoğunlaştırılmasını ve ince bir film oluşturmasını prensibine dayanmaktadır (Gao vd., 2016).

Magnetronlu püskürtüm tekniği Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Bu yöntem YEA filmlerinin üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Püskürtülmüş atomlar altlık üzerinde rastgele biriktirilir, ancak YEA filminin çekirdeklenmesi ve büyümesi ve dolayısıyla mikroyapısı; kaynak materyali şekli, gücü, gaz basıncı, atmosfer bileşimi ve iş parçası sıcaklığı gibi parametrelerle belirlenir. Şimdiye kadar, bu teknik bir dizi YEA filminin hazırlanmasında geniş çapta uygulanmıştır. Örneğin, Tsai vd. (2008), AlMoNbSiTaTiVZr YEA katmanını başarıyla sentezlemiştir, bakır ve silikon arasındaki difüzyon bariyer özelliklerini araştırmıştır.



Şekil 2.10. Püskürtüm ile biriktirme tekniğinin şematik gösterimi

2.6. Yüksek Entropili Refrakter Alaşımlar

YEA konseptinin uygulanmasından bu yana, en yaygın kullanılan alaşım elementleri YMK tipi Cu, Al, Ni; HMK tipi Fe, Cr, Mo, V ve SPH tipi Ti, Co'dır. Bununla birlikte, 2010'dan itibaren, refrakter bileşenlere dayalı yeni YEA'ları keşfetmek için bazı çalışmalar yapılmıştır.

YEA'ların yüksek sıcaklıklarda kullanılabileceği gerçeği, uygulama alanlarını daha da genişletmektedir. Ayrıca, YEA'ların üretimi özel işlem teknikleri veya ekipmanları gerektirmemektedir. Buda seri üretiminin mevcut ekipman ve teknolojilerle kolayca uygulanabileceğini göstermektedir (Tsai vd. 2014).

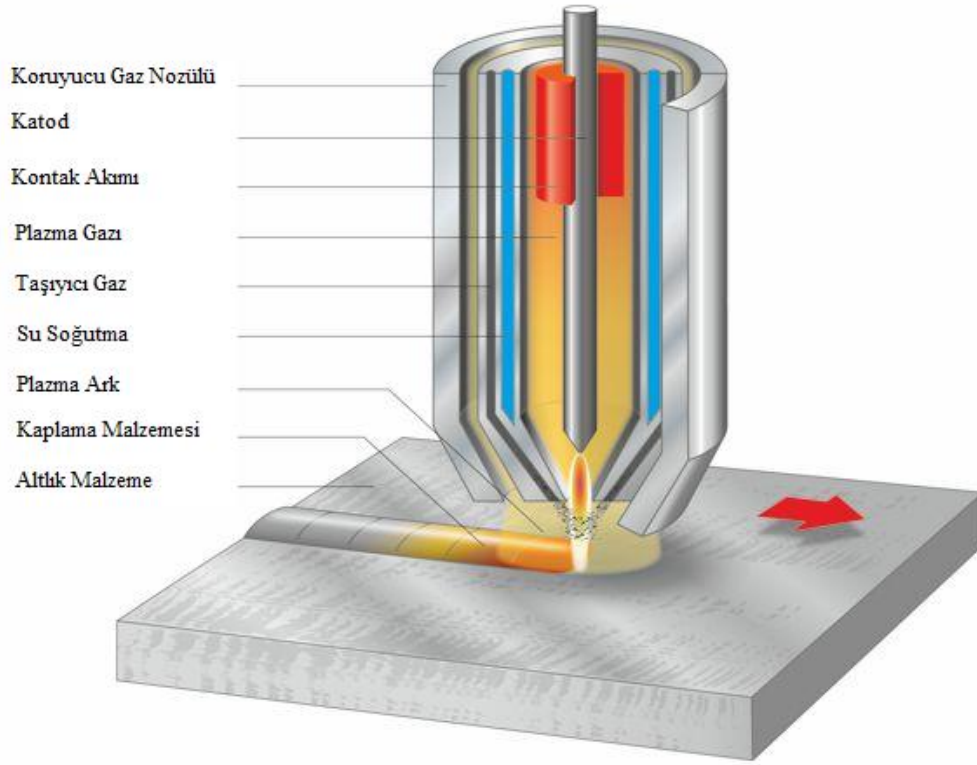
Yüksek entropili refrakter alaşımları incelerken, literatürde ümit verici mikro yapı ve özellik kombinasyonları sahip birkaç alaşımın bildirildiği görülmüştür. Örneğin Senkov vd. (2011, 2012) $Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımının oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özellikler sergilediklerini bildirmiştir. İkisi de düzensiz tek fazlı HMK yapı sergileyen $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ ve $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ alaşımları geniş bir sıcaklık aralığında gelişmiş mekanik özellikler sergilemiştir (Senkov vd. 2010, 2011). $Hf_{25}Nb_{25}Ti_{25}Zr_{25}$ yüksek entropili alaşımı ise mükemmel yapısal kararlılık ve çekme mukavemeti göstermiştir (Wu vd. 2014). Ek olarak $HfMoTaTiZr$ ve $HfMoNbTaTiZr$ alaşımları yüksek sıcaklıklarda daha iyi bir mukavemet değeri gösterirken aynı zamanda oda sıcaklığında kabul edilebilir bir tokluk değeri sergilemişlerdir (Juan vd. 2015).

Refrakter YEA'ların biyo-tıbbi uygulamaları incelenirken, bunların esas olarak Ti alaşımlarının ve paslanmaz çeliklerin üzerine (örneğin $(TiZrNbHfTa)N$ ve $(TiZrNbHfTa)C$) koruyucu kaplama uygulanmasına odaklanıldığı görülmektedir (Braic vd. 2012). Bu çalışmada amaç altlığın performansını ve ömrünü arttırmaktır. Braic vd. (2012) yaptıkları çalışmada karbür kaplamanın $(TiZrNbHfTa)C$ 31 GPa gibi yüksek sertlik değerlerine, daha yüksek sürtünme değerlerine ve yüksek aşınma direncine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu kaplamaların uygulamaları çoğunlukla dental ve ortopedik alanlarla ilgilidir.

2.7. Plazma Transfer Ark Yöntemi

Bu kavramdan; moleküllerden, atomlardan ve elektrotlardan oluşan kızdırılmış gaz anlaşılır. Plazma usulünde esas olarak iki farklı ark düzeni kullanılmaktadır. Taşıyıcı olmayan ark, ergimeyen tungsten elektrot ve su ile soğutulan bakır meme arasında yanmaktadır. Bakır meme, arkı odaklayıcı, güç yoğunluğunu artırıcı ve buna bağlı olarak plazma demetinin sıcaklığını yükseltici bir etki yapmaktadır. Tungsten elektrot negatif ve bakır memede pozitif olarak kutuplanmıştır. Bu şekildeki bir düzen plazma ile yapılan püskürtmede kullanılır. Buna karşılık arklı sistemde, tungsten elektrodun katot, memenin anot olarak bağlandığı, toryum oksitle alaşımlandırılmış tungsten elektrot ile ışın demetini odaklayan ve suyla soğutulan bakır memenin içerisinden geçerek iş parçası arasında yanmaktadır. Plazma gazı elektrotla meme arasındaki silindirik hacimde püskürtülür. Bu sistem birleştirme kaynağında ve plazma ile yapılan kesmede kullanılmaktadır. Taşıyıcı ark, yüksek frekans üzerinden geçirilen yardımcı ark ilk elektrot ve meme arasında yakılmaktadır. Taşıyıcı ark tutuştuğunda yardımcı ark söner. Yalnız mikro plazma kaynağında, kaynak işlemi esnasında yardımcı ark muhafaza edilmektedir. Bir direnç vasıtasıyla yardımcı ark üzerinden akan akımın değeri sınırlanmaktadır. Plazma birleştirme kaynağında, plazma gazına ilaveten, kaynak banyosunu atmosferin tesirlerine karşı koruyan ikinci bir gaz akımı (%99,95 argon) kullanılmaktadır. Plazma kaynağı cihazlarının büyük bir çoğunluğunda üçüncü bir gaz akımı, plazma demetini odaklayıcı meme dışında daraltma için odaklayıcı gaz [Argon (Ar) + Helyum (He), Argon (Ar)+Hidrojen (H₂), Argon (Ar)+Azot (N₂)] olarak kullanılmaktadır. 3 mm kalınlıktan itibaren sacların plazma birleştirme kaynağında plazma demeti iş parçasına nüfuz edip, bir anahtar deliği oluşturmaktadır. İlerleyen kaynakla birlikte bu delik birleştirilecek sacların kaynak alınları boyunca hareket etmektedir. Kaynak banyosunun ve delikteki buhar basıncının yüzey gerilimi nedeni ile erimiş malzeme deliğin hemen ardından birleşmekte ve kaynak dikişini oluşturmaktadır. Plazma doldurma kaynağında her iki arkın kombinasyonu kullanılmaktadır. Bu usulde düşey karakteristikli akım membaı kullanılmaktadır. Birinci akım membaı elektrot ile parça arasında ve ikinci akım elektrot ile parça arasına bağlanmıştır. Elektrot negatif, meme ve iş parçası pozitif olarak kutuplanmıştır. Taşıyıcı olmayan ark yüksek frekans üzerinden tutuşturulur ve tungsten elektrot ile iş parçası arasındaki taşıyıcı arki iletir. Her iki ark kaynak işlemi sırasında yanmaktadır. Taşıyıcı arkın ayarı ile nüfuziyet miktarı ve onunla birlikte esas malzeme vasıtasıyla doldurma bölgesinin bileşim etkilenmektedir. Genellikle toz

halindeki doldurma malzemesi bir gaz akımı (%99,95 Argon) üzerinden kaynak cihazına iletilir; plazma demetinde eritilir ve taşıyıcı arkla esas malzemeye kaynak edilir. Üçüncü bir gaz akımı da (%99,95 Argon) kaynak banyosunu atmosferin etkilerinden korumaktadır. Plazma arkının şematik olarak görünüşü Şekil 2.11’de görülmektedir (Anık ve Tülbentçi, 1966).



Şekil 2.11. Plazma transfer ark işleminin şematik gösterimi

2.8. Aşınma

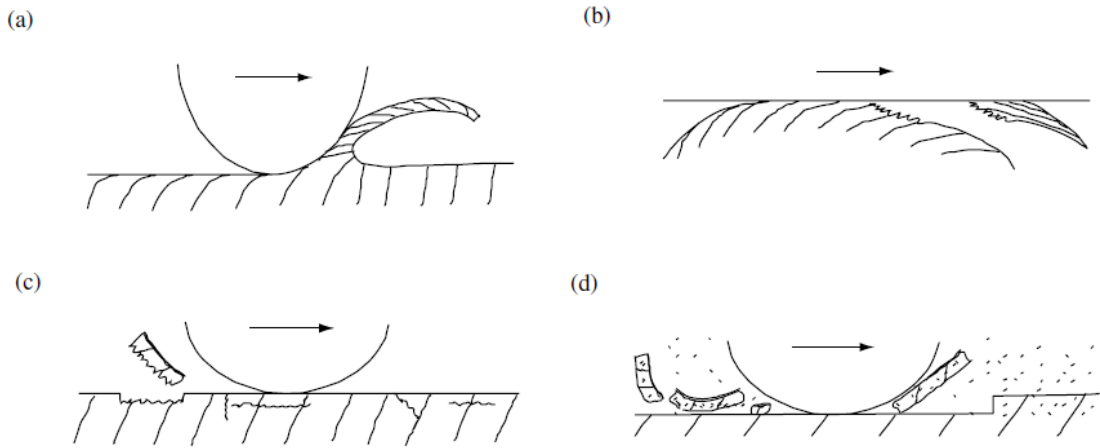
Sürtünme ve aşınma bir yüzeyin başka bir yüzeye değmesiyle oluşan, yüzeylerin mekanik etkisi ve birbiri üzerindeki hareketi sonucu meydana gelen karmaşık ve mikroskobik bir etkileşimdir. Bu etkileşim sonucu oluşan malzeme yüzeylerinin geometrik ve topografik karakteristikleri, her iki yüzeye etki eden kuvvetler, sıcaklık, kayma hızı, yüzeylerin durumları (ıslak, kuru) ve atmosferin şartları gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir (Axen vd., 2001).

Aşınma olgusu, sürtünmenin neden olduğu bir mekanik etki ile malzemenin üst katmanından başlayan pul pul dökülmelere verilen isimdir. Sürtünme, iki yüzeyin birbiri ile mekanik etkileşimidir. (JIS)

Aşınma, genellikle önceden bilinen bir hasar tipidir. Birbirleri ile temasta olan malzeme yüzeyleri oksit filmleri veya yağlayıcılar ile korunsalar bile, mekanik yüklemeler altında oksit tabakasının veya yağlamanın bozulması, iki yüzeyin birbiriyle doğrudan temasına sebep olabilmektedir. Bu temas sonucu oluşan sürtünme, malzemenin çalışma koşullarındaki ömrünü ve performansını sınırlayan aşınmaya sebep olmaktadır. Bu hasar uygun yağlama, filtreleme, uygun malzeme seçimi ve uygun tasarım gibi faktörlerle en aza indirilebilir fakat kesinlikle önlenemez (Kato vd., 2001).

2.8.1. Aşınma mekanizmaları

Temel aşınma mekanizmaları Şekil 2.12’de gösterilmiştir. (Stachowiak, 2005)



Şekil 2.12. Aşınma mekanizmalarının şematik gösterimi: a) abrazif aşınma, b) adhezif aşınma, c) yorulma aşınması, d) korozyif aşınma

2.8.1.1. Adhezif aşınma

Plastik temas altındaki iki yüzeyin temas ara yüzeyinde nispi kayma direnci için yeterli yapışkan gücüne sahip olmasıyla, geniş plastik deformasyonunun sıkıştırma ve kırılma altında temas bölgesi içinde ortaya çıkmak suretiyle aşınma meydana gelmektedir. Dolayısıyla temas bölgeleri içindeki bu geniş deformasyon, bir çatlamanın başlamasına ve gerilmeye kırılmanın bileşik çatlama tarzında üretilmesine sebebiyet vermektedir. Temas ara yüzeyindeki çatlak uzandığında, aşınan parça, yapışkan transferinin tamamlanmasıyla şekillenmektedir. Temas ara yüzeyinde yeterli yapışma meydana geldiğinde ortaya çıkan bu aşınma tipi, adhezif aşınma olarak adlandırılmaktadır (Kato vd., 2001).

2.8.1.2. Abrazif aşınma

Abrazif aşınma, sert bir yüzeyin pürüzlerinin veya sert partiküllerinin yumuşak bir yüzey üzerinde kaymasıyla meydana gelmektedir. Bu aşınma türü, ara yüzeyi plastik deformasyon veya kırılma ile hasara uğratmaktadır. Yüksek kırılma tokluğuna sahip malzemelerdeki sert pürüzler veya partiküller, yumuşak malzemedeki plastik akmaya neden olmaktadır. Metallerin birbirine temas eden pürüzleri, en düşük yüklerde bile plastik deformasyona uğramaktadır. (Kato vd., 2001).

2.8.2. Refrakter yüksek entropili alaşımların aşınma davranışı

YEA'ların tribolojik özellikleriyle ilgili olarak, literatür, şu ana kadar incelenen materyallerin sentezi için geçiş metallere kullanılmaya odaklanmaktadır. Örneğin, $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$ ve $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$ (Chuang vd. 2011) alaşımları muhteşem oksit giderici özelliklerinden dolayı gelişmiş aşınma direnci göstermiştir. Aslında, alaşım elementlerinin eklenmesi, daha yumuşak bir aşınma yüzeyi ve daha yüksek sertlikte daha ince birikintilerin oluşması nedeniyle aşınma davranışını arttırmıştır. Bu, daha fazla plastik deformasyonun olmasını sınırlandırmıştır ve oksit bir filmin oluşması ile sonuçlanmıştır.

Wu vd. (2006) ayrıca $Al_xCoCrCuFeNi$ YEA'lerin Al içeriğinin bir fonksiyonu olarak adhezif aşınma davranışını da incelemiştir. Araştırmacılar, yüksek Al içeriğinde aşınmış yüzeyin

pürüzsüz olduğunu ve oksijen içeriği ile birlikte ince birikintiler verdiğini, bu sayede aşınma direncinde büyük bir iyileşme sağladığını iddia etmişlerdir. Bunun nedeni, sadece plastik deformasyona ve delaminasyona karşı koymakla kalmayıp aynı zamanda oksit filmin aşınma direncine yardımcı olabileceği oksidatif aşınmayı da ortaya çıkaran yüksek sertliğine bağlıdır.

$\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}$ ve süper alaşım Inconel 718'in hacim kaybı ve aşınma oranları arasındaki karşılaştırma, tüm deneysel şartlarda yüksek entropili alaşımının olağanüstü aşınma performansını kanıtlamıştır. (Poulia vd., 2016)



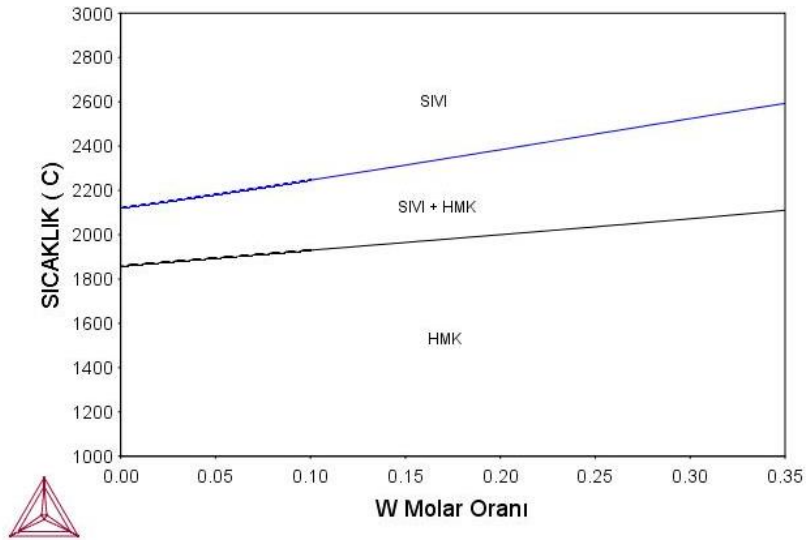
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Alaşımın Tasarımı

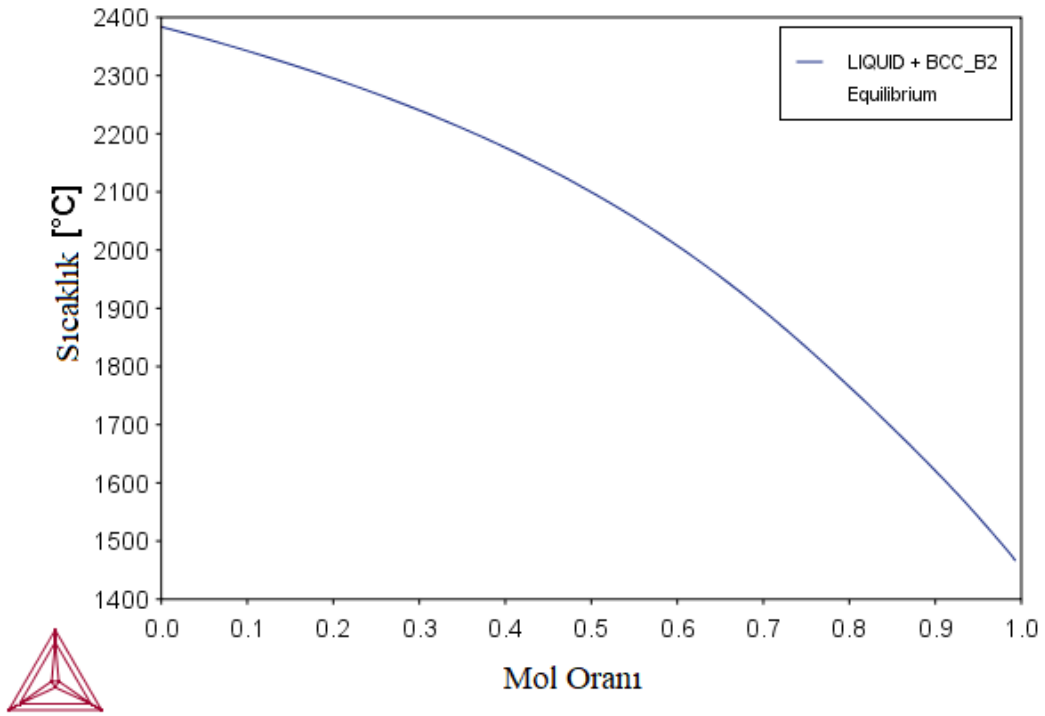
Bu çalışma için yüksek entropili eşmolar CrMoTiVW alaşım sistemi seçilmiştir. Bu alaşım sisteminin modellenmesi için ThermoCalc yazılımı kullanılmıştır. Veri tabanı olarak TCHEA2 kullanılmıştır. ThermoCalc yazılımı CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams – Faz diyagramlarının hesaplanması) metodunu baz almaktadır.

CALPHAD metodunda öncelikle bir sistemin bileşenlerinin mevcut termodinamik özellikleri ve faz dengesi verileri toplanmaktadır. Daha sonra bu veriler ile sistemin termodinamik açıklaması elde edilmektedir. Bu açıklama, temel olarak, yalnızca bilinen termodinamik bilgiyi çoğaltmak için değil, daha da önemlisi, sistemin bilinmeyen termodinamik özelliklerini tahmin edebilmesi umuduyla oluşturulmuş bir matematiksel modelledir. CALPHAD tekniği, sıcaklık ve bileşimin bir fonksiyonu olan bir fazın Gibbs enerjisinin, sistemin bütün bir termodinamik tanımını elde etmek için yeterli olduğu prensibinden faydalanır çünkü neredeyse tüm termodinamik özellikler Gibbs enerji fonksiyonundan türetilmektedir (Murty vd., 2014).

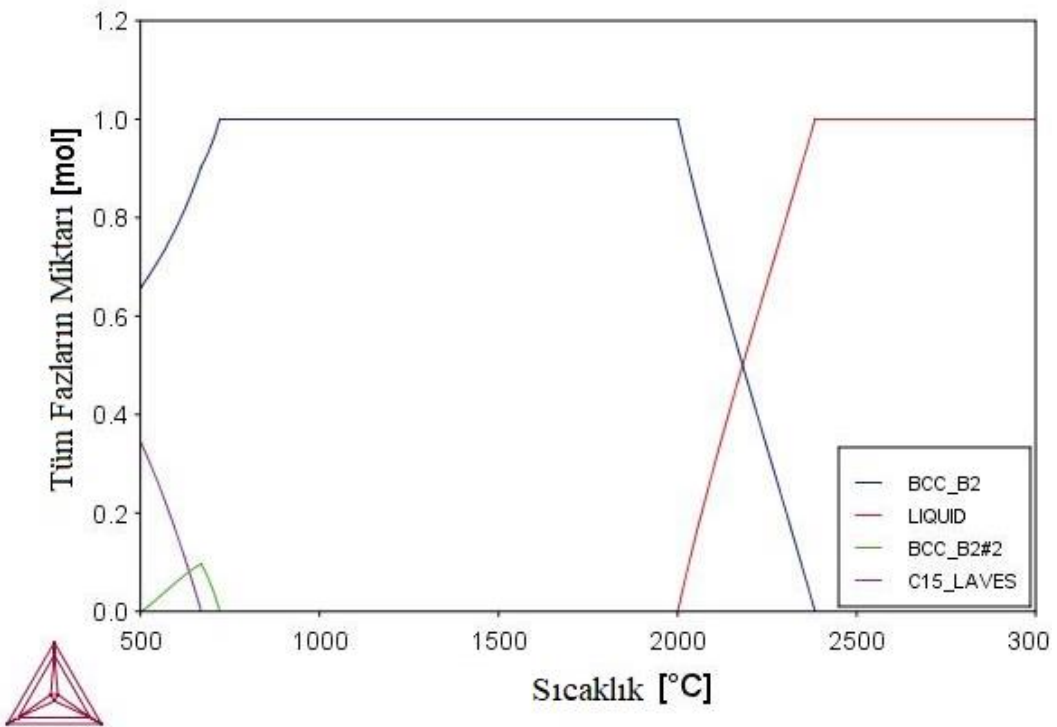
CALPHAD yardımıyla hazırlanan faz diyagramı Şekil 3.1’de, scheil diyagramı 3.2’de ve denge durumu katılma diyagramı Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.1. CrMoTiVW alaşımının ThermoCalc yazılımı ile hazırlanan faz diyagramı



Şekil 3.2. CrMoTiVW alaşımının ThermoCalc yazılımı ile hazırlanan scheil diyagramı



Şekil 3.3. CrMoTiVW alaşımının ThermoCalc yazılımı ile hazırlanan denge durumu katılaşma diyagramı

3.2. Alaşımın Üretilmesi

Alaşım elementleri eşmolar olacak şekilde ağırlıkça hesaplanmıştır. Elementlerin hazırlanmasının ardından vakum ark ergitme işlemine geçilmiştir. Kullanılan vakum ark ergitme ocağı şekil 3.4'te verilmiştir.



şekil 3.4. Vakum ark ergitme ocağı

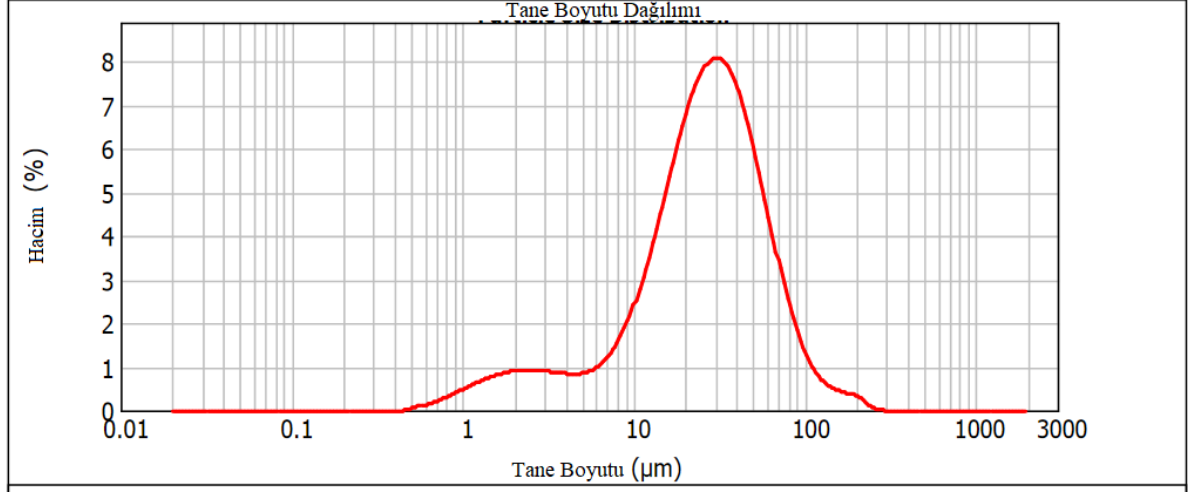
Vakum ark ergitme işlemi yüksek saflıktaki argon atmosferinde, 5×10^{-1} milibar basınç altında yapılmıştır. Üretilen numunenin homojen bir yapı yakalaması için ergitme işlemi 3 kere tekrar edilmiştir.

Dökümü gerçekteştirilen numunenin öğütme işlemi şekil 3.5'te verilen halkalı değirmen yardımı ile toz haline getirilmiştir.



şekil 3.5. Halkalı değirmen

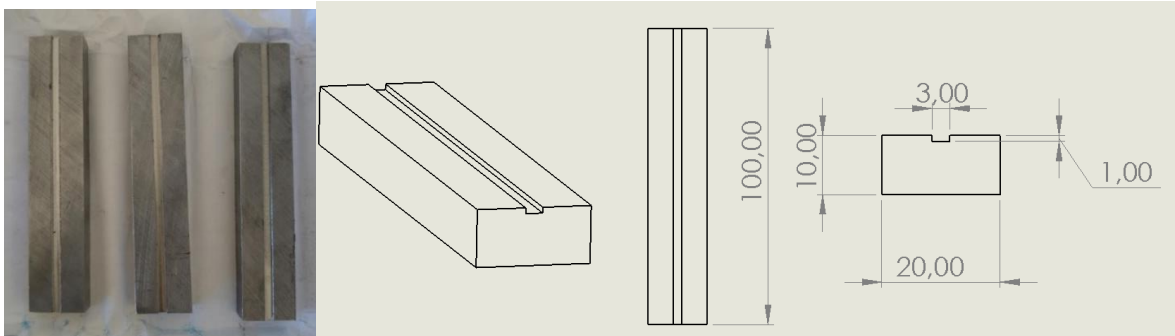
Toz haline getirilen numunelerin tane boyutu dağılımı Şekil 3.6.'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Toz haline getirilen CrMoTiVW numunesinin tane boyutu dağılımı

3.3. PTA İşlemi

Bu çalışmada, altlık malzeme olarak 100 mm×20 mm×10 mm ölçülerinde AISI 4140 standardındaki çelik kullanılmıştır. Altık Şekil 3.7.'de gösterilmiştir. PTA işlemi gerçekleştirilmeden önce toz haline getirilen numunenin işlem sırasında uçmasını önlemek adına tozlar alkolle karıştırılmış ve 4140 çeliği altlığa sıvanmıştır. Hazırlanan numune 200 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile bekletilmiş ve alkol uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.7. AISI 4140 Altlık malzeme ve şematik gösterimi

PTA işlemi Şekil 3.8’de gösterilen Franius PTW1500 marka cihazla yapılmıştır. 120, 130, ve 140 Amper (A) değerleri kullanılarak 3 ayrı numune hazırlanmıştır. 2.4 mm çapında tungsten-toryum elektrod kullanılmıştır. Çalışma uzaklığı numuneye 3.2 mm’dir. İlerleme hızı 20 mm/sn’dir. Voltaj değerleri 20-30 Watt arasındadır. Koruyucu ve Plazma gazı olarak %99,8 saflıkta Argon gazı kullanılmıştır. Plazma gazı 0.5 lt/dk, koruyucu gaz akışı ise 10 lt/dk olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 3.8. Franius PTW1500 PTA cihazı

3.4. Numune Hazırlama

PTA işlemi uygulanmış numuneleri metalografik işlemlere uygun hale getirmek için Struers Discotom 5 kesme cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Struers Discotom 5 kesme cihazı

Numunelerin kesilerek uygun boyuta getirilmesinin ardından Şekil 3.10'da gösterilen Struers Tegra Pol 21 marka cihaz ile zımparalama ve parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10. Struers Tegra Pol 21 zımparalama ve parlatma cihazı

3.5. Yapısal Analizler

Yapısal analiz olarak mikroyapı, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

3.5.1. Mikroyapı analizi

Hazırlanan numuneler mikroyapı analizi öncesi 2% Nital ile dağlanmıştır. Şekil 3.11’de verilen Nikon Eclipse L150 marka optik mikroskop ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.



Şekil 3.11. Nikon Eclipse L150 optik mikroskop

3.5.2. XRD analizi

XRD analizleri Panalytical EMPYREAN marka X ışını difraksiyon cihazı yardımıyla 20-100 derece arasında 2 °/dk tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. SEM analizi

Kesitleri alınan numuneler EDS (Enerji dağılımı spektrometresi) analizi de yapabilen Şekil 3.12’de gösterilen HITACHI Regulus 8230 marka taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmişlerdir.



Şekil 3.12. HITACHI Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu

3.6. Mekanik Analizler

Mekanik analiz olarak sertlik testi ve aşınma testi uygulanmıştır.

3.6.1. Sertlik testi

Numunelerin sertlik değerleri ölçümü için Şekil 3.13’te gösterilen Future Tech FM-700 mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. 100 gr yük 10 sn süre ile bekletilerek sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sertlikler, yüzeyden merkeze doğru ve numunelerin PTA, geçiş ve altlık bölgesinden alınmıştır. PTA, geçiş ve altlık bölgelerinden alınan sertlik değerleri 3 farklı ölçümün ortalamalarını belirtmektedir.



Şekil 3.13. Future Tech FM-700 mikrosertlik cihazı

3.6.2. Aşınma testi

Aşınma testleri Şekil 3.14'te verilen CSM Tribometer cihazı ile yapılmıştır. Tasarlanan alaşımın döküm hali, 120, 130 ve 140 Amper ile PTA işlemi uygulanmış durumlarına aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma testlerinde 3mm çapında WC bilya kullanılmıştır. Aşınma testleri sabit parametreler ile gerçekleştirilmiştir parametreler aşağıda verilmiştir.

- Maksimum aşınma hızı: 3 cm/sn
- Uygulanan yük: 3 N
- Aşınma mesafesi: 5 mm
- Kat edilen toplam: 25 m
- 25 °C, %35 bağıl nem



Şekil 3.14. CSM Instrument aşınma cihazı

Aşınma deneylerinin tamamlanmasının ardından aşınma izlerinin profilleri Şekil 3.15'te gösterilen Mitutoyo SJ-401 yüzey profilometresiyle ölçülmüştür. Numunelerin aşınma profilleri 3 farklı noktadan alınmış ve ortalamaları göz önüne alınmıştır.



Şekil 3.15. Mitutoyo SJ-401 yüzey profilometresi

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Eşmolar CrMoTiVW yüksek entropili alaşımının döküm, 120, 130, ve 140 Amper değerleri ile PTA işlemi uygulanmış hallerinin yapısal ve mekanik karakterizasyon sonuçları aşağıda detaylı olarak paylaşılmıştır.

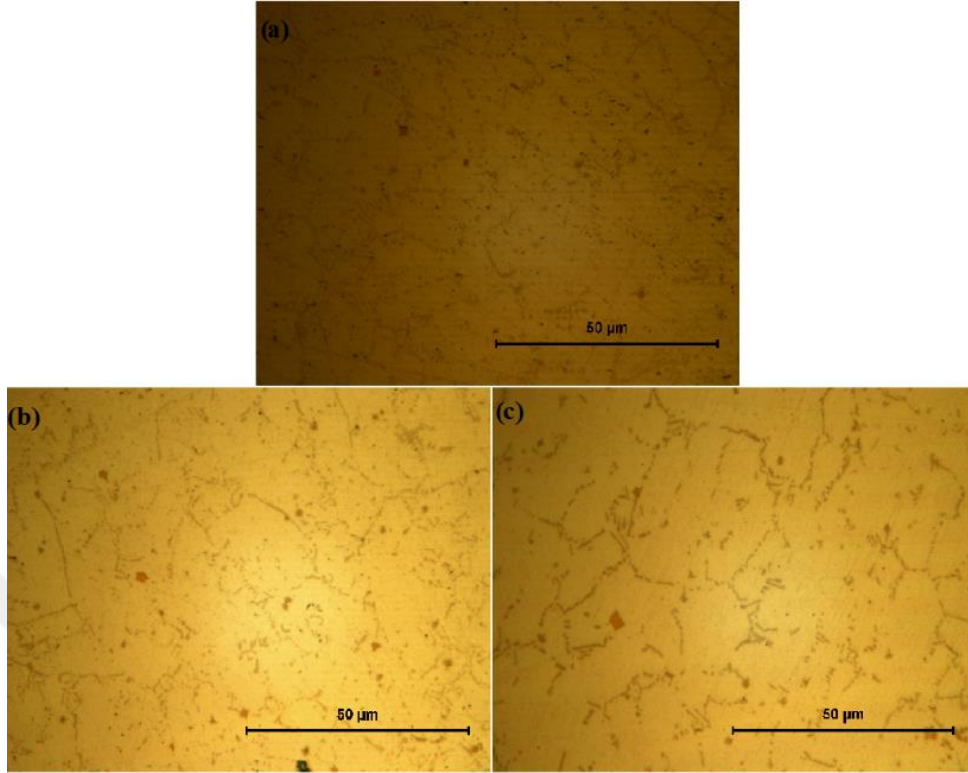
4.1. Yapısal Karakterizasyon

Döküm ve ardından elde edilen CrMoTiVW alaşımının PTA yöntemi ile kaplanmasına ait mikroyapı, XRD ve SEM inceleme bulguları aşağıda verilmiştir.

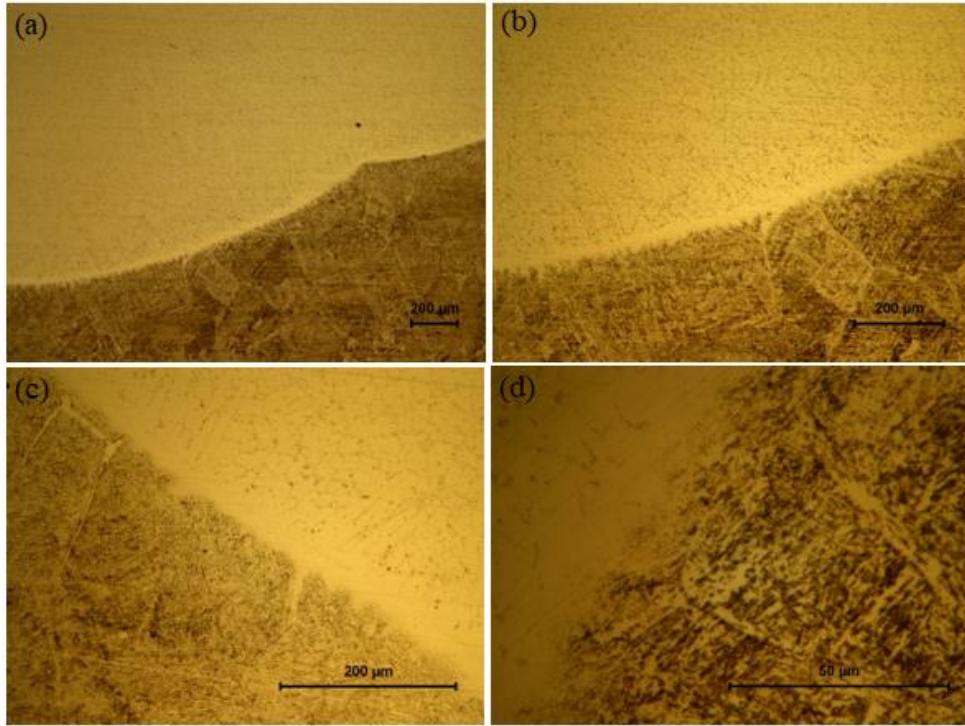
4.1.1. Optik mikroskop ile mikroyapı analizi

Şekil 4.1’de döküm ile üretilen ve PTA yöntemi ile AISI 4140 çelik malzeme üzerine kaplanan CrMoTiVW alaşımına ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinden; döküm halinde alaşımın tek fazlı bir yapıdan oluştuğu ve PTA sonrası artan amper değeri ile birlikte ısı girdisi artışına bağlı olarak tane büyümesinin gerçekleştiği ve tane sınırlarında çökelti fazlarının oluştuğu görülmektedir.

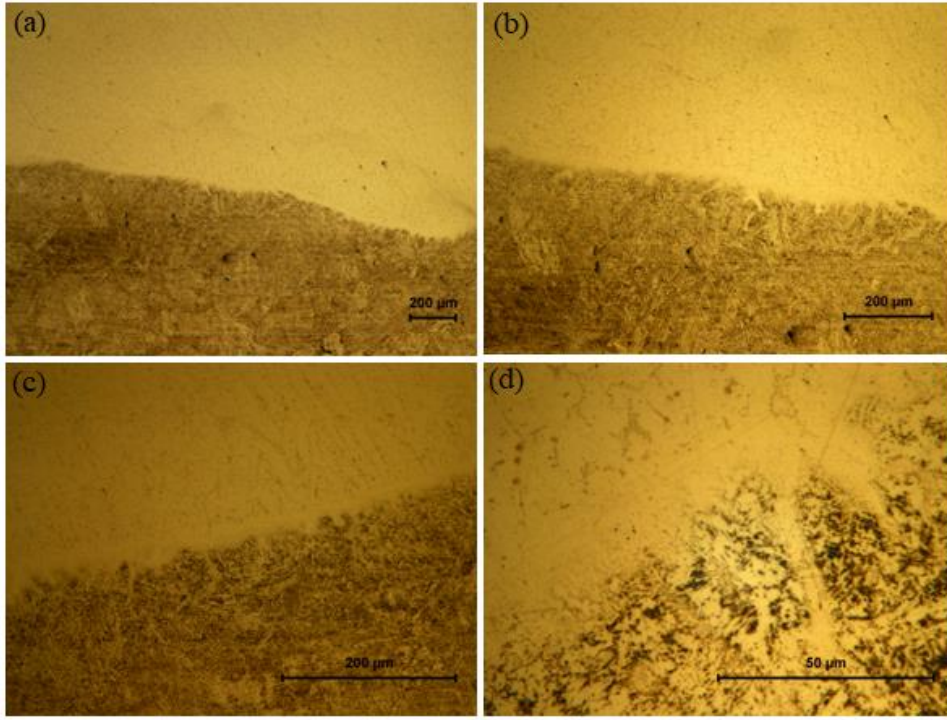
Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’te PTA yöntemi ile AISI 4140 çelik üzerine kaplanan CrMoTiVW alaşımı ve altlık malzeme arasındaki geçiş bölgesi görülmektedir. Kaplama ile altlık malzeme ara yüzeyinde yeni faz oluşumuna rastlanmamakla birlikte ısı girdisine bağlı olarak difüzyon bölgesinin genişliğinde de belirgin bir fark görülmemektedir.



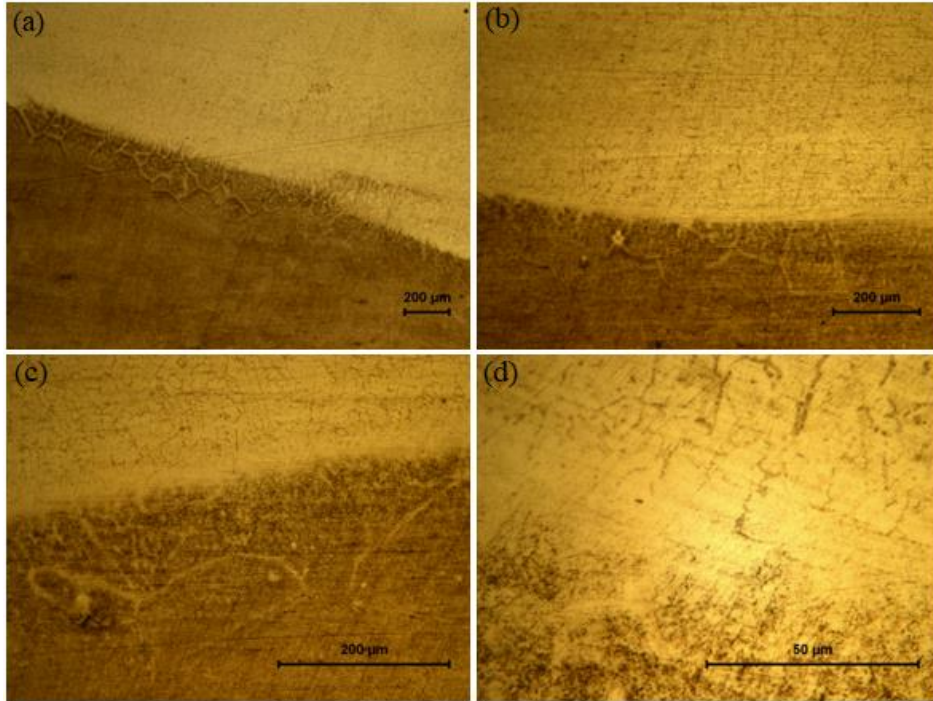
Şekil 4.1. 1000x büyütme altında a) 120A, b) 130A, c) 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış yüksek entropili alaşım bölgesi mikroyapı görüntüleri



Şekil 4.2. 120A değeri ile PTA işlemi gerçekleştirilmiş numunenin a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 1000x büyütme altında kaplama ve altlık malzeme arasında oluşan difüzyon bölgesini içeren mikroyapı görüntüleri



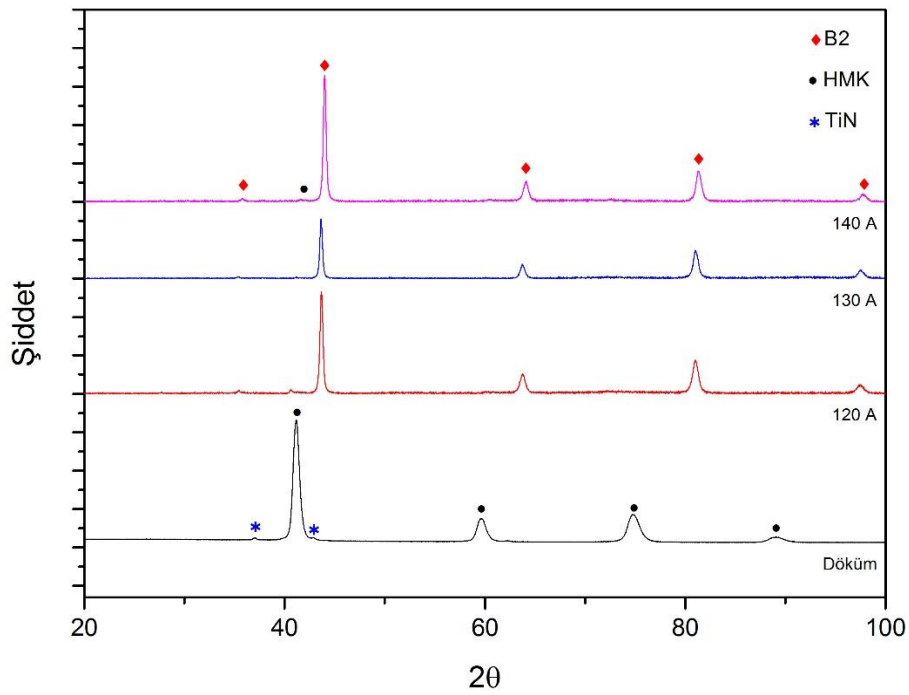
Şekil 4.3. 130A değeri ile PTA işlemi gerçekleştirilmiş numunenin a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 1000x büyütme altında kaplama ve altlık malzeme arasında oluşan difüzyon bölgesini içeren mikroyapı görüntüleri



Şekil 4.4. 140A değeri ile PTA işlemi gerçekleştirilmiş numunenin a) 50x, b) 100x, c) 200x, d) 1000x büyütme altında kaplama ve altlık malzeme arasında oluşan difüzyon bölgesini içeren mikroyapı görüntüleri

4.1.2. XRD analizi

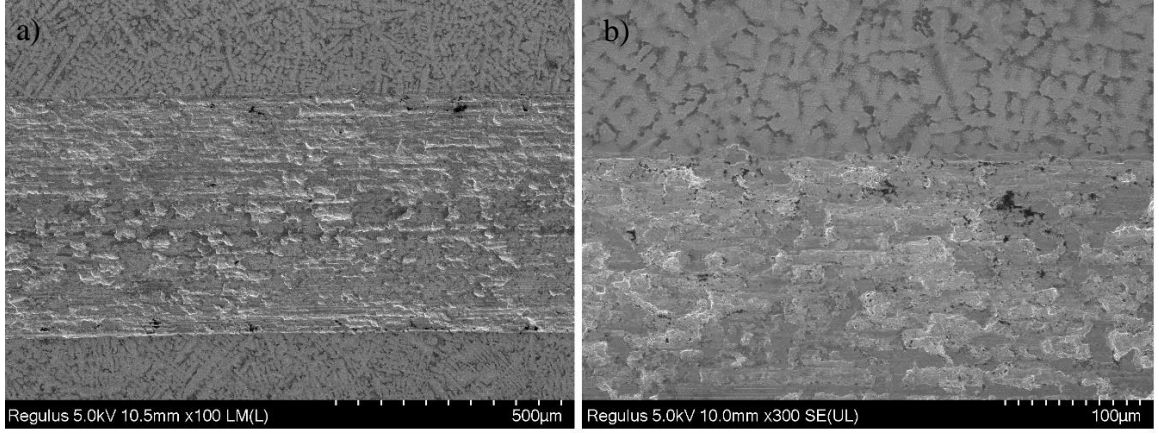
CrMoTiVW yüksek entropili refrakter alaşımına ait XRD diyagramları Şekil 4.5'te verilmiştir. XRD diyagramından alaşımın dökümden sonra HMK fazından oluştuğu ve az miktarda döküm koşullarından kaynaklı TiN fazından oluştuğu görülmektedir. PTA işlemi sonrasında ana fazın B2 fazına dönüştüğü ve az miktarda HMK fazı içerdiği görülmektedir.



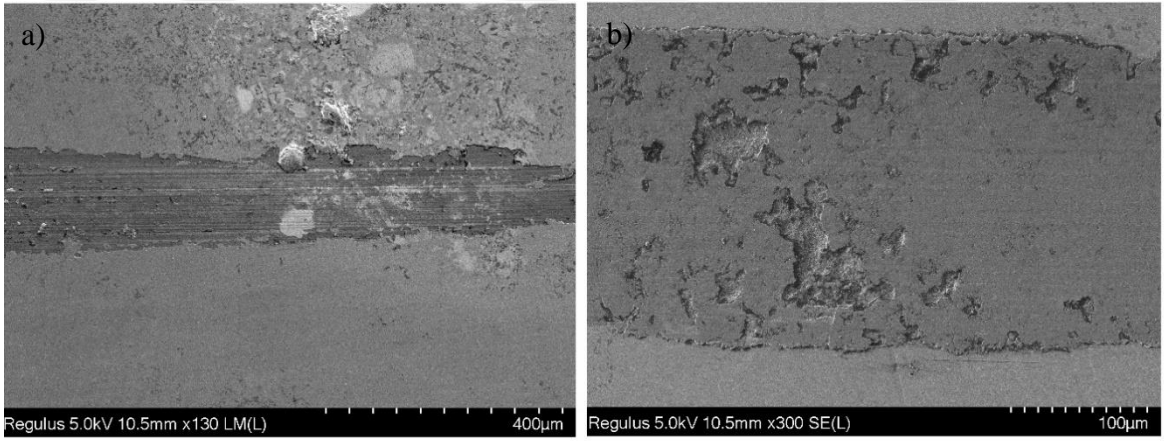
Şekil 4.5. CrMoTiVW alaşımına ait döküm, 120A, 130A ve 140A değerleri ile PTA uygulanmış numunelerin XRD diyagramı.

4.1.3. SEM analizi

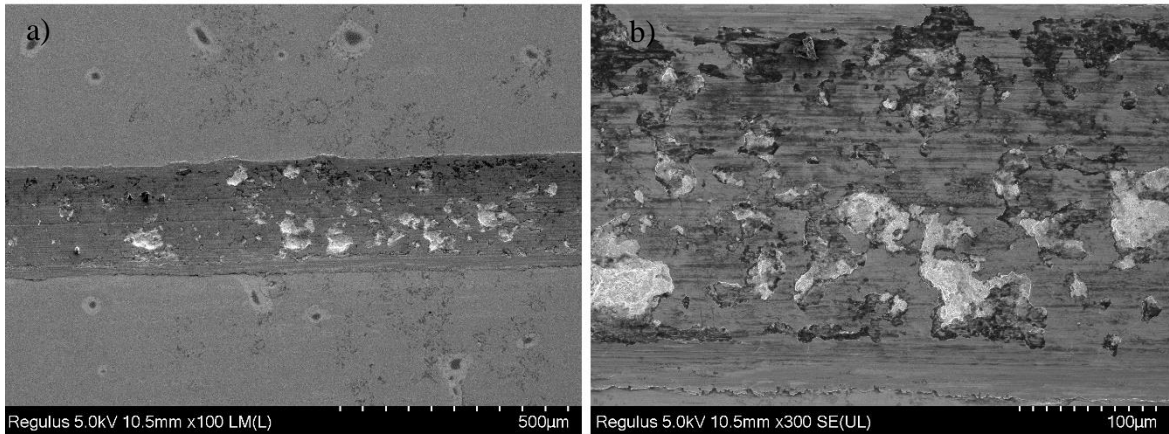
Numunelerin aşınma bölgeleri mikroyapı görüntüleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da SEM görüntüleri verilmiştir.



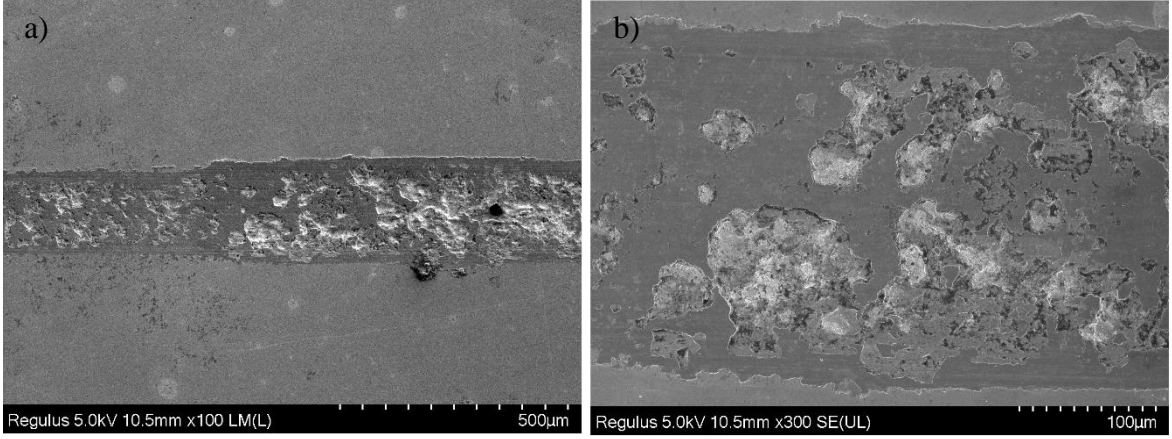
Şekil 4.6. CrMoTiVW alaşımı döküm hali aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 100x, b) 300x



Şekil 4.7. 120A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunenin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 130x, b) 300x

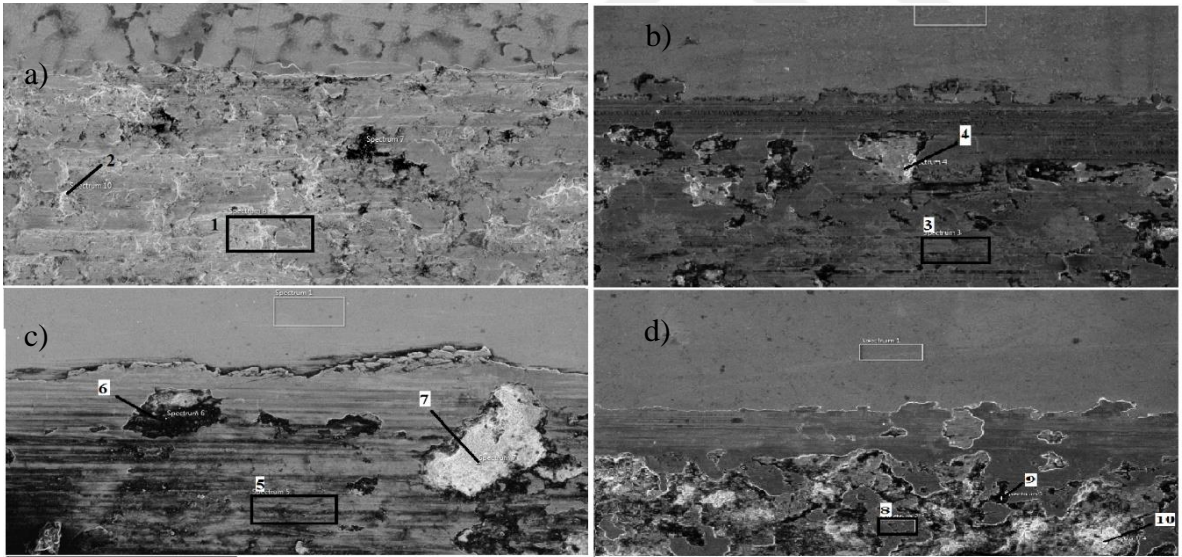


Şekil 4.8. 130A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunenin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 100x, b) 300x



Şekil 4.9. 140A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunenin aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 100x, b) 300x

Aşınma yüzeylerinde oluşan yapıların kimyasal bileşimlerini tespit etmek amacıyla EDS analizi yapılmıştır. EDS analizi yapılan noktalar Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Belirlenen kimyasal bileşimler ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.10. a) Döküm hali, b) 120A, c) 130A ve d) 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin EDS analizi noktaları

EDS Analizi ile elde edilen elementlerin türlerine ilişkin bilgiler dikkate alınmakla birlikte miktarlarına ilişkin bilgilerin farklı karakterizasyon teknikleri ile doğrulanmasının gerektiği bilinmektedir.

Çizelge 4.1. Numunelerin aşınma yüzeylerinde belirlenen noktaların EDS analizi sonucu kimyasal bileşimleri

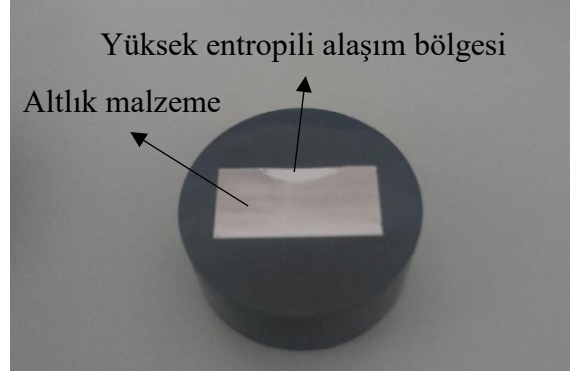
Nokta	C	O	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo	W
1	-	-	-	6,95	9,29	5,99	-	-	21,63	56,13
2	-	-	-	11,98	19,99	11,30	-	-	13,04	43,70
3	4,36	15,84	-	2,12	2,54	1,14	2,34	54,12	4,89	12,65
4	2,66	6,37	-	0,71	2,34	4,19	-	67,95	5,54	10,22
5	8,67	25,92	-	1,41	1,96	1,86	-	48,97	2,47	8,74
6	30,22	9,36	0,35	0,92	1,43	0,86	1,96	47,52	1,86	5,51
7	3,99	13,99	-	0,36	2,14	2,40	1,35	68,03	2,74	5
8	4,97	25,78	-	1,17	2,17	1,14	1,65	50,36	2,38	10,37
9	16,71	23,53	0,28	0,34	0,74	0,55	1,79	46,01	1,51	8,53
10	3,11	14,47	-	-	2,48	1,84	0,43	69,12	3,66	4,90

4.2. Mekanik Karakterizasyon

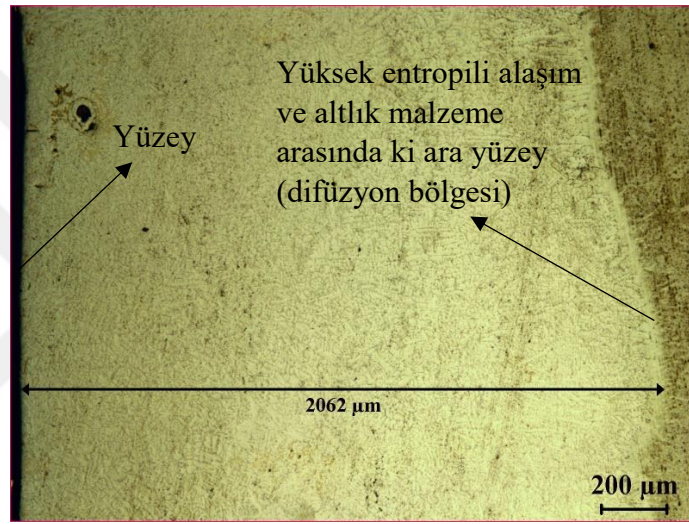
Döküm ve ardından elde edilen CrMoTiVW alaşımının PTA yöntemi ile kaplanmasına ait sertlik ve aşınma testi sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.2.1. Sertlik testi

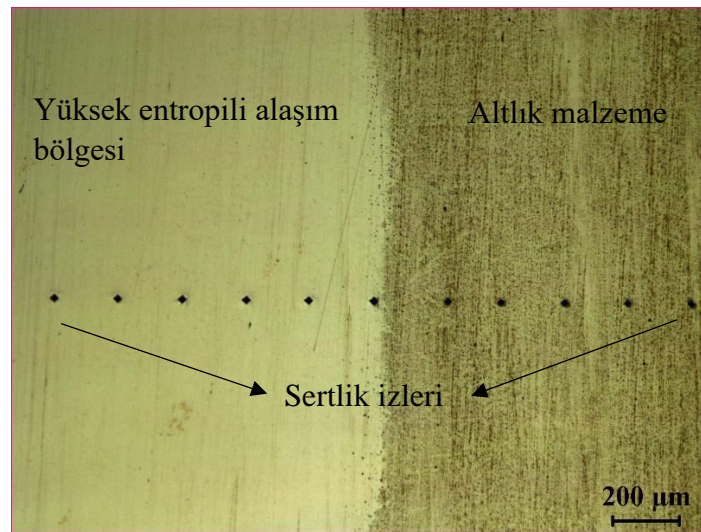
PTA yöntemi ile AISI 4140 çelik altlık malzeme üzerine kaplanan CrMoTiVW alaşımına ait numunenin kesit görünümü Şekil 4.11’de, mikroyapı görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir. Sertlik alınan bölgelerin mikroyapı görüntüsü ise Şekil 4.13’te verilmiştir. Yüzeyden başlayarak alınan sertlik değerlerinin grafiği Şekil 4.14’te paylaşılmıştır. Döküm CrMoTiVW numunesine ve 120,130,140 Amper değerleri altında PTA işlemi uygulanan numunelere ait mikrosertlik değerlerinin ortalaması Şekil 4.15’te paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlardan PTA yönteminin uygulanmasının ardından döküm sonrası elde edilen alaşımın sertlik değerlerinin önemli ölçüde düştüğü gözlemlenmiştir.



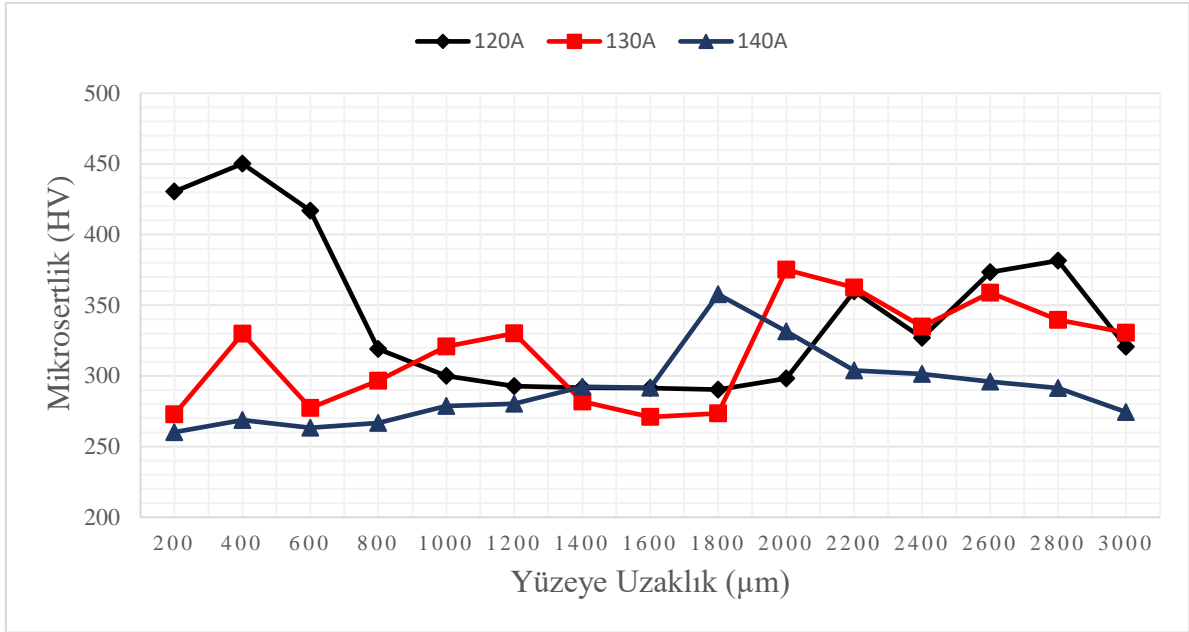
Şekil 4.11. Sertlik değerleri alınan numunenin kesit görünümü



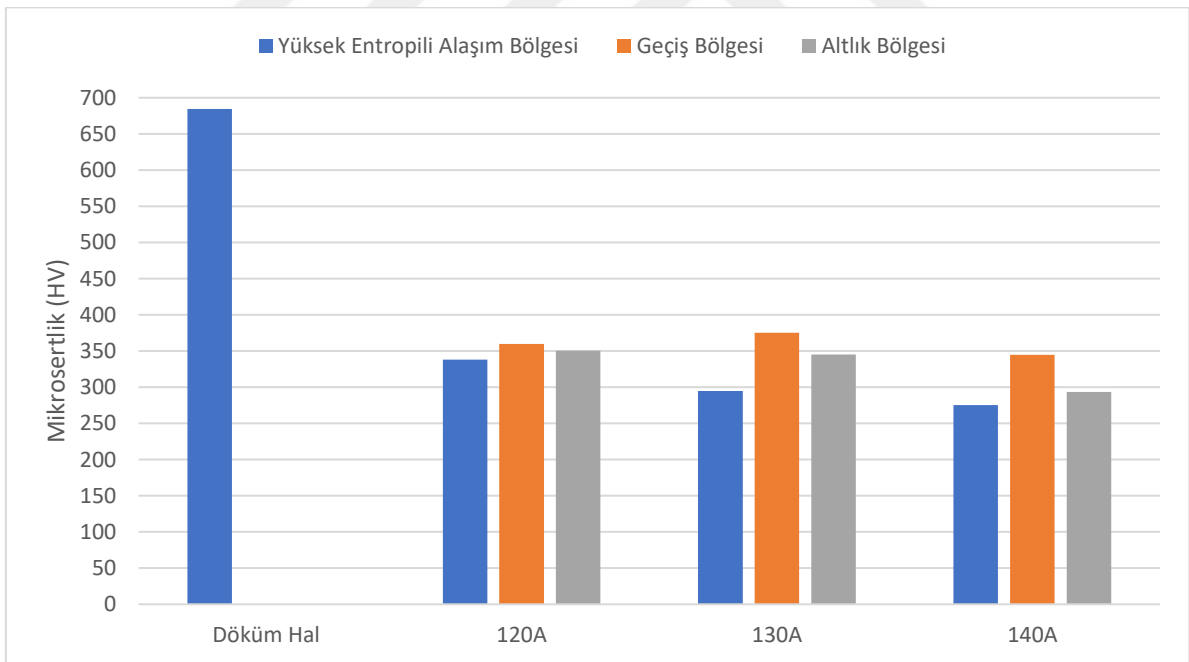
Şekil 4.12. 50x büyütme altında PTA bölgesi mikroyapı görüntüsü



Şekil 4.13. 50x büyütme altında sertlik alınan noktaların mikroyapı görüntüsü



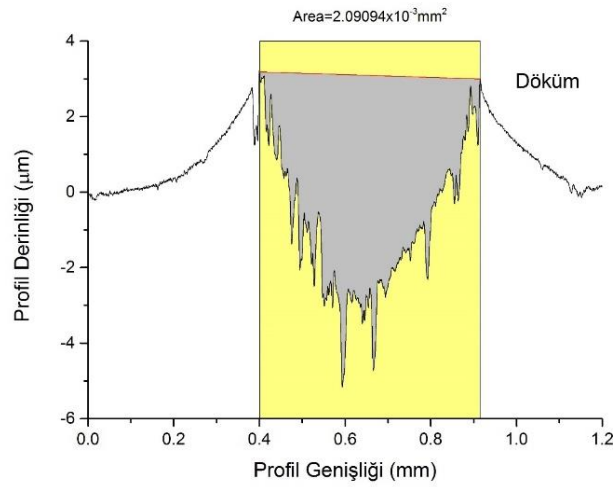
Şekil 4.14. 120A, 130A ve 140A değerleri ile yapılan PTA işlemi sonrası yüzeye olan uzaklığa bağlı sertlik değişimi



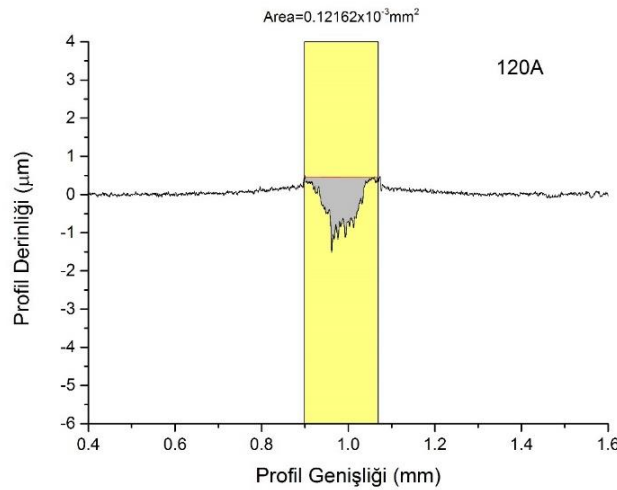
Şekil 4.15. Döküm numunesinin ve 120A, 130A, 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin yüksek entropi bölgesi, difüzyon bölgesi ve altlık bölgesi ortalama mikrosertlik değerleri

4.2.2.Aşınma testi

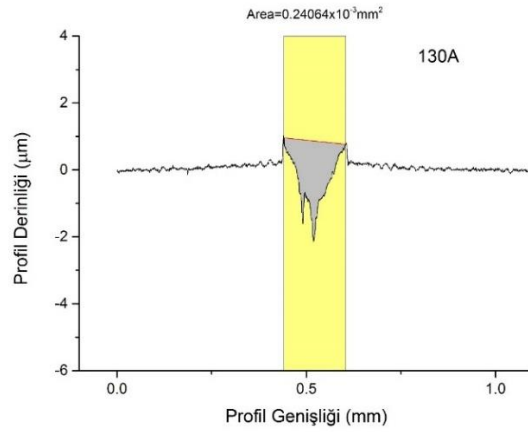
PTA yöntemi ile farklı amper değerlerinde AISI 4140 çelik malzeme üzerine kaplanan CrMoTiVW alaşımlarına ve döküm CrMoTiVW alaşımına ait aşınma deneyleri sonucunda elde edilen aşınma profili grafikleri Şekil 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da ve karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20'de verilmiştir.



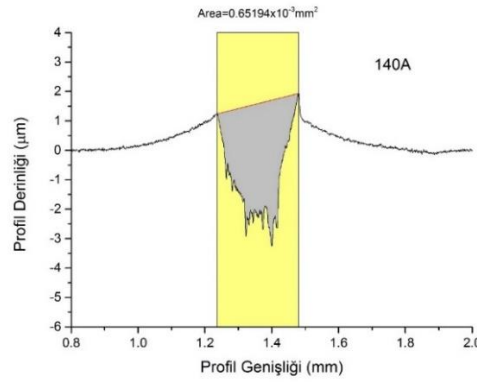
Şekil 4.16. CrMoTiVW alaşımının döküm numunesinin aşınma profili



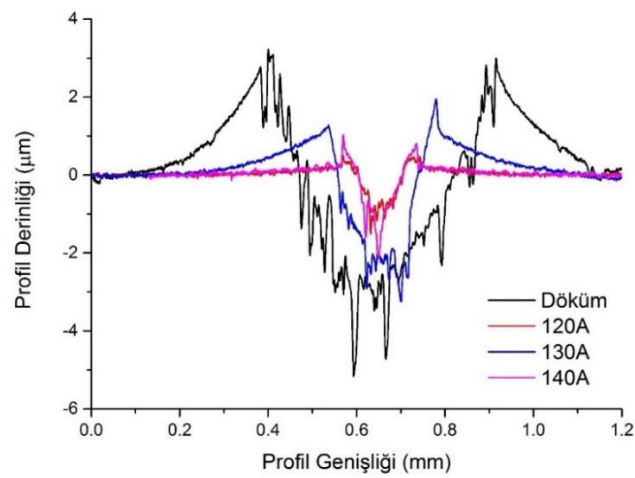
Şekil 4.17. CrMoTiVW alaşımının 120A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunesinin aşınma profili



Şekil 4.18. CrMoTiVW alaşımının 130A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunesinin aşınma profili

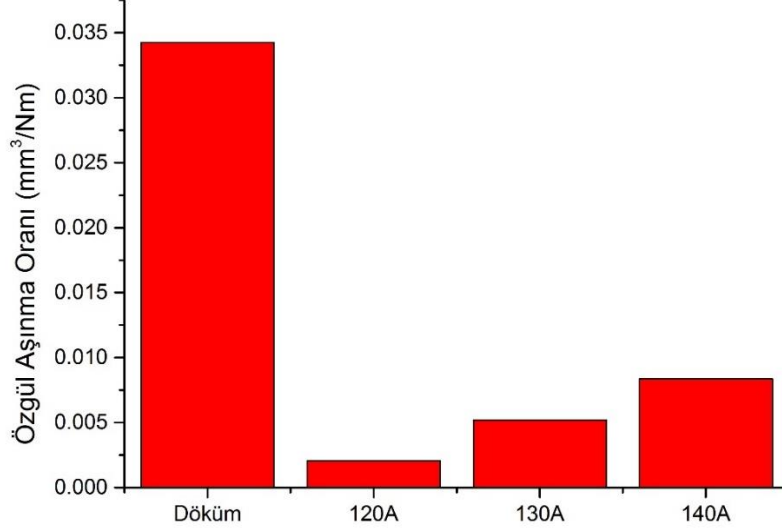


Şekil 4.19. CrMoTiVW alaşımının 140A değeri ile PTA işlemi uygulanmış numunesinin aşınma profili



Şekil 4.20. Döküm numunesinin ve 120A, 130A, 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin aşınma profili karşılaştırması

Şekil 4.21’de aşınma profilleri sonuçlarından hesaplanan özgül aşınma oranları verilmiştir. Şekil 4.21’den görüleceği üzere PTA yöntemi ile kaplama olarak üretilen CrMoTiVW alaşımının aşınma direncinin döküm alaşıma göre önemli ölçüde arttığı, amper değerinin artışına bağlı olarak aşınma direncinde bir miktar düşüş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. Döküm numunesinin ve 120A, 130A, 140A değerleri ile PTA işlemi uygulanmış numunelerin özgül aşınma oranları

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek entropili eşmolar CrMoTiVW alaşımı döküm ile tasarım çalışmalarına uygun olarak tek fazlı olarak üretilenmiştir.

PTA prosesi ile alaşım yapısının HKM fazından B2 fazına dönüştüğü ve tane sınırlarında HMK fazı çökeldiği artan amper değerine bağlı olarak bu fazın miktarında artış olduğu düşünülmektedir.

Alaşım yapısının HMK fazından B2 fazına dönüşümüne bağlı olarak aşınma direncinde önemli miktarda artış gözlemlenmiştir.

PTA prosesinde amper değerinin artışı nedeniyle artan ısı girdisinin kaplamalarda tane büyümesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Tane büyümesine bağlı olarak kaplamanın aşınma direncinde düşüş meydana geldiği tespit edilmiştir.

Yüksek sıcaklık uygulamaları için tasarımı ve üretimi gerçekleştirilen refrakter yüksek entropili kaplamanın yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon davranışı ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi ileriki çalışmalarda araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Anık, S. ve Tülbentçi, K., 1966, Kaynak Metalurjisi (Çelikler için)
- Axén, N. H. S. ve Jacobson, S., 2001, Modern Tribology Handbook, Friction and Wear Measurement Techniques. Crc Press, London.
- Benjamin, J., 1970, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metall Trans 1(10):2943–2951.
- Benjamin, J., 1976, Mechanical alloying. Sci Am 234(5):40–48.
- Braic, V., Balaceanu, M., Braic, M., Vladescu, A., Panseri, S., Russo, A., 2012, Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 10, 197–205.
- Cantor, B., Chang, I., Knight, P., Vincent, A., 2004, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Materials Science and Engineering, 375, 213-218
- Chuang, M., Tsai, M., Wang, W., Lin, S., Yeh, J., 2011, Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys. Acta Mater., 59, 6308–6317
- Gao, M., Yeh, J., Liaw, P., Zhang, Y., 2016, High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications, Springer International Publishing p 1-3
- Japanese Industrial Standard (JIS), 2007, Method of Wear Resistance Test For Metallic Coatings, University of Washington, USA.
- Juan, C., Tsai, M., Tsai, C., Lin, C., Wang, W., Yang, C., Chen, S., Lin, S., Yeh, J., 2015, Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys, Intermetallics 62, 76–83.
- Murty, B., Yeh, J., Ranganathan S., 2014, High Entropy Alloys, Elsevier, p8-10,
- Kato, K., ve Adachi, K., 2001, “Wear mechanisms”, in Modern Tribology Handbook, , CRC Press, Florida.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lu, Z., Wang, H., Chen, M., Baker, I., Yeh, J., Liu, C., Nieh, T., 2015, An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop. *Intermetallics*, 66,p 67–76
- Ma, S., Zhang, S., Gao, M., Liaw, P., Zhang, Y., 2013, A successful synthesis of the CoCrFeNiAl_{0.3} single-crystal, high-entropy alloy by Bridgman solidification. *J Miner, Met Mater Soc* 65, 1751–1758.
- Miracle, D., Miller, J., Senkov, O., Woodward, C., Uchic, M., Tiley, J., 2014, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Entropy* 16(1), 494–525
- Murty, B., Varalakshmi, S., Kamaraj, M. 2008, Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying Ph.D. Thesis, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology, Madras
- Pouliat, A., Georgatis, E., Lekatou, A., Karantzalis A., 2016, Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 57, 50–63
- Raabe, D., Tasan, C., Springer, H., Bausch, M., 2015, From high-entropy alloys to high-entropy steels. *Steel Res. Int.*, 86, 1127–1138.
- Senkov, O., Wilks, G., Miracle, D., Chuang, C., Liaw, P., 2010, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics* 18, 1758–1765.
- Senkov, O., Scotta, J., Senkova, S., Miracle, D., Woodward, C., 2011, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *J. Alloys Compd.* 509 6043–6048.
- Senkov, O., Wilks, G., Scott, J., Miracle, D., 2011, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19, 698–706
- Senkov, O., Scotta, J., Senkova, S., Meisenkothen, F., Miracle, D., Woodward, C., 2012, Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy *J. Mater. Sci.* 47 4062–4074.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Stachowiak, G., 2005, *Wear – Materials, Mechanisms and Practice*, John Wiley and Sons Ltd.
- Tsai, M., Yeh, J., Gan, J. 2008, Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiZr highentropy alloy layer between copper and silicon. *Thin Solid Films* 516, 16, p5527-5530
- Tsai, K., Tsai, M., Yeh, J., 2013, Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Mater*, 61, 4887–4897
- Tsai, M., Yeh, J., 2014, High-Entropy Alloys: A Critical Review, *Mater. Res. Lett.*, 2, 107–123
- Tsai, M., 2016, Three Strategies for the design of advanced high-entropy alloys, *Entropy*, 18, 252
- Wu, J., Lin, S., Yeh, J., Chen, S., Huang, Y., 2006 Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, *Wear* 261, 513–519.
- Wu, Y., Cai, Y., Wang, T., Si, J., Zhu, J., Wang, Y., Hui, X., 2014, A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties, *Mater. Lett.* 130, 277–280.
- Yeh, J., Chen, S., Lin, S., Gan, J., Chin, T., vd. 2004, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes , *Advanced Engineering Materials*, 6, 5
- Yeh, J. 2006, Recent progress in high entropy alloys, *Science des matériaux*, 31, p633-648
- Zhou ,Y., Zhang, Y., Wang, Y., Chen G., 2007, Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature properties. *Appl Phys Lett*, 90.
- Zou, Y., Ma, H., Spolenak, R., 2015, Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales. *Nat. Commun.*, 6, 7748.