

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Refrakter Yüksek Entropi HfMoNbVW-(Cr, Ni)
Alaşımlarının Sentezlenmesi, Ark Ergitme ve Basıncsız Sinterleme Yöntemleriyle
Yoğunlaştırılması ve İlişkin Karakterizasyon Çalışmaları**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep Beyza DOĞAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Refrakter Yüksek Entropi HfMoNbVW-(Cr, Ni)
Alaşımlarının Sentezlenmesi, Ark Ergitme ve Basıncsız Sinterleme Yöntemleriyle
Yoğunlaştırılması ve İlişkin Karakterizasyon Çalışmaları**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zeynep Beyza DOĞAN
(506201428)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

ARALIK 2022

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

Synthesis of Refractory High Entropy HfMoNbVW-(Cr, Ni) Alloys by Mechanical Alloying Method, Densification by Arc Melting and Pressureless Sintering Methods and Related Characterization Studies

M.Sc. Thesis

**Zeynep Beyza DOĞAN
(506201428)**

Department of Metallurgy and Material Engineering

Material Engineering Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

DECEMBER 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506201428 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Zeynep Beyza DOĞAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Refrakter Yüksek Entropi HfMoNbVW- (Cr, Ni) Alaşımlarının Sentezlenmesi, Ark Ergitme ve Basıncsız Sinterleme Yöntemleriyle Yoğunlaştırılması ve İlişkin Karakterizasyon Çalışmaları” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Duygu AĞAOĞULLARI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özge BALCI-ÇAĞIRAN
Koç Üniversitesi

Teslim Tarihi : 18 Aralık 2022
Savunma Tarihi : 26 Aralık 2022





Canım aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, değerli fikirleri ve deneyimleriyle desteklerini daima göstererek çalışmalarımı tamamlamamı sağlayan kıymetli danışmanım Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım süresince her anlamda desteğini gösteren ve yardımda bulunan değerli hocam Doç. Dr. Duygu AĞAOĞULLARI'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her konuda sonsuz desteği ve yardımlarından dolayı Dr. Hasan GÖKÇE'ye, Ar. Gör. Sıddıka MERTDİNÇ'e ve Ar. Gör. Faruk KAYA'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan, fikir veren, yol gösteren Ammar ALKRAİDİ başta olmak üzere çalışmalarım süresince bana ayırdıkları vakit ve arkadaşlıkları için Partikül Malzemeler Laboratuvarlarındaki (PML) tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmamın bir parçası olduğu 119M980 no'lu projeye desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a teşekkür ederim. Bu çalışma süresince desteklerinden ötürü Prof. Dr. C. Bora DERİN'e ve Doç. Dr. Bedri BAKSAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen canım arkadaşlarım Fatma Başak SAKA'ya, Esra NADAROĞLU'na ve Emine Gül ÖZDAŞ'a teşekkür ederim.

Son olarak, yaşantım boyunca bana yol gösteren ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen anneme, babama, bana hem arkadaş hem destek olan canım kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2022

Zeynep Beyza DOĞAN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Yüksek Entropili Alaşımlar	6
2.1.1 Yüksek entropili alaşım kavramı	6
2.2 Yüksek Entropili Alaşımların Çekirdek Etkileri	10
2.2.1 Yüksek entropi etkisi	11
2.2.2 Kafes distorsiyonu etkisi	12
2.2.3 Yavaş difüzyon etkisi	13
2.2.4 Kokteyl etkisi	14
2.3 Üretim Yöntemleri	15
2.3.1 Mekanik alaşımlama	16
2.3.2 Ark ergitme	20
2.3.3 Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS)	22
2.3.4 Eklemeli imalat (AM)	23
2.4 Presleme	23
2.4.1 Presleme ve soğuk izostatik presleme	23
2.5 Sinterleme	25
2.5.1 Katı hal sinterleme	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1 Termokimyasal Hesaplamalar (CALPHAD)	30
3.1.1 HfMoNbVW alaşım sisteminin termokimyasal simülasyonu	30
3.1.2 HfMoNbVWCr alaşım sisteminin termokimyasal simülasyonu	30
3.1.3 HfMoNbVWNi alaşım sisteminin termokimyasal simülasyonu	31
3.2 Toz Harmanların Hazırlanması	32
3.3 Yüksek Enerjili Öğütme	34
3.4 Toz Karakterizasyonu	34
3.4.1 X-ışınları difraktometrisi	34
3.4.2 Parçacık boyutu	35
3.4.3 Yoğunluk	35
3.4.4 Taramalı elektron mikroskop/enerji dağılımlı spektrometre	36
3.5 Presleme	37
3.6 Bağlayıcı Giderme İşlemi	37

3.7 Ark Ergitme ve Basıncsız Sinterleme.....	38
3.7.1 Basıncsız sinterleme.....	38
3.7.2 Ark ergitme	39
3.8 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu.....	40
3.8.1 X-ışınları difraktometrisi.....	40
3.8.2 Yoğunluk.....	40
3.8.3 Taramalı elektron mikroskop/enerji dağılımlı spektrometre.....	40
3.8.4 Optik mikroskop.....	40
3.8.5 Mekanik testler.....	41
3.8.6 Vickers sertlik	42
3.8.7 Aşınma	42
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1 Harmanlanmış ve Mekanik Alaşımlanmış Tozların Karakterizasyonu.....	45
4.2 Yoğunlaştırılmış Numunelerin Karakterizasyonu.....	56
4.2.1 Basıncsız sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu	56
4.2.2 Ark ergitilmiş numunelerin karakterizasyonu.....	60
4.2.3 Mekanik testler.....	80
5. SONUÇLAR	85
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ	97

KISALTMALAR

AM	: Eklemeli İmalat
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme
DLD	: Doğrudan Enerji Biriktirme
DMD	: Doğrudan Metal Biriktirme
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektrometre
HEA	: High Entropy Alloy
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
LMD	: Lazer Metal Biriktirme
MA	: Mekanik Alaşımlama
RYEA	: Refrakter Yüksek Entropili Alaşım
SEBM	: Seçimli Elektron Işını Ergimesi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHS	: Kendi İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
SLM	: Seçimli Lazer Ergitme
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
VEY	: Valans Elektron Yoğunluğu
XRD	: X-ışınları Difrakasyonu
YEA	: Yüksek Entropili Alaşım
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik



SEMBOLLER

P	: Dengedeki faz sayısı
°C	: Derece santigrad
G	: Gibbs serbest enerji ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
S	: Entropi
T	: Sıcaklık
H	: Entalpi
R	: Gaz sabiti ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
W	: Watt
K	: Kelvin
mole	: mol
J	: Joule/Jul
Ω	: Katı çözelti oluşumunun tahmini için termodinamik parametre
g	: Gram
%	: Yüzde
ε	: Atomik bağlar arasındaki enerji farkı
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
c	: Komponent sayısı
δ	: atomik yarıçap farkı
N_0	: Avogadro sayısı
GPa	: Gigapaskal
MPa	: Megapaskal
nm	: Nanometre
μ	: Mikrometre
N	: Element sayısı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Harman tozların elementlere göre ağırlıkları.	32
Çizelge 4.1 : Mekanik alaşımlanmış numunelerin görece yoğunluk değerleri.	48
Çizelge 4.2 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozunun EDS analiz değerleri.	50
Çizelge 4.3 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi tozlarının yoğunluk değerleri.	53
Çizelge 4.4 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfWNBMoV, HfWNBMoVCr ve HfWNBMoVNi tozlarına ait EDS analizi değerleri.	56
Çizelge 4.5 : Basıncsız sinterlenmiş numunenin genel EDS analizi.	59
Çizelge 4.6 : Basıncsız sinterlenmiş numunenin noktasal EDS analizi.	60
Çizelge 4.7 : Yoğunlaştırılmış numunelerin yoğunluk değerleri.	61
Çizelge 4.8 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analiz sonuçları.	62
Çizelge 4.9 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin noktasal EDS analiz sonuçları.	63
Çizelge 4.10 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin gri renkli bölgelerin noktasal EDS analiz sonuçları.	65
Çizelge 4.11 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analizi sonuçları.	66
Çizelge 4.12 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin noktasal EDS analizi sonuçları.	67
Çizelge 4.13 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi sonuçları.	68
Çizelge 4.14 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin noktasal EDS analizi sonuçları.	69
Çizelge 4.15 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi sonuçları.	70
Çizelge 4.16 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş noktasal EDS analizi sonuçları.	71
Çizelge 4.17 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analizi sonuçları.	72
Çizelge 4.18 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi sonuçları.	73
Çizelge 4.19 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin noktasal EDS analizi sonuçları.	74
Çizelge 4.20 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunedeki yuvarlak beyaz tanelerin noktasal EDS analizi.	75
Çizelge 4.21 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi.	76

Çizelge 4.22 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin noktasal EDS analizi.	77
Çizelge 4.23 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analizi.	78
Çizelge 4.24 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin noktasal EDS analizi.	79
Çizelge 4.25 : Ark ergitilmiş numunelerin Vickers sertlik değerleri.	81



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Malzeme biliminin tarihsel gelişimi (Ashby, 2010).....	6
Şekil 2.2 : Bileşen elementlerin mol kesirleri ile ikili alaşımlarda karışım entropisinin bileşen elementlerin mol kesirleri ile değişimi (Murty ve diğ, 2014).....	7
Şekil 2.3 : Tamamen düzen durumunda, eşmolar alaşımlar alaşımlar için elementlerin bir fonksiyonu olarak karışım entropisi (Yeh, 2006).	9
Şekil 2.4 : Faz oluşumunda atom boyutu farkının ve karışım entalpisinin etkisi (Ye ve diğ., 2016).....	11
Şekil 2.5 : 5 ana elementli a) HMK ve b) YMK kristal yapı örnekleri (EiBmann, 2017).....	12
Şekil 2.6 : Düşen pik şiddetinin şematik gösterimi (Yeh, 2006).	13
Şekil 2.7 : Atom yarıçapları arasındaki farkların difüzyon hızını engelleyişinin şematik gösterimi (EiBmann, 2017).	14
Şekil 2.8 : XRD analizi üzerinden ki elementli sistemden yedi elementli sisteme yapısal analizi. $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCr}$: HMK, $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFe}$: amorf, $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeTi}$: amorf (Yeh, 2006).....	14
Şekil 2.9 : Al ilavesinin YEA özelliklerine etkisi (Erdogan ve Zeytin, 2019).	15
Şekil 2.10 : Mekanik alaşımlamanın şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).	17
Şekil 2.11 : SPEX tipi öğütücü ve tungsten karbür kap ve bilyalar (Suryanarayana, 2001).....	18
Şekil 2.12 : Gezegen tipi öğütücü (Suryanarayana, 2001).	19
Şekil 2.13 : a) Atritör tipi öğütücü ve b) çalışma mekanizmasının şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).	19
Şekil 2.14 : Gezegen öğütücü ve atritör öğütücü için gereken zaman grafiği (Thümmeler ve diğ, 1993).	20
Şekil 2.15 : Ark ocağı şematik gösterim (Jain ve diğ., 2021).....	21
Şekil 2.16 : İzostatik presleme şematik gösterim (Canto ve diğ., 2003).	25
Şekil 2.17 : Sinterleme aşamaları (Blendell ve Rheinheimer, 2021).....	27
Şekil 2.18 : Sinterleme esnasında boyun vermenin şematik gösterimi (Blendell ve Rheinheimer, 2021).	28
Şekil 3.1 : Deneysel prosedür akış şeması.	29
Şekil 3.2 : HfMoNbVW alaışımının denge soğuma diyagramı.	30
Şekil 3.3 : HfMoNbVWCr alaışımının denge soğuma diyagramı.	31
Şekil 3.4 : HfMoNbVWNi alaışımının denge soğuma diyagramı.	32
Şekil 3.5 : a) WAB Shaker-Mixer Type T2C Turbula tipi karıştırıcı b) WC kaplar ve bilyeler.....	33
Şekil 3.6 : Glove-box (MBraun™ LABstar).	33
Şekil 3.7: Spex™ 8000D Mixer/Mill.	34
Şekil 3.8 : Bruker™ D8 Advanced Series X-ışınları difraktometresi (XRD)	35
Şekil 3.9 : Microtrac Nano-Flex™ Parçacık boyut ölçüm cihazı.	35

Şekil 3.10 : Micromeritics™ AccuPyc II 1340 Piknometre cihazı	36
Şekil 3.11 : a) JEOL™ NeoScope JCM6000 Plus SEM ve EDS ekipmanı, b) ThermoScientific Quattro S taramalı elektron mikroskobu.	36
Şekil 3.12 : a) MSETec™ MP-0710 hidrolik pres cihazı ve b) soğuk izostatik presleme cihazı.	37
Şekil 3.13 : Bağlayıcı giderme işleminin aşamaları.	38
Şekil 3.14 : MTI™DTF 1200X düşük sıcaklık vakum ve gazaltı tüp fırını.	38
Şekil 3.15 : Linn High Therm HT 1800 M Vac Graphite.....	39
Şekil 3.16 : Edmund Buehler MAM-1 Compact Arc Melter.	39
Şekil 3.17 : Clemex kamera bağlantılı Nikon Eclipse L150.....	41
Şekil 3.18 : Struers™ Labopress-1 cihazı, Struers™ Tegrapol-15 cihazı.	41
Şekil 3.19: Shimadzu™ HMT – 2 Sertlik cihazı.....	42
Şekil 3.20: TRIBOtechnic™ Oscillating TRIBOtester cihazı, Veeco™ Dektak 6 M surface profilometer.	43
Şekil 4.1 : Mekanik alaşımlanmış tozların XRD faz analizi.....	45
Şekil 4.2 : Mekanik alaşımlanmış tozların XRD analiz sonucunda ana pikte görülen kayma.	46
Şekil 4.3 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarının parçacık dağılımı.....	47
Şekil 4.4 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozların piknometre yoğunluk ölçümleri.....	48
Şekil 4.5 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarının a) 500X ve b) 1500X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.6 : 2(a, b), 4 (c, d), 6 (e, f) ve 8 (g, h) saat mekanik alaşımlanmış numunelerin sırasıyla 500X ve 1500X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.7 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozunun EDS analizi element haritaları.	50
Şekil 4.8 : 2 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.	51
Şekil 4.9 : 4 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.	51
Şekil 4.10 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.	52
Şekil 4.11 : 8 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.	52
Şekil 4.12 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi tozlarının XRD analizi.	53
Şekil 4.13 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozunun ait farklı büyütmelelerdeki (500X, 1000X ve 1500X) SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.14 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarına ait EDS analizi: a) SEM görüntüsü ve b) V, c) Cr, d) Nb, e) Mo, f) Hf ve g) W elementlerine ait element haritaları.	54
Şekil 4.15 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozunun ait farklı büyütmelelerdeki (500X, 1000X ve 1500X) SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.16 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarına ait EDS analizi: a) SEM görüntüsü ve b) V, c) Ni, d) Nb, e) Mo, f) Hf ve g) W elementlerine ait haritalar.....	55
Şekil 4.17 : Bütünlüğü kaybolan basınçsız sinterlenmiş numuneler.	57

Şekil 4.18 : 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin 1650°C derecede 2 saat basınçsız sinterlendikten sonraki XRD analizi.....	58
Şekil 4.19 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından basınçsız sinterleme ile üretilmiş numunenin a) 2000, b) 4000, c) 8000X ve d) 16000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.20 : Basınçsız sinterlenmiş numunenin 8000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	59
Şekil 4.21 : Ark ergitilmiş numunelerin XRD analizleri.....	60
Şekil 4.22 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin, 1500X büyütmede elementel dağılımı.	61
Şekil 4.23 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 250, b) 500, c) 1000X ve d) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.24 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin 8000X büyütmedeki SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.25 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin sırasıyla a) 10X ve b) 20X büyütmelelerdeki optik mikroskop görüntüleri.	64
Şekil 4.26 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin sırasıyla a) 500X ve b) 1000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	64
Şekil 4.27 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunedeki gri renli bölgelerin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	65
Şekil 4.28 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.	66
Şekil 4.29 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	67
Şekil 4.30 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.	68
Şekil 4.31 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	69
Şekil 4.32 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.....	70
Şekil 4.33 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	71
Şekil 4.34 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.	72
Şekil 4.35 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.	73
Şekil 4.36 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin 1500X büyütmedeki SEM görüntüsü.....	74

Şekil 4.37 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunedeki yuvarlak beyaz tanelerin a) 500X, b) 1000X, c) 8000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.	75
Şekil 4.38 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.	76
Şekil 4.39 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	77
Şekil 4.40 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.	78
Şekil 4.41 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü.	79
Şekil 4.42 : Yoğunlaştırılmış tüm numunelerin Vickers sertlik değerleri.	82
Şekil 4.43 : Yoğunlaştırılmış tüm numunelerin aşınma değerleri.	83

Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Refrakter Yüksek Entropi HfMoNbVW-(Cr, Ni) Alaşımlarının Sentezlenmesi, Ark Ergitme ve Basıncsız Sinterlerme Yöntemleriyle Yoğunlaştırılması ve İlişkin Karakterizasyon Çalışmaları

ÖZET

Yüksek entropili alaşımlar, son zamanlarda mühendislik malzemeleri içerisinde dikkat çeken ve yeni araştırmalara açık bir konudur. Geleneksel alaşımlardan farklı olarak, yaklaşık olarak eşit oranlarda karıştırılmış beş metalin karıştırılmasıyla oluşan yüksek entropi alaşımlar mukavemet, tokluk ve korozyona karşı direnç gibi farklı faydalı özelliklerin bir arada bulunmasını sağlayabilmektedir. Bilinen termodinamik kurallara göre YEA'ların yapısında birçok ara bileşiğin oluşması, karmaşık mikroyapı sebebiyle kırılgan ve işlenmesinin zor olması beklenmekteydi. Ancak, yüksek karışık entropisinin YEA'ların daha kararlı bir yapıda olmasını sağladığı görüldü. İçerisinde derişimi %50 fazla bir element barındırmadığı için çok farklı YEA sistemi de üretilebilir. Bu durum, bilim insanlarının bu konu üzerine çalışmalarının artmasını sağlamıştır ve günümüzde de araştırmaya çok açık bir konudur.

YEA'ların farklı özelliklerini tanımlarken 4 çekirdek etki kavramı öne çıkmaktadır: Yüksek entropi, kafes distorsiyonu, yavaş difüzyon ve kokteyl etkisi. Basit katı çözelti fazlarının oluşumunda yüksek entropinin önemli bir etkisi varken kafes distorsiyonu mekanik, fiziksel ve kimyasal etkiler üzerinde etkilidir. Yavaş difüzyon alaşım yapısında nanokristal ve amorf yapıların oluşumunda etkili iken kokteyl etkisi farklı elementlerle oluşturulan etkileşimlerin sonuçları üzerinde birleşik bir etki oluşturulmasını sağlar.

YEA'ların üretiminde daha çok ark ergitme ve döküm yöntemlerinin yoğunlukta olduğu görülmektedir ancak bu yöntemlerde karmaşık bileşimlerin üretiminde bazı zorluklar bulunmaktadır. Toz metalurjisi bu sorunların çözümü için etkili bir yöntem olarak YEA üretiminde son yıllarda öne çıkmaktadır. Bir toz işleme tekniği olan mekanik alaşımlama (MA), belirlenen oranda karıştırılan başlangıç tozların bilyalı öğütme ortamında mekanik çarpışmaya maruz kaldığı uygun maliyetli bir yöntemdir. Mekanik alaşımlama yöntemiyle mikroyapı kontrolü sağlanabilmekte ve segregasyon engellenebilmektedir. İstenmeyen ara bileşiklerin oluşmaması, homojen ve yüksek saflıkta tozların üretilebiliyor olması bu yöntemi öne çıkaran özellikleridir. Ancak mekanik alaşımlama esnasında yayınının sınırlı olması ve öğütme sonrasında kirlilik görülmesi sebebiyle ek bir işlem daha gerekmektedir. Mekanik alaşımlama sonrası sinterleme işleminin gerçekleştirilmesi bu problemi çözmektedir.

Bu çalışmada HfMoNbVW (baz alaşım), HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi tozları mekanik alaşımlama yöntemiyle üretildi. Mekanik alaşımlama öncesinde başlangıç tozları turbula karıştırıcıda 1 saat boyunca harmanlanmıştır. Harmanlanmış tozlar 2, 4, 6 ve 8 saat sürelerde SPEX tipi öğütücüde mekanik alaşımlanmıştır. Öğütme için bilya-toz oranı 10:1 olarak seçilmiş, WC bilya ve kap kullanılmıştır. Harmanlanmış ve mekanik alaşımlanmış tozlara gerekli karakterizasyon analizleri uygulanmıştır.

Harmanlanmış ve öğütülmüş tozların X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizinde, mekanik alaşımlamayla elementel tozların birbiri içerisinde çözünerek tek fazlı HMK yapı oluşturduğu görüldü. 2 saat mekanik alaşımlanmış numunede elementel Hf fazına ait pik varlığı gözlemlenirken 4 saat sonrası bu pikin görülmemesi sebebiyle mekanik alaşımlama için sınır değer olarak 4 saat seçildi. Artan mekanik alaşımlama süresiyle pik genişliklerinin artıp şiddetlerinin azaldığı görüldü. Aynı zamanda artan mekanik alaşımlama süresiyle piklerde sola doğru kayma görülmektedir. TOPAS yazılımı ile mekanik alaşımlanmış tozların kristal boyutları hesaplandığında artan alaşımlama süresiyle kristalit boyutunun azaldığı görüldü. Yalnızca 8 saat öğütülmüş numunenin kristal boyutunda 6 saat öğütülmüş numuneye kıyasla artış görüldü. Mekanik alaşımlanmış tozların partikül boyut analizleri gerçekleştirildi ve artan öğütme süresiyle tozların parçacık boyutunun azaldığı görüldü. Öğütülmüş tozların He gaz piknometresi ile yoğunluk ölçümleri gerçekleştirildi ve görece yoğunluk değerleri hesaplandı. Taramalı elektron mikroskobu / enerji dağılımlı spektrometre (SEM / EDS) ile morfolojik analizleri gerçekleştirildi.

Toz karakterizasyonlarının ardından harmanlanmış ve mekanik alaşımlanmış tozlar, preslendikten (presleme: 370 MPa ortalama basınç değeri, 1 dakika ; CIP: 390 MPa basınç, 1 dakika) sonra $T=420^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 1 saat bağlayıcı giderme işlemine (vakum, Ar) tabi tutuldu. Ardından vakum ark ergitme ve basınçsız sinterleme yöntemleriyle yoğunlaştırıldı. Basınçsız sinterleme işlemi 1650°C derecede (vakum, H_2 , Ar) gerçekleştirildi. Ark ergitme işlemi vakum ve Ar gazı atmosferinde, her numunenin 3 kez ergitilmesi şeklinde gerçekleştirildi.

Yoğunlaştırılan bünyelerin gerekli karakterizasyon analizleri aynı ekipmanlarla yapılmıştır. XRD analizlerinde literatürle benzer şekilde tek fazlı HMK yapı gözlemlendi. Bunların yanında az miktarda oksit fazıyla kullanılan kaptan kaynaklı olarak karbür fazlarının da oluştuğu görüldü. Yoğunlaştırılmış bünyelerin mikroyapı analizleri incelendiğinde mekanik alaşımlanmış numunelerin homojen elementel dağılım sergilediği görüldü. Literatürle benzer şekilde ark ergitilmiş numunelerde görülen dendritik yapılar burada da görüldü. Dendrit ve dendritler arasındaki elementel dağılımın elementlerin ergime sıcaklıklarına bağlı olarak gerçekleştiği gözlemlendi, bu durum literatürdeki sonuçlarla örtüşmektedir. Yoğunlaştırılmış bünyelerin He gaz piknometresi ile yoğunluk ölçümleri gerçekleştirildi.

Yoğunlaştırılmış numunelerin mekanik özellikleri çeşitli mekanik deneyler sonucunda belirlendi. Vickers sertlik testi ile numunelerin mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Tüm yoğunlaştırılmış bünyeler içerisinde en yüksek sertlik değeri 9.503 ± 0.7109 GPa ile mekanik alaşımlanmış ve basınçsız sinterlenmiş baz alaşıma ait iken en düşük sertlik değeri ise 7.532 ± 0.19 GPa ile mekanik alaşımlanmamış ve ark ergitilmiş baz alaşıma aittir. Ark ergitilmiş numunelerin sertlik değerleri kıyaslandığında, hem harmanlanmış hem mekanik alaşımlanmış numunelerde Cr içeren kompozisyonlar en yüksek sertlik değerine sahiptir. Cr ve Ni eklentisinin sertlik değerlerinde iyileşme sağladığı görülmüştür. Aşınma karakterlerini incelemek amacıyla aşınma testi uygulandığında sertlik sonuçlarıyla uyumlu olarak basınçsız sinterlenmiş numune, ark ergitilmiş numunelerden daha yüksek aşınma değerine sahiptir. Aşınma ve sertlik değerleri incelendiğinde Ni elementinin eklenmesi mekanik alaşımlamanın etkisini artırdığı görülmektedir.

Bu çalışma sonucunda, mekanik alaşımlama ile refrakter yüksek entropili alaşım tozları üretilmiş ve basınçsız sinterleme ile vakum ark ergitme olmak üzere iki farklı yöntemle yoğunlaştırılmıştır. Mekanik alaşımlamanın bu iki yöntem üzerindeki etkisi

çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak karşılaştırmalı olarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.





Synthesis of Refractory High Entropy HfMoNbVW-(Cr, Ni) Alloys by Mechanical Alloying Method, Densification by Arc Melting and Pressureless Sintering Methods and Related Characterization Studies

SUMMARY

Many different types of materials have been used throughout the history of materials science, such as ceramics, polymers, metals, and composites. Alloying has an important place in the development of metallurgy and materials science. High entropy alloys (HEA) are a subject that has attracted attention in engineering materials recently and is open to new researches. Unlike conventional alloys, high entropy alloys, which are formed by mixing five metals mixed in approximately equal proportions, can provide different beneficial properties such as strength, toughness and resistance to corrosion. Since it does not contain an element more than 50% concentration, very different HEA systems can be produced. This situation has enabled scientists to increase their studies on this subject and it is a very open subject to research today.

According to the known thermodynamic rules, the formation of many intermediate compounds in the structure of HEAs was expected to be brittle and difficult to process due to the complex microstructure. However, it was observed that high mixed entropy made the HEAs more stable. Three parameters are important to describe the phases formed in YEAs and their structural stability: mixing enthalpy ($-15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ/mol}$), atomic radius difference ($\leq 6.6\%$), and Ω (≥ 1.1). While these three parameters are taken into account in determining the phases expected to occur in HEAs, Valance electron concentration (VEC) is an additional parameter to understand which crystal structure (base centered cubic (BCC), face centered cubic (FCC) or hexagonal closed packed (HCP)) these formed phases will have. In this case, if $\text{VEC} \geq 8.0$, only FCC phase in the structure, if $\text{VEC} \leq 6.87$, only BCC phase in the structure, and if VEC is between these two values, it was determined that FCC and BCC phases coexist.

When describing the different properties of HEAs, four core effects become prominent: high entropy, severe lattice distortion, sluggish diffusion, and cocktail effect. While high entropy has a significant effect on the formation of simple solid solution phases, lattice distortion is effective on mechanical, physical and chemical effects. While slow diffusion is effective in the formation of nanocrystalline and amorphous structures in the alloy structure, the cocktail effect provides a combined effect on the results of interactions with different elements.

Although many different methods can be used in the production of HEAs, it is seen that arc melting and casting methods are mostly concentrated, but there are some difficulties in the production of complex compositions in these methods. Powder metallurgy has come to the fore in recent years in HEA production as an effective method for solving these problems. Mechanical alloying, a powder processing technique, is a cost-effective method in which the starting powders mixed in a specified ratio are subjected to mechanical impact in the ball milling medium. With

the mechanical alloying method, microstructure control can be achieved and segregation can be prevented. The fact that undesirable intermetallics are not formed and that homogeneous and high purity powders can be produced are the features that make this method stand out. However, due to limited diffusion during mechanical alloying and contamination after grinding, an additional process is required. Performing sintering after mechanical alloying solves this problem.

In this study, HfMoNbVW, HfMoNbVWCr and HfMoNbVWNi powders were produced by mechanical alloying method. By using two different methods, pressureless sintering and vacuum arc melting, the effect of densification and mechanical alloying on these methods was examined comparatively. Before mechanical alloying, the starting powders were blended in a turbula mixer for 1 hour. The blended powders were mechanically alloyed in a SPEX type grinder for 2, 4, 6 and 8 hours. For grinding, the ball-powder ratio was chosen as 10:1, WC balls and vials were used. Required characterization analyzes were applied to blended and mechanically alloyed powders.

In the X-ray diffraction (XRD) analysis of the asblended and mechanical alloyed powders, it was observed that the elemental powders dissolved in each other by mechanical alloying and formed a single-phase BCC structure. While the presence of a peak belonging to the elemental Hf phase was observed in the mechanically alloyed sample for 2 hours, the limit value for mechanical alloying was chosen as 4 hours, since this peak was not observed after 4 hours. It was observed that peaks are shown to be the relatively broadened and their intensity decreased with increasing mechanical alloying time. At the same time, there is a leftward shift in the peaks with increasing mechanical alloying time. When the crystallite sizes of the mechanically alloyed powders were calculated with TOPAS software, it was observed that the crystal size decreased with increasing alloying time. Only the 8 hour milled sample showed an increase in crystal size compared to the 6 hour milled sample. Particle size analyzes of the mechanically alloyed powders were carried out and it was observed that the particle size of the powders decreased with increasing grinding time. Density measurements of the mechanical alloyed powders were performed with He gas pycnometer and the relative density values were calculated using the theoretical density values calculated using the Rule of Mixture (ROM) equation. Morphological analyzes were performed by scanning electron microscopy / energy dispersive spectrometry (SEM / EDS).

After powder characterization, asblended and mechanically alloyed powders were subjected to debinding (vacuum, Ar) for 1 hour at $T=420^{\circ}\text{C}$ after pressing (pressing: 370 MPa, 1 minute ; CIP: 390 MPa, 1 minute). It was then intensified by vacuum arc melting and pressureless sintering methods. Pressureless sintering was carried out at 1650°C (vacuum, H_2 , Ar). Arc melting was carried out in vacuum and Ar gas atmosphere by melting each sample 3 times.

The necessary characterization analyzes of the concentrated samples were performed with the same equipment. In XRD analyzes, single-phase BCC structure was observed similar to the literature. In addition to these, it was observed that carbide phases were formed due to the vials used with a small amount of oxide phase. When the microstructure analyzes of the concentrated samples were examined, it was observed that the mechanically alloyed samples exhibited homogeneous elemental distribution. Similar to the literature, dendritic structures seen in arc melted samples were also seen here. It was observed that the elemental distribution between dendrits and interdendrits occurs depending on the melting temperatures of the elements, which is same

with the literature. Density measurements of the concentrated samples were carried out with He gas pycnometer.

The mechanical properties of the concentrated samples were analyzed using various mechanical assays. Microhardness values of the samples were measured with the Vickers hardness test. Among all the densified bodies, the highest hardness value belongs to the mechanically alloyed and pressureless sintered base alloy with 9.503 ± 0.7109 GPa, while the lowest hardness value belongs to the as-blended and arc-melted base alloy with 7.532 ± 0.19 GPa. When the hardness values of arc melted samples are compared, compositions containing Cr have the highest hardness values in both as-blended and mechanically alloyed samples. It has been observed that the addition of Cr and Ni provides an improvement in hardness values. When the wear test is applied to examine the wear characteristics, the pressureless sintered sample has a higher wear value than the arc melted samples, in accordance with the hardness results. When the wear and hardness values are examined, it is seen that the addition of Ni element increases the effect of mechanical alloying.

In this study, mechanical alloying refractory high entropy alloy powders were produced by mechanical alloying and concentrated by two different methods as pressureless sintering and vacuum arc melting. The effect of mechanical alloying on these two methods has been comparatively studied in detail using various characterization techniques.



1. GİRİŞ

İnsanoğlunun çevresiyle olan ilişkisinin ve bilgisinin zamanla ilerleme göstermesi, birçok tarihi, sosyal ve kültürel değişimin başlıca nedenidir. İnsanlar, ihtiyaçlarını karşılayabilmek için çevrelerindeki ateş ve metaller gibi kaynakları kullanırlar ve bu konudaki bilgileri arttıkça ihtiyaçların karşılanabileceği daha verimli yollar bulunmaktadır. Belirli özelliklere sahip ateş ve metallere dair insan bilgisi, belirli bir düzen içerisinde zamanla gelişim göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıkların nasıl oluşturulacağına dair artan insan bilgisi, daha geniş bir cevher ve metal çeşitliliği sağlamıştır. Bronz ve çelik gibi alaşımların imalatı, bakır ve demir gibi saf metallerin imalatından daha karmaşık ve zor olduğu için saf metaller alaşımlardan önce kullanılmıştır. Bu durum, insanın sosyal ve kültürel tarih seyrinin, çevresinde bulunan malzemelerin özellikleriyle benzer gelişim gösterdiği anlamına gelmektedir.

Alaşım elementlerinin yüksek karışım entropilerinden dolayı yüksek entropi alaşımları (YEA) olarak bilinen ve bazı ilgi çekici ve şaşırtıcı mikroyapıları ve özellikleri nedeniyle çok ana elementli bu alaşımlar bilim dünyasının son zamanlarda dikkatini çekmiştir (Murty ve diğ., 2014).

YEA'lar yaklaşık olarak eşit oranlarda karıştırılmış beş metalin karıştırılmasıyla oluşmaktadır. Küçük miktarlarda diğer metallerle karıştırılmanın yanında genellikle bir ana metal içeren geleneksel alaşımlardan farklıdır (Savage, 2021). Geleneksel metal alaşımların üretimlerinde temel ana element ağırlıkça %70-80 oranındadır ve alaşımın kimyasal özelliklerini belirleyen elementtir. Bazı mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve/veya mikroyapıyı kontrol etmek amacıyla ikinci elementin yanında az oranlarda diğer elementler de yapıda bulunabilir (Bever, 1986). Çok elementli alaşımların yapısında arabileşiklerin oluşacağı ve faz sayısının oldukça fazla olacağı öngörülmüştür. Bu yapılarından kaynaklı bu alaşımların mikroyapılarının oldukça karmaşık ve gevrek olacağı bu sebeple de kullanımlarının olanaksız olduğu düşünülmüştür (Greer, 1993 ; Yeh, 2006). Ancak yapılan araştırmalarda çıkan sonuç düşünülenenden farklıdır. Yüksek karışım entropisinin, çözelti fazlarının oluşumunu

kolaylaştırdığını ve faz sayısını azalttığını, basit yapıların oluşumunu sağladığı görüldü (Yang ve Zhang, 2012 ; Miracle ve Senkov, 2017).

Metalurjide amaç ; düzensiz fazı, konfigürasyonel entropiyi maksimize ederek düzenli arabileşiklere çarpmaya göre stabilize etmektir. Bu yaklaşımda ilgi çekici olan durum, entropinin oluşumuyla azalan Gibbs serbest enerjisinin artan sıcaklıkla artmasıdır. Bu yaklaşım, daha önce keşfedilmemiş bir alaşım bileşimi aralığında yeni yüksek sıcaklık yapısal alaşımların geliştirilmesine yardımcı bir yoldur. Genellikle YEA yaklaşımında hacim merkezli kübik yapı ve yüzey merkezli kübik yapı bazı kararlı katı çözeltiler görülürken (Ashby, 2012 ; Savage, 2021 ; Tsai ve diğ., 2013) yapılan son araştırmalarda, YEA'ların yapısında arabileşik fazların da oluşabileceği görülmüştür. Bu durum daha çok atom yarıçaplarında büyük farklılıklar olan ve yüksek negatif karışım entalpisine sahip elementlerle yapılan alaşımlamalarda gözlemlenmiştir (Guo ve diğ., 2011 ; Murty ve diğ., 2014). Son zamanlarda, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin yanı sıra oksidasyon direncinin umut verici kombinasyonlarına sahip çeşitli refrakter yüksek entropili alaşımlar sentezlenmiştir. Bu amaçla, $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ gibi ana RYEA Mo-Nb-Ta-Zr sistemlerine çeşitli miktarlarda alaşım elementleri eklenerek özellikleri incelenmiştir (Senkov ve diğ., 2014 ; Senkov ve diğ., 2016 ; Senkov ve diğ., 2018).

Çekirdek etkileri olarak bilinen ve YEA'ları tanımlamak için kullanılan 4 temel etki: yüksek entropi, yavaş difüzyon, kafes distorsiyonu ve 'kokteyl' etkisi olarak bilinmektedir (Yeh ve diğ., 2006 ; Zhang ve diğ., 2008). Bunlardan üçü teoriyen, 'kokteyl' etkisi YEA'ların farklı bir karakterizasyonudur. Bu hipotezler, ilk olarak en eski yayınlarda elde edilen verilere dayanarak ortaya atıldı. Yüksek entropi, basit katı çözelti fazların oluşumunda önemli bir rol oynarken yavaş difüzyon, alaşımlarda nanokristal ve amorf yapıların oluşumuna sebep olmaktadır. Kafes distorsiyonu mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler üzerinde etkili olurken kokteyl etkileri, farklı elementlerle oluşturulan etkileşimlerin sonucu olan özellikler üzerinde birleşik bir etki sağlar. YEA'ların çok sayıdaki farklı özelliği bu etkiler sonucu ortaya çıkmaktadır (Yeh, 2006).

Refrakter yüksek entropi alaşımları (RYEA), genellikle hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya sahip ve çeşitli refrakter metale dayanan, ancak genellikle düşük yoğunluklu diğer elementleri de içerebilen ve nispeten çok bileşenli yeni bir malzeme

sınıfıdır (1-3). Bu alaşımlar, diğer metalik alaşım sistemleri tarafından sergilenemeyen dikkat çekici özelliklerden dolayı son zamanlarda büyük önem arz etmektedir.

Literatürde YEA'ların üretiminde ark ergitmenin kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Bunun yanında döküm de bir diğer popüler yöntemdir ancak mekanik alaşımlama, spark plazma sinterleme ve çeşitli eklemeli üretim yöntemleri de YEA'ların üretiminde başvurulan yöntemlerdendir. Tüm yöntemler izledikleri üretim yöntemlerine bağlı olarak mikroyapıyı etkilemektedir ve sonuçlar analiz edilirken dikkat edilmelidir.

Bu çalışmada refrakter yüksek entropili alaşımlar, mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenip vakum ark ergitme ve basınçsız sinterleme yöntemi olmak üzere 2 farklı yöntemle yoğunlaştırıldı ve gerekli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu amaçla sırasıyla aşağıdaki işlemler gerçekleştirildi:

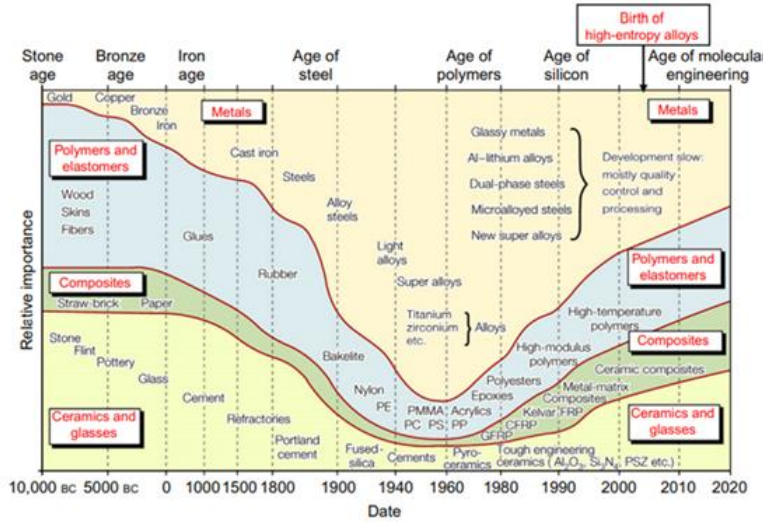
- Elementel Hf, Mo, Nb, V, W, Cr ve Ni tozları farklı kombinasyonlarla harmanlandı. Ardından XRD analizi, yoğunluk, kristal boyutu, yüzey morfolojisi ve elementel dağılımı olmak üzere gerekli karakterizasyon çalışmaları yapıldı.
- Farklı kompozisyonlarla harmanlanan elementel Hf, Mo, Nb, V, W, Cr ve Ni tozları SPEX tipi öğütücüde farklı sürelerde (2, 4, 6 ve 8 saat) mekanik alaşımlandı. Ardından XRD analizi, yoğunluk, kristal boyutu, yüzey morfolojisi ve elementel dağılımı olmak üzere gerekli karakterizasyon çalışmaları yapıldı.
- Mekanik alaşımlanmamış harman tozlar ve mekanik alaşımlanmış tozlar vakum ark ergitme ve basınçsız sinterleme yöntemleriyle yoğunlaştırıldı.
- Yoğunlaştırılan numunelerin yoğunluk, yüzey morfolojisi ve elementel dağılımı olmak üzere gerekli karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Ardından sertlik ve aşınma testlerine tabi tutuldu.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Periyodik tablodaki elementlerin çoğunu oluşturan metaller, diğer malzeme sınıflarına kıyasla daha sert, güçlü ve tok olmakla birlikte iyi elektriksel ve termal iletkenlik özelliklerine sahiptir ancak ağırdırlar. Bunun yanında metaller, kısmen yüksek erime noktalarına sahiptirler ki bu bazı alaşımlarının 2200 dereceye kadar yüksek sıcaklıklarda kullanılmasına olanak sağlar. Bir ürün tasarımında kullanılan metallerin neredeyse tamamı alaşımlardır (Ashby, 2012). Şekil 2.1’de de gösterildiği gibi tarih boyunca seramikler, polimerler, metaller ve daha yakın zamanda kompozitler birçok farklı malzeme türü kullanılmış ve keşfedilmiştir. Metalurji ve malzeme biliminin gelişimi açısından alaşımlamanın tarihi ise önemli bir yere sahiptir.

Alaşımlamanın keşfi, mağaralardaki ilkel yangınların bakır cevherini diğer çinko ve kalay gibi cevherlerle karıştırmasıyla tesadüfen olmuştur. Kalay ve bakırın bilinçli bir şekilde karıştırılmasıyla bronz oluştu ve bronzun üstün özelliklere sahip olmasıyla da adını ondan Bronz Çağı ortaya çıktı. Dördüncü yüzyılda Çin’de bakır ve nikelin sülfür cevherlerinin birlikte eritilmesiyle bakır-nikel alaşımının oluştuğu görüldü. Dökme demir ve dökme çeliğin üretiminden bir milenyum öncesinde MÖ 1000 gibi erken bir zaman diliminde işlenmiş demir üretildi. İngiltere’de ilk sanayi devriminin başlamasıyla bulunan ve üretilen yeni elementlerden mühendislik ve gelişmiş alaşımları da içeren birçok metalik malzeme farklı bileşimlerle ve çeşitli işleme yollarıyla geliştirilmiştir. Bir ana metalik elemente dayanan yaklaşık 30 alaşım sistemi şimdiye kadar geliştirilmiş ve kullanılmıştır (Murty ve diğ., 2014).



Şekil 2.1 : Malzeme biliminin tarihsel gelişimi (Ashby, 2010).

Refrakter metaller, çok yüksek ergime sıcaklığı, mekanik özellikler ve aşınma direnci gibi ortak özellikleri bulunan bir malzeme sınıfıdır. Tungsten, molibden, niyobyum, krom ve tantal gibi ergime sıcaklığı 2000°C'den yüksek olan metalleri içeren bir refrakter metal sınıfı olarak tanımlanırken daha kapsamlı bir açıklamada ise hafniyum, vanadyum, zirkonyum, titanyum, rutenyum, iridyum, rodyum ve osmiyum gibi ergime sıcaklığı 1850°C'nin üzerinde olan metalleri içeren bir sınıf olarak ele alınır (Snead ve diğ., 2019). Döküm kalıpları, sert alet takımları, korozif malzemeler için reaktant kaplar ve yüksek yoğunluğun istendiği pek çok uygulama gibi farklı alanlardaki kullanımıyla refrakter malzemelerin kullanımı yaygındır. Olağanüstü yüksek sıcaklık özelliklerine sahip olduğundan nükleer uygulamalarda da kullanımı yaygın olan refrakter metallerin, üretimindeki zorluklar ve çevresel bozulmaları gibi nedenlerden ötürü kullanımı sınırlı kalmıştır.

2.1 Yüksek Entropili Alaşımlar

2.1.1 Yüksek entropili alaşım kavramı

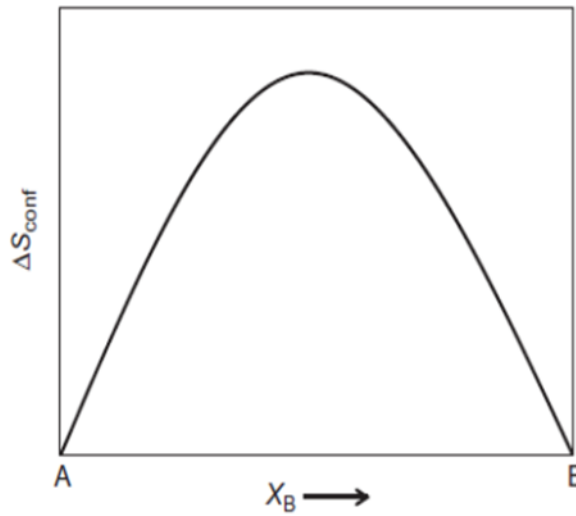
Son zamanlarda gelişen mühendislik malzemeleri içerisinde yüksek entropili alaşımlar dikkat çekmektedir. Yaklaşık olarak eşit oranlarda karıştırılmış beş metalin karıştırılmasıyla oluşan yüksek entropi alaşımlar, genellikle bir ana metal içeren ve küçük miktarlarda diğer metallerle karıştırılan geleneksel alaşımlardan farklıdır (Savage, 2021). Ortaya çıkan kristal yapılar mukavemet, tokluk ve korozyona karşı direnç gibi farklı faydalı özelliklerin bir arada bulunmasını sağlayabilir.

“Yüksek entropili alaşım” terimi ilk olarak 2004 yılında Yeh ve arkadaşları tarafından kullanılsa da, eşit oranlarda çok bileşenden oluşan bu alaşımlara yönelik ilk çalışmalar 1981’de Vincent tarafından ve 1997’de Knight tarafından yapıldı (Vincent, 1981 ; Knight, 1995 ; Ranganathan, 2003 ; Yeh, 2006 ; Tsai ve diğ, 2013 ; Yeh ve diğ, 2004). Bunun yanında Cantor tarafınan 2002’de bir konferansta rapor edilmiş ve yine 2004’de Cantor ve arkadaşları tarafından bu alaşımlarla alakalı çalışma yayınlanmıştır (Cantor ve diğ, 2004, 2006).

Geleneksel alaşımlarda olanın aksine HEA’larda %50 konsantrasyondan fazla olan element bulunmaz. Bu sebeple çok sayıda HEA üretilir. Örneğin denklem 2.1’de görüleceği üzere periyodik tablodan seçilen 13 elementle, en az 5’li en çok 13’lü olmak üzere toplam 7099 alaşım sistemi oluşturulabilir (Yeh ve diğ, 2004).

$$C_5^{13} + C_6^{13} + C_7^{13} + C_8^{13} + C_9^{13} + C_{10}^{13} + C_{11}^{13} + C_{12}^{13} + C_{13}^{13} = 7099 \quad (2.1)$$

Termodinamide bilinen bir durum olan ve Şekil 2.2’de görülebileceği üzere ikili alaşımlarda karışım entropisinin maksimum olduğu değer, elementlerin eşmolar oranlarda olduğu durumlardır. Ayrıca, entropi artışı bileşen element sayısı arttıkça görülür. Yeh ve arkadaşları, YEA terimini bu gerçeklerden yola çıkarak kullanmışlardır. Kafes gerinimi, bileşen fazlar ve faz oluşum kinetiği üzerinde yüksek entropinin etkisinin önemini belirtmişlerdir. Basit fazlar ve mikroyapıların oluşumu, yüksek karışım entropisinin bileşenler arasındaki çözünürlüğü artırarak ortaya çıkardığı beklenmeyen bir durumdur (Murty ve diğ, 2014 ; Gao ve diğ, 2016).



Şekil 2.2 : Bileşen elementlerin mol kesirleri ile ikili alaşımlarda karışım entropisinin bileşen elementlerin mol kesirleri ile değişimi (Murty ve diğ, 2014).

Genel olarak bilinen fiziksel metalurji ve ikili ve üçlü faz diyagramlarına göre bu tarz çoklu ana elementler kullanılarak yapılan alaşımlarda birçok intermetalik oluşumu beklenmekteydi. Aynı zamanda karmaşık mikroyapılarından dolayı kırılğan, işleme sırasında zorlukların görülebileceği ve analizi zor yapılar da beklenmekteydi. Ancak büyük karışım entropileri nedeniyle, çok sayıda intermetalik fazların ve diğer karmaşık fazların oluşmasının beklenen bu alaşımların daha kararlı bir yapı eğiliminde olduğu görüldü (Savage, 2021).

İzotermal ve izobarik koşullar altında bir sistem Gibbs serbest enerjisini (G) en aza indirmeye çalışacaktır. Bunun anlamı G minimum olduğunda dengeye ulaşıldığıdır. Aşağıdaki denklem 2.2, bir sistemin serbest enerji ilişkisini göstermektedir:

$$G = H - TS \quad (2.2)$$

Belirli bir sıcaklıkta denge durumunu belirlemede, bir sistemin entalpisi (H) ve entropisinin (S) doğrudan ilişkili olduğu bellidir. Element halinden diğer durumlara serbest enerji değişiklikleri, bir alaşımların denge durumunu tahmin etmek için genellikle karşılaştırılır. En düşük karışım serbest enerjisine (ΔG_{mix}) sahip durum, bu sayede belirlenebilir (Yeh, 2006). Karışık durumlar ve elementel durumlar arasındaki serbest enerji (ΔG_{mix}), entalpi (ΔH_{mix}) ve entropi (ΔS_{mix}) arasındaki farkların aşağıdaki denklemle ilişkisi denklem 2.2'den yola çıkarak bulunabilir:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.3)$$

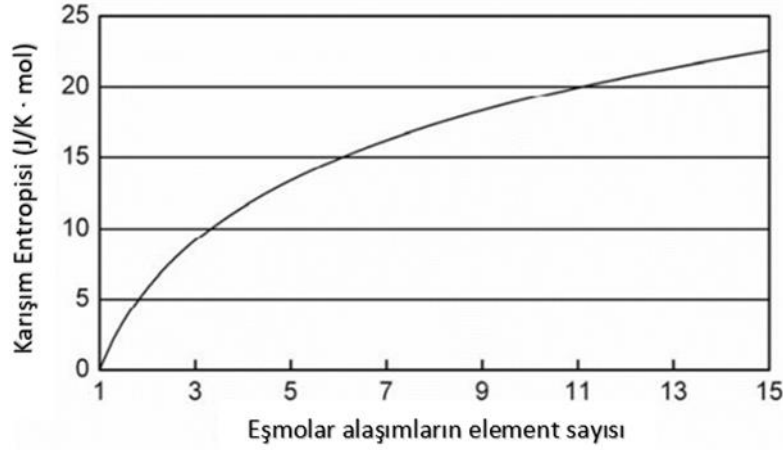
Bir elementten normal durum veya ideal durum gibi rastgele bir çözüm durumuna değişen n-elemanlı eşmolar karıştırma konfigürasyon entropisi, Boltzmann'ın hipotezini takiben aşağıdaki denklem 2.4'ten hesaplanabilir (Yeh ve diğ, 2004):

$$\Delta S_{mix} = R \ln(n) \quad (2.4)$$

formüldeki R (8.31 J/K. mol) gaz sabitidir. Denklem 2.4'ten yola çıkarak, eşmolar alaşımlardaki element sayısının bir fonksiyonu olarak hesaplanan karışma entropileri Şekil 3'de görülmektedir. Karıştırılabilecekleri sınırlı sayıda yol nedeniyle, sıralı bileşik durumlar veya son çözelti için karıştırma entropilerinin daha küçük olması beklenmektedir (Yeh, 2006).

HEA'lar 5 ile 13 ana metalik elementten oluşan alaşımlar olarak belirlenmiştir. Çoğu alaşım sisteminde karışım entalpisini dengelemek ve bu sayede katı çözelti fazlarını oluşturmak için beş element alt sınırı, karışım entropisinin yeterince yüksek olduğu

nokta olarak geçerli görüldüğünden empoze edilir. Şekil 2.3'teki eğrinin, 13 element sonrasında bir düzleşme olduğu görülmektedir ve bu da daha fazla sayıda bileşenin alaşımlarda çok az fayda sağlayacağını düşündürmektedir (Yeh ve diğ., 2004).



Şekil 2.3 : Tamamen düzen durumunda, eşmolar alaşımlar alaşımlar için elementlerin bir fonksiyonu olarak karışım entropisi (Yeh, 2006).

YEA'ların faz oluşumlarını ve yapısal kararlılıklarını tanımlamada farklı fiziksel parametreler kullanılmaktadır. Katı-eriyik fazların termodinamik denge koşulları açısından oluşabilmesi için karışım entalpisi ve atom yarıçap farkı olarak iki farklı parametrenin önemli olduğu belirtilmiştir (Zhang ve diğ., 2008 ; 2012a ; 2014a). Tanımlanan denklemler aşağıda gösterilmektedir:

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=j, i \neq j}^n \Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j \quad (2.5)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2.6)$$

Karışım entalpisi kararlı intermetaliklerin oluşumunu simgelerken atom yarıçap farkı ise n elementli bir alaşımda atomsal boyut farkının etkisini göstermektedir. Bunlara ek olarak, YEA'lardaki entropinin öneminin de denkleme katılmasıyla bir yeni empirik parametre Ω türetilmiştir (Guo ve diğ., 2011a, 2011b):

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (2.7)$$

Bu üç parametreyi baz alarak Yang ve arkadaşları (2012), YEA’larda kararlı katı-eriyik fazların oluşumu için bazı termodinamik kriterler öne sürmüşlerdir:

$$\delta \leq \% 6,6 \quad -15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ/mol} \quad \Omega \geq 1.1$$

YEA’larda oluşması beklenen fazların belirlenmesinde yukarıdaki denklemler kullanılsa da oluşan fazların HMK, YMK veya hegzagonal sıkı paketlenmiş (HCP) yapıya mı sahip olduğunu belirlemek için ek bir parametre gerekmektedir. Hume-Rothery kuralına göre, bir alaşımın valens elektron yoğunluğu (VEY), katı-eriyik fazın kristalleşmesinde atomsal boyut etkilerinin önem arz etmediği noktalarda etkili olan önemli bir parametredir (Mizutani, 2010). Valens elektron yoğunluğu (VEY) aşağıdaki denklemle bulunabilmektedir:

$$VEY = \sum_{i=1}^n c_i (VEY)_i \quad (2.8)$$

$VEY \geq 8.0$ ise yapıda sadece YMK fazı, $VEY \leq 6.87$ ise yapıda yalnızca HMK fazı ve VEY bu iki değer arasında ise YMK ve HMK fazlarının bir arada bulunmaktadır. Hume-Rothery kuralları ile katı çözeltilerin oluşumu daha açık anlaşılmaktadır. Bu kurallar elementlerin atomik boyut farkı, kristal yapıları, valens ve elektronegatiflik değerleridir (Hume-Rothery ve diğ., 1935, 1962, 1969) ve şu şekilde listelenebilir:

- Atomların yarıçapları farkı %15’den büyük olmamalıdır. Bu değerden fazla olduğunda çözünme sınırlı kalır.
- Atomlar aynı kristal yapıya sahip olmalıdır.
- Atomlar benzer elektronegatiflik değerlerine sahip olmalıdır.
- Atomların valens değerleri aynı olmalıdır.

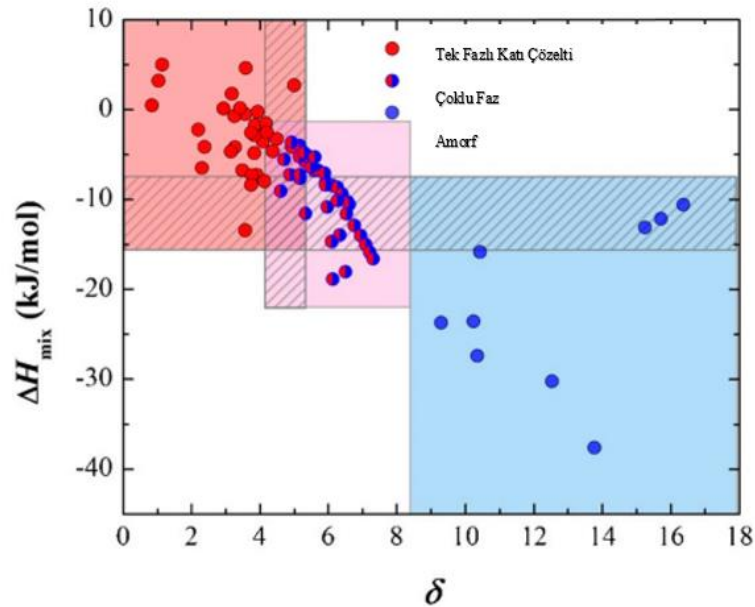
2.2 Yüksek Entropili Alaşımların Çekirdek Etkileri

YEA’ların birçok farklı özelliğini tanımlayan 4 çekirdek etkiden bahsedilmektedir. Bunlar sırasıyla (1) Yüksek entropi, (2) kafes distorsiyonu, (3) yavaş difüzyon ve (4) kokteyl etkisi olarak bilinmektedir. Yüksek entropi, basit katı çözeltili fazların oluşumunda önemli bir rol oynarken yavaş difüzyon, alaşımlarda nanokristal ve amorf yapıların oluşumuna sebep olmaktadır. Kafes distorsiyonu mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler üzerinde etkili olurken kokteyl etkileri, farklı elementlerle oluşturulan etkileşimlerin sonucu olan özellikler üzerinde birleşik bir etki sağlar.

YEA'ların çok sayıdaki farklı özelliği bu etkiler sonucu ortaya çıkmaktadır (Yeh, 2006).

2.2.1 Yüksek entropi etkisi

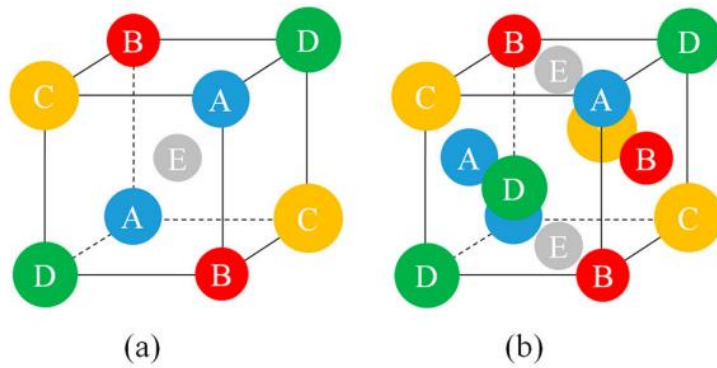
YEA'ların oluşumundaki ana fikir olan ve daha önce de ayrıntılı olarak bu tezde bahsedilen yüksek entropi, beş veya daha fazla element içeren alaşımlarda yüksek konfigürasyonel entropinin intermetalik fazlar yerine katı çözelti fazların oluşumunu sağlamaktadır. Entropinin etkisi sıcaklık artışıyla arttığından ve entalpiden bağımsız olmasından dolayı Gibbs serbest enerjisi yüksek sıcaklıklarda azalmaktadır, bu sebeple YEA'larda oluşan faz sayısı Gibbs fazlar kuralı ile belirlenen maksimum faz sayısından daha düşüktür çünkü düşük serbest enerjisiyle sistemdeki toplam faz sayısı azalmaktadır. Ancak YEA'ların yapısında intermetalik fazların da oluşabileceği de bilinmektedir. Karışım entalpisi ve atom büyüklüğü farkının da etkisi vardır. Şekil 2.4'te bu etkileşim gösterilmektedir. Atomik boyut farkı kafes yapısını bozarak intermetalik fazların oluşumuna sebep olabilir. Çok ana elementli olmaları YEA'ların atom difüzyon hızlarını da azaltır ve bu sebeple alaşımlarda faz oluşumu kinetik olarak kısıtlanır. Bu sebeplerle YEA'lardaki katı çözelti fazlarının oluşumu yalnızca yüksek karışım entropisi ile ilişkilendirilemez (Zhang ve diğ., 2008 ; Senkov ve diğ., 2017 ; Yeh, 2006 ; Yeh ve diğ., 2004).



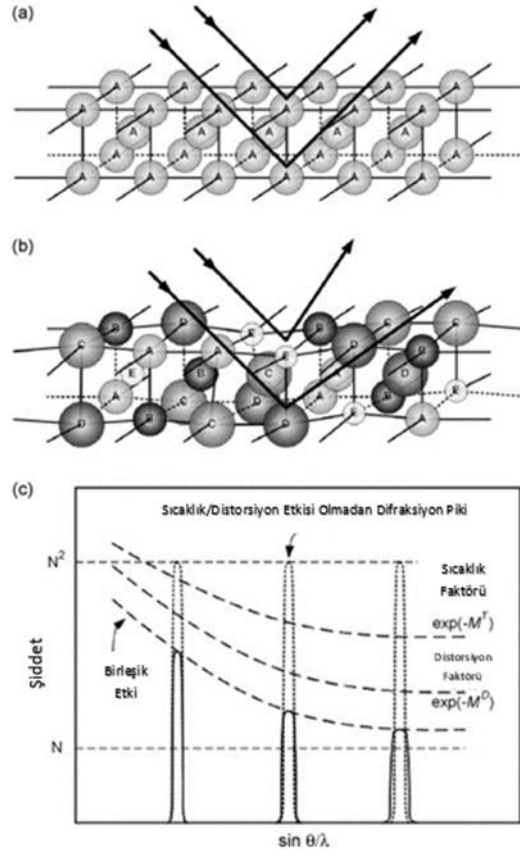
Şekil 2.4 : Faz oluşumunda atom boyutu farkının ve karışım entalpisinin etkisi (Ye ve diğ., 2016).

2.2.2 Kafes distorsiyonu etkisi

YEA'lardaki geleneksel alaşımlardan farklı olan çok elementli yapı kristal yapıların değerlendirilmesindeki anlayışta da farklılığa sebep olmuştur. Şekil 2.5'te 5 atomlu çok bileşenli katı çözeltili HMK ve YMK kristal yapılar gösterilmektedir. Atomların boyutlarındaki farklılıklar nedeniyle kafes yüksek oranda distorsiyona uğramıştır. CuNiAlCoCrFeSi alaşım sistemi üzerinde yapılan bir çalışmada XRD'nin şiddetli kafes distorsiyon etkisi incelendi. Artan bileşen sayısı ile pik yoğunluğunda bariz bir düşüş Şekil 2.6'da görülmektedir. Farklı atomik yarıçaplara sahip atomların oluşturduğu girintili çıkıntılı atomik düzlemler nedeniyle XRD yoğunluğu oldukça azalmaktadır. Düzgün olmayan Bragg kırınım düzlemleri dolayısıyla saptanan kırınım sinyalleri zayıftır. Tek elementli karı eriyiklerle karşılaştırıldığında çok daha düşük XRD pik yoğunluğunun YEA'larda görülmesinin sebebi atom düzlemlerinin pürüzlülüğüdür. Bunlara ek olarak, şiddetli kafes distorsiyonu YEA'ların mukavemetini de etkilemektedir (Yeh, 2006, Yeh ve diğ., 2007).



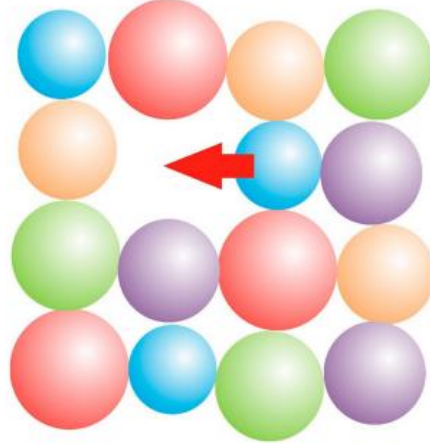
Şekil 2.5 : 5 ana elementli a) HMK ve b) YMK kristal yapı örnekleri (EiBmann, 2017).



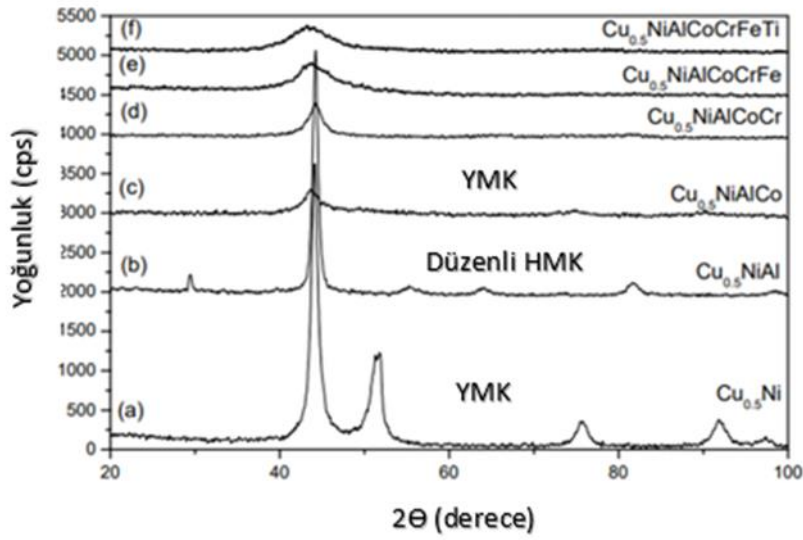
Şekil 2.6 : Düşen pik şiddetinin şematik gösterimi (Yeh, 2006).

2.2.3 Yavaş difüzyon etkisi

Atomik difüzyona bağlı faz dönüşümleri için gereken şey fazlar arasındaki dengeli dağılımın sağlanabilmesi için elementlerin ortak difüzyon hareketidir. Kafes distorsiyonunun atomik hareketi engellemesiyle YEA'lar da difüzyon hızı sınırlıdır. Şekil 2.7'de şematik gösterimi mevcuttur. Geleneksel dökümde, YEA'ların faz ayrımı düşük sıcaklıklara ertelenir çünkü soğuma esnasında faz ayrımı yüksek sıcaklıklarda engellenir. Bazen yapılarında görülen nano-çökeltilerinin nedeni budur. Deforme olmuş YEA'ların daha yüksek yeniden kristalleşme sıcaklıklarına ve aktivasyon enerjilerine sahip olmalarının sebebidir. Nanokristal veya amorf yapıların oluşma eğiliminin, alaşımların fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceği düşünülmektedir. Şekil 2.8'de 2 elementliden 7 elementliye kadar alaşımların XRD analizleri gösterilmektedir. Element sayısındaki artışla nanokristalin ve hatta amorf yapının geliştiği görülmektedir (Yeh, 2006).



Şekil 2.7 : Atom yarıçapları arasındaki farkların difüzyon hızını engelleyişinin şematik gösterimi (Eißmann, 2017).

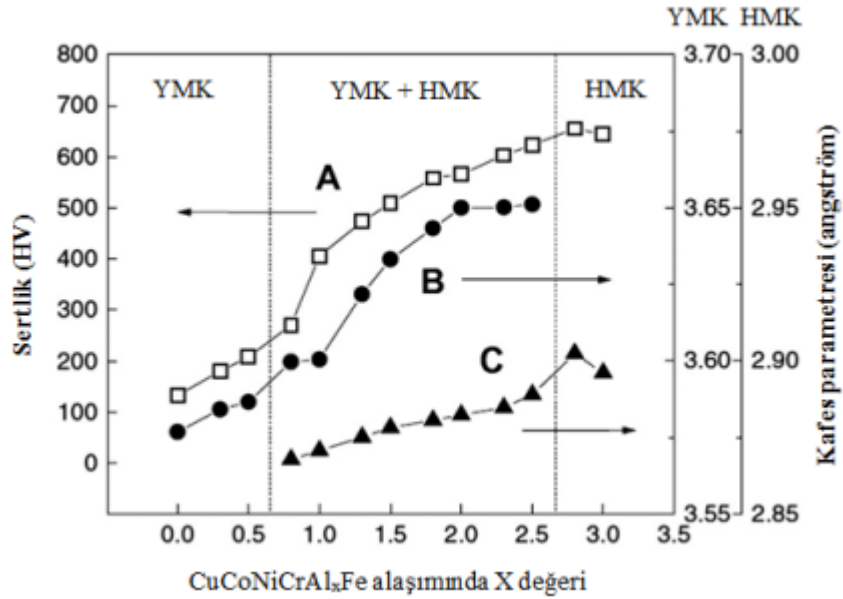


Şekil 2.8 : XRD analizi üzerinden ki elementli sistemden yedi elementli sisteme yapısal analizi. $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCr}$: HMK, $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFe}$: amorf, $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeTi}$: amorf (Yeh, 2006).

2.2.4 Kokteyl etkisi

İlk olarak Prof. S. Ranganathan tarafından kullanılan ‘kokteyl’ ifadesi, üç farklı alaşım sınıfını tanımlamak için kullanılır: bulk metalik camlar, süper elastik ve süper plastik metaller ve YEA’lar (Ranganathan, 2003 ; Saito ve diğ., 2003). Karmaşık, konsantre alaşım bileşimleri içeren YEA’lar, tüm elementlerin kendi aralarındaki etkileşimlerinden doğan bileşik bir etki sergilerler. Diğer çekirdek etkilerden farklı olarak, olağanüstü malzeme özelliklerinin beklenmedik sinerjilerden kaynaklandığını gösteren kokteyl etkisi, bir hipotez değildir ve kanıt gerektirmez. Malzemelerin özellikleri, karmaşık ve hassas yollarla malzeme bileşimine, mikroyapıya, elektronik

yapıya ve diğer özelliklere bağlıdır. Kokteyl etkisi, çoklu ana elementli alaşımların sıradışı element ve mikroyapı kombinasyonların doğabilecek beklenmedik sonuçlarını öngörür. Şekil 2.9'da alaşım sistemine Al ilavesinin etkisi görülmektedir. Alaşım sistemine eklenen Al ile kristal yapısında değişimin yanında YEA'nın sertlik değerinde de artış görülmektedir (Tong ve diğ., 2005 ; Miracle ve Senkov, O. N. 2017 ; Yeh ve diğ., 2006).



Şekil 2.9 : Al ilavesinin YEA özelliklerine etkisi (Erdogan ve Zeytin, 2019).

2.3 Üretim Yöntemleri

Geleneksel malzemelerin özelliklerini iyileştirmeye yönelik bilimsel çalışmalar, ileri malzemelerin tasarlanmasını sağlamıştır. Kimyasal modifikasyonlar ve geleneksel mekanik, termomekanik ve termal işleme yöntemleriyle malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde iyileştirmeler elde edilmiştir (Suryanarayana, 2001).

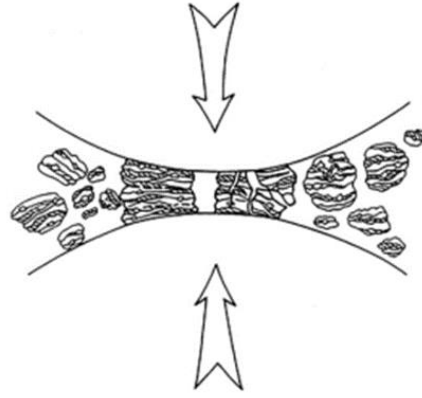
İleri malzemeler, zorlu uygulamalar için gerekli özelliklerin sağlanabilmesi için sistematik sentezle ve malzeme yapısının kontrolüne önem verilerek üretilen malzemeler olarak tanımlanabilir (Bloor ve diğ., 1994). İleri malzemelerin yapıları ve bileşimleri, dengede olmayan koşullar altında daha iyi kontrol edilebilir. Plazma processing, buhar biriktirme ve sıvı halden hızlı katılaştırma gibi dengede olmayan sistemler için kullanılan üretim yöntemleri içerisinde mekanik alaşımlama da

mevcuttur (Suryanarayana, 1995-1996-1999 ; Murty, 1998 ; Lai ve Lu, 1998 ; Koch ve diğ, 1991).

2.3.1 Mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama bir toz işleme tekniğidir ve başlangıç olarak harmanlanmış elementer toz karışımlarından yola çıkarak homojen malzemelerin üretilmesi prensibine dayanır. Paul D. Merica Research Laboratory of the International Nickel Company (INCO)'de John Benjamin ve arkadaşları tarafından 1966'da geliştirilmiştir. Gaz türbini uygulamaları için nikel bazlı süper alaşım üretmek için yapılan bir araştırmanın sonucudur. Sürecin tarihsel kökenleri ve gelişimindeki arka plan çalışması Benjamin tarafından özetlenmiştir (Benjamin, 1976-1989-1990). Çalışmada, orta sıcaklık dayanımlı birincil gamma çökelti ile yüksek sıcaklık dayanımlı oksit dispersiyonunun kombine edilmesi bekleniyordu. Uygun alaşımlama ilaveleriyle, gerekli korozyon ve oksidasyon direnci de sağlanmıştır. (Suryanarayana, 2001). Literatür çalışmaları incelendiğinde mekanik alaşımlama yöntemiyle yüksek entropili alaşım üretimine yönelik çalışmaların arttığı görülmektedir. Örneğin, NbMoTaWVTi, WNbMoTaV ve NbTaTiV YEA'lar bu yöntemle sentezlenmiştir (Long ve diğ., 2018 ; Kang ve diğ., 2018 ; Guo ve diğ., 2019).

MA'da başlangıç aşaması, belirlenen oranda karıştırılan tozların öğütme ortamında (çoğunlukla çelik bilye) ile değirmene yerleştirilmesidir. Mekanik alaşımlama, öğütme ortamında bilya ile toz arasındaki mekanik etki sonucunda hammaddenin istenen mikroyapı ve tane boyutuna getirilme işlemidir. Belirlenen sürede öğütülen toz, istenen mikroyapı ve özellikleri sağlamak için şekillendirilir ve ısı işleme tabi tutulur (Suryanarayana, 2001). Şekil 2.10'da mekanik alaşımlamanın şematik gösterimi mevcuttur.

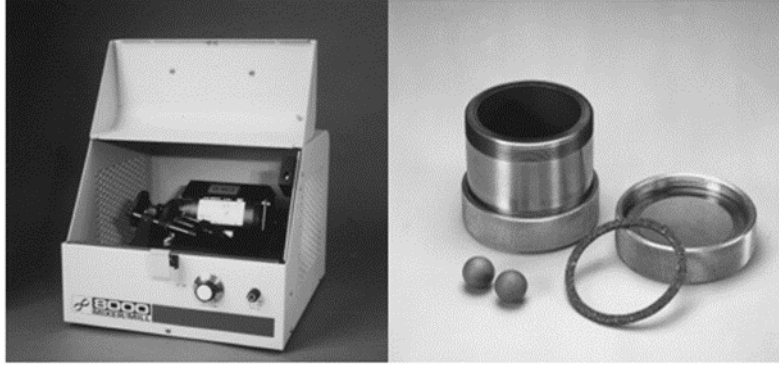


Şekil 2.10 : Mekanik alaşımlamanın şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).

MA'nın hammadeleri, partikül büyüklüğü 1-200 μm aralığında olan yaygın olarak bulunabilir ticari saf tozlardır. Toz partikül büyüklüğü öğütme esnasında hızlı bir şekilde azaldığından, öğütme bilyesi büyüklüğünden küçük olması haricinde ciddi bir önemi yoktur. MA'da kullanılan başlangıç tozları için master alaşımlar, ön alaşımlı tozlar, saf metaller ve refrakter bileşikler gibi geniş bir kategori bulunmaktadır. Çoğunlukla oksit, nitrür ve karbür gibi ilaveleri içeren dispersiyonla güçlendirilmiş malzemelerden, oksitler en bilinenleridir ve oksit-dağılımıyla güçlendirilmiş (ODS) malzemeler olarak adlandırılır (Suryanarayana, 2001). MA ilk uygulandığında bağlayıcı olarak hacimce en az %15 oranında sünek, sıkıştırılabilir metal tozlar kullanılıyordu. Sonraki yıllarda bu yöntemle, tamamen gevrek malzemelerin karışımları da alaşımlandı. Böylelikle, sünek-sünek, sünek-gevrek ve gevrek-gevrek toz karışımları da öğütülerek yeni alaşımlar elde edilebilmiştir (Koch ve diğ, 1991 ; Ivanov, 1992 ; Yamazaki ve diğ, 1997).

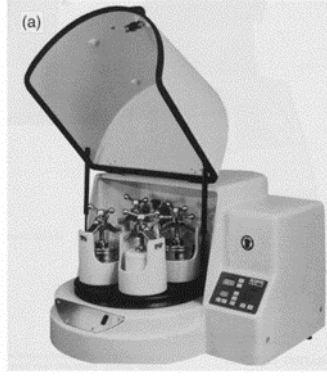
Mekanik alaşımlarda kullanılan ve öğütme verimliliği, soğutma, ısıtma ve kapasite gibi özellikleri bakımından farklılık gösteren çeşitli tiplerde yüksek enerjili öğütücü türleri vardır. Bu türler içerisinde laboratuvar araştırmalarında en yaygın olarak kullanılan ve Şekil 2.11'da gösterilen SPEX tipi öğütücülerdir. Yaklaşık olarak 10-20g tozu bir seferde öğütebilme kapasitesi olan bu öğütücü tipi, malzemelerin ve bilyelerin içine konulan ve bir kilit sistemine sabitlenmiş bir kaptan ve dakikada birkaç bin kez ileri geri sarsıntı üreten bir sistemden oluşmaktadır. Bu öğütücüde kabın her dönüşünde yaklaşık olarak 1200 rpm hızıyla bilyalar numuneye ve kaba çarparak numuneyi hem öğütür hem de karıştırır. SPEX tipi öğütücülerde tungsten karbür, sertleştirilmiş çelik,

alümina, paslanmaz çelik, plastik ve zirkonya gibi farklı kap seçenekleri mevcuttur (Suryanarayana, 2001). Literatür çalışmaları incelendiğinde NiCoAlFe(Cr, Cu, Mo, Ti), Al_xCoCrFeMnNi ve AlCoFeMoNiTi sentezlenirken SPEX tipi öğütücünün kullanılması örnek olarak gösterilebilir (Baldenebro-Lopez ve diğ., 2015 ; Ruiz-Esparza-Rodríguez ve diğ., 2021 ; Gómez-Esparza ve diğ., 2016).



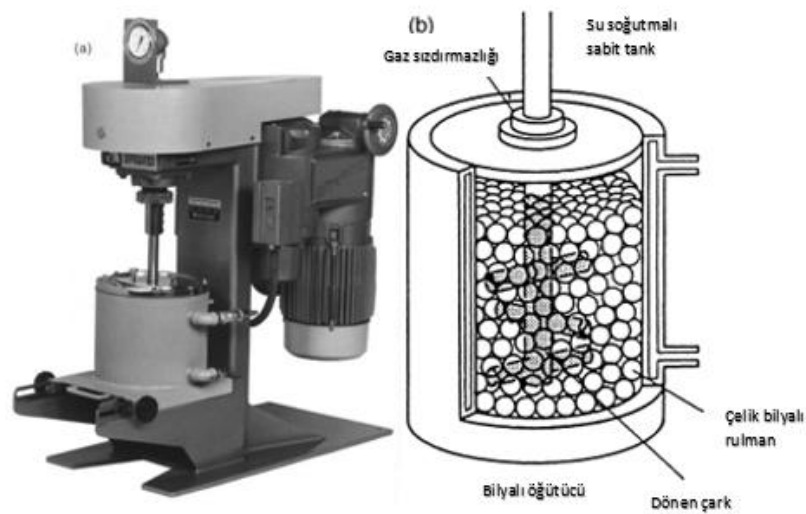
Şekil 2.11 : SPEX tipi öğütücü ve tungsten karbür kap ve bilyalar (Suryanarayana, 2001).

Yaygın olarak kullanılan ve adını kapların gezegen benzeri hareketinden alan bir diğer öğütücü türü ise Şekil 2.12'deki gezegen tipi öğütücülerdir. Bu tip öğütücülerde tek seferde birkaç yüz gram toz öğütülebilmektedir ve bilyaların lineer hızı SPEX tipi öğütücülerden daha yüksek olmasına rağmen düşük enerjili öğütücü olarak adlandırılmaktadır çünkü SPEX tipi öğütücülerde bilyaların çarpışma frekansı çok daha fazladır. Gezegen tipi öğütücülerde, kendi eksenini etrafında dönen kaplar yine dönmekte olan bir disk üzerindedir ve bunun sonucunda bir merkezkaç kuvveti oluşur. Kaplar ve destek diski zıt yönlerde hareket ettiğinden bu kuvvet dönüşümlü olarak zıt ve benzer yönlerde uygulanır. Zirkonya, krom çelik, Cr-Ni çelik, silikon nitrür ve tungsten karbür gibi farklı malzemelerden kaplar ve bilyalar bu öğütücü tipinde kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001). Literatür çalışmaları incelendiğinde Ni_{1,5}Co_{1,5}CrFeTi_{0,5}, FeCoNiCrAl ve CuNiCoZnAl sentezlenirken gezegen tipi öğütücünün kullanılması örnek olarak gösterilebilir (Yang ve diğ., 2016 ; Moravcik ve diğ., 2017 ; Salemi ve diğ., 2016).



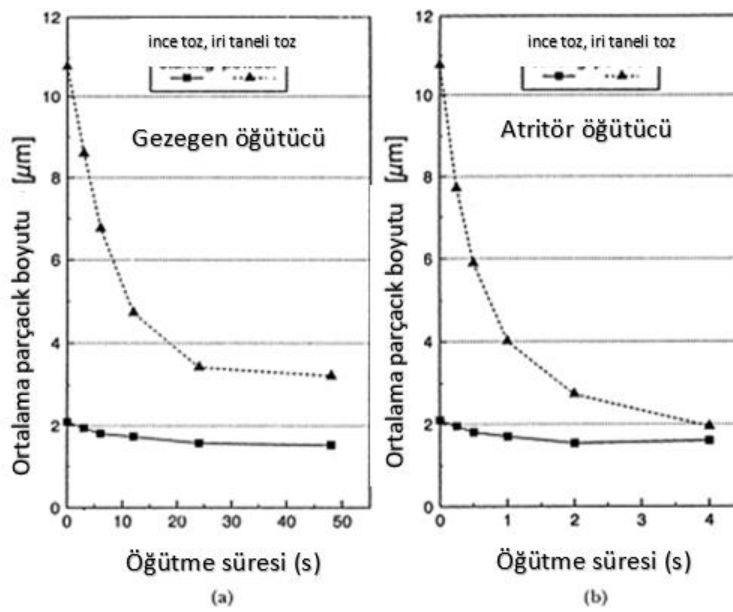
Şekil 2.12 : Gezegen tipi öğütücü (Suryanarayana, 2001).

Bir diğer öğütücü türü ise tek seferde yaklaşık olarak 0,5 ile 40 kg arası tozun öğütülebildiği ve 0,5 m/s civarındaki öğütme hızıyla düşük enerjili olarak bilinen Şekil 2.13'deki atritör tipi öğütücülerdir. Farklı kapasitelerde ve ebatlarda çeşitleri bulunan atritör öğütücülerin çalışma sistemi basittir. Öğütülecek tozun bilyalarla ve aşındırıcılarla sabit bir tanka yerleştirilir ve 250rpm hızıyla dönen bir şaft tarafından karıştırılır. Bu tip öğütücüde tank ve kaplar silisyum karbür, silisyum nitrür, zirkonya, kauçuk, paslanmaz çelik ve alümina gibi farklı malzemelerden üretilmektedir. Paslanmaz çelik, karbon çeliği, krom, mullit, cam, çakmak taşı ve tungsten karbür gibi öğütme ortamları da bulunmaktadır (Suryanarayana, 2001). Literatür çalışmaları incelendiğinde $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$, $NiCrWFeTi$ ve $Al-Pb-Si-Sn-Cu$ sentezlenirken atritör tipi öğütücünün kullanılması örnek olarak gösterilebilir (Aguilar-Hurtado ve diğ., 2020 ; Yang ve diğ., 2020 ; Guang ve diğ., 2006).



Şekil 2.13 : a) Atritör tipi öğütücü ve b) çalışma mekanizmasının şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).

Yukarıda bahsedilen öğütücü türlerinin haricinde MA için kullanılan ticari öğütücü tipleri çok daha büyüktür ve 1250kg kapasiteli bilyalı öğütücülerde endüstriyel üretim yapılmaktadır. Öğütücünün enerjisinin artmasıyla öğütme süresinde belirgin bir azalma olmaktadır. Örneğin bir SPEX öğütücündeki 20 dakikalık öğütme bu tip öğütücülerde 20 saatlik bir öğütmeye eş değerdir (Suryanarayana, 2001 ; Yamada ve diğ., 1993). Şekil 2.14'te gezegen tipi öğütücüde ve atritör tipi öğütücüde belirli bir parçacık boyutu için gereken süre gösterilmektedir. Atritör tipi öğütücüde bu paritkül boyutu için harcanması gereken sürenin daha kısa olduğu söylenebilir (Thümmeler ve diğ., 1993).

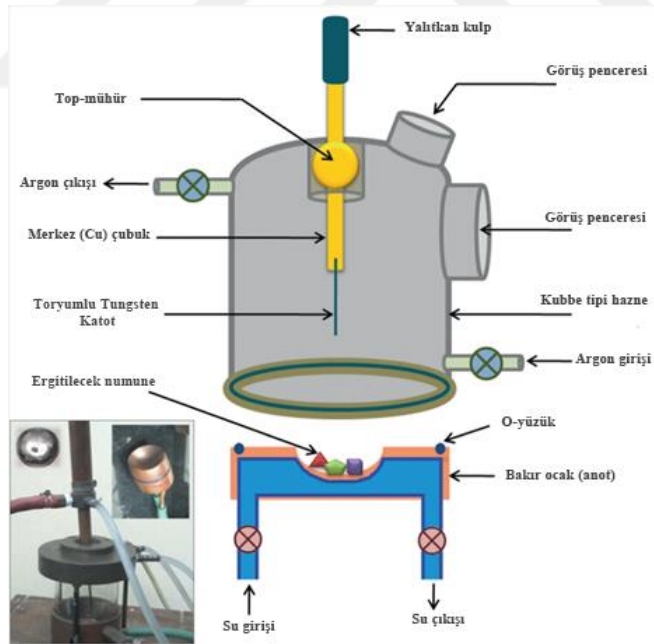


Şekil 2.14 : a) Gezegen öğütücü ve b) atritör öğütücü için gereken zaman grafiği (Thümmeler ve diğ., 1993).

2.3.2 Ark ergitme

Bileşenlerin hızlı ergimesini sağlayan yöntemler, metalik alaşımların minimum kirlilik ve üniform bir dağılımla üretilmesine fayda sağlamaktadır. Ark ergitme yöntemi, laboratuvar ölçeğinden endüstriyel ölçeğe kadar geniş bir yelpazede metalik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Metalik malzemelerin ark ergitilmesi için yaygın olarak ark ergitme fırını veya elektrik ark ocağı ekipman olarak kullanılır. Ergitilecek malzeme, zıt yüklü elektrotlar arasına doğrudan elektrik arkı uygulanarak ısıtılır. Yüksek saflıktaki alaşımları birkaç gram ölçeğinde hazırlamak için küçük boyutlu ark ergitme fırınları, birkaç ton alaşımı ergitmek için büyük ölçekli endüstriyel ark fırınları da kullanılır (Jain ve diğ., 2021).

Şekil 2.15'te laboratuvar ortamında alaşımların üretilmesi için yaygın olarak kullanılan elektrik ark ocağı gösterilmektedir. Numuneleri ergetmek için bakır pota bulunmaktadır. Düğme şeklindeki ergitilmiş bir numune örneği de Şekil 2.15 içerisinde solda gösterilmektedir. Reaktanlar, önceden belirlenen oranlarda alınır ve birkaç saniye içerisinde çok yüksek sıcaklıklara (~3300 K'ye kadar) hızla ısıtılabilir. Böylelikle, bileşenler hızla erir ve homojen bir ergimiş yapı oluşur. Hızlı ergime, genellikle çubuk şeklinde tungsten alaşımdan yapılan bir katot ve genellikle bakırdan yapılan bir metalik anot arasında üretilen elektrik arkıyla sağlanır. Çok yüksek termal iletkenliğe ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğu için bakır seçilir. Bakır, ark ocağı bileşenlerinin üretimi için kolayca işlenebilir ve ayrıca yüksek termal iletkenliğe sahip gümüş gibi diğer metalik seçeneklerle karşılaştırıldığında çok daha uygun maliyetlidir. Anot, aynı zamanda içerisinde ergitme işleminin gerçekleştirildiği pota görevi de görmektedir. Devamlı su ile soğutulur, bu sayede pota yüzey sıcaklığı ortam sıcaklığına yakın kalır ve ergitme, bakır ile önemli bir kirlenme olmadan gerçekleştirilir. Hazne vakumlanarak Ar gazı doldurulduğu için vakumlu ark ergitme yöntemi olarak da bilinmektedir (Jain ve diğ., 2021).



Şekil 2.15 : Ark ocağı şematik gösterim (Jain ve diğ., 2021).

Ark ergitme, YEA'ların üretiminde en çok başvurulan yöntemlerden biridir. Literatür çalışmaları incelendiğinde AlFeCoNiB_x , Zr-Nb-Hf-Ta-C_x , AlCoCrFeNiTi_x , $(\text{Nb}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{W}_{0.25})\text{C}$ ve $(\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$, TiMoVWCr ve TiMoVNbZr alaşımları sentezlenirken ark ergitme yönteminin kullanılması örnek

olarak verilebilir (Hou ve diğ., 2019 ; Biesuz ve diğ., 2021 ; Güler ve diğ., 2022 ; Xia ve diğ., 2022 ; Song ve diğ., 2021).

RYEA'ların üretiminde ark ergitme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin, ark ergitme fırınlarının hızla başlatılıp durdurulabilmesi, minimum numune kontaminasyonu sağlaması, numunelerin yüksek sıcaklıklardan ortam sıcaklığına hızlı bir şekilde soğutulmasına olanak sağlaması gibi birçok avantajı vardır (Jain vd., 2021). Ancak, önemli dezavantajlarından biri de katılaşma hızından dolayı heterojen bir mikroyapının oluşma ihtimalidir. Katılaşma sonrası dendritik bir yapı gözlenebilir. Katılaşma hızının artırılmasıyla dendritik oluşum azaltılıp tek fazlı yapı elde edilir (Murty vd., 2019; Hemphill vd., 2012). Literatür çalışmaları incelendiğinde RexNbMoTaW, HfMoScTaZr, NbZrTiCrAl, TiZrHfNbTaWx ve TiZrHfNbTa alaşımları sentezlenirken ark ergitme yönteminin kullanılması örnek olarak gösterilebilir (Zhang vd., 2020; Nie vd., 2021; Xiao vd., 2022; Zhang vd., 2019; Huang vd., 2022; Tian vd., 2022)

2.3.3 Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS)

Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS), düşük maliyetli, hızlı ve kolay bir öetot olmasıyla dikkat çekmektedir. Bu yöntem, alaşımlar, seramikler ve kompozitler gibi çeşitli malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan ve kendi kendine sürdürülebilir bir yakma prosesidir. Termit-tipi bir SHS yönteminde, oldukça ekzotermik indirgeme reaksiyonları olan pahalı olmayan oksit hammaddelerde Al veya Mg gibi bir metalik indirgeyici kullanılması prosesi kendi kendine sürdürülebilir ve birkaç saniye içerisinde tamamlanabilir yapmaktadır. Bu işlemde ateşleme için gereken küçük bir elektrik akımı dışından dışarıdan ek bir enerji gerekmemektedir. Alaşımda indirgeyici madde olarak Al kullanılarak daha saf alaşımların üretilebilir olması bu metodu daha avantajlı bir hale getirmektedir. Bu özellikleri sebebiyle SHS alaşımları endüstride uygun maliyetli alaşımlar olarak kullanılmaktadır (Kaya ve diğ., 2022). SHS yöntemi kullanılarak YEA'ların üretildiği birçok çalışma mevcuttur. AlCoCrFeNiMe (Me = B, Cu, Ti) , Al_xCoCrFeNi ve NiCrCoFeMnAl_x SHS kullanılarak sentezlenen alaşımlara örnektir (Li ve diğ., 2017 ; Alkan ve diğ., 2019 ; Sanin ve diğ., 2016).

2.3.4 Eklemeli imalat (AM)

Eklemeli imalat (AM), 3 boyutlu model verilerinden ince malzeme katmanlarının aşamalı olarak eklenmesi prensibine dayanmaktadır ve karmaşık şekilli, belirli özel işlevler için uyarlanmış YEA'ların üretimi için yüksek bir potansiyeli bulunmaktadır. Eklemeli imalatın katman katman olan yapısı ve buna bağlı olarak ısıtma-soğutma hızları, imalat esnasında faz geçişini ve ara bileşik oluşumu bastırarak YEA'ların işlenmesinde avantaj sağlamaktadır (Khodashenas ve Mirzadeh, 2022).

Eklemeli imalat prosesinde, metalik bir hammadde bir plazma, lazer veya elektron ışınının yüksek enerjisiyle tamamen ergitilir ve herhangi bir geometrinin bir parçasını oluşturmak için katman katman birbirine bağlanır. Kullanılan enerji kaynağının doğasına ve katmanlar arasındaki bağlanma mekanizmasına göre farklılıklar gösteren çeşitli AM yöntemleri vardır ancak tüm yöntemlerde katman katman bağlanma üretim sürecinin ortak paydasıdır. Karmaşık geometrik cisimlerin üretimi, tasarım özgürlüğü ve daha yüksek ısıtma-soğutma hızları gibi birtakım avantajlar AM'nin bu katman katman doğasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu özellik, atomik difüzyonu önemli ölçüde engelleyerek imalat esnasında faz geçişini ve ara bileşik oluşumunu baskılayabilmektedir. Son zamanlarda YEA'ların AM ile üretilmesine örnek birçok çalışma yapılmıştır. YEA'ların üretimin kullanılan ve en bilinen eklemeli imalat yöntemleri doğrudan enerji biriktirme (DLD) ve seçimli lazer ergitmedir (SLM). Bunların yanında lazer metal biriktirme (LMD), seçimli elektron ışını ergimesi (SEBM) ve doğrudan metal biriktirme (DMD) gibi yöntemler de mevcuttur (Ostovari Moghaddam, 2021).

2.4 Presleme

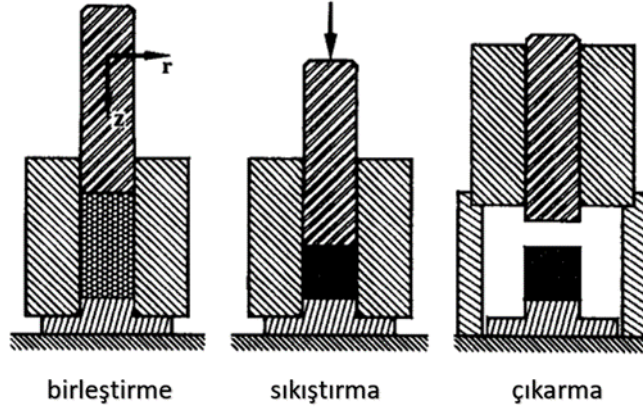
2.4.1 Presleme ve soğuk izostatik presleme

Sinterleme öncesinde sert metal tozları istenen ham yoğunluk ve şekilde oluşturmak için çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Tek eksenli presleme, soğuk izostatik presleme (CIP), ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama toz konsolidasyon yöntemlerinden bazılarıdır. Tek eksenli presleme ve CIP gibi yöntemler, tozların sentezlenmesinden hemen sonra uygulanır ancak ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri için bağlayıcılarla ekstra işlem gerekmektedir (Neikov, 2019).

Presleme, gereken yoğunluğa ulaşmak için tozun basınç altında kullanılan kalıp ve pres tokmağı arasında sıkıştırılması işlemidir. Tek eksenli presleme esnasında kalıp içerisindeki toz, üst ve alt tokmaklar arasında preslenir. Presleme, tozun gerekli ham yoğunluğa yoğunlaştırılmasını ve gerekli şekilde olmasını bir arada sağlayan, 165 MPa ile 331 MPa arasında sıkıştırma kuvveti içeren tek adımlı bir işlemdir (Neikov, 2019).

Soğuk izostatik presleme (CIP) ile oda sıcaklığında ve sıcak izostatik presleme (HIP) ile yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilen izostatik presleme teknikleri, genellikle homojen yoğunluk ve yüksek mukavemetli nanokompozitlerin sentezlenmesinde kullanılan deneysel bir yöntemdir (Rahimi Mehr, 2021). Soğuk izostatik presleme, yaş numunelerde homojen bir yoğunluk elde etmek için yapılan bir ön işlemdir. Sıkıştırılan parçaya sonrasında istenen maksimum yoğunluğun elde edilmesi amacıyla sinterleme gibi ısı işlem yapılır ya da mekanik olarak sıkıştırılır (Canto ve diğ., 2003 ; Rahimi Mehr, 2021). İzostatik presleme işleminde, yüzeysel sürtünme ve presleme koşulları gibi bazı fiziksel parametreler mevcuttur. Bunlar genellikle homojen olmayan yoğunlaşmalara neden olurlar ve bu durum, sonrasında gerçekleşecek presleme ve işlemler esnasında numunelerin bozulmasına sebep olur (Shtern, 2014 ; Kadiri, 2013). Şekil 2.16'da izostatik presleme şematik olarak gösterilmektedir.

Tozun her yönden eşit basınca tabi tutulduğu soğuk izostatik presleme sonrasında makine işlemi süreci gerçekleşir. CIP, genellikle aşınma ve metal şekillendirme takımlarında kullanılmaktadır. Tek eksenli preslerde preslenemeyecek kadar büyük parçalarda ve yüksek hassasiyet gerektirmeyen sinterlenmiş durumdaki parçalarda bu yöntem kullanılmaktadır. Dry-bag ve wet-bag soğuk izostatik presler olarak 2 farklı şekilde kullanılmaktadır. Bu işlemde, tozun içerisinde konulduğu korunumlu torba basınç odasına oda sıcaklığında ve su bazlı sıvı bir ortam kullanılarak 69-207 MPa arası izostatik basınca tabi tutulur. Soğuk izostatik presleme kullanılarak üretilen parçalar için boyut ve şekil kontrolü, tek eksenli presleme kadar kritik değildir (Neikov, 2019).



Şekil 2.16 : İzostatik presleme şematik gösterim (Canto ve diğ., 2003).

2.5 Sinterleme

Yontma ve cilalı taş oluşturmada kullanılanlar gibi çıkarmalı işlemde ziyade eklemeli olarak üretilen ilk bileşikler metaller, alaşımlar ve seramikler gibi karışık malzemelerdi (Rahaman, 2003 ; Biesuz ve diğ., 2019). En eski kil eserlerinin üretiminde yanmış kil parçaları kullanılması örneğinde olduğu gibi, tipik olarak öncüllerin uzun süreler boyunca aşırı yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla bu karmaşık malzemeler üretilir. Metal bileşenleri oluşturmak için de genellikle bir metal parçacık kütlesi ısıtılır ve işlem boyunca metalin aynı anda yoğunlaştırılıp şekillendirildiği dövme işlemi gerçekleştirilir (Castro, 2013). Platin, yüksek erime noktasından (yaklaşık olarak 1775°C) dolayı klasik dövme ile işlenemiyordu. Bu yüzden 1829'da ilk kez üretilen dövülebilir platin, toz metalürjisi tarihinde önemli bir dönüm noktasıdır (Dancer, 2016). Sinterleme kullanılarak W ve Mo parçaları üretmek için yeni yöntemler, 20. Yüzyılda başlayan sürekli sanayileşmenin sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Sinterleme çok önemli bir endüstriyel prosedür olarak, 2. Dünya Savaşı sonrası bir üretim yöntemi olarak kazandığı önemini korumaktadır (Castro, 2013).

Buzullarda karın sinterlenerek buza dönüşmesi, yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında tortul kayaçların katılaşması örneklerinde görüldüğü üzere doğada kendiliğinden de meydana gelen sinterleme süreci bir grup parçacığın birbirleriyle temasıyla başlar. Birçok sistem sinterlemeye tabidir ve endüstriyel süreç biraz benzerdir (Castro, 2013). Malzemenin erime noktasına yakın yüksek sıcaklıklara ısıtılmasını içeren sinterlemede, seramik sinterlenirken iki değişim gerçekleşir: tane boyutunda ve biçiminde değişiklikler ve gözeneklerin boyutunda ve şeklinde değişiklikler. İlk gözenekli ağ, şekil değiştirir ve silindirik şekilde tane sınırlarında olabilen veya küresel

şekilde tane içinde olabilen bireysel gözeneklere dönüşür. Kabalaşma/irileşme, gözenekler yoğunlaşmadan şekil değiştiğinde meydana gelir. Silindirin uzunluğu çapından önemli ölçüde büyükse silindirik gözenekler neredeyse küresel gözeneklere bölünecektir, bu durum Rayleigh kararsızlığı olarak bilinir. Gözenekliliğin azaltılması, sinterleme veya yoğunlaştırma olarak bilinen bir işlem olan seramik ürünün daha yoğun hale gelmesini sağlar (Ring, 1996).

Buna ek olarak sinterleme, kompakt bir tozun atomik ölçekte kütle taşıma olaylarıyla sert bir gövdeye dönüştüğü termal olarak tetiklenen bir süreç olarak tanımlanabilir. Şekil, kimyasal bileşim, parçacık boyutu ve yığılma derecesi gibi mikroyapısal özelliklerin yanında zaman, sıcaklık, atmosfer, basınç ve ısıtma ve soğutma hızı gibi termodinamik değişkenler de dahil olmak üzere pek çok değişken dikkate alındığından, sinterleme süreci karmaşıktır. Bu değişkenler, sinterlemede üretilen farklı malzemelerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (German, 2014 ; Borges ve diğ., 2018 ; Tong ve diğ., 2010 ; Zhou ve diğ., 2019 ; Palareti ve diğ., 2016 ; Kamp ve diğ., 2012 ; Wang ve diğ., 2019 ; Bonollo ve diğ., 1991 ; Wand ve diğ., 2019 ; Zhang ve diğ., 2017 ; Naga ve diğ., 2016).

Gözenekliliği olabildiğince azaltmak, sinterlenmiş seramiklerin mukavemet, yarı saydamlık, termal iletkenlik ve elektriksel gibi özelliklerini iyileştirerek niteliklerini en üst düzeye çıkartmak için tercih edilir. Bunun yanında, gaz geçirgenliğini düşürmeden mukavemetin artırılması gereken filtreler gibi diğer çeşitli uygulamalar da göz önüne alındığında seramik tipine ve uygulamasına bağlı olarak farklı sinterleme hedeflerinin olduğu görülmektedir. Ancak tüm bu hedefler, seramiğin katının erime noktasına yakın sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilir (Ring, 1996).

Buhar taşıma (yüksek buhar basıncına sahip malzemeler), atomik difüzyon (kristaller) ve viskoz akış (cam, amorf ve kristal malzemeler) dahil olmak üzere malzemeyi taşımanın çeşitli yolları vardır. Genellikle üç ana sinteleme proses türü vardır: katı faz, sıvı faz ve buhar fazı sinterleme (Rahaman, 2003 ; Biesuz ve diğ., 2019 ; Dancer, 2016 ; German, 2014). Katı fazda, tüm prosedür boyunca sistem bileşenleri sabit kalır. Kristal ve amorf katılarda durum böyledir. Sıvı faz sinterlemede, sıvı faza giren bileşenlerin bir kısmı burada yapıyı oluşturmak için birbirleriyle ve sıvı fazla etkileşime girerler. İki temel sinterleme türü arasındaki temel ayrım, mekanizmalarını ortaya çıkarmada ve sinterlenmiş yapının en sonunda nasıl görüneceğini belirlemede önemli bir yeri olan sıvı fazdır (Rahaman, 2003). Bu nedenle, sıvı fazlı sinterleme, sinter katı olarak elde edilmesi daha zor olan bileşenlerin yoğunlaştırılması için yararlı

bir yöntemdir ve özellikle kompozit malzemelerin üretimi için önerilir (Biesuz ve diğ., 2019).

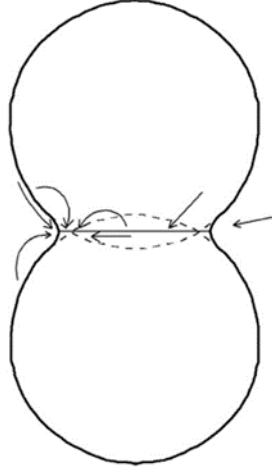
2.5.1 Katı hal sinterleme

Bir malzemeye erime noktasının altında ısı uygulanarak parçacıklarının bağlanması ve yoğunlaştırılması işlemi, katı hal sinterleme olarak bilinir. Kompaktın serbest yüzey alanının azalması, genelde yoğunlukta bir artışın olmasıyla birlikte sinterleme sırasında gözlemlenir. Bununla birlikte, yoğunlukta gözle görülür bir artış olmadan kompaktın yüzey alanının küçülmesi ve kohezyonunun artması da gerçekleşebilir. Diğer niteliklerinin yanı sıra, kompakt elektriksel ve termal iletkenliğinin yanında mukavemetinin de artması gibi değişiklikler olacaktır. Sinterlemeyle yoğunluğun iyileştirilmesi uygulamaların çoğu için amaçlanır. Herhangi bir fiziksel süreçte olduğu gibi, sistemin toplam iç enerjisinin azalması prosesin gerçekleşmesi için gereklidir. Sinterleme işleminde, yüzeylerin tane sınırları ve irileşme nedeniyle yer değiştirmesi sonucu toz parçacıklarının toplam yüzey enerjisi azalır. Toz kompaktın toplam yüzey enerjisi ile kalan yüzey enerjisine ek sinterlenmiş gövdenin toplam tane sınır enerjisi arasındaki fark, iç enerjideki toplam azalmayı oluşturur (Blendell ve Rheinheimer, 2021).



Şekil 2.17 : Sinterleme aşamaları (Blendell ve Rheinheimer, 2021).

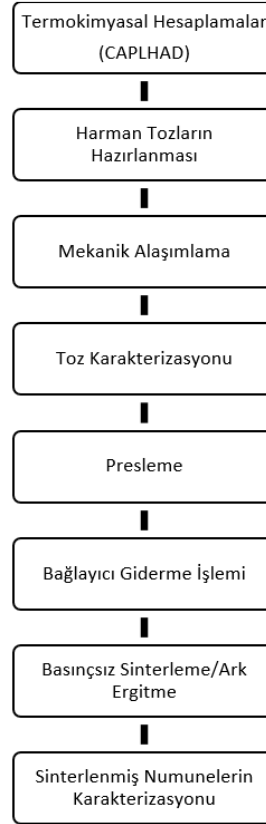
Sinterleme, tek boyutlu kürelerden oluşan ideal bir kompakt içindeki parçacıkların bağlantılarındaki geçişleri yansıtan üç aşamaya ayrılır: başlangıç, orta ve son (Şekil 2.17). Tozların birbirleriyle birleştiği an şematik olarak Şekil 2.18'de gösterilmektedir. Her aşamada gözeneklerin büzülmesi, gözeneklerin oldukça sabit bir şekil korumasıyla gerçekleşir ve her aşamada gözenek şekil değişikliği iyi karakterize edilmiştir (Blendell ve Rheinheimer, 2021).



Şekil 2.18 : Sinterleme esnasında boyun vermenin şematik gösterimi (Blendell ve Rheinheimer, 2021).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada HfMoNbVWX(X=Cr, Ni) kompozisyonuna sahip refrakter yüksek entropili alaşım üretildi. Belirlenen kompozisyon elementel toz harman olarak yüksek enerjili öğütme ortamında mekanik alaşımlandı ve refrakter yüksek entropi alaşım tozları sentezlendi. Mekanik alaşımlanan tozlar soğuk presleme ve soğuk izostatik presleme yöntemleriyle yaş bünyeler haline getirildi. Sonrasında basınçsız sinterleme ve ark ergitme yöntemiyle yoğun bünyeler elde edildi ve gerekli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Mekanik alaşımlamanın iki farklı yöntem üzerindeki etkisi incelendi. Sentez öncesinde meydana gelen fazları belirlemek amacıyla CAPLHAD yazılımı kullanılarak çoklu bileşen faz diyagramları çizildi. Deneysel prosedürün akış şeması Şekil 3.1’de görülmektedir.

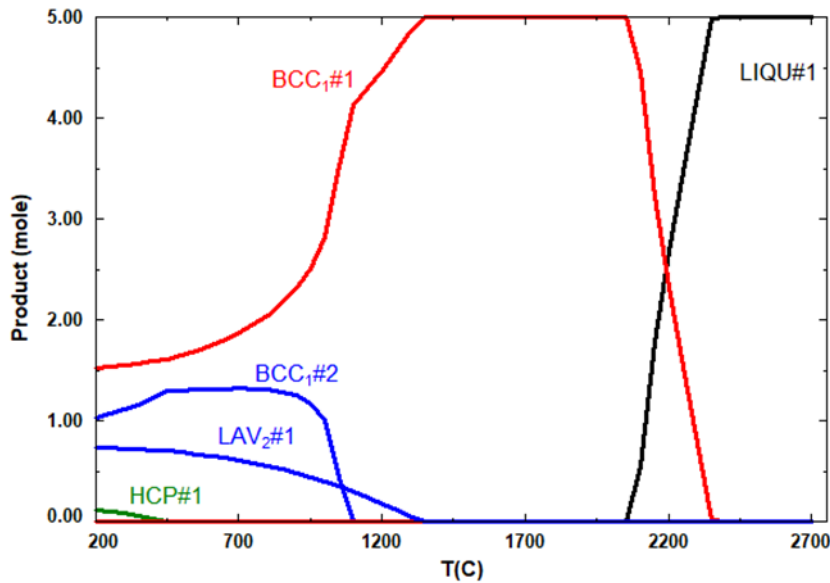


Şekil 3.1 : Deneysel prosedür akış şeması.

3.1 Termokimyasal Hesaplamalar (CALPHAD)

3.1.1 HfMoNbVW alaşım sisteminin termokimyasal simülasyonu

şekil 3.2’de eşmolar HfMoNbVW alaşımının faz yapılarının sıcaklıkla değişimi CALPAHAD FactSage 7.2 termokimyasal simülasyon programı kullanılarak çizilen denge soğuma diyagramı gösterilmektedir. W, Nb, Mo, ve V elementlerinin kafes yapısı hacim merkezli kübik (HMK) olup Hf elementinin kristal yapısı hegzagonal sıkı pakettir (HSP). Elementlerin atom yarıçapları sırasıyla 0,190, 0,198, 0,171 ve 0,193 nm’dir. Eş molar HfMoNbVW alaşımı HMK yapıya sahiptir. Refrakter yüksek entropi alaşımı olarak yapı içerisinde yüksek sıcaklıklarda (>1350 °C) tek fazlı HMK1 yapı (BCC1) açık bir şekilde görölmektedir ancak yapı içerisinde 1100 °C’ye kadar iki farklı HMK (BCC1 ve BCC2) yapı bulunur. HMK1 fazının Mo ve Nb (%63) elementlerince zengindir, bunun yanında HMK2 fazının ise V (%87) ve Hf elementlerince zengindir. 450 °C’ye kadar HSP yapısının yanında 1350 °C’ye kadar da Laves fazının varlığı görölmektedir. C15 kristal yapısına sahip laves fazı Nb ve V elementlerince fakir iken W, Hf ve Mo elementlerince zengindir.

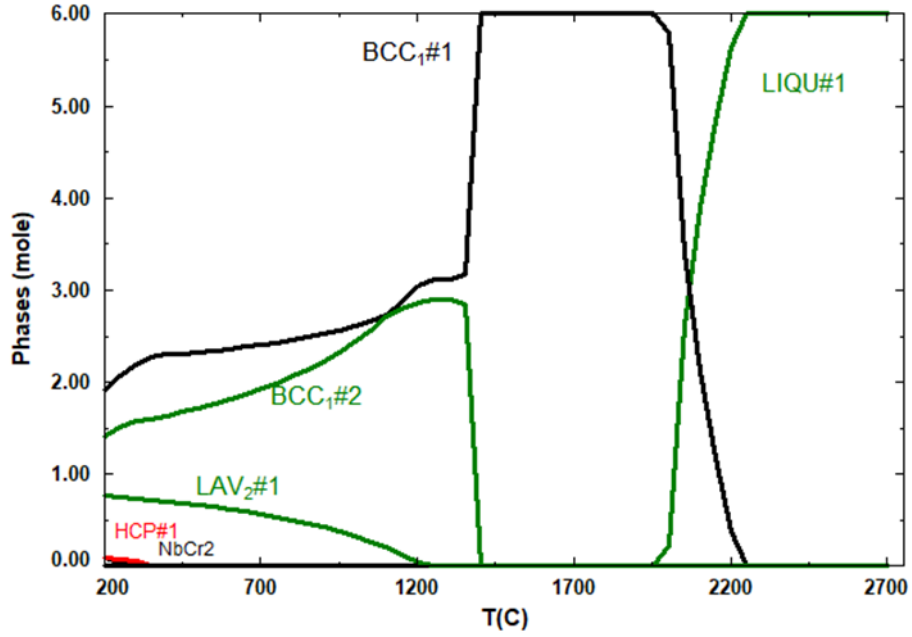


şekil 3.2 : HfMoNbVW alaşımının denge soğuma diyagramı.

3.1.2 HfMoNbVWCr alaşım sisteminin termokimyasal simülasyonu

Eşmolar HfMoNbV alaşım sistemine eklenen krom (Cr) HMK ve HMK2 yapıları içinde çözünür. şekil 3.3’de göröldüğü üzere yapıya eklenen Cr ile %HMK2 değeri artmış ve HMK2’den HMK1 yapısına dönüşüm sıcaklığı 1400 °C’ye kadar artmıştır. Tek fazlı HMK yapısının oluşum sıcaklığı 1950°C’ye kadar düşmüştür. Laves fazının

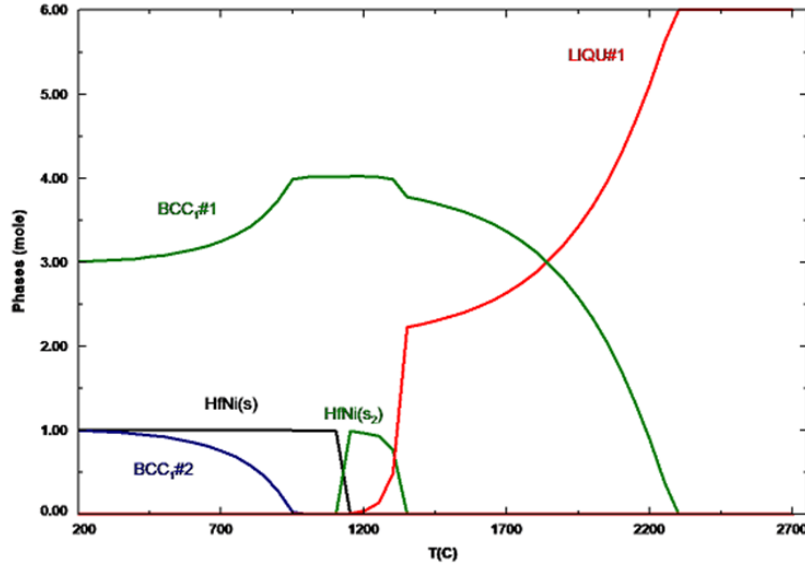
oluşum sıcaklığı 1200°C'ye kadar HSP yapısının oluşum sıcaklığı 300°C'ye kadar düşmüştür. HMK1 fazı Cr ve V elementlerince zengindir, HMK2 yapısı ise Nb (%65) ve Mo elementlerince zengindir. C15 kristal yapısına sahip laves fazı Hf, W ve Mo elementlerince zengindir ve bu elementlerin oranları neredeyse eşittir. HSP fazı %82 gibi yüksek bir oranda Hf elementinden oluşmaktadır. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda yapıda NbCr2 intermetalığının oluşması beklenmektedir.



Şekil 3.3 : HfMoNbVWCr alaşımının denge soğuma diyagramı.

3.1.3 HfMoNbVWCr alaşım sisteminin termokimyasal simülasyonu

Şekil 3.4'te görüldüğü üzere yapıya eklenen nikel (Ni) ile, %HMK2 değeri azalmış ve HMK2'den HMK1 yapısına dönüşüm sıcaklığı 1000°C'ye kadar azalmıştır. Tek fazlı HMK yapının olmadığı görülmektedir. 1350°C'de HfNi intermetalığının oluşmaya başladığı 1100°C'de poliformik dönüşüm geçirerek kristal yapısının değiştiği görülmektedir. Yapıda en son A kristal yapısında HfNi intermetalığı gözlemlenmektedir. HMK1 fazı, hepsi %33 oranında W, Mo ve Nb elementlerinden oluşmaktadır. HMK2 fazında segregasyon görülmektedir, %99 gibi yüksek bir oranla V elementince zengindir.



Şekil 3.4 : HfMoNbVWNi alaşımasının denge soğuma diyagramı.

3.2 Toz Harmanların Hazırlanması

HfMoNbVW-Cr,Ni alaşım kompozisyonlarının üretimi için %99 saflıkta ve tane boyutu 44 μm 'nin altında olan Hf, Mo, Nb, V, W, Cr ve Ni elementel tozları kullanılmıştır. Kullanılan tozlar Çin'den temin edilmiştir. Tozlar, 15 gramlık harmanlar halinde eş molar olarak Çizelge 3.1'de görülen ağırlıklarda hazırlandı. Her bir harmana, tozların kaplarla olan etkileşimini azaltmak için %1 oranında sterik asit katıldı. Sterik asit varlığının daha sonrasında bağlayıcı giderme işlemiyle uzaklaştırılması planlandı.

Çizelge 3.1 : Harman tozların elementlere göre ağırlıkları.

Alaşım	Hf(g)	Mo(g)	Nb(g)	V(g)	W(g)	Cr(g)	Ni(g)
HfMoNbVW	4.4464	2.3905	2.3144	1.269	4.5797	0	0
HfMoNbVWCr	4.093	2.2005	2.1304	1.1681	4.2157	1.1923	0
HfMoNbVWNi	4.0515	2.1782	2.1088	1.1563	4.1729	0	1.3324

Hazırlanan toz harmanları daha sonra Şekil 3.5'te (WAB T2C Turbula) görülen karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırıldı. Karışımlar sonrasında, İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.5'te görülen, önceden temizlenmiş WC kaplara 10: bilye/toz ağırlık oranıyla koruyucu gaz altında konuldu.



Şekil 3.5 : a) WAB Shaker-Mixer Type T2C Turbula tipi karıştırıcı b) WC kaplar ve bilyeler.

Kontaminasyonu önlemek amacıyla gereken koruyucu ortam şartları, İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.6'da görülen Argon (Linde™, %99,99) atmosferi altındaki MBRAUN™ eldivenli kapalı ortam kutusuyla sağlandı.



Şekil 3.6 : Glove-box (MBraun™ LABstar).

3.3 Yüksek Enerjili Öğütme

Harmanlanmış tozlar, İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.7'de görülen yüksek enerjili öğütücüde (SpexTM 8000D Mixer/Mill) farklı saatlerde (2-4-6-8) öğütüldü. Deneyde kullanılan öğütücü 1200 devir/dk hızda çalışmaktadır ve öğütme kaplarının doluluk oranı %50 olarak ayarlandı. WC kaplara 15 gram olarak hazırlanan toz harmanları 10:1 bilye/toz oranında konuldu. Her öğütme işlemi sonrasında kullanılan kaplar etanol ile dolduruldu ve 30 dakika boyunca öğütücüye konularak temizlendi.



Şekil 3.7: SpexTM 8000D Mixer/Mill.

3.4 Toz Karakterizasyonu

Mekanik alaşımlanmış tozların karakterizasyonu için X-ışınları difraktometrisi, parçacık boyutu, taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılım spektrometrisi, Rietveld analiz yöntemiyle kristal boyutu ve piknometre analizleri gerçekleştirildi.

3.4.1 X-ışınları difraktometrisi

Öğütülmüş tozların faz analizleri için İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.8'de görülen BrukerTM D8 Advanced Series X-ışınları difraktometrisi (XRD) kullanıldı. XRD analizi, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak (0.154 nm, 35 kV, 40 mA) gerçekleştirildi. Mekanik alaşımlanmış tozların tümünde 10-90° aralığında 2/dk tarama hızında analiz yapıldı. Faz analizleri için ICDD PDFTM-2 2016 veri tabanı kullanıldı. DIFFRAC.TOPAS yazılımı kullanılarak kristal boyutu ve kafes gerilmeleri hesaplandı.



Şekil 3.8 : Bruker™ D8 Advanced Series X-ışınları difraktometresi (XRD)

3.4.2 Parçacık boyutu

Mekanik alaşımlanmış tozların parçacık boyut ölçümleri ve dağılımı, İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.9'da görülen Microtrac Nano-Flex™ cihazı ile ölçüldü. Numunelerin topaklanması ve ağırlıklarından ötürü dibe çökmesi nedeniyle en doğru sonuca ulaşmak için çoklu ölçüm yapıldı ve ortalama değer hesaplandı, boyut dağılımı belirlendi.



Şekil 3.9 : Microtrac Nano-Flex™ Parçacık boyut ölçüm cihazı.

3.4.3 Yoğunluk

İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.10'da görülen Micromeritics™ AccuPyc II 1340 Piknometre cihazı, mekanik alaşımlanmış tozların yoğunluk ölçümlerinde kullanılmıştır. İdeal yas yasası prensibiyle çalışan sistemde, ilk olarak numunelerin ağırlık bilgisi işlenir. Helyum gazının çembere dolması, basınçtaki değişimin hesaplanmasıyla numunelerin yoğunluk değerleri hesaplanır.

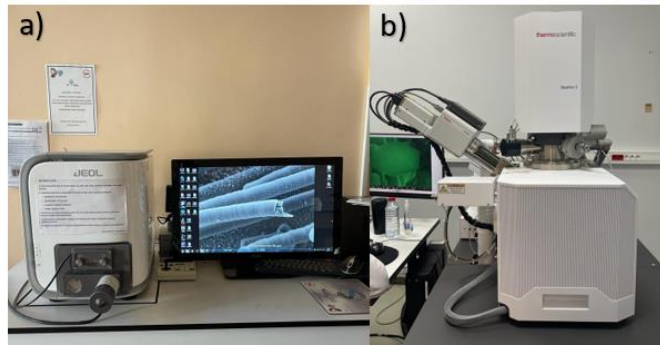
Doğru bir ölçüm için analiz öncesi 10 kez başlangıç ölçümü yapılır, sonrasında numunenin yoğunluk ölçümü de 10 ölçümün sonucu değerlendirilerek verilir.



Şekil 3.10 : Micromeritics™ AccuPyc II 1340 Piknometre cihazı.

3.4.4 Taramalı elektron mikroskop/enerji dağılımlı spektrometre

Numunelerin mikroyapı analizleri İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.11'de görülen JEOL™ NeoScope JCM6000 Plus taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı spektrometre (SEM/EDS) cihazı ile Boğaziçi Üniversitesi Yaşam Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan ThermoScientific Quattro S taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirildi. Taramalı elektron mikroskopları, numuneleri görüntülemek için elektron ışını kullanır. Analizler yüksek vakum altında gerçekleştirildi ve daha iyi sonuçlar elde etmek için öncesinde tozlar altınla kaplanarak iletkenlik artırıldı. EDS ekipmanı kullanılarak elementel analizler gerçekleştirildi.



Şekil 3.11 : a) JEOL™ NeoScope JCM6000 Plus SEM ve EDS ekipmanı, b) ThermoScientific Quattro S taramalı elektron mikroskobu.

3.5 Presleme

Mekanik alaşımlanmış tozlar, İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.12'de görülen 10 ton kapasiteli MSETec™ MP-0710 hidrolik pres cihazı kullanılarak 13 mm çapındaki kalıplarda gerçekleştirildi. 5-5.5 ton arasındaki değerlerde 1 dakika boyunca numune bekletildi. Ortalama 5 mm yükseklikte hazırlanan numuneler 370 MPa ($370 \times 10^6 \text{ N/m}^2$) ortalama basınç değerine tabi tutuldu. Ardından soğuk izostatik presleme yapıldı. Bunun için Şekil 3.12'de görülen soğuk izostatik presleme cihazı kullanıldı. Deney 150 tonluk kuvvet değerinde 70 mm piston çapı ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Yaklaşık olarak 390 MPa basınç uygulandı.



Şekil 3.12 : a) MSETec™ MP-0710 hidrolik pres cihazı ve b) soğuk izostatik presleme cihazı.

3.6 Bağlayıcı Giderme İşlemi

Preslenmiş yaş numuneler, yapılarında %1 oranında bulunan sterik asitten bağlayıcı giderme işlemine tabi tutuldu. Bu işlem, İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.14'te görülen MTI™ DTF 1200X düşük sıcaklık vakum ve gazaltı tüp fırınında, 420°C'de Ar gazı akışı altında gerçekleştirildi. Deney parametreleri, 120 dakika istenen sıcaklığa çıkılması, burada 60 dakika beklenilmesi ve 120 dakikada başlangıç sıcaklığına dönülmesi şeklinde belirlendi. Şekil 3.13'te bağlayıcı giderme işleminin aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 3.13 : Bağlayıcı giderme işleminin aşamaları.



Şekil 3.14 : MTI™DTF 1200X düşük sıcaklık vakum ve gazaltı tüp fırını..

3.7 Ark Ergitme ve Basınçsız Sinterleme

Bağlayıcı giderme işlemi sonrasında numuneler basınçsız sinterleme ve ark eritme olmak üzere 2 farklı yöntemle yoğunlaştırıldı. Daha sonrasında bu iki yöntem üzerinde mekanik alaşımlamanın etkileri incelendi ve karşılaştırıldı.

3.7.1 Basınçsız sinterleme

Bağlayıcı giderme işlemi sonrasında numuneler İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda (İTÜ PML) bulunan ve Şekil 3.15'te görülen Linn High Therm HT 1800 M Vac Graphite cihazında basınçsız sinterleme işlemine tabi tutuldu. Basınçsız sinterleme işlemi, numunelerin 1650°C'de 2 saat bekletilmesiyle gerçekleşti. Numunelerin içerisinde oksit ve/veya karbür oluşumunun engellenmesi amacıyla deney sırasıyla vakum, Ar ve H₂ atmosferi altında gerçekleşti.



Şekil 3.15 : Linn High Therm HT 1800 M Vac Graphite.

3.7.2 Ark ergitme

Yüksek entropili alaşımları üretmek için çok sayıda yöntemden biri olan ark ergitme bu çalışmada mekanik alaşımlanmış numunelere uygulandı. Optimum süre olarak seçilen 6 saat mekanik alaşımlanmış numuneler tek eksenli pres kullanarak yaş bünyeler haline getirildi. Bağlayıcı giderme işlemi sonrasında numunelerin yoğunlaştırılması ark ergitme ile yapıldı. Ark ergitme deneyi Şekil 3.16’da görülen cihaz kullanılarak Ar gazı altında gerçekleştirildi. Homojen bir yapı elde etmek ve ergimenin her noktada eşit olması amacıyla her numune en az 3 kez yönü değiştirilerek ergitildi.



Şekil 3.16 : Edmund Buehler MAM-1 Compact Arc Melter.

3.8 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

3.8.1 X-ışınları difraktometrisi

Şekil 3.8’de görülen Bruker™ D8 Advanced Series X-ışınları difraktometrisi (XRD) cihazı kullanılarak sinterlenmiş numunelerin faz analizleri gerçekleştirildi. Analizlerde CuK α radyasyonu (0.154 nm, 35 kV, 40 mA) kullanıldı. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizi, 10-90° aralığında 2/°dk tarama hızında analiz yapıldı. Faz analizleri için ICDD PDF™-2 2016 veri tabanı kullanıldı. Kristal boyutu ve kafes gerilmeleri DIFFRAC.TOPAS yazılımı kullanılarak hesaplandı.

3.8.2 Yoğunluk

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri, Şekil 3.10’da görülen Micromeritics™ AccuPyc II 1340 Piknometre cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Sistem ideal gaz yasasını kullanarak çalışmaktadır ve başlangıç aşaması olarak numunenin ağırlığı girildi. Helyum gazının çembere dolması ve basınçtaki değişimin hesaplanmasıyla, numunelerin yoğunluk değerleri çoklu ölçüm sonucu değerlendirilerek verildi.

3.8.3 Taramalı elektron mikroskop/enerji dağılımlı spektrometre

Şekil 3.11’de görülen JEOL™ NeoScope JCM6000 Plus taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı spektrometre (SEM/EDS) cihazı kullanılarak sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizleri gerçekleştirildi. Yüksek vakum altında gerçekleştirilen analiz öncesinde iletkenliği artırmak için numuneler altınla kaplandı ve böylelikle daha iyi sonuç elde edilmesi amaçlandı. Elementel analizler EDS ekipmanı kullanılarak gerçekleştirildi.

3.8.4 Optik mikroskop

Sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop görüntüleri için Şekil 3.17’de görülen clemex kamera bağlantılı Nikon Eclipse L150 cihazı kullanıldı. Mikroskopta daha iyi görüntü elde edebilmek için zımparalanmış ve parlatılmış numuneler daha sonrasında dağlanmıştır. Dağlayıcı olarak hidroflorik asit, nitrik asit ve distile su (1:1:2) kullanılarak 15-30 saniye süre aralığında dağlandı, sonrasında su ile yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.17 : Clemex kamera bağlantılı Nikon Eclipse L150.

3.8.5 Mekanik testler

Sinterlenmiş numunelerin mekanik özellikleri çeşitli testler uygulanarak incelenir. Sertlik ve aşınma testleri bunlardan bazılarıdır. Mekanik testler öncesi sinterlenmiş numunelerin bu deneyler metalografik numune hazırlama işlemlerinden geçmeleri gerekmektedir. İlk olarak Şekil 3.18’de görülen Struers™ Labopress-1 cihazı kullanarak numuneler bakalite alındı. Burada ark ergitilmiş numuneler, basınçsız sinterlenmiş numunelerden farklı olarak enine olacak şekilde ikiye kesildi. Daha sonrasında ark ergitilmiş numuneler tekrar bakalite alındı. Şekil 3.18’de görülen Struers™ Tegrapol-15 cihazı kullanılarak tüm sinterlenmiş numuneler sırasıyla 120, 320, 600, 800 ve 1200 grit zımpara kâğıtları kullanılarak zımparalandı sonrasında 6 μm ve 3 μm yüzey aktif madde kullanılarak parlatıldı.



Şekil 3.18 : Struers™ Labopress-1 cihazı, Struers™ Tegrapol-15 cihazı.

3.8.6 Vickers sertlik

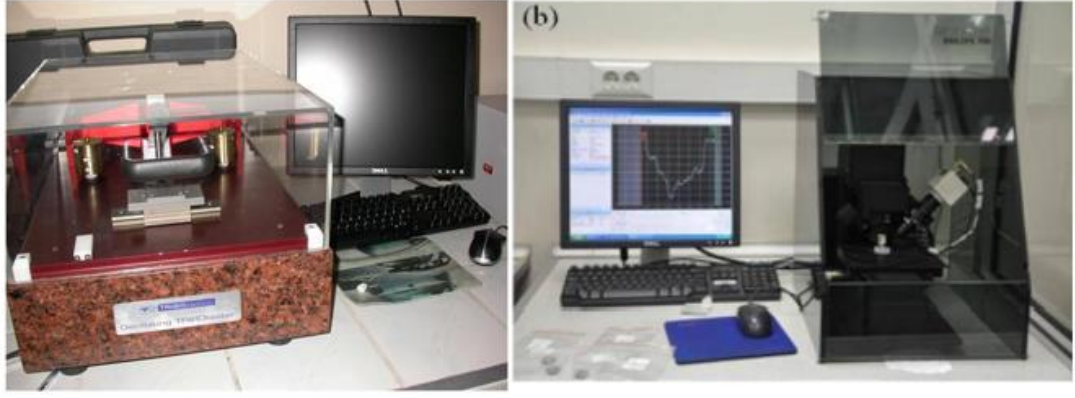
Sertlik deneyleri, Şekil 3.19’da görülen ShimadzuTM HMV – 2 Sertlik cihazında yapıldı. Mikrosertlik deneylerinde, 4.903N (500 gram) kullanıldı ve deney süresi 20 saniye olarak belirlendi. En az 15 ölçümün ortalama değeri, Vickers sertlik değeri olarak alındı.



Şekil 3.19: ShimadzuTM HMV – 2 Sertlik cihazı.

3.8.7 Aşınma

Sinterlenmiş numunelerin aşınma testleri Şekil 3.20’de görülen TRIBOtechnicTM Oscillating TRIBOtester cihazı kullanılarak yapıldı. Deney parametreleri olarak oda sıcaklığında 4 N, 2 mm genlikte, 6 mm/s kayma hızında, 50 m boyunca, 6 mm alümina karşı bilya kullanıldı. Şekil xx’de görülen VeecoTM Dektak 6 M surface profilometer cihazı kullanılarak numunelerin aşınma genişlikleri ve derinlikleri belirlendi. Her numune en az 4 farklı ölçüm ile analiz edildi.



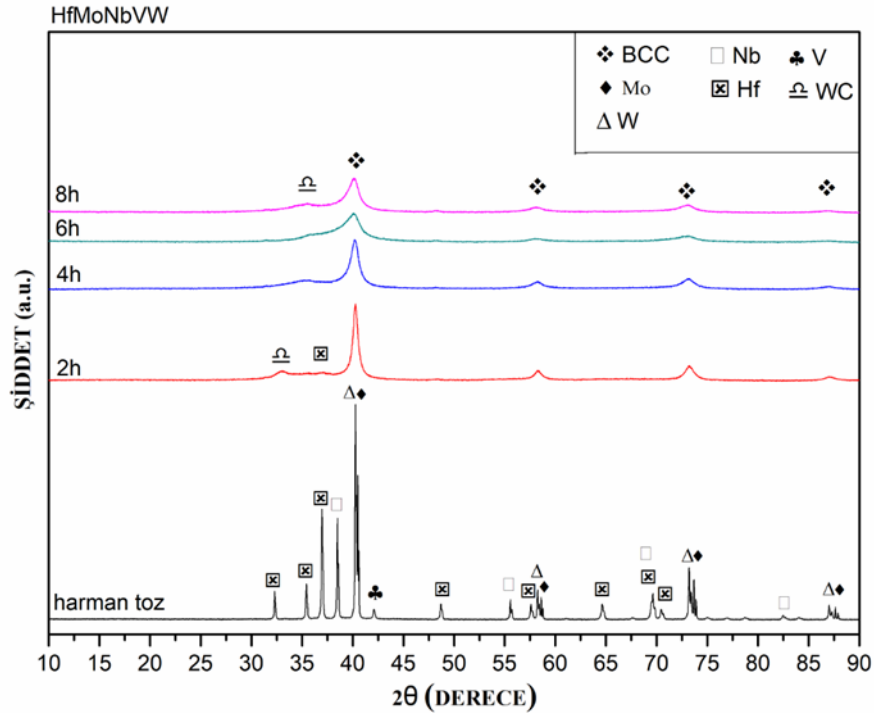
Şekil 3.20: TRIBOtechnic™ Oscillating TRIBOtester cihazı, Veeco™ Dektak 6 M surface profilometer.



4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Harmanlanmış ve Mekanik Alaşımlanmış Tozların Karakterizasyonu

Mevcut fazların belirlenmesi amacıyla mekanik alaşımlanmış numunelerin X-Ray Difraktometre (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de görüleceği üzere temel alaşımın harman numunesinin (mekanik alaşımlanmış), farklı sürelerde (2,4,6 ve 8 saat) mekanik alaşımlanmış XRD örneğinde Hf (ICDD Kart Numarası: 00-038-1478), Mo (ICDD Kart Numarası: 00-042-1120), Nb (ICDD Kart Numarası: 00-035-0789), V (ICDD Kart Numarası: 00-022-1058) ve W (ICDD Kart Numarası: 00-047-1319) elementel tozlarına ait pikler açıkça görülmektedir. Harmanlanmış numuneye ait fazların referans modelleri ICDD PDF-2 veri tabanından seçilmiştir.



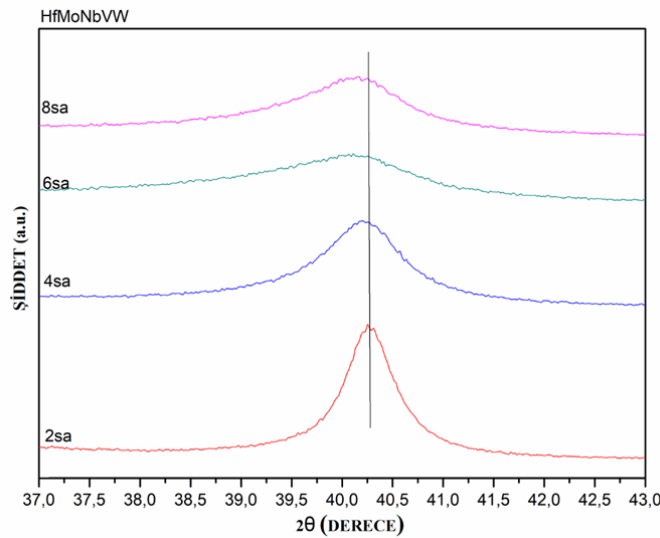
Şekil 4.1 : Mekanik alaşımlanmış tozların XRD faz analizi.

Yüksek entropili alaşımlarda ara bileşik oluşumunun az olduğu ve bu alaşımların yüzey merkezli kübik (YMK) veya hacim merkezli kübik (HMK) yapı içeren kararlı fazlara sahip olduğu daha önceki çalışmalardan bilinmektedir (Miracle ve Senkov, 2017 ; Pickering ve Jones, 2016 ; Yeh ve diğ., 2004a ; Cantor ve diğ., 2004). Benzer

şekilde, mekanik alaşımlamayla elementel tozların birbiri içerisinde çözünerek tek fazlı HMK yapı oluşturduğu Şekil 4.1’de görülmektedir. 2 saat mekanik alaşımlanmış tozların XRD analizinde WC (ICDD Kart Numarası: 00-051-0939) ve Hf (ICDD Kart Numarası: 00-038-1478) fazlarına ait pikler gözlemlendi. WC fazının oluşumu, kullanılan WC kaplardan kaynaklanmaktadır. Bulunan fazların referans modelleri ICDD PDF-2 veri tabanından seçilmiştir.

2 saat mekanik alaşımlanmış (MA’lanmış) numunede görülen Hf elementinin varlığı, mekanik alaşımlama süresinin yeterli olmadığını göstermektedir. 4 saat mekanik alaşımlanmış numunede Hf fazının görülmemesi, bu sürenin mekanik alaşımlama (MA) için sınır bir değer olduğunu göstermektedir. WC fazının varlığı 4 ve 6 saat mekanik alaşımlanmış numunede görülmezken 8 saat mekanik alaşımlanmış numunede tekrar ortaya çıkmıştır. Bu durum, artan alaşımlama süresinin kullanılan kaplardan numune yapısına kontamine karbon geçişini belirgin kıldığını göstermektedir.

Artan MA süresiyle pik genişliklerinin arttığı ve şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Pik genişliğinin artıp şiddetinin azalması, kristal boyutunun azaldığını göstermektedir. Şekil 4.2’de MA süresinin artmasıyla piklerde sola doğru kayma görülmektedir. Piklerdeki bu kaymanın, kafes sabitindeki değişimden kaynaklandığı bilinmektedir (Ren ve diğ., 2010). Benzer şekilde TiZrNbHf kompozisyonuna Al eklenmesiyle piklerde kayma olduğu gözlemlenmiş ve bunun Al elementinin atomik yarıçapının kafes yapısı üzerindeki etkisini gösterdiği belirtilmiştir (Bhardwaj ve diğ., 2021).



Şekil 4.2 : Mekanik alaşımlanmış tozların XRD analiz sonucunda ana pikte görülen kayma.

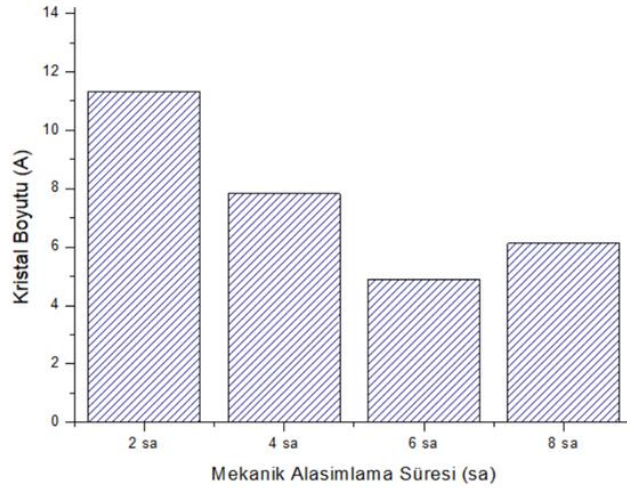
Bir malzemenin kristal boyutu, X-ray ışınları kullanılarak denklem 4.1’de görülen Sherrer denklemiyle bulunabilir.

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{D\cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Ancak Sherrer denkleminin, kristal boyutunda yüksek sıcaklıklarda çekirdeklenme ve büyümenin olduğu mekanik alaşımlama gibi durumlarda yeniden düzenlenmesi gerekmektedir. Modifiye Sherrer formülü, tüm piklerden ya da seçilen bir grup piklerden L ’nin ortalama değerini, en küçük kareler yöntemini kullanarak hesaplayarak hatayı en aza indirme prensibine dayanmaktadır. Modifiye Sherrer formülü, denklem 4.2’de görülmektedir.

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{D\cos(\theta)} + 4\epsilon\tan\theta \quad \text{ya da} \quad B(2\theta)\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta \quad (4.2)$$

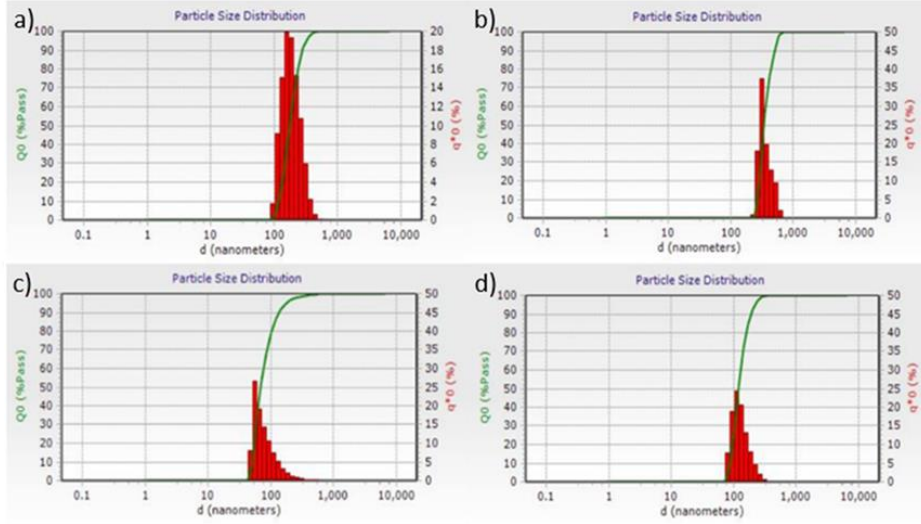
Kristal boyutları, XRD pik değerleri ve parametreleri kullanılarak DIFFRAC.TOPAS yazılımıyla hesaplandı. Harmanlanmış ve farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunelerinin kristal boyutları Şekil 4.3’te gösterilmektedir. Sütun grafiğinden de anlaşılacağı üzere mekanik alaşımlama süresi arttıkça kristal boyutunun azaldığı ancak 8 saat MA süresinde bir artış olduğu görülmektedir. Bu yüzden 6 saat, kristalit boyut için en uygun MA süresi seçildi. Kristal boyutundaki bu azalma, XRD faz analizlerindeki pik genişliğinin artması ve şiddetlerinin azalmasıyla da örtüşmektedir.



Şekil 4.3 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarının parçacık dağılımı.

Şekil 4.4’te farklı saatlerde mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarının parçacık dağılımı görülmektedir. MA süresi arttıkça parçacık boyutunda azalma görülmektedir. 2 saat mekanik alaşımlanmış numunenin parçacık boyutu 178 nm iken 4 saat mekanik

alaşımlanmış tozların parçacık boyutu 100,9 nm'dir. 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin ortalama parçacık boyutu 69,4 nm ve 8 saat mekanik alaşımlanmış tozların parçacık boyutu 120,8 nm'dir. Parçacık boyut sonuçlarına göre, MA süresi arttıkça numunelerin ortalama parçacık boyutunda düşüş gözlenmektedir. Sonuç grafiklerine bakıldığında, tüm numunelerin tek modal dağılım gösterdiği yani homojen yapıya sahip olduğu fark edilmektedir.



Şekil 4.4 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozların piknometre yoğunluk ölçümleri.

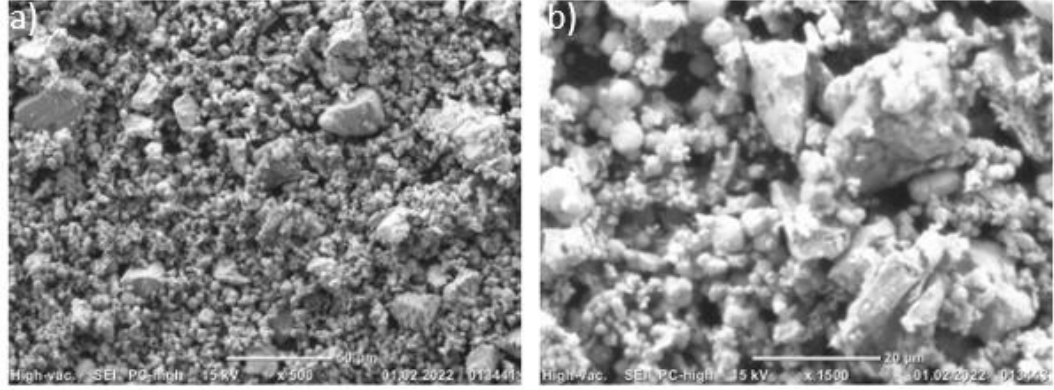
Çizelge 4.1’de farklı saatlerde mekanik alaşımlanmış tozların piknometre yoğunluk ölçümleri görülmektedir. HfMoNbVW alaşımının teorik yoğunluğu karışımların kuralıyla hesaplandığında 11,66 g/cm³ bulundu. Çizelge 4.1’deki alaşımlanmış numunelerin görece yoğunluk değerlerine bakıldığında en yüksek yüzdenin %97,1 ile 6 saat mekanik alaşımlanmış numuneye ait olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Mekanik alaşımlanmış numunelerin görece yoğunluk değerleri.

MA Süresi	Yoğunluk (g/cm ³)	Görece Yoğunluk (%)
2 saat	10.555	90.52
4 saat	10.5282	90.29
6 saat	11.3295	97.10
8 saat	10.6155	91.04

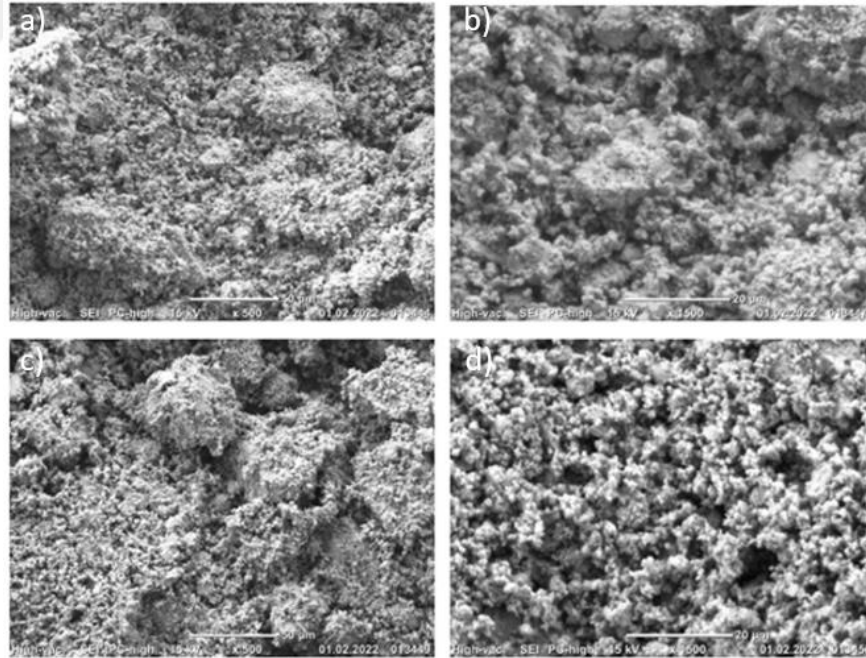
Şekil 4.5’te mekanik alaşımlanmış yani harman HfMoNbVW tozlarına ait 500X ve 1500X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri görülmektedir. Harmanlanmış numunenin

SEM görüntüleri incelendiğinde farklı boyutlarda ve şekillerde olduğu gözlemlenmiştir.

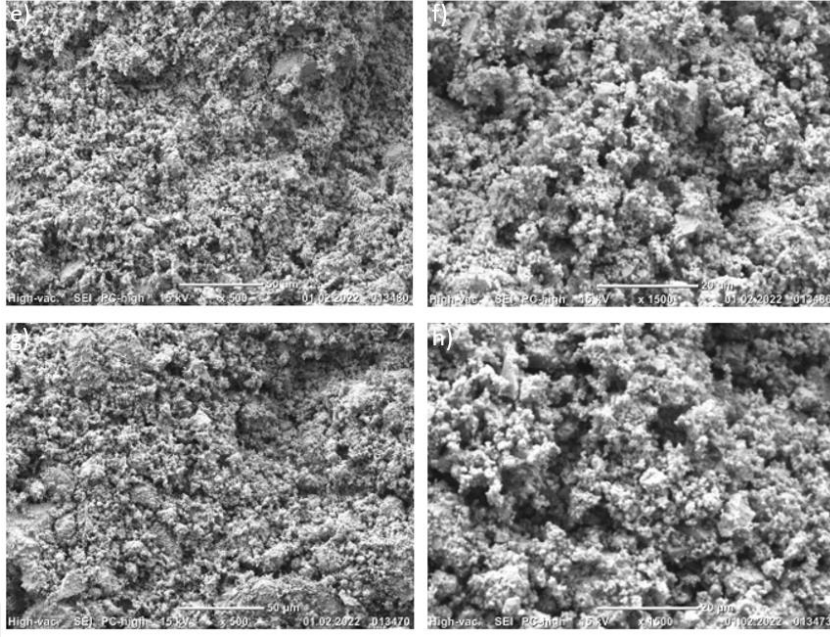


Şekil 4.5 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarının **a)** 500X ve **b)** 1500X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Şekil 4.6’da 2, 4, 6 ve 8 saat mekanik alaşımlanmış numunelerin 500X ve 1500X büyütmelerdeki SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntüler incelendiğinde harmanlanmış numunenin aksine tozların farklı şekiller ve boyutlarda olmadığı görüldü. Artan MA süresiyle parçacık boyutunda azalma olduğu fark edilmektedir ancak topaklanma sebebiyle açık bir şekilde görülememektir.

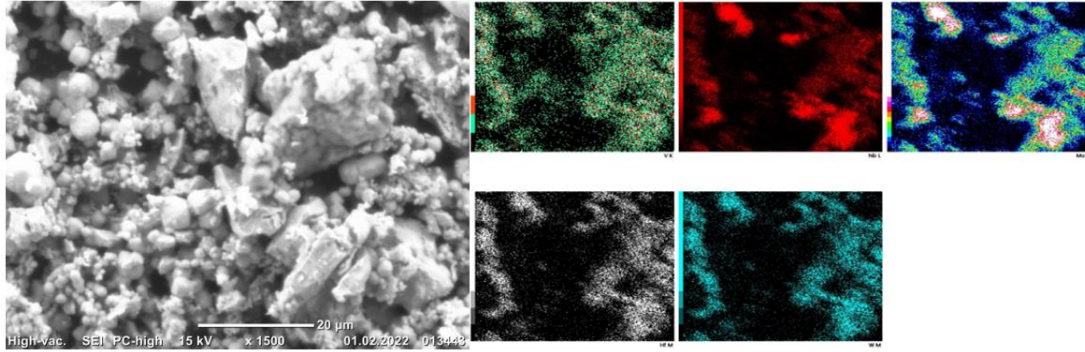


Şekil 4.6 : 2(a, b), 4 (c, d), 6 (e, f) ve 8 (g, h) saat mekanik alaşımlanmış numunelerin sırasıyla 500X ve 1500X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.6 (devam) : 2(a, b), 4 (c, d), 6 (e, f) ve 8 (g, h) saat mekanik alaşımlanmış numunelerin sırasıyla 500X ve 1500X büyötmelerdeki SEM göröüntüleri.

Mekanik alaşımlanmamış harman haldeki HfMoNbVW tozlarının EDS elementel analizi Şekil 4.7’de görölmektedir. Çizelge 4.2’deki EDS elementel analiz incelendiğinde, tozların homojen dağılmadığı görölmektedir.

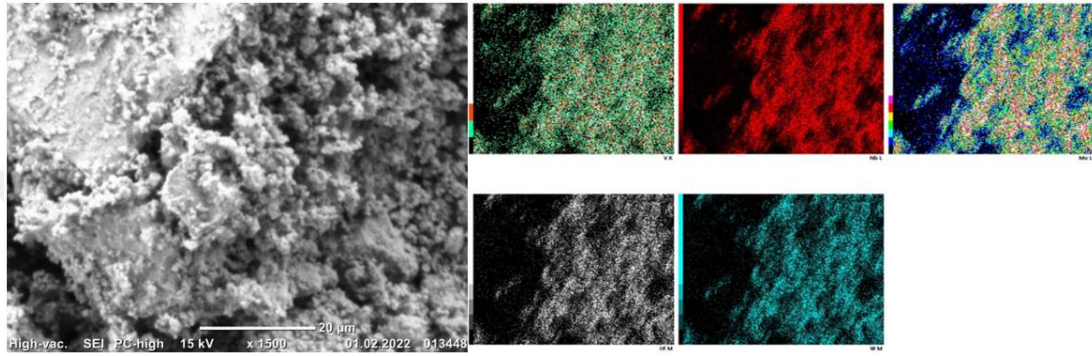


Şekil 4.7 : Mekanik alaşımlanmamış (harman)HfMoNbVW tozunun EDS analizi element haritaları.

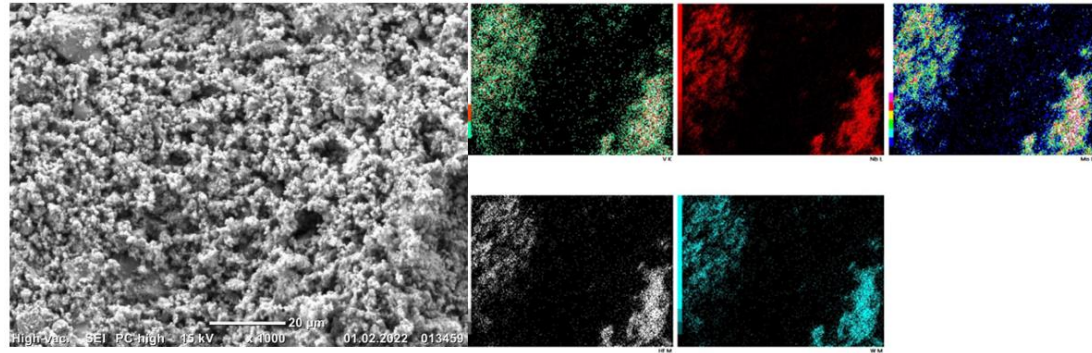
Çizelge 4.2 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozunun EDS analiz değeri.

Element	Atomik (%)
V	17.57
Nb	41.39
Mo	23.59
Hf	9.24
W	8.2

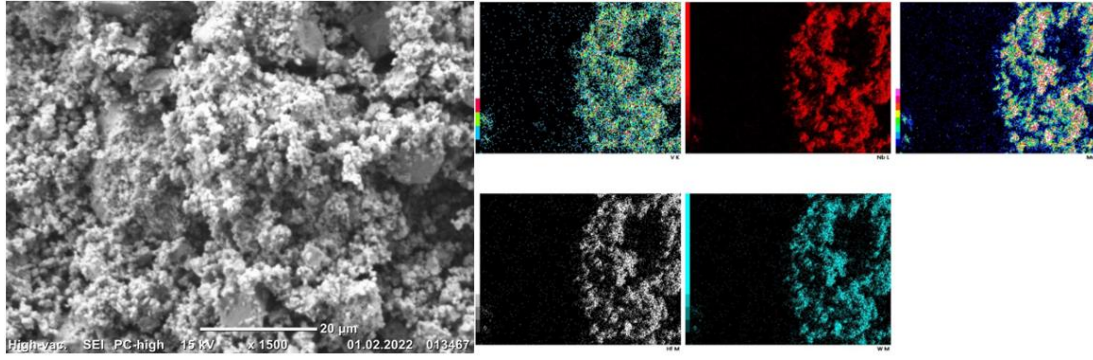
Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de sırasıyla 2, 4, 6 ve 8 saat mekanik alaşımlanmış numunelerin EDS elementel analizleri verilmektedir. Elementel haritalamaya bakıldığında ise elementlerin homojen şekilde dağılım gösterdiği fark edilmektedir. Beklendiği üzere, harmanlanmış numunenin dağılımından farklı olarak mekanik alaşımlamayla elementel dağılım daha homojen bir eğilim sergilemektedir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’deki elementel haritalamalarda 6 ve 8 saatin en iyi dağılımı sergilediği görülmektedir.



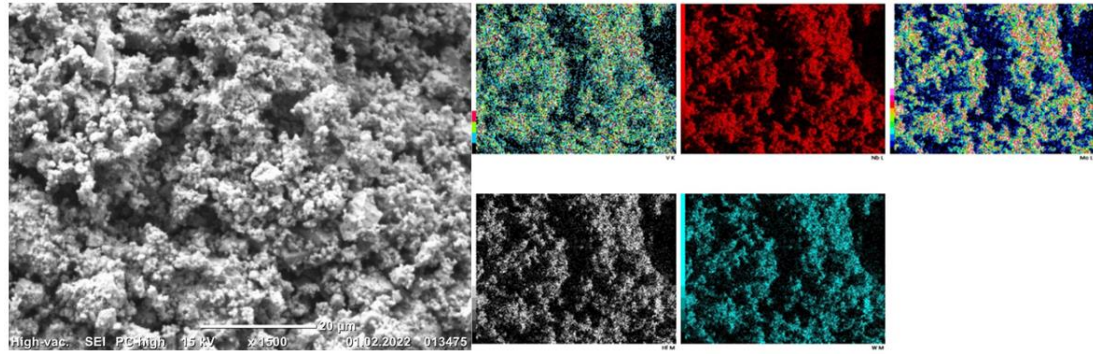
Şekil 4.8 : 2 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.



Şekil 4.9 : 4 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.



Şekil 4.10 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.



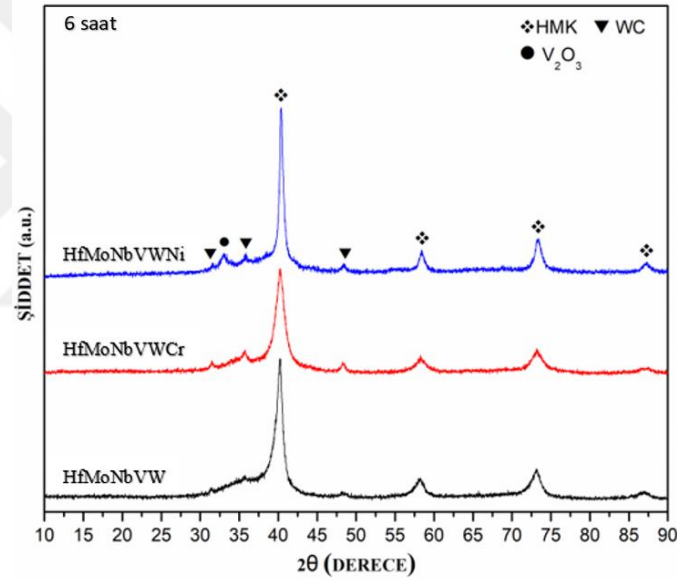
Şekil 4.11 : 8 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesinin EDS elementel analizi.

XRD piklerinde görülen genişlemeye orantılı olarak en küçük kristal boyutun 6 saat mekanik alaşımlanmış numuneye ait olduğu görüldü. Bunun yanında, teorik yoğunluğa en yakın yoğunluk değeri 6 saat mekanik alaşımlanmış numuneye ait olduğu ve ortalama paritkül boyut dağılımında da en küçük değer 6 saat mekanik alaşımlanmış numunede olduğu gözlemlendi. SEM görüntüleri incelendiğinde 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin daha homojen ve küçük yapıda olduğu ortaya çıkmaktadır. Tüm bu karakterizasyon çalışmaları sonucunda, HfMoNbVW refrakter yüksek entropi alaşımı için optimum mekanik alaşımlama süresi 6 saat olarak seçildi. Baz alaşım olarak 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesi 2 farklı yöntemle yoğunlaştırılmıştır. Bunun yanında, Cr ve Ni alaşımlama elementleri olarak baz alaşıma eklendi ve optimum süre olarak seçilen 6 saat mekanik alaşımlama sonrası benzer şekilde yoğunlaştırılmış ve gerekli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Alaşımlama elementlerinin etkisi incelendi.

Şekil 4.12’de 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNI tozlarının XRD analizi görülmektedir. Benzer şekilde, mekanik alaşımlamayla elementel tozların birbiri içerisinde çözünerek tek fazlı HMK yapı

oluşturduğu görülmektedir. 6 saat mekanik alaşımlanmış tozların XRD analizinde WC (ICDD Kart Numarası: 00-051-0939) ve V_2O_3 (ICDD Kart Numarası: 01-084-0316) fazlarına ait pikler gözlemlendi. Yüksek Entropi Alaşımlarda görülen WC fazının oluşumu, kullanılan WC kaplardan kaynaklanmaktadır. Vanadyumun oksijen afinitesi yüksek olduğu için ortamda bulunan oksijenle tepkimeye girerek V_2O_3 fazını oluşturmuştur. Bulunan fazların referans modelleri ICDD PDF-2 veri tabanından seçilmiştir.

6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi tozlarının Micromeritics™ AccuPyc II 1340 marka piknometre cihazı ile ölçülen yoğunlukları Çizelge 4.3'te teorik yoğunlukları ve görece yoğunluklarıyla verilmiştir. En yüksek görece yoğunluk HfMoNbVW bileşiminde görülürken en düşük görece yoğunluk HfMoNbVWCr kompozisyonunda görüldü.

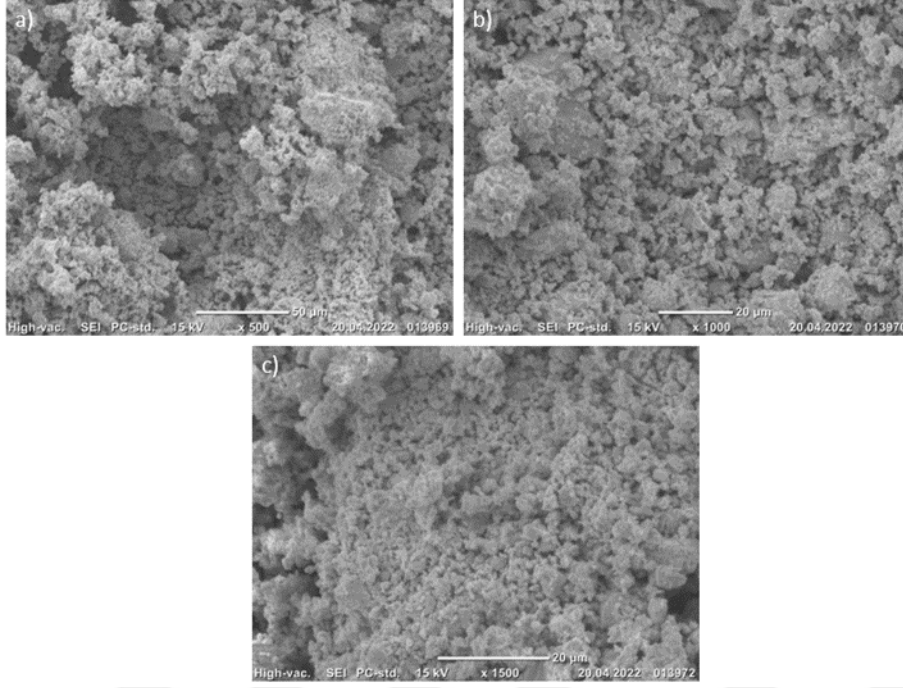


Şekil 4.12 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi tozlarının XRD analizi.

Çizelge 4.3 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi tozlarının yoğunluk değerleri.

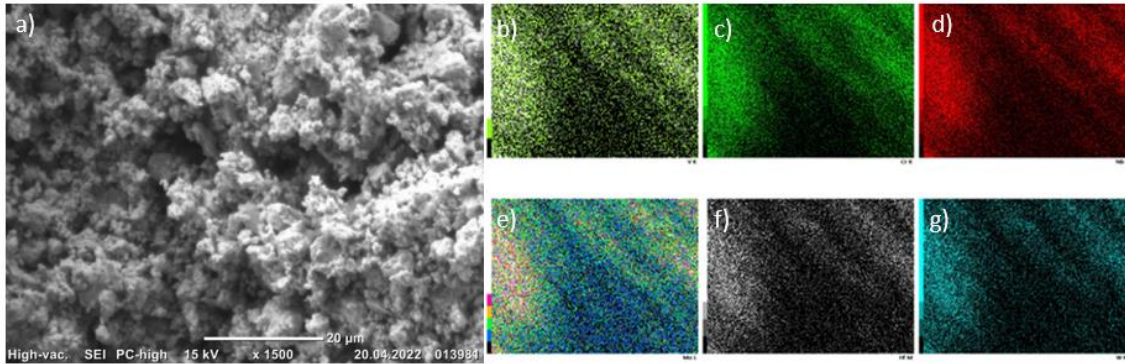
Numune	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Deneysel Yoğunluk (g/cm ³)	Görece Yoğunluk (%)
HfMoNbVW	11.66	11.33	97.17
HfMoNbVWCr	11.11	10.57	87.1
HfMoNbVWNi	11.35	10.91	96.12

Şekil 4.13'te 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozunun farklı büyütmelelerdeki (500X, 1000X ve 1500X) SEM görüntüleri sunulmuştur. Görüntüler incelendiği zaman homojen ve küçük taneli yapının olduğu, ayrıca önceki çalışmalardaki gibi topaklanma olduğu gözlemlendi.



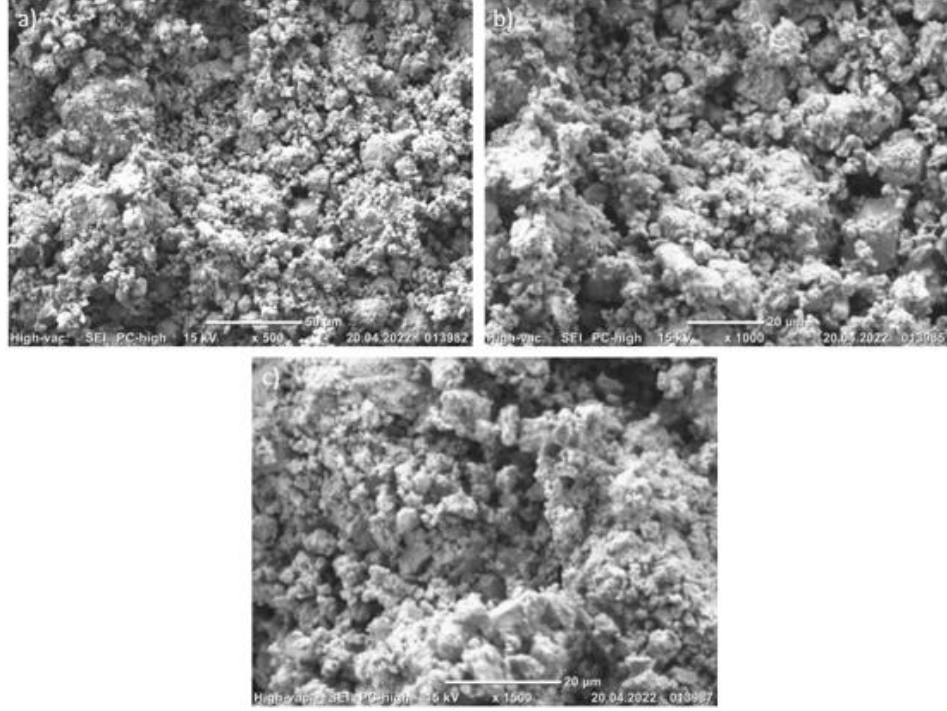
Şekil 4.13 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozunun ait farklı büyütmelelerdeki (500X, 1000X ve 1500X) SEM görüntüleri.

6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozunun EDS elementel haritalama görüntüleri Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Buna göre, elementlerin homojen şekilde dağılım gösterdiği fark edilmektedir. Diğer bir deyişle, mekanik alaşımlamayla birlikte elementler homojen bir dağılım sergilemektedir.



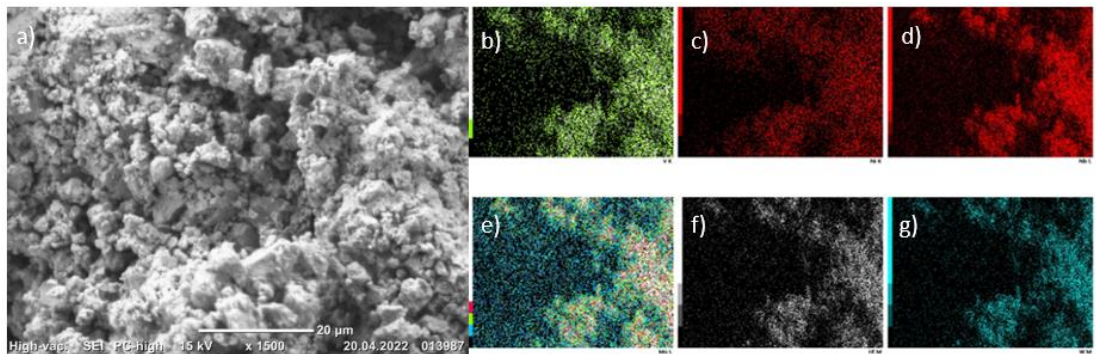
Şekil 4.14 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarına ait EDS analizi:
a) SEM görüntüsü ve b) V, c) Cr, d) Nb, e) Mo, f) Hf ve g) W elementlerine ait element haritaları.

Şekil 4.15'te 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozunun farklı büyütmelerdeki (500X, 1000X ve 1500X) SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntüler incelendiği zaman homojen ve küçük taneli yapının olduğu, ayrıca önceki çalışmalardaki gibi topaklanma olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.15 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozunun ait farklı büyütmelerdeki (500X, 1000X ve 1500X) SEM görüntüleri.

6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozunun EDS elementel haritalama görüntüleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Haritalamaya bakıldığında elementlerin homojen şekilde dağılım gösterdiği fark edilmektedir. Mekanik alaşımlamayla birlikte elementler homojen bir dağılım sergilemektedir.



Şekil 4.16 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarına ait EDS analizi: a) SEM görüntüsü ve b) V, c) Ni, d) Nb, e) Mo, f) Hf ve g) W elementlerine ait haritalar.

6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi numunelerinin EDS sonuçlarının ham verileri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Elde edilen bu verilere bakıldığında alaşımlanmış numunelerdeki elementlerin oranlarının, başta eklenen elementlerin oranına yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4 :6 saat mekanik alaşımlanmış HfWNbMoV, HfWNbMoVCr ve HfWNbMoVNi tozlarına ait EDS analizi değerleri.

Element	HfMoNbVW	HfMoNbVWCr	HfMoNbVWNi
Cr	-	17.98	-
Ni	-	-	16.63
V	16.95	14.60	15.13
Nb	25.37	22.40	25.51
Mo	15.60	12.17	10.63
Hf	19.00	17.13	15.83
W	20.39	15.73	16.27

4.2 Yoğunlaştırılmış Numunelerin Karakterizasyonu

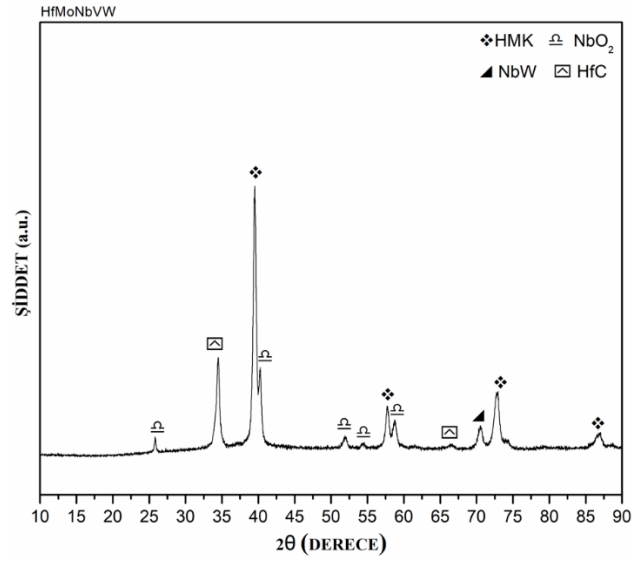
4.2.1 Basıncsız sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu

Farklı saatlerde mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozları preslendikten sonra $T=420^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 1 saat bağlayıcı giderme işlemine (MTI™DTF 1200X ; vakum, Ar) tabi tutuldu. 0, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanmış numunelerde basıncsız sinterleme sonrasında karakterizasyon çalışmaları için gereken koşullar sağlanamadı. Bakalite alınan numuneler zımparalama esnasında parçalandı ve karakterizasyon için gereken temiz yüzey sağlanamadı. Bu durumun sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.17'de metalografik numune hazırlama esnasında bütünlüğü kaybolan numunelerin görselleri bulunmaktadır.



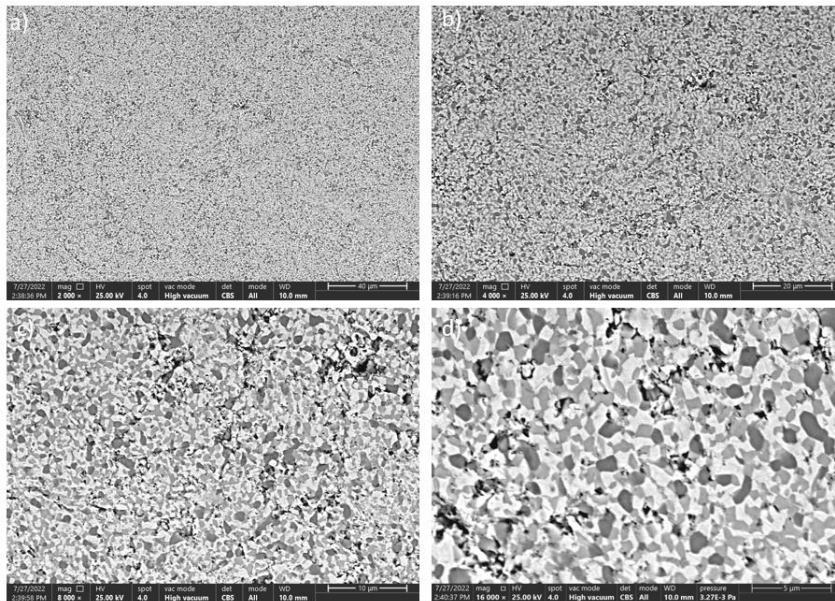
Şekil 4.17 : Bütünlüğü kaybolan basınçsız sinterlenmiş numuneler.

Şekil 4.18’de 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin 1650°C derecede (Linn™ ; vakum, H₂, Ar) 2 saat basınçsız sinterlendikten sonraki XRD analizi görülmektedir. Piklerin sinterleme sonrası daralıp keskinleştiği gözlemlendi. Bunun yanında, kullanılan WC kaptan gelen karbon kirlenmesi nedeniye yapıda HfC fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, NbO ve NbW fazlarına ait pikler de sinterleme sonrasında görünür olmuştur. Basınçsız sinterlenmiş numuneye ait fazların referans modelleri ICDD PDF-2 veri tabanından seçilmiştir. Benzer şekilde bir başka çalışmada da yoğunlaştırma işlemlerinden (sinterleme ve ark eritme) önce, mekanik alaşımlanan tozlar soğuk preslenmiştir (Baldenebro-Lopez, 2015). Bu işlem sırasında, toz parçacıkları arasında bir miktar hava hapsolmuştur. Pekiştirme sırasında tozlar arasında sıkışan hava ile tepkimeye girilmesi sonucu oksit fazı oluşmuştur (Baldenebro-Lopez, 2015). Bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemi sonrasında oksijenin tepkimeye girmesiyle oksit fazının oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.18 : 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin 1650°C derecede 2 saat basınçsız sinterlendikten sonraki XRD analizi.

Şekil 4.19’da 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından basınçsız sinterleme ile üretilmiş numunenin 2000X, 4000X, 8000X ve 16000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde gözeneklerin olduğu fark edilmektedir. Bu gözeneklerin, sinterleme öncesinde preslenen mekanik alaşımlanmış tozların arasına sıkışan hava nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir (Cieslak ve diğ., 2018 ; Baldenebro-Lopez, 2015). Gözeneklerin haricinde beyaz, açık gri, ve koyu gri renkte bölgeler görülmektedir.



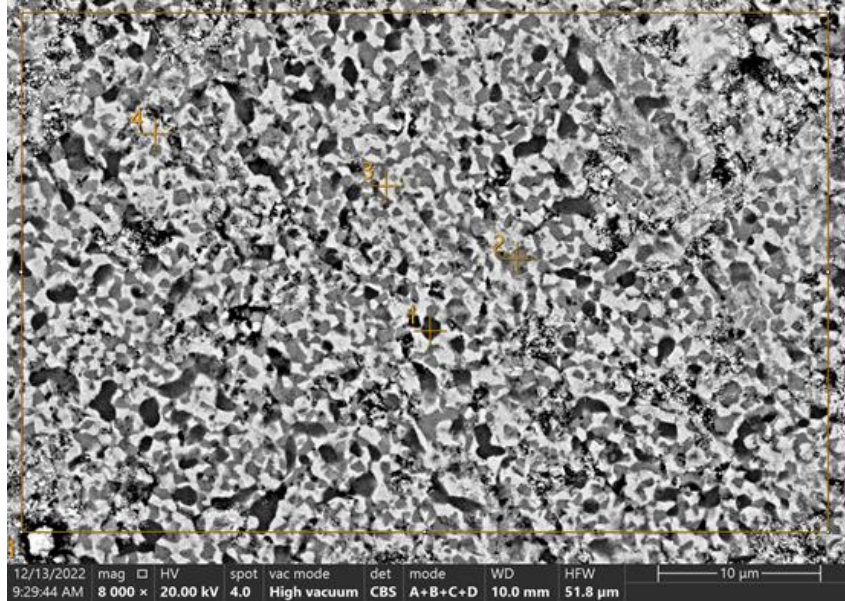
Şekil 4.19 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından basınçsız sinterleme ile üretilmiş numunenin a) 2000, b) 4000, c) 8000X ve d) 16000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Çizelge 4.5'te 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından basınçsız sinterleme ile üretilmiş numunenin EPMA (Elektron Prob Mikro Analiz) cihazı CAMECA™ SX100 kullanılarak yapılan bölgesel EDS analiz değerleri sunulmuştur. Elde edilen bu verilere bakıldığında, basınçsız sinterlenmiş HfMoNbVW numunesindeki elementlerin oranlarının başta eklenen elementlerin oranından farklı olduğu ve homojen dağılmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5 : Basınçsız sinterlenmiş numunenin genel EDS analizi.

Element	Atomik (%)
V	16.82
Nb	51.61
Mo	3.07
Hf	5.78
W	22.73

Şekil 4.20'de noktasal EDS analizi için 8000X büyütmede SEM görüntüsü görülmektedir. Çizelge 4.6'teki noktasal EDS analiz sonuçlarına göre, gözeneklerin (1. nokta) oksit fazına ait olduğu görülmektedir. Koyu gri (2. nokta) bölgede C ve Nb elementleri ağırlıkta iken beyaz renkli bölgede (3. nokta) Mo ve O elementleri ağırlıktadır. Açık renkten koyu renge gidildikçe Nb, C elementleri artarken W ve Mo azalmıştır.



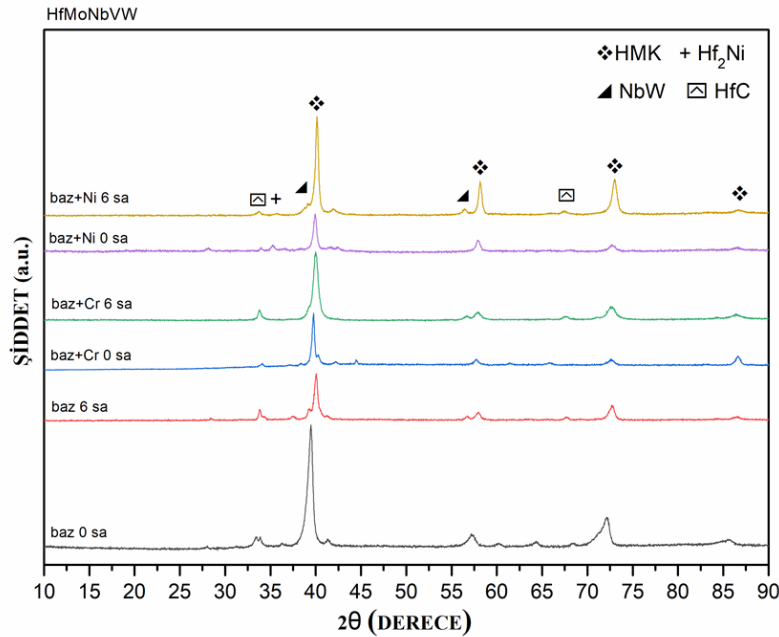
Şekil 4.20 : Basınçsız sinterlenmiş numunenin 8000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.6 : Basınçsız sinterlenmiş numunenin noktasal EDS analizi.

Element	1. Nokta	2. Nokta	3. Nokta	4. Nokta
C	8.3	34.5	18.8	19.0
O	71.7	8.7	20	22.5
V	14.5	16.4	14.5	12.1
Nb	3.5	33.2	7	6.2
Mo	1.4	3.4	21.9	21.1
W	0.6	3.8	17.8	19.2

4.2.2 Ark ergitilmiş numunelerin karakterizasyonu

Mekanik alaşımlanmamış (harman) ve 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW, HfMoNbVWCr ve HfMoNbVWNi tozları preslendikten sonra 420 derecede 1 saat bağlayıcı giderme işlemine tabi tutuldu. Sonrasında numuneler ark ergitme yöntemiyle yoğunlaştırıldı. Şekil 4.21’de ark ergitilmiş numunelerin XRD analizleri görülmektedir. Tüm numunelerde tek fazlı HfC kristal yapı görülmektedir. Piklerin sinterleme sonrası daralıp keskinleştiği gözlemlendi. Kullanılan WC kaptan gelen kontamine karbonun varlığı nedeniyle yapıda HfC fazının oluştuğu görülmektedir. Bunun yanında, yapıda NbW fazı da ark ergitme sonrasında görünür olmuştur. Ark ergitilmiş HfMoNbVWNi bileşimine sahip numunelerde, HfNi arabileşiği görüldü. Bu sonuçlar CALPHAD analiziyle de uyushmaktadır. Ark ergitilmiş numunelere ait fazların referans modelleri ICDD PDF-2 veri tabanından seçilmiştir.



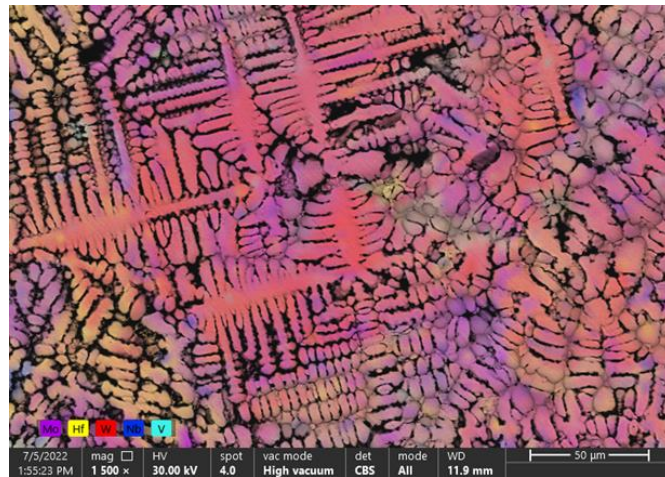
Şekil 4.21 : Ark ergitilmiş numunelerin XRD analizleri.

Çizelge 4.7’de sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri sunulmuştur. MA sonrası ark ergitilen numuneler, harmanlanmış halde sinterlenen numunelere kıyasla daha düşük yoğunluk değerlerine sahiptir. Basıncsız sinterlenmiş numune, ark ergitilmiş numunelerden daha az yoğunluk değerine sahiptir. Bunun, numunenin gözenekli yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ark ergitme süresince, presleme esnasında yapıda meydana gelen boşluklar en aza indirgenirken basıncsız sinterlemede bu daha azdır.

Çizelge 4.7 : Yoğunlaştırılmış numunelerin yoğunluk değerleri.

Alaşım / MA Süresi	0 Saat	6 Saat	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)
HfMoNbVW (Ark Ergitilmiş)	11.3119	10.9294	11.65806
HfMoNbVW Ni (Ark Ergitilmiş)	10.7409	9.1752	11.34603
HfMoNbVW Cr (Ark Ergitilmiş)	10.8354	10.7409	11.10929
HfMoNbVW (B.Sinterlenmiş)	-	8.45	11.65806

Şekil 4.22’de mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin, 1500X büyütmede elementel dağılımı görülmektedir. Numunenin dağılayıcı ile 10 saniye dağlandıktan sonra 250X, 500X, 1000X ve 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.23’te görülmektedir. Çizelge 4.8’de genel EDS analiz sonuçları bulunmaktadır.

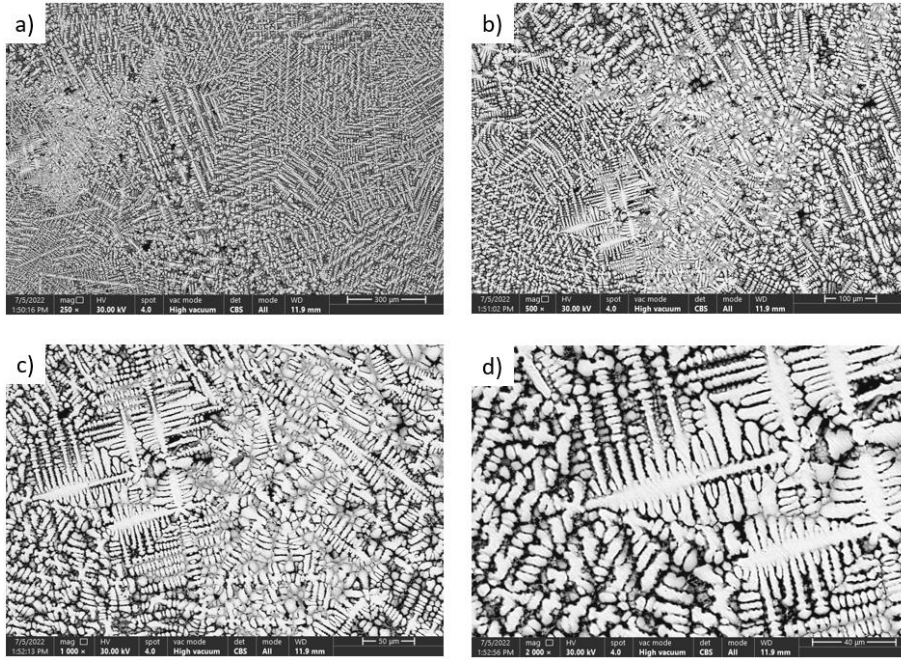


Şekil 4.22 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin, 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.8 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analiz sonuçları.

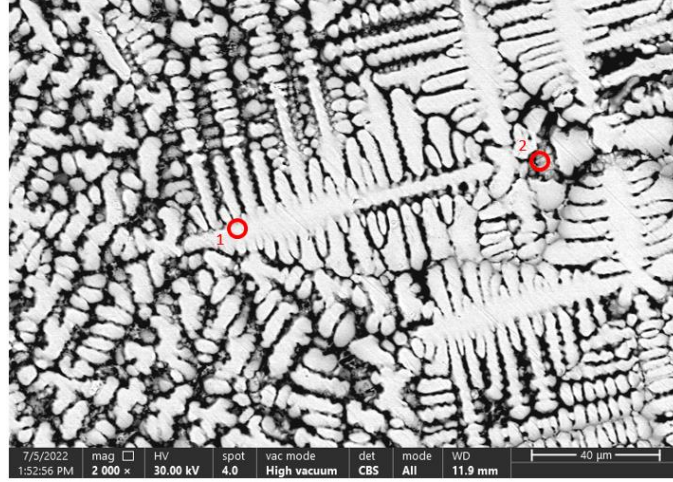
Element	Atomik (%)
V	30.4
Nb	11.6
Mo	8.1
Hf	7.0
W	42.9

EDS analizi sonucuna göre, mekanik alaşımlanmamış (harman) numunenin homojen bir dağılım göstermediği, W ve V ağırlıklı olduğu görülmektedir. Şekil 4.23'teki farklı büyütmelelerdeki SEM görüntülerinde, ark ergitilmiş yapılarda genellikle görüldüğü üzere bu numunede de dendrit yapı ve dendritler arası bölgeler açıkça fark edilmektedir. Ana dendritik boyunun ortalama değeri $73.158 \pm 18.96 \mu\text{m}$ hesaplandı.



Şekil 4.23 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 250, b) 500, c) 1000X ve d) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

Şekil 4.24'de SEM görüntüsü verilen Çizelge 4.9'deki noktasal EDS analiz sonucuna bakıldığında dendritler arası bölgenin (2. Nokta) V elementi açısından zengin olduğu görülmektedir. Dendrit bölgede (1. Nokta) W elementinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Nb ve Mo elementi alaşımda homojen olarak dağılım gösterirken V ise interdendritik bölgede bulunma eğilimindedir. W dendritik bölgede bulunma eğilimi göstermektedir. Hf elementi dağılayıcı etkisiyle her iki noktada da az görülmektedir.

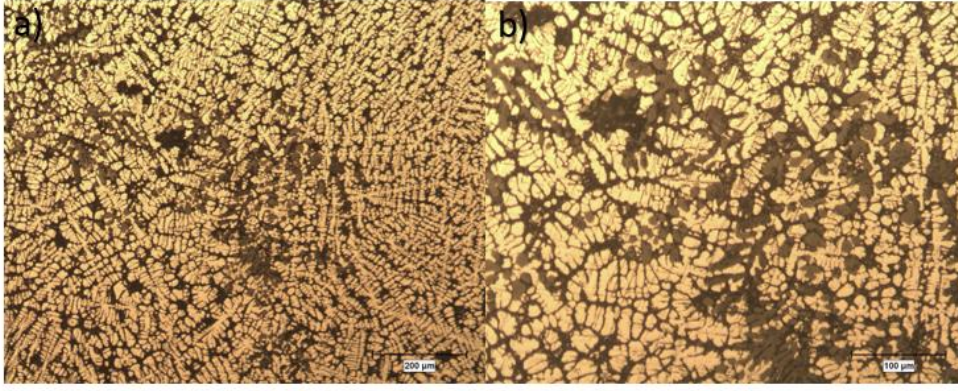


Şekil 4.24 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin 8000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

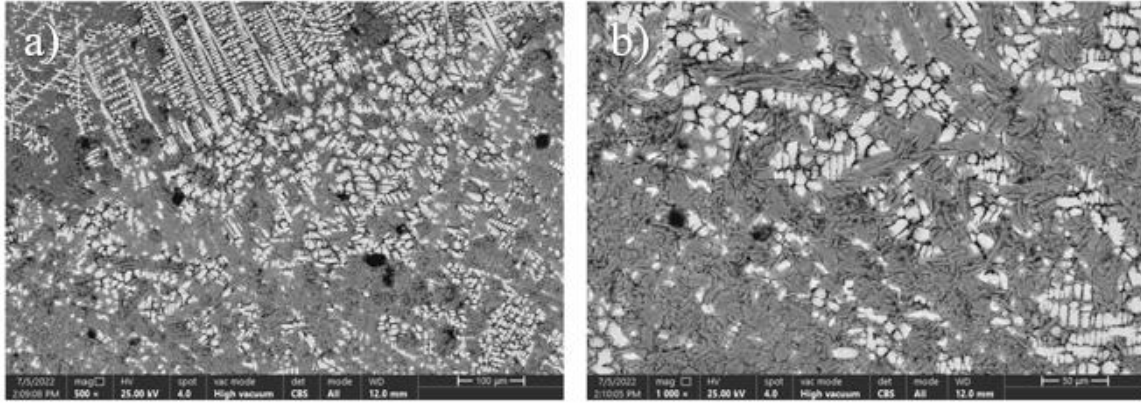
Çizelge 4.9 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin noktasal EDS analiz sonuçları.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	25.0	35.3
Nb	11.4	16.3
Mo	12.9	14.0
Hf	4.2	4.8
W	46.5	29.5

Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin yüzey morfolojisini incelenirken bazı bölgelerde gri lekeler olduğu fark edildi. Şekil 4.25’da bu lekelerin optik mikroskop görüntüleri ve Şekil 4.26 bu bölgelerin 500X ve 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleridir.

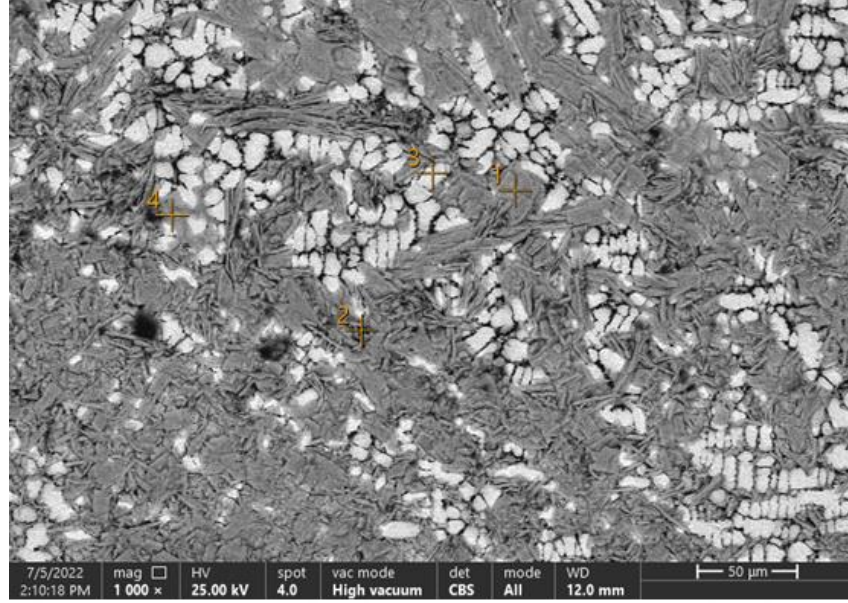


Şekil 4.25 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin sırasıyla a) 10X ve b) 20X büyütmelerdeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.26 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin sırasıyla a) 500X ve b) 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Bu gri lekelerin elementel kimyasını anlamak amacıyla EDS analizi gerçekleştirildi. Şekil 4.27’de hangi noktalara EDS analizi yapıldığı ve Çizelge 4.10’da analiz sonuçları gösterilmektedir. Gri renkli bölgelerde (1. nokta ve 4. nokta) Hf varlığı yüksek oranda görüldü. Beyaz renkli bölgede (3. nokta) Hf varlığında ciddi oranda düşüş yaşanırken W ağırlık olduğu görülmektedir. Gözenek olduğu düşünülen bölgede (2. nokta) de yüksek oranda Hf olduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlanmadığı için homojen bir dağılımın olmaması sebebiyle Hf elementinin bu tek bölgede yoğunlaşmasının bu duruma neden olduğu düşünülmektedir.

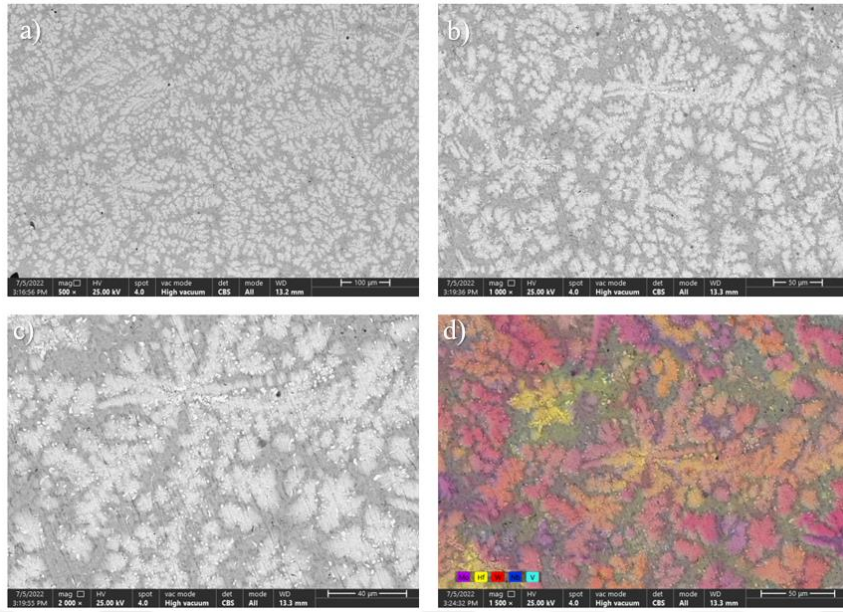


Şekil 4.27 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunedeki gri renli bölgelerin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.10 : Mekanik alaşımlanmamış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin gri renli bölgelerin noktasal EDS analiz sonuçları.

Element	1. Nokta	2. Nokta	3. Nokta	4. Nokta
V	3.5	1.3	13.2	9.1
Nb	1.8	4.1	20	7.6
Mo	1.9	3.2	24.8	17.6
Hf	83.1	87.3	4.2	50.6
W	9.8	4.2	41.5	15.2

Şekil 4.28’de 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin 500X, 1000X ve 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X büyütmede elementel dağılımı görülmektedir. Çizelge 4.11’de genel EDS analizi sonuçları bulunmaktadır. EDS analizi sonucuna göre, 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin neredeyse homojen olarak ergidiği elementlerin atomik yüzde oranlarında açıkça görülmektedir. Şekil 4.28’de, ark ergitilmiş yapılarda genellikle görüldüğü üzere bu numunede de dendrit yapı ve dendritler arası bölgeler farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerinde açıkça fark edilmektedir.

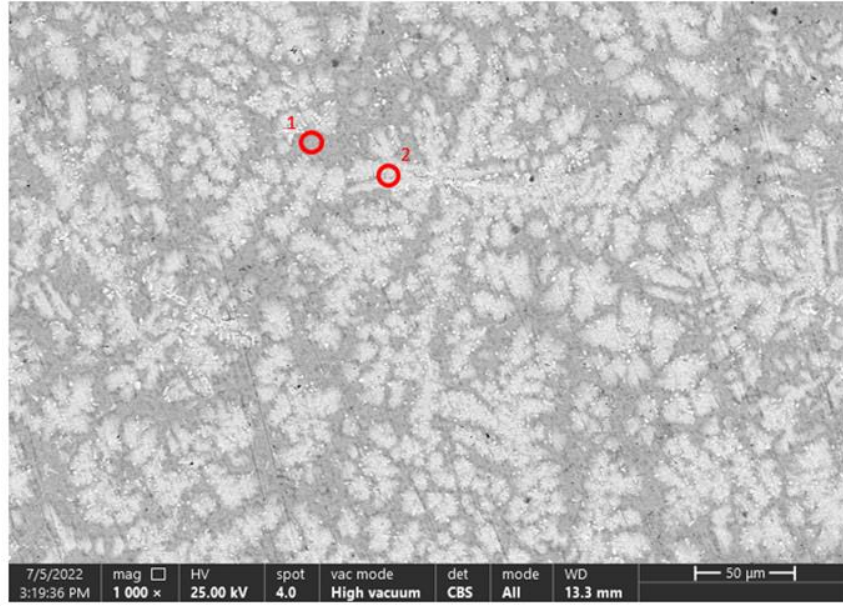


Şekil 4.28 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.11 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analizi sonuçları.

Element	Atomik %
V	19.1
Nb	21.8
Mo	19.2
Hf	20
W	19.9

Şekil 4.29’da 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilen Çizelge 4.12’deki noktasal EDS analiz sonucuna bakıldığında dendritler arası bölgede (1. nokta) V elementinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Dendrit bölgenin (2. nokta) noktasal EDS analizine bakıldığında W elementinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Nb ve Mo elementi alaşımda neredeyse eşit olarak dağılım gösterirken Hf interdendritik bölgede bulunma eğilimindedir. Ana dendritik boyunun ortalama değeri $55.089 \pm 16.397 \mu\text{m}$ hesaplandı. Harmanlanmış ve ark ergitilmiş numuneyle karşılaştırıldığında, mekanik alaşımlama sonrası ark ergitilen numunede dendritlerin kabalaştığı, ana dendritik boyunun kısaldığı görülmektedir.

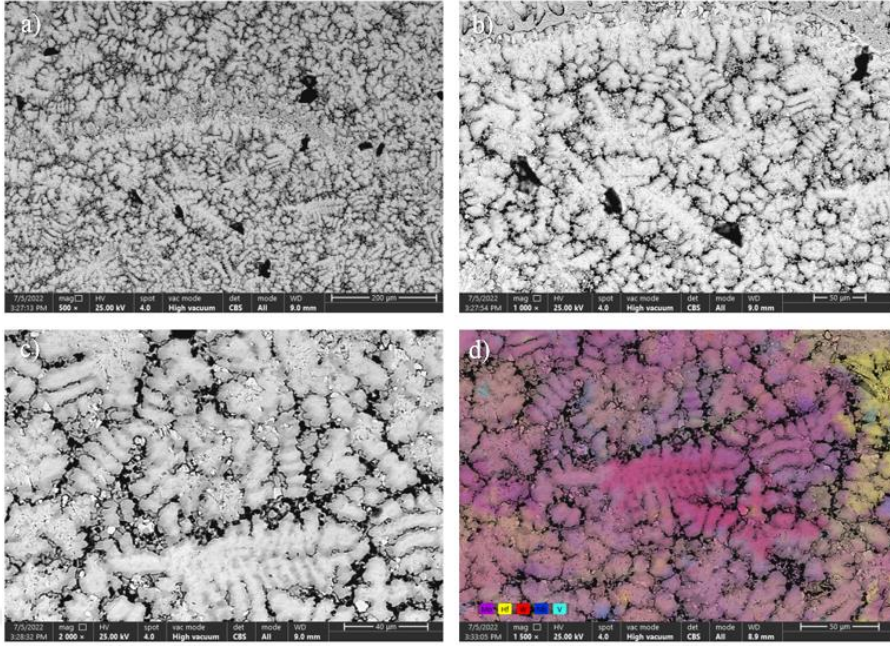


Şekil 4.29 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.12 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numunenin noktasal EDS analizi sonuçları.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	27.0	12.5
Nb	24.3	17.9
Mo	18.0	22.5
Hf	22.4	4.9
W	8.3	42.2

6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş numune, dendrit ve interdendrit bölgelerin daha belirgin görülmesi amacıyla dağlayıcı ile 15 saniye dağlandı. Şekil 4.30'da numunenin 500X, 1000X VE 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X büyütmede elementel dağılımı sunulmuştur. Çizelge 4.13'te genel EDS analiz sonuçları görülmektedir. Dağlanmamış numuneyle kıyasla dağlanmış numunede dendrit ve dendritler arası bölgeler çok daha belirgin görülmektedir. Çizelge 4.13'teki genel EDS analiz sonuçlarına bakıldığında homojen bir dağılım gösterse de, dağlayıcı etkisiyle Hf elementinin varlığında azalma olduğu fark edildi.

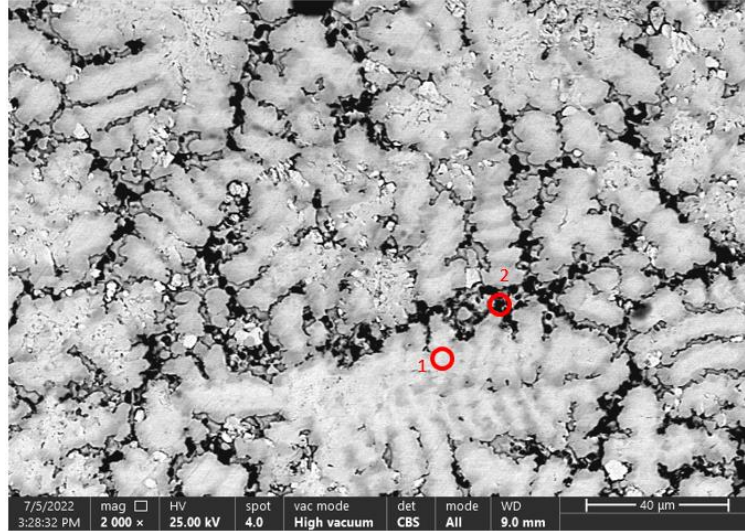


Şekil 4.30 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.13 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi sonuçları.

Element	Atomik %
V	19.4
Nb	23.9
Mo	22.1
Hf	14.6
W	20.0

Şekil 4.31’de 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü verilen dağlanmış numuneye yapılan noktasal EDS analizinin Çizelge 4.14’teki sonuçlarına bakıldığında interdendritik bölgede (2. nokta) V, Nb ve Mo elementlerinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Dendrit bölgenin (1. nokta) noktasal EDS analizine bakıldığında W, Mo ve Nb elementlerinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Nb ve Mo elementi alaşımda neredeyse eşit olarak dağılım gösterirken V ise interdendritik bölgede bulunma eğilimindedir. W dendritik bölgede bulunma eğilimi göstermektedir. Hf elementi dağılayıcı etkisiyle her iki noktada az görülmektedir.

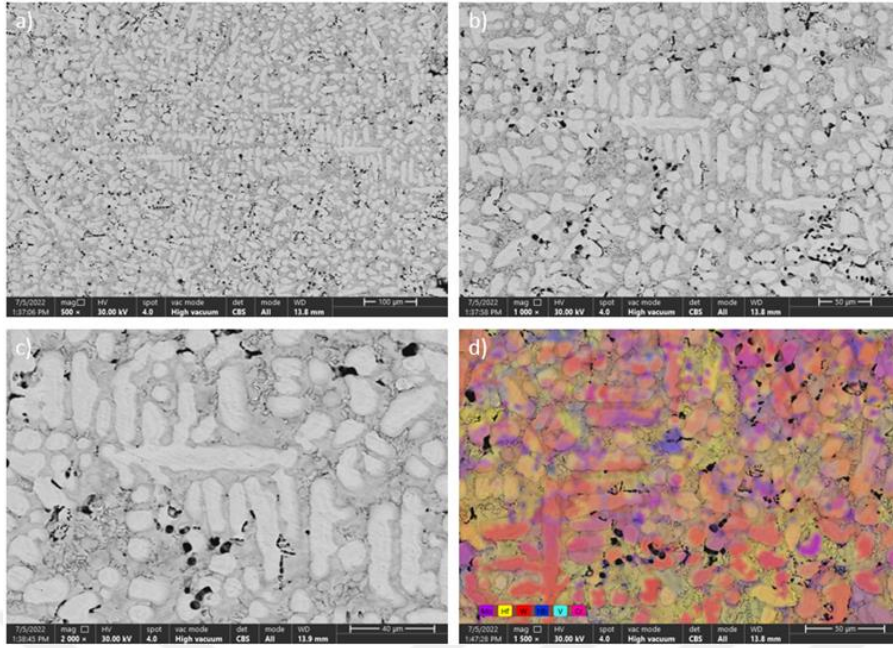


Şekil 4.31 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.14 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin noktasal EDS analizi sonuçları.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	15.0	22.3
Nb	20.6	31.3
Mo	23.5	24.4
Hf	4.1	8.6
W	36.8	13.3

Şekil 4.32’te mekanik alaşımlanmamış (harman) HfWMoNbVCr tozlarından ark ergitilmiş numunenin dağlayıcı ile 15 saniye dağlandıktan sonra 500X, 1000X, 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X büyütmede elementel dağılımı görülmektedir. Çizelge 4.15’de genel EDS analizi sonuçları bulunmaktadır. EDS analizi sonucuna göre, mekanik alaşımlanmamış numunede Nb ve Mo varlığı az görülmektedir. W, Hf, V ve Cr elementleri homojen dağılım göstermektedir. Ark ergitilmiş yapılarda genellikle görüldüğü üzere bu numunede de dendrit yapı ve dendritler arası bölgeler, Şekil 4.32’teki farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerinde açıkça fark edilmektedir.

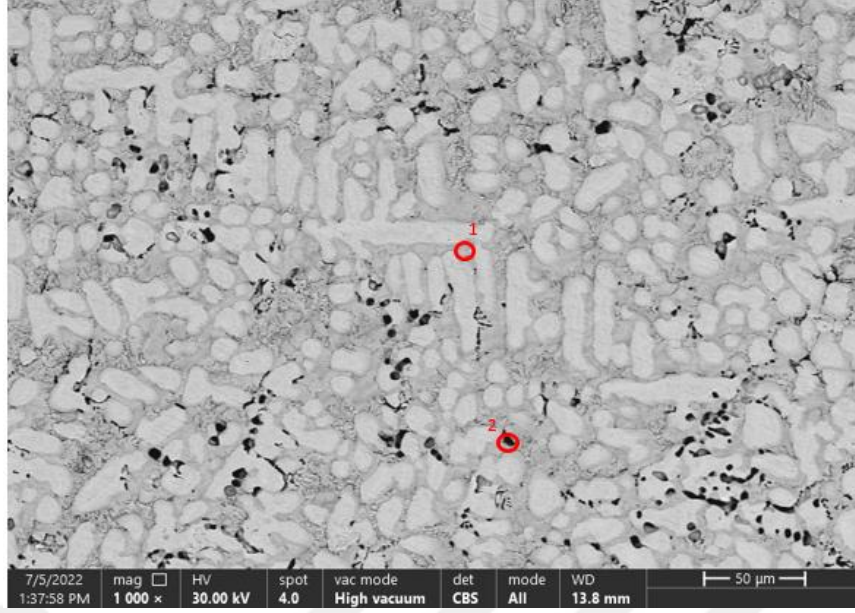


Şekil 4.32 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.15 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi sonuçları.

Element	Atomik %
V	25.6
Cr	19.2
Nb	8.4
Mo	4.4
Hf	17.7
W	24.6

Şekil 4.33'te mekanik alaşımlanmamış (harman) WMoNbVHfCr tozlarından ark ergitme ile üretilmiş numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü ve noktasal EDS analizi sonucu sunulmuştur. Çizelge 4.16'daki noktasal EDS analizi sonucuna göre dendritlerde W elementinin ağırlıkta olduğu gözlemlenmiştir. Hf ve Cr elementleri dendritler arası bölgede daha yoğun görülürken V, Mo ve Nb elementleri yapıda homojen bir dağılım sergilemektedir. Ana dendritik boyunun ortalama değeri $69.114 \pm 14.184 \mu\text{m}$ hesaplandı.

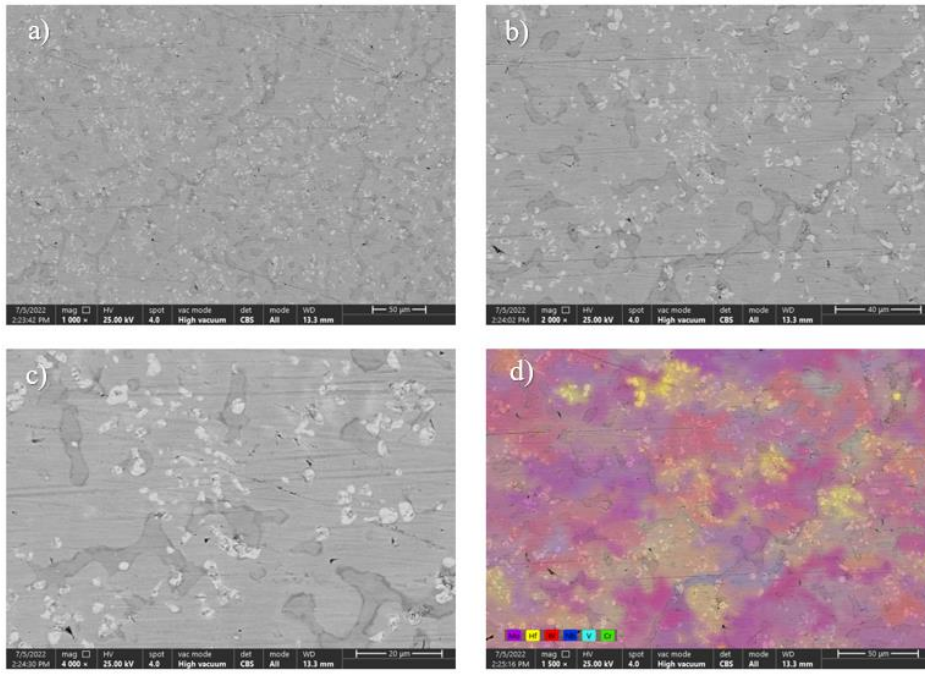


Şekil 4.33 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağılmış numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.16 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş noktasal EDS analizi sonuçları.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	22.0	24.9
Cr	11.4	23.7
Nb	9.8	4.5
Mo	5.2	5.8
Hf	8.6	25.1
W	43.0	16.0

Şekil 4.34’te 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş numunenin 1000X, 2000X ve 4000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X büyütmede elementel dağılımı görülmektedir. Çizelge 4.17’de genel EDS analizi sonuçları bulunmaktadır. EDS analizi sonucuna göre, 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin Cr elementi haricinde neredeyse homojen olarak ergidiği elementlerin atomik yüzde oranlarında açıkça görülmektedir.



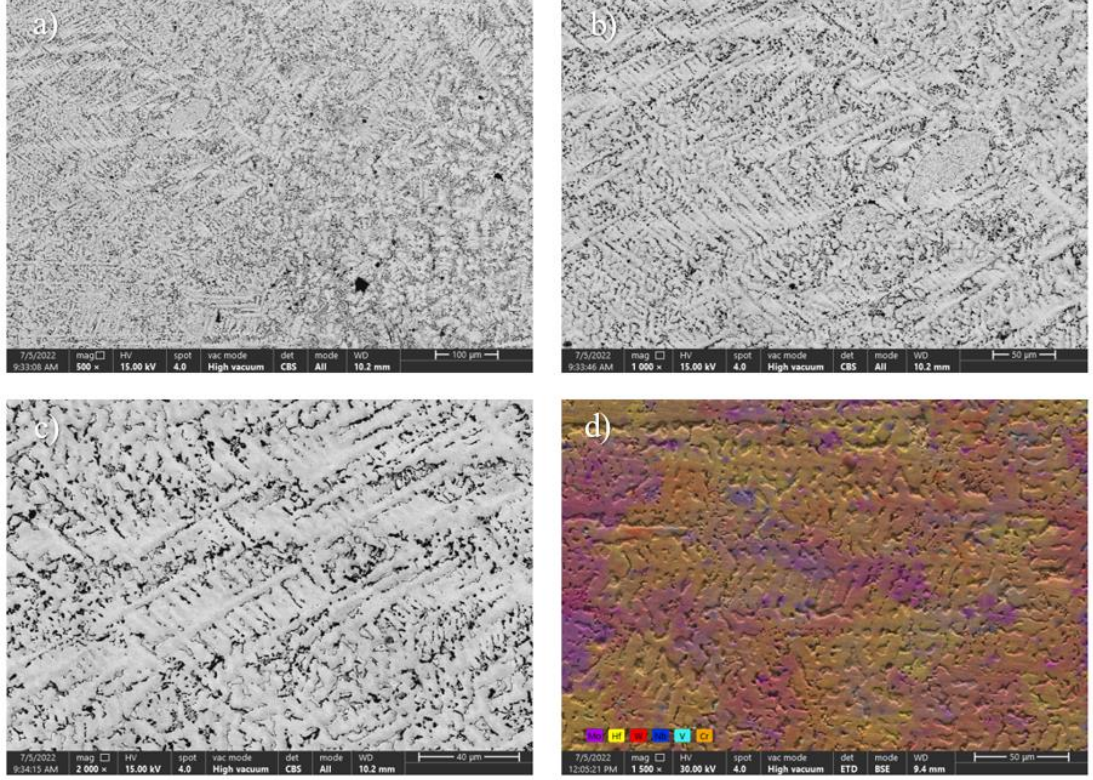
Şekil 4.34 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.17 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analizi sonuçları.

Element	Atomik %
V	18.6
Cr	5.6
Nb	21.5
Mo	19.6
Hf	14.8
W	20.0

6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş numune, dendrit ve interdendrit bölgelerin daha belirgin görülmesi amacıyla dağlayıcı ile 15 saniye dağlandı. Şekil 4.35'te numunenin 500X, 1000X VE 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X büyütmede elementel dağılımı sunulmuştur. Çizelge 4.18'de genel EDS analiz sonuçları görülmektedir. Dağlanmamış numuneye kıyasla dağlanmış numunede dendrit ve dendritler arası bölgeler çok daha belirgin görülmektedir. Çizelge 4.18'deki genel EDS analiz sonuçlarına bakıldığında dağlayıcıya verilen farklı tepkimeler sebebiyle homojen olmayan bir dağılım gözlemlendi. Dağlanmamış numuneyle kıyaslandığında, W ve V elementlerinin

ağırlıkta olduğu ve Hf-Cr elementlerinin oranında bir değişiklik olmazken W-V elementlerinin oranında artış olduğu fark edildi. Ana dendritik boyunun ortalama değeri $41.236 \pm 9.778 \mu\text{m}$ hesaplandı. Harmanlanmış ve ark ergitilmiş numuneyle karşılaştırıldığında, mekanik alaşımlama sonrası ark ergitilen numunede dendritlerin kabalaştığı, ana dendritik boyunun kısaldığı görülmektedir.



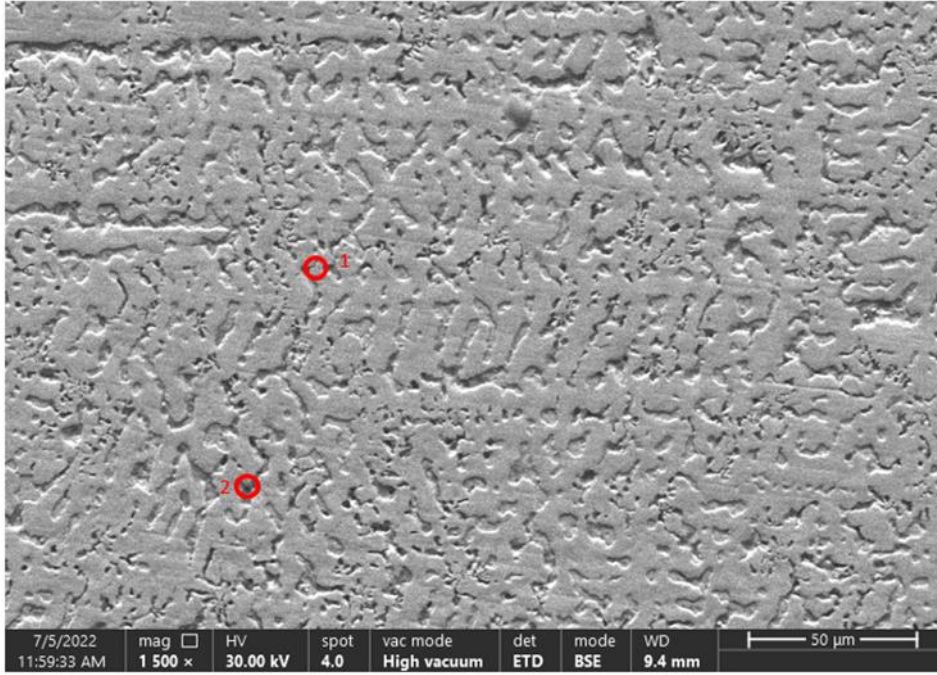
Şekil 4.35 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.18 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi sonuçları.

Element	Atomik %
V	28.5
Cr	5.3
Nb	10.2
Mo	9.9
Hf	14.8
W	31.3

Şekil 4.36'da SEM görüntüsü verilen dağlanmış numuneye yapılan noktasal EDS analiz sonucuna bakıldığında (Çizelge 4.19) Hf, V ve Cr elementlerinin interdendritik

bölgede bulunma eğiliminde olduğu gözlemlendi. Nb ve Mo elementi alaşımda neredeyse eşit olarak dağılım gösterirken W dendritik bölgede bulunma eğilimindedir.



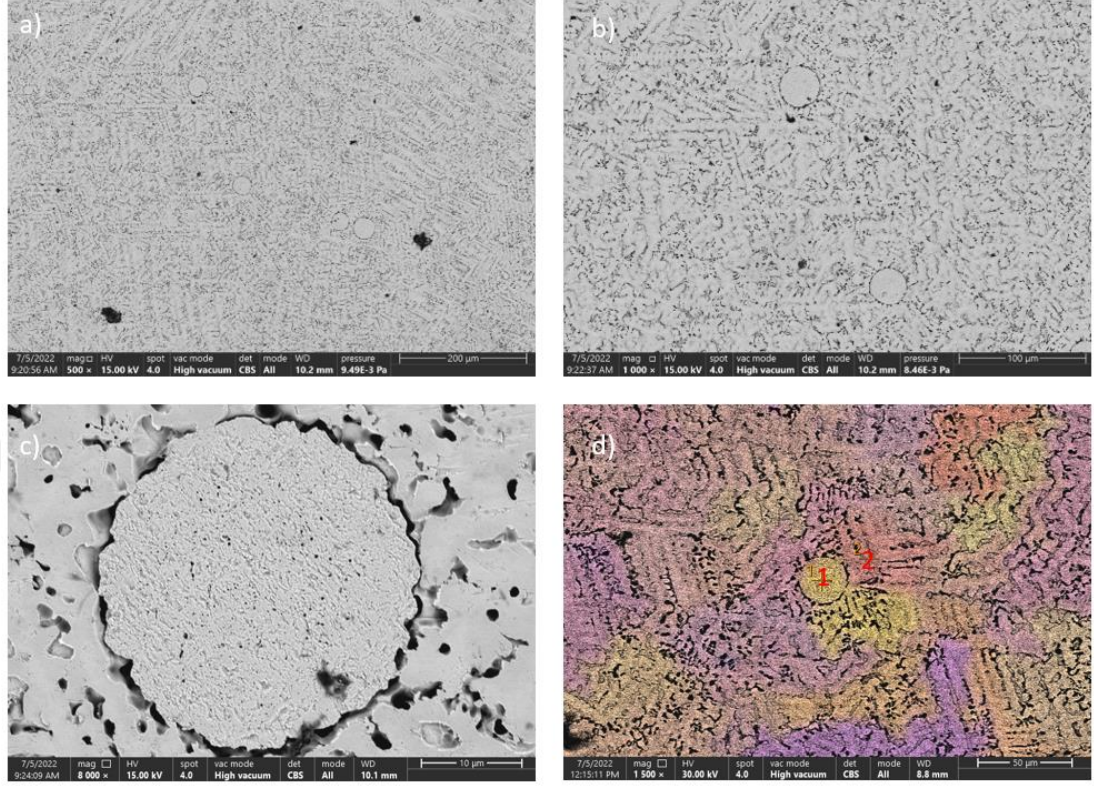
Şekil 4.36 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin 1500X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.19 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin noktasal EDS analizi sonuçları.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	33.5	25.9
Cr	8.0	4.2
Nb	11.5	10.4
Mo	5.9	6.4
Hf	22.5	9.4
W	18.6	43.6

15 saniye süreyle dağlanmış numunenin yapısında dendritik ve interdendritik bölgeler dışında bazı yuvarlak beyaz tanelerin olduğu fark edildi. Şekil 4.37’de bu bölgenin 500X, 1000X ve 8000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X büyütmede noktasal EDS analiz bölgesi görülmektedir. Çizelge 4.20’de noktasal EDS analiz sonuçları bulunmaktadır. Büyük beyaz noktaların (1. Nokta) çok yüksek oranda Hf elementinden oluştuğu ve yakınındaki dendrit bölgenin (2. Nokta) ise W ağırlıklı olduğu, Hf elementinin varlığında yüksek oranda azalma olduğu görülmektedir. .

FactSage hesaplamalarında WMoNbVCrHf kompozisyonlu numunenin düşük sıcaklıklarda %82 oranında Hf içeren HCP fazına sahip olması beklenmekteydi. Sonuçlar termokimyasal hesaplamaları doğrulamaktadır.



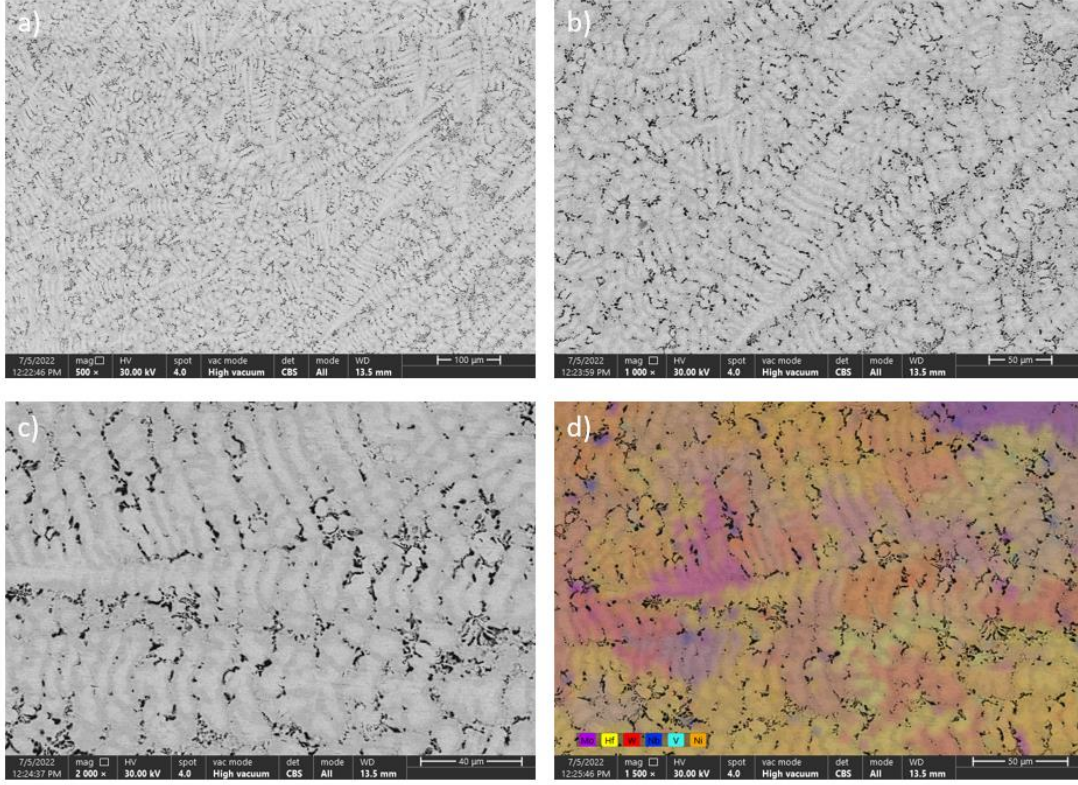
Şekil 4.37 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunedeki yuvarlak beyaz tanelerin a) 500X, b) 1000X, c) 8000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.20 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWCr tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunedeki yuvarlak beyaz tanelerin noktasal EDS analizi.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	0.4	27.0
Cr	0.0	4.1
Nb	0.0	11.4
Mo	2.0	9.3
Hf	97.6	10.9
W	0.0	37.3

Şekil 4.38’de mekanik alaşımlanmamış harman HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin dağlayıcı ile 15 saniye dağlandıktan sonra 500X, 1000X ve 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X büyütmede elementel dağılımı

görülmektedir. Çizelge 4.21’de genel EDS analizi sonuçları bulunmaktadır. EDS analizi sonucuna göre, mekanik alaşımlanmamış numunede ağırlıklı olarak W-Hf-Mo görülmektedir. Nb ve Mo varlığı az görülürken Ni elementinin varlığına bu bölgede neredeyse rastlanmadı. Ark ergitilmiş yapılarda genellikle görüldüğü üzere bu numunede de dendrit yapı ve dendritler arası bölgeler, Şekil 4.38’deki farklı büyütmelelerdeki SEM görüntülerinde açıkça fark edilmektedir.

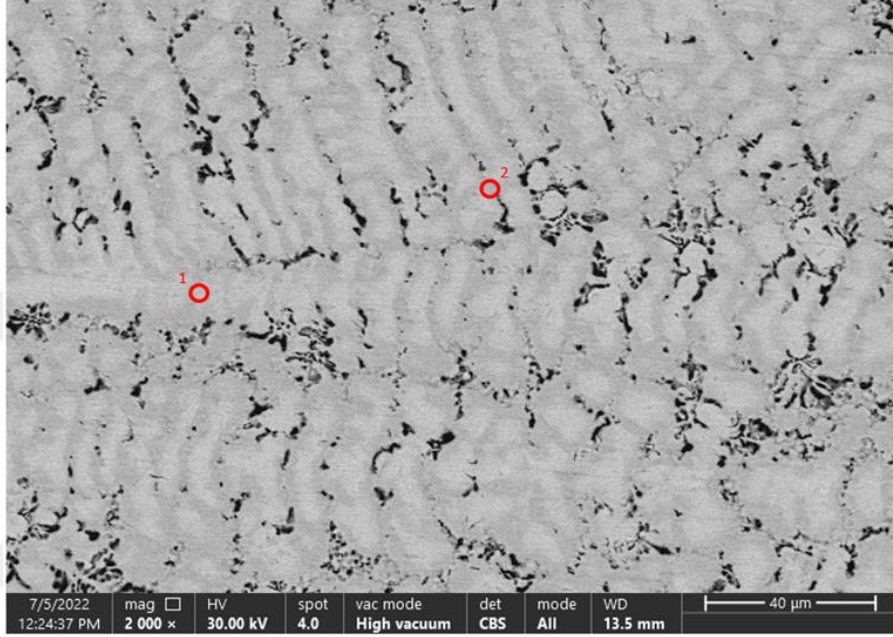


Şekil 4.38 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin a) 500X, b) 1000X, c) 2000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.21 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin genel EDS analizi.

Element	Atomik %
V	35.1
Ni	0.3
Nb	4.4
Mo	6.1
Hf	22.9
W	31.3

Şekil 4.39’da SEM görseli bulunan dağlanmış numuneye yapılan noktasal EDS analiz sonucuna bakıldığında (Çizelge 4.22) dendrit bölgede (1. nokta) W elementinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Nb ve Mo elementi alaşıma neredeyse eşit olarak dağılmıştır. V ve Hf elementleri interdendritik (2. nokta) bölgede daha yoğun görülmektedir. Dağlayıcının etkisiyle Ni elementi bu bölgede çok az varlık göstermektedir. Ana dendritik boyunun ortalama değeri $86.739 \pm 27.562 \mu\text{m}$ hesaplandı.



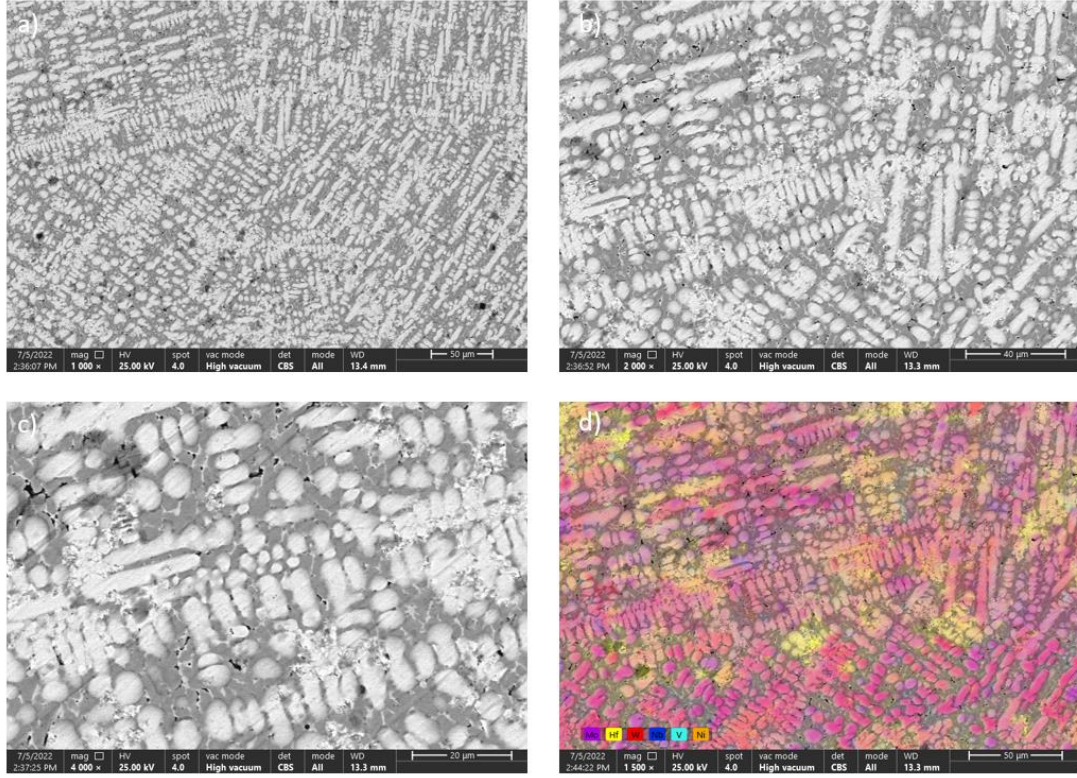
Şekil 4.39 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW Ni tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.22 : Mekanik alaşımlanmamış (harman) HfMoNbVW Ni tozlarından ark ergitilmiş ve dağlanmış numunenin noktasal EDS analizi.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	29.0	37.7
Ni	0.4	0.3
Nb	4.4	8.8
Mo	5.6	4.2
Hf	12.0	34.3
W	48.6	14.7

Şekil 4.40’da 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW Ni tozlarından ark ergitilmiş numunenin 500X, 1000X ve 2000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve 1500X

büyütmede elementel dağılımı görülmektedir. Çizelge 4.23'te genel EDS analizi sonuçları bulunmaktadır. EDS analizi sonucuna göre, 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin neredeyse homojen olarak ergidiği elementlerin atomik yüzde oranlarında açıkça görülmektedir. Şekil 4.40'da, ark ergitilmiş yapılarda genellikle görüldüğü üzere bu numunede de dendrit yapı ve dendritler arası bölgeler farklı büyütmelelerdeki SEM görüntülerinde açıkça fark edilmektedir.



Şekil 4.40 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve d) 1500X büyütmede elementel dağılımı.

Çizelge 4.23 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin genel EDS analizi.

Element	Atomik %
V	17.8
Ni	14.4
Nb	18.7
Mo	16.3
Hf	14.3
W	18.6

Şekil 4.41’de 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitme ile üretilmiş numunenin 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü ve Çizelge 4.24’te noktasal EDS analizi görülmektedir. Elde edilen noktasal EDS analizi sonucuna göre dendritlerde W elementinin ağırlıkta olduğu gözlemlenmiştir. Mo ve Nb elementleri genel olarak homojen bir dağılım gösterirken V, Hf ve Ni elementleri interdendritik bölgelerde bulunma eğilimindedir. Ana dendritik boyunun ortalama değeri $38.883 \pm 10.299 \mu\text{m}$ hesaplandı. Harmanlanmış ve ark ergitilmiş numuneyle karşılaştırıldığında, mekanik alaşımlama sonrası ark ergitilen numunede dendritlerin kabalaştığı, ana dendritik boyunun kısaldığı görülmektedir.



Şekil 4.41 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 4.24 : 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi tozlarından ark ergitilmiş numunenin noktasal EDS analizi.

Element	1. Nokta	2. Nokta
V	25.3	13.0
Ni	11.7	1.7
Nb	27.4	15.9
Mo	23.5	22.7
Hf	7.6	2.7
W	4.6	44.0

Ark ergitilmiş numunelerin SEM/EDS analizlerine bakıldığında, yüksek ergime noktalı elementler W, Mo ve Nb dendritik bölgede bulunmaya meyillidir. Düşük ergime noktalı element olan V, Cr ve Ni elementlerin ise daha çok interdendritik bölgede bulunduğu açıkça görülmektedir. EDS haritalamasında da görüldüğü üzere Nb ve Mo elementleri alaşımda neredeyse eşit olarak dağılmıştır ve Hf elementi daha çok interdendritik bölgede bulunma eğilimindedir. Wang vd. bildirdiği üzere döküm alaşımlarında tipik olan bu durum, ergime noktalarının ayrışmalar üzerindeki etkisini vurgulamaktadır (Wang, 2021). Alaşımdaki bu elementlerin segregasyonu, aynı zamanda farklı karşılıklı katı çözünürlüklerine de atfedilmelidir.

4.2.3 Mekanik testler

Sinterlenmiş numunelerin mekanik özelliklerin değerlendirilmesi için Vickers sertlik testi yapıldı. Numunelere 500gr kuvvet 15 saniye boyunca uygulandı ve en az 15 ölçümün ortalaması alındı. Çizelge 4.25'te harman (mekanik alaşımlanmamış) ve 6 saat mekanik alaşımlanmış numunelerin ark ergitme sonrası sertlik değerleri görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, ark ergitmeyle üretilen eşmolar NbMoTaW ve VNbMoTaW numunelerinin sertlik değerlerinin sırasıyla 4.46 GPa ve 5.42 GPa olduğu görülmektedir (Senkov ve diğ., 2011). Çizelge 4.25 incelendiğinde elde edilen sertlik değerlerinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Baz alaşıma (HfMoNbVW), Cr ve Ni eklendiğinde sertlik değerinde artış görüldü. Literatür incelendiğinde, ark ergitilmiş $Mo_{0.5}VNbTiCr_x$ numunesinde artan Cr yüzdesiyle doğru orantılı olarak sertlik değerlerinin de arttığı ve yine ark ergitilmiş $AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni$ numunesinde Cr eklentisinin sertlik değerinde artışa sebep olduğu görülmüştür (Xiang ve diğ., 2020 ; Hsu ve diğ., 2011).

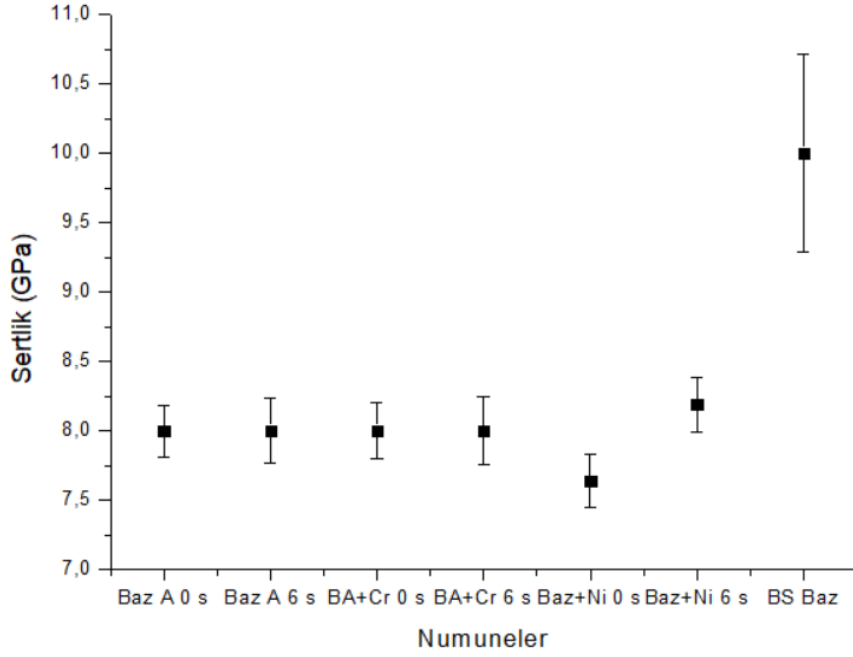
Çizelgedeki değerler incelendiğinde mekanik alaşımlamanın numunelerin sertlik değerlerini iyileştirdiği görülmektedir. Harman numunelerin ark ergitilmesi sonrasında HfMoNbVWCr kompozisyonu $7.924 \pm 0,21$ ile en yüksek sertlik değerine sahipken 6 saat mekanik alaşımlama sonrasında da HfMoNbVWCr numunesi $8.346 \pm 0,25$ ile en yüksek sertlik değerine sahiptir. Ancak, sertlik değerinde en yüksek artış Ni eklenmiş numunede görülmektedir. Alaşıma Ni eklenmesi, mekanik alaşımlamanın etkisini artırmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, harmanlanmış ve ark ergitilmiş eşmolar $AlCoFeMoNiTi$ numunesinin Vickers sertlik değeri 6.394 GPa iken mekanik alaşımlanmış ve ark ergitilmiş numunenin Vickers sertlik değeri 7.522

GPa'dır (Baldenebro-Lopez ve diğ., 2015). Benzer durum bu çalışmada da görülmektedir.

Çizelge 4.25 : Ark ergitilmiş numunelerin Vickers sertlik değerleri.

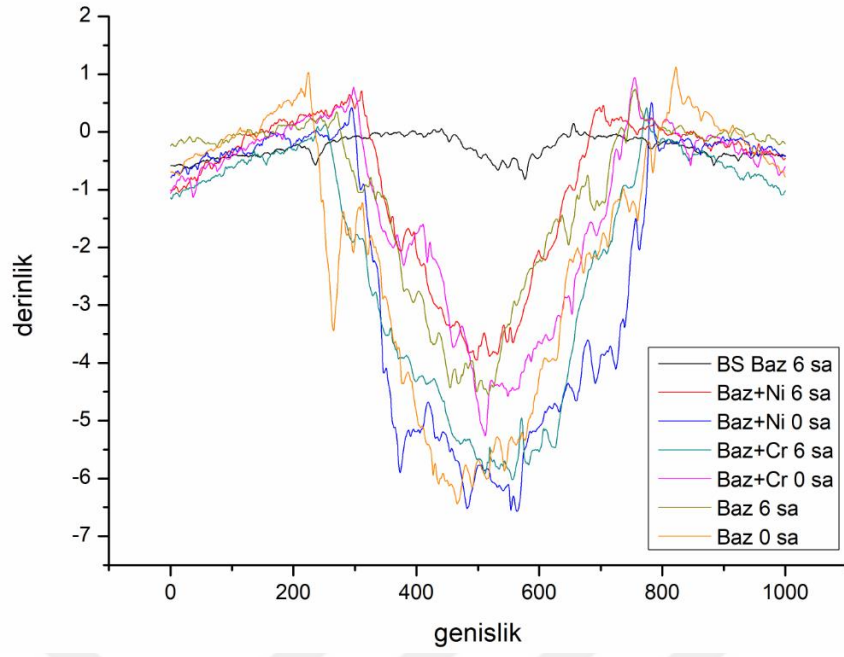
Alaşım / MA Süresi	Harmanlanmış	6 sa MA
HfMoNbVW	7.532 ± 0,19 GPa	8.012 ± 0,23 GPa
HfMoNbVWNi	7.64 ± 0,19 GPa	8.189 ± 0,2 GPa
HfMoNbVWCr	7.924 ± 0,21 GPa	8.346 ± 0,25 GPa

Şekil 4.42'de yoğunlaştırılmış tüm numunelerin sertlik değerleri kıyaslamalı olarak gösterilmektedir. En yüksek sertlik değeri 9.50 ± 0.71 GPa ile 6 saat mekanik alaşımlanmış ve basınçsız sinterlenmiş numuneye aittir. En düşük sertlik değeri ise 7.64 ± 0.19 GPa ile mekanik alaşımlanmamış ve ark ergitilmiş Ni eklentili numuneye aittir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenen ve sonrasında sinterleme ve ark ergitme olmak üzere 2 farklı yöntemle yoğunlaştırılan AlCoFeMoNiTi kompozisyonlu YEA'nın sertlik değerlerinin de benzer sonuçlar verdiği görüldü. Mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş numunenin Vickers sertlik değeri 8.699 GPa iken mekanik alaşımlanmış ve ark ergitilmiş numunenin Vickers sertlik değeri 7.522 GPa'dır (Baldenebro-Lopez ve diğ., 2015). Mekanik alaşımlanmış tozların soğuk preslenmesinin sinterlenmiş numunelerde gözenek oluşumuna neden olduğu daha önce ifade edilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin bundan ötürü ark ergitilmiş numunelere kıyasla daha kötü mekanik özellik göstermesi beklenirken sonuçlar aksini göstermektedir. Bu sonuçlara göre, mekanik alaşımlamanın mekanik özellikleri iyileştirmedeki etkisinin, ergime sonrasında da korunduğu söylenebilir. Sinterlenmiş numunede, ark ergitilmiş numuneye kıyasla sinterleme sonrasında daha küçük tane boyutu ve çökeltilerin oluşumu ark ergitilmiş numuneye oranla daha büyük gözenekliliğe rağmen sertlik değerinin artmasına sebep olmaktadır (Baldenebro-Lopez ve diğ., 2015). Dendrit yapı, yöne bağımlı (anisotropik) mekanik özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.42 : Yoğunlaştırılmış tüm numunelerin Vickers sertlik değerleri.

Şekil 4.43'te yoğunlaştırılmış numunelerin aşınma testi sonuçları gösterilmektedir. HfMoNbVW ve HfMoNbVWNi kompozisyonlarında mekanik alaşımlama sonrası ark ergitilmiş numuneler, harmanlanmış halde ark ergitilen numunelere kıyasla daha yüksek aşınma değerine sahiptir. HfMoNbVWCr numunesinde ise mekanik alaşımlamayla daha düşük aşınma değeri elde edildi. Harmanlanmış ve ark ergitilmiş HfMoNbVWNi kompozisyonu en düşük aşınma değerine sahipken alaşımlanmış ve ark ergitilmiş HfMoNbVWNi ark ergitilmiş numuneler içerisinde en yüksek aşınma değerine sahiptir. Sertlik sonuçlarında da görüldüğü üzere, mekanik alaşımlama en çok bu kompozisyona sahip numunede etkisini göstermektedir. Basınçsız sinterlenmiş numune, ark ergitilmiş numunelerden daha yüksek aşınma değerine sahiptir ve bu durum sertlik sonuçlarıyla da uyumludur.



Şekil 4.43 : Yoğunlaştırılmış tüm numunelerin aşınma değerleri.



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada elementel Hf, Mo, Nb, V, W, Cr ve Ni tozları farklı kombinasyonlarla harmanlandı ve farklı sürelerde SPEX tipi öğütücü kullanılarak mekanik alaşımlandı. Mekanik alaşımlama için RYEA'ların tümü eşmolar seçildi. Tozlar 2, 4, 6 ve 8 saat olmak üzere farklı sürelerde mekanik alaşımlandı. Harman tozlar ve mekanik alaşımlanmış tozlar için gerekli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

Toz numunelere yapılan XRD analizlerinde, literatürle benzer şekilde tek fazlı HMK yapı, piklerde genişleme ve kayma olduğu gözlemlendi. Baz alaşımda en küçük kristal boyutunun 6 saat mekanik alaşımlanmış HfMoNbVW numunesine ait olduğu görüldü. Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış baz numunelerinin içerisinde en yüksek görece yoğunluk değeri %97.17 ile 6 saat mekanik alaşımlanmış olana aittir ve ortalama parçacık boyut dağılımında da bu numuneler içerisinde 69,4 nm ile en küçük değere sahiptir. SEM/EDS analizleri incelendiğinde 6 saat mekanik alaşımlanmış numunenin daha homojen ve küçük yapıda olduğu görüldü. Tüm bu karakterizasyon çalışmaları sonucunda, çalışmanın devamında yapılacak yoğunlaştırma deneylerinde kullanılacak numuneler için optimum mekanik alaşımlama süresinin 6 saat olduğu sonucuna varıldı.

Yoğunlaştırılmış numunelerin XRD analizlerinde, literatürle benzer şekilde tek fazlı HMK yapı gözlemlendi. Bunun yanında kullanılan WC kabından kaynaklı olduğu düşünülen karbür fazları ve presleme esnasında meydana gelen gözeneklerdeki oksijenin varlığından kaynaklı oksit fazları da yoğunlaştırma sonrası XRD analizinde görünür oldu. En yüksek yoğunluk değeri, hem harmanlanmış hem de mekanik alaşımlanmış numuneler içerisinde baz alaşım HfMoNbVW numunesinde elde edildi. Harmanlanmış ve ark ergitilmiş HfMoNbVW numunesinin yoğunluk değeri 11.3119 g/cm^3 iken 6 saat mekanik alaşımlanmış ve ark ergitilmiş HfMoNbVW numunesinin yoğunluk değeri 10.9294 g/cm^3 'dür.

Ark ergitilmiş numunelerin SEM/EDS analizlerine bakıldığında, W dendritik bölgede iken Hf, V, Cr ve Ni elementlerin ise daha çok interdendritik bölgede bulunmaktadır. Nb ve Mo elementleri alaşımda neredeyse eşit olarak dağılmıştır. Elementlerin dağılımı elementlerin ergime noktalarıyla ilişkilidir. Yüksek ergime noktalı elementler

dendritik bölgede bulunmaya meyilli iken düşük ergime noktalı elementler daha çok interdendritik bölgede bulunmaktadır.

Yoğunlaştırılmış bünyelerin sertlik değerleri incelendiğinde, mekanik alaşımlamanın numunelerin sertlik değerlerini iyileştirdiği görülmektedir. Tüm numunelerde mekanik alaşımlama sonrası sertlik değerinde artış görülmüştür. Harman numunelerin ark ergitilmesi sonrasında HfMoNbVWCr kompozisyonu 7.924 ± 0.21 GPa ile en yüksek sertlik değerine sahipken 6 saat mekanik alaşımlama sonrasında da HfMoNbVWCr numunesi $8.346 \pm 0,25$ GPa ile en yüksek sertlik değerine sahiptir. Baz alaşıma (HfMoNbVW), Cr ve Ni eklendiğinde sertlik değerinde artış görüldü. Mekanik alaşımlamanın etkisiyle sertlik değerindeki artış en çok Ni eklenmiş numunede görülmektedir.

Yoğunlaştırılmış tüm numunelerin sertlik değerleri kıyaslandığında en yüksek sertlik değeri 9.503 ± 0.71 GPa ile 6 saat mekanik alaşımlanmış ve basınçsız sinterlenmiş HfMoNbVW numunesine aittir. En düşük sertlik değeri ise 7.532 ± 0.19 GPa ile mekanik alaşımlanmamış ve ark ergitilmiş HfMoNbVW numunesine aittir. Sinterlenmiş numunede, ark ergitilmiş numuneye kıyasla daha iyi sertlik değerleri görülmüştür.

Ark ergitilmiş numunelerin aşınma değerleri incelendiğinde, mekanik alaşımlama sonrası HfMoNbVW ve HfMoNbVWNi numunelerinin aşınma özelliklerinde iyileşme görülmektedir. HfMoNbVWCr numunesinde ise mekanik alaşımlama sonrası daha düşük aşınma değeri görüldü. En düşük aşınma değeri harmanlanmış HfMoNbVWNi numunesine aiten, mekanik alaşımlanmış HfMoNbVWNi ark ergitilmiş numuneler içerisinde en yüksek aşınma değerine sahiptir. Sertlik sonuçlarıyla da desteklendiği gibi, alaşıma Ni elementinin eklenmesi mekanik alaşımlamanın etkisini artırmaktadır.

Yoğunlaştırılmış tüm numunelerin aşınma değerleri kıyaslandığında basınçsız sinterlenmiş numune, ark ergitilmiş numunelerden daha yüksek aşınma değerine sahiptir ve bu durum sertlik sonuçlarıyla da uyumludur.

Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak, refrakter yüksek entropili alaşımlarda Cr ilavesinin sertlik değerlerini artırma yönünde olumlu katkısı olacağı, aşınma davranışında iyileşme sağlamak için ise Ni ilavesinin daha etkili olacağı görülmektedir. Ni ilavesi ile mekanik alaşımlama etkisi daha iyi

gözlemlenebilmektedir. Mekanik alaşımlamanın sertlik ve aşınma değerleri üzerinde pozitif etkisi olduğu açıkça görülmektedir.





KAYNAKLAR

- A. Kamp, S. Celotto, D.N. Hanlon,** (2012). Mater. Sci. Eng. A 538 (2012) 35–41.
- Aguilar-Hurtado, J. Y., Vargas-Uscategui, A., Paredes-Gil, K., Palma-Hillerns, R., Tobar, M. J., & Amado, J. M.** (2020). Boron addition in a non-equiatom Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ alloy manufactured by laser cladding: Microstructure and wear abrasive resistance. Applied Surface Science, 515, 146084.
- Alkan, M., Dokumaci, E., Türkoglu, B., Kara, A., Aksu, B., & Ugurluer, D.** (2019). Production of AlCoCrFeNiME-based high-entropy alloys via self-propagating high-temperature synthesis. TMS 2019 148th annual meeting & exhibition supplemental proceedings (pp. 1281-1287). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05861-6_122
- Ashby, M.** (2010). Materials selection in mechanical design: Fourth edition.
- Ashby, M. F.** (2012). Materials and the environment. [electronic resource]: eco-informed material choice (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
- Baldenebro-Lopez, F. J., Herrera-Ramírez, J. M., Arredondo-Rea, S. P., Gómez-Esparza, C. D., & Martínez-Sánchez, R.** (2015). Simultaneous effect of mechanical alloying and arc-melting processes in the microstructure and hardness of an AlCoFeMoNiTi high-entropy alloy. Journal of Alloys and Compounds, 643, S250-S255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.059>
- Benjamin JS. In: Arzt E, Schultz L, editors.** (1989). New materials by mechanical alloying techniques. Oberursel, Germany: DGM Informationsgesellschaft, p. 3-18.
- Benjamin JS.** Metal Powder Rep 1990 ; 45:122-7.
- Benjamin JS.** Sci Amer 1976 ; 234(5):40-8.
- Biesuz, M., Saunders, T. G., Veverka, J., Bortolotti, M., Vontorová, J., Vilémová, M., & Reece, M. J.** (2021). Solidification microstructures of multielement carbides in the high entropy zr-nb-hf-ta-cx system produced by arc melting. Scripta Materialia, 203, 114091.
- Bloor D, Brook RJ, Flemings MC, Mahajan S, editors.** The encyclopedia of advanced materials. Oxford: Pergamon Press, 1994.
- Canto, R. B., Tita, V., Carvalho, J. D., & de M. Purquerio, B.** (2003). Finite element simulation of ceramic powder isostatic pressing process using material parameters for uniaxial compaction. Materials Science Forum, 416-418, 561–566.

- Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B.** (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*, 375-377, 213-218.
- Castro, R. H. R.** (2012). Overview of conventional sintering. *Sintering* (pp. 1-16). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31009-6_1
- Cieslak, J., Tobola, J., Berent, K., & Marciszko, M.** (2018). Phase composition of AlxFeNiCrCo high entropy alloys prepared by sintering and arc-melting methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 264-272. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.333>
- Dancer, C. E. J.** (2016). Flash sintering of ceramic materials. Institute of Physics Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/102001>
- Eißmann, N., Klöden, B., Weißgärber, T., & Kieback, B.** (2017). High-entropy alloy CoCrFeMnNi produced by powder metallurgy. *Powder Metallurgy*, 60(3), 184-197. <https://doi.org/10.1080/00325899.2017.1318480>
- Erdogan, A., & Zeytin, S.** (2019). yüksek entropili alaşımlar: Prensipler ve alaşım tasarımı. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.517876>
- F. Bonollo, R. Guerriero, E. Sentimenti, I. Tangerini, W.L. Yang,** *Mater. Sci. Eng. A* 144 (1991) 303–309.
- Gao, M. C., Yeh, J., Liaw, P. K., & Zhang, Y.** (2016). In Gao M. C., Yeh J., Liaw P. K. and Zhang Y.(Eds.), *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*. Springer International Publishing AG. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>
- Gómez-Esparza, C. D., Baldenebro-López, F., González-Rodelas, L., Baldenebro-López, J., & Martínez-Sánchez, R.** (2016). Series of nanocrystalline NiCoAlFe(cr, cu, mo, ti) high-entropy alloys produced by mechanical alloying. *Materials Research (São Carlos, São Paulo, Brazil)*, 19(suppl 1), 39-46. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0668>
- Guang, R., Jing-En, Z., Shengqi, X., & Pengliang, L.** (2006). Formation of nanocrystalline and amorphous phase of Al–Pb–Si–Sn–Cu powder during mechanical alloying. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*, 416(1), 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.069>
- Guo, S., Liu, C. T.** 2011. “Phase stability in high entropy alloys : formation of solid-solution phase or amorphous phase”, *Prog. Nat. Sci.: Matr. Int.*, 21, 433-446.
- Guo, S., Ng, C., Lu, J., Liu, C. T.** 2011. “Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys”, *Journal of Applied Physics*, 109, 1-5.
- Guo, W., Liu, B., Liu, Y., Li, T., Fu, A., Fang, Q., Nie, Y.** 2019. “Microstructures and mechanical properties of ductile NbTaTiV refractory high entropy alloy prepared by powder metallurgy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 776, 428-436.

- Güler, S., Alkan, E. D., & Alkan, M.** (2022). Vacuum arc melted and heat treated AlCoCrFeNiTiX based high-entropy alloys: Thermodynamic and microstructural investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 903, 163901. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163901>
- Hemphill, M. A., Yuan, T., Wang, G. Y., Yeh, J. W., Tsai C. W., Chuang, A., ... Liaw, P. K.** (2012). Fatigue behavior of Al 0.5CoCrCuFeNi high entropy alloys, *Acta Mater.*, doi: 10.1016/j.actamat.2012.06.046.
- Hou, L., Hui, J., Yao, Y., Chen, J., & Liu, J.** (2019). Effects of boron content on microstructure and mechanical properties of AlFeCoNiBx high entropy alloy prepared by vacuum arc melting. *Vacuum*, 164, 212-218. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.019>
- Hsu, C., Juan, C., Wang, W., Sheu, T., Yeh, J., & Chen, S.** (2011). On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr x FeMo 0.5Ni high-entropy alloys. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*, 528(10), 3581-3588. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.072>
- Huang, W., Wang, X., Qiao, J., & Wu, Y.** (2022). Microstructures and mechanical properties of TiZrHfNbTaWx refractory high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 914, 165187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165187>
- Ivanov E.** *Mater Sci Forum* 1992 ; 88-90:475-80.
- Jain, D., Sudarsan, V., Tyagi, A.K.** (2021). Synthesis of Metallic Materials by Arc Melting Technique. In: Tyagi, A.K., Ningthoujam, R.S. (eds) *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials* . Indian Institute of Metals Series. Springer, Singapore.
- John E. Blendell, Wolfgang Rheinheimer.** (2021). Solid-State Sintering, Editor(s): Michael Pomeroy, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, Pages 249-257, ISBN 9780128222331.
- K.C.M. Borges, R.F. Goncalves, A.A. Correa, F.A. La Porta, M.R.C. Santos, M.J. Godinho, J.** (2018). *Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 28; 130–136.
- Kadiri, M. S., & Michrafy, A.** (2013). The effect of punch's shape on die compaction of pharmaceutical powders. *Powder Technology*, 239, 467-477. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.02.022>
- Kang, B., Lee, J., Ryu, H.J., Hong, S.H.** 2018. “Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process”, *Materials Science and Engineering A*, 712, 616-624.
- Kaya, F., Yetiş, M., Selimoğlu, G. İ., & Derin, B.** (2022). Influence of co content on microstructure and hardness of AlCoxCrFeNi ($0 \leq x \leq 1$) high-entropy alloys produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 27, 101003. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2021.05.007>

- Khodashenas, H., & Mirzadeh, H.** (2022). Post-processing of additively manufactured high-entropy alloys - A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 3795-3814. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.027>
- Knight, P.** (1995). Multicomponent alloys. BSc Part II Thesis, University of Oxford, Oxford, UK.
- Koch CC.** (1991). Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology D a comprehensive treatment. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1991. p. 193-245.
- L. Zhou, X. Ge, C. Ren, G. Chen.** (2019). *J. Alloys Compd.* 778; 72–76.
- Lai MO, Lu L.** (1998). Mechanical alloying. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers.
- Li, R. X., Liaw, P. K., & Zhang, Y.** (2017). Synthesis of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by high-gravity combustion from oxides. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing*, 707, 668-673. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.101>
- Liu, B., Wang, J., Chen, J., Fang, Q., Liu, Y.** 2017. “Ultra-High Strength TiC/Refractory High-Entropy-Alloy Composite Prepared by Powder Metallurgy“, *Journal of Metals*, 69(4), 651-656.
- Long, Y., Su, K., Zhang, J., Liang, X., Peng, H., Li, X.** 2018. “Enhanced strength of a mechanical alloyed NbMoTaWVTi refractory high entropy alloy”, *Materials*, 11(5), 669.
- M. Biesuz, V.M. Sglavo.** (2019). *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 115–143.
- M.N. Rahaman.** (2003). *Ceramic Processing and Sintering*, second ed., Taylor & Francis, Boca Raton, USA, 875 p.
- Miracle, D. B., & Senkov, O. N.** (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448-511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- Mizutani, U.** (2010). Hume-Rothery rules for Structurally Complex Alloy Phases, Boca Raton, FL, Amerika Birleşik Devletleri, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Moravcik, I., Cizek, J., Zapletal, J., Kovacova, Z., Vesely, J., Minarik, P., Kitzmantel, M., Neubauer, E., & Dlouhy, I.** (2017). Microstructure and mechanical properties of Ni_{1,5}Co_{1,5}CrFeTi_{0,5} high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Materials & Design*, 119, 141-150. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.036>
- Murty, B. S., Ranganathan, S., Yeh, J. W., and Bhattacharjee, P. P.** (2019). High-entropy alloys.
- Murty, B. S., Yeh, J. W., & Ranganathan, S.** (2014). Chapter 1 - A brief history of alloys and the birth of high-entropy alloys. *High-entropy alloys* (pp. 1-12). Elsevier Inc.

- Neikov, O. D., Naboychenko, S. S., Murashova, I. B., & Yefimov, N. A.** (2019). Chapter 23 - production of refractory metal powders. Handbook of non-ferrous metal powders (Second ed., pp. 685-755). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00023-3>
- Nie, X. W., Cai, M. D., & Cai, S.** (2021). Microstructure and mechanical properties of a novel refractory high entropy alloy HfMoScTaZr. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 98, 105568. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105568>
- Ostovari Moghaddam, A., Shaburova, N. A., Samodurova, M. N., Abdollahzadeh, A., & Trofimov, E. A.** (2021). Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review. *Journal of Materials Science & Technology*, 77, 131-162.
- Palareti, G., Legnani, C., Cosmi, B., Antonucci, E., Erba, N., Poli, D., Testa, S., Tosetto, A., DULCIS (D-dimer-ULtrasonography in Combination Italian Study) Investigators, & DULCIS (D-dimer-ULtrasonography in Combination Italian Study) Investigators (See Appendix).** (2016). Comparison between different D-dimer cutoff values to assess the individual risk of recurrent venous thromboembolism: Analysis of results obtained in the DULCIS study. *International Journal of Laboratory Hematology*, 38(1), 42-49. <https://doi.org/10.1111/ijlh.12426>.
- R.M. German, R.M. German (Ed.).** (2014). *Sinter. From Empir. Obs. to Sci. Princ.*, first ed., Elsevier Inc., London, UK, pp. 13–40
- Rahimi Mehr, F., Salavati, M., Morgenthal, A., Kamrani, S., & Fleck, C.** (2021). Computational analysis and experimental calibration of cold isostatic compaction of mg-SiC nanocomposite powders. *Materials Today Communications*, 27, 102321. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102321>
- Ranganathan, S.** (2003). Multimaterial cocktails. *Curr. Sci.* 85, 1404.
- Ring, T. A.** (1996). *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis.* Elsevier Science & Technology.
- Ruiz-Esparza-Rodríguez, M. A., Garay-Reyes, C. G., Estrada-Guel, I., Hernández-Rivera, J. L., Cruz-Rivera, J. J., Gutiérrez-Castañeda, E., Gómez-Esparza, C. D., & Martínez-Sánchez, R.** (2021). Influence of process control agent and al concentration on synthesis and phase stability of a mechanically alloyed AlxCoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 882, 160770. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160770>
- S. Wang, H. Yu, T. Zhou, L. Wang.** (2018). *Materials (Basel)* 11; 1–13.
- S. Wang, S. Gao, P. Xing, D. Nie, S. Yan, Y. Zhuang.** (2019). *Ceram. Int.* 45 13502–13508.
- S.M. Naga, A.M. Hassan, H.F. El-Maghraby, M. Awaad, H. Elsayed.** (2016). *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 54; 230–236.

- Saito, T., Furuta, T., Hwang, J., Kuramoto, S., Nishino, K., Suzuki, N., Chen, R., Yamada, A., Ito, K., Seno, Y., Nonaka, T., Ikehata, H., Nagasako, N., Iwamoto, C., Ikuhara, Y., & Sakuma, T.** (2003). Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism. *Science* (American Association for the Advancement of Science), 300(5618), 464-467. <https://doi.org/10.1126/science.1081957>
- Salemi, F., Abbasi, M. H., & Karimzadeh, F.** (2016). Synthesis and thermodynamic analysis of nanostructured CuNiCoZnAl high entropy alloy produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 278-286.
- Sanin, V. N., Yukhvid, V. I., Ikornikov, D. M., Andreev, D. E., Sachkova, N. V., & Alymov, M. I.** (2016). SHS metallurgy of high-entropy transition metal alloys. *Doklady. Physical Chemistry* (1991), 470(2), 145-149. <https://doi.org/10.1134/S001250161610002X>
- Savage, N.** (2021). Striking a balance with high-entropy alloys. *NATURE*, 595(7865), S4–S5.
- Senkov, O.N., Wilks, G.B., Scott, J.M., Miracle D.B.** 2011. “Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys”, *Intermetallics*, 19, 698-706.
- Shtern, M. B.** (2014). Density–Pressure dependence and density distribution during powder pressing. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 53(3-4), 139-147. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9596-0>
- Sim, R. K., Xu, Z., Wu, M. Y., He, A., Chen, D. L., & Li, D. Y.** (2022). Microstructure, mechanical properties, corrosion and wear behavior of high-entropy alloy AlCoCrFeNi_x (x>0) and medium-entropy alloy (x=0). *Journal of Materials Science*, 57(25), 11949-11968. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07256-y>
- Snead, L. L., Hoelzer, D. T., Rieth, M., & Nemith, A. A. N.** (2019). Chapter 13 - refractory alloys: Vanadium, niobium, molybdenum, tungsten. *Structural alloys for nuclear energy applications* (pp. 585-640). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397046-6.00013-7>
- Song, H., Lee, S., & Lee, K.** (2021). Thermodynamic parameters, microstructure, and electrochemical properties of equiatomic TiMoVWCr and TiMoVNbZr high-entropy alloys prepared by vacuum arc remelting. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 99, 105595. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105595>
- Suryanarayana C, editor.** (1999). *Non-equilibrium processing of materials*. Oxford: Pergamon Press.
- Suryanarayana C.** (1995). *Bibliography on mechanical alloying and milling*. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing.
- Suryanarayana C.** (1996). *Metals and Materials*;2:195-209.
- Thummler, F., & Oberacker, R.** (1993). *Introduction to powder metallurgy*

- Tian, Y., Zhou, W., Wu, M., Luo, H., Tan, Q., Zhu, G., Dong, A., Shu, D., & Sun, B.** (2022). Microstructure and mechanical properties of in-situ nitride-reinforced refractory high-entropy alloy TiZrHfNbTa matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 915, 165324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165324>
- Tong, C. J., Chen, Y. L., Chen, S. K., Yeh, J. W., Shun, T. T., Tsau, C. H., ... Chang, S. Y.** (2005). Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, doi: 10.1007/s11661-005-0283-0.
- Tong, J., Clark, D., Bernau, L., Sanders, M., & O'Hayre, R.** (2010). Solid-state reactive sintering mechanism for large-grained yttrium-doped barium zirconate proton conducting ceramics. *Journal of Materials Chemistry*, 20(30), 6333-6341. <https://doi.org/10.1039/c0jm00381f>
- Tsai, K. -, Tsai, M. -, & Yeh, J. -.** (2013). Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(13), 4887-4897. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058>
- Vincent, A.J.B.** A study of three multicomponent alloys. BSc Part II Thesis, University of Sussex, UK, 1981.
- W. Hume-Rothery.** (1969). *Atomic Theory for Students of Metallurgy*, The Institute of Metals, London, UK.
- Hume-Rothery, W., & Powell, H. M.** (1935). On the theory of super-lattice structures in alloys. *Zeitschrift Für Kristallographie. Crystalline Materials*, 91(1), 23-47. <https://doi.org/10.1524/zkri.1935.91.1.23>
- Hume-Rothery, W., & Raynor, G. V.** (1962). *The structure of metals and alloys* (Fourth ed.). The Institute of Metals.
- X. Zhang, F. Song, Z. Wei, W. Yang, Z. Dai, Mater. Sci. Eng. A 705** (2017) 153–159. 32 Green sustainable process for chemical and environmental engineering and science.
- Xia, M., Lu, N., Chen, Y., Shen, B., & Liang, X.** (2022). Microstructures and mechanical properties of (Nb_{0.25}Mo_{0.25}Ta_{0.25}W_{0.25})C and (Nb_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2}Hf_{0.2})C high-entropy carbide ceramics produced by arc melting. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 107, 105859. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2022.105859>
- Xiang, C., Fu, H. M., Zhang, Z. M., Han, E. -, Zhang, H. F., Wang, J. Q., & Hu, G. D.** (2020). Effect of cr content on microstructure and properties of Mo_{0.5}VNbTiCrx high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 818, 153352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153352>
- Yamada K, Koch CC.** *J Mater Res* 1993;8:1317±26.
- Yamazaki T, Terayama K, Shimazaki T, Sugimoto K.** *J Mater Sci Lett* 1997;16:1357-9.

- Yang, P., Liu, Y., Zhao, X., Cheng, J., & Li, H.** (2016). Electromagnetic wave absorption properties of mechanically alloyed FeCoNiCrAl high entropy alloy powders. *Advanced Powder Technology : The International Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 27(4), 1128-1133. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.03.023>
- Yang, X., Sun, D., Zhou, Y., Gao, Y., Xi, S., Wu, H., & He, C.** (2020). A novel, non-equiatomic NiCrWFeTi high-entropy alloy with exceptional phase stability. *Materials Letters*, 263, 127202. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127202>
- Yang, X., Zhang, Y.** 2012. "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys", *Mater. Chem. Phys.* 132, 233–238.
- Ye, Y. F., Wang, Q., Lu, J., Liu, C. T., & Yang, Y.** (2016). High-entropy alloy: Challenges and prospects. *Materials Today*, 19(6), 349-362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
- Yeh, J.** (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *European Journal of Control*, 31(6), 633-648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>
- Yeh, J. -, Chen, S. -, Lin, S. -, Gan, J. -, Chin, T. -, Shun, T. -, Tsau, C. -, & Chang, S. -.** (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- Yeh, J., Chang, S., Hong, Y., Chen, S., & Lin, S.** (2007). 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*, 103(1), 41-46. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>
- Zhang, C., Zhang, F., Chen, S., Cao, W.** 2012. "Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design", *Journal of Metals*, 64, 839-845.
- Zhang, F., Zhang, C., Chen, S.L., Zhu, J., Cao, W. S., Kattner, U. R.** 2014. "An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations", *Calphad*, 45, 1-10.
- Zhang, J., Hu, Y., Wei, Q., Xiao, Y., Chen, P., Luo, G., & Shen, Q.** (2020). Microstructure and mechanical properties of RexNbMoTaW high-entropy alloys prepared by arc melting using metal powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 827, 154301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154301>
- Zhang, P., Li, Y., Chen, Z., Zhang, J., & Shen, B.** (2019). Oxidation response of a vacuum arc melted NbZrTiCrAl refractory high entropy alloy at 800–1200 °C. *Vacuum*, 162, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.01.026>
- Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L., and Liaw, P. K.** (2008). Solidsolution phase formation rules for multi-component alloys, *Adv. Eng. Mater.*, doi: 10.1002/adem.200700240.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Zeynep Beyza DOĞAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2020’de lisans tez çalışmalarını gerçekleştirirken çalışmaya başladığım İTÜ Partikül Malzeme Laboratuvarı’nda yüksek lisans sürecimde de aktif olarak görev aldım. Yüksek lisansım ile eş zamanlı olarak TÜBİTAK projesinde (119M980) araştırmacı olarak bulundum. Yüksek lisans tez çalışmam bu proje kapsamında desteklenmektedir.