
MALZEME VE METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ

Editör: Dr.Öğr.Üyesi Özgür CENGİZ

MALZEME VE METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ

Editör

Dr. Öğr. Üyesi Özgür CENGİZ

yaz
yayınları

2024

**MALZEME VE METALURJİ
MÜHENDİSLİĞİ**

Editör: Dr. Öğr. Üyesi Özgür CENGİZ

© YAZ Yayınları

Bu kitabın her türlü yayın hakkı Yaz Yayınları'na aittir, tüm hakları saklıdır. Kitabın tamamı ya da bir kısmı 5846 sayılı Kanun'un hükümlerine göre, kitabı yayınlayan firmanın önceden izni alınmaksızın elektronik, mekanik, fotokopi ya da herhangi bir kayıt sistemiyle çoğaltılamaz, yayınlanamaz, depolanamaz.

E_ISBN 978-625-6104-67-9

Ekim 2024 – Afyonkarahisar

Dizgi/Mizanpaj: YAZ Yayınları

Kapak Tasarım: YAZ Yayınları

YAZ Yayınları. Yayıncı Sertifika No: 73086

M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar/AFYONKARAHİSAR

www.yazyayinlari.com

yazyayinlari@gmail.com

info@yazyayinlari.com

İÇİNDEKİLER

Investigation of Hot Press Coated Ni-Hard Alloy on The Corrosion Performance of Different Iron Substrates.....1

Hasan İsmail YAVUZ, Onur MURATAL, Can DURAN, Ertuğrul BAYRAM, Funda Gül KOÇ, Serap GÜMÜŞ, Rıdvan YAMANOĞLU, Ali BAKİ

Utilization Of Wastewater Treatment Sludge and LCD Waste Glass in Ceramic Floor Tile Mixtures15

Suna ÇETİN YETER, Tuna AYDIN

Enavision 250 Metal Yazıcı ile Üretilen Nikel Esashi Inconel 718 Alaşımının Yorulma Dayanımının İncelenmesi.....31

İdris GÖKALP, Ümit Gencay BAŞÇI, Egemen AVCU, Hasan KAYA, Rıdvan YAMANOĞLU

Sementasyon Çeliğine Uygulanan Farklı Isıl İşlem Sıcaklıklarının Mekanik Özellikler Üzerine Etkileri.....43

Ece SİMOOĞLU SARI, Hasan KAYA, Muzaffer ZEREN

ABS Plastik Yüzeylerde Metalik Kaplama Ön İşlemlerin Optimizasyonu.....59

Ramazan KATIRCI, Taha OĞUZ

Yeni Malzeme Tasarımında Yüksek Entropili Seramikler84

Arife YURDAKUL

"Bu kitapta yer alan bölümlerde kullanılan kaynakların, görüşlerin, bulguların, sonuçların, tablo, şekil, resim ve her türlü içeriğin sorumluluğu yazar veya yazarlarına ait olup ulusal ve uluslararası telif haklarına konu olabilecek mali ve hukuki sorumluluk da yazarlara aittir."

INVESTIGATION OF HOT PRESS COATED Ni-HARD ALLOY ON THE CORROSION PERFORMANCE OF DIFFERENT IRON SUBSTRATES

Hasan İsmail YAVUZ¹

Onur MURATAL²

Can DURAN³

Ertuğrul BAYRAM⁴

Funda Gül KOÇ⁵

Serap GÜMÜŞ⁶

Rıdvan YAMANOĞLU⁷

Ali BAKİ⁸

1. INTRODUCTION

Material loss due to wear occurs in many processes, such as mining, mineral processing, slurry pumping, and machine parts

¹ Res. Assist., Kocaeli University Faculty of Engineering, Metallurgy and Material Department, hasanismail.yavuz@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6198-2560.

² R&D Engineer, TOYOTETSU Automotive Parts Industry and Trade Inc., muratalo@toyotetsu.com.tr, ORCID: 0000-0002-4661-8215.

³ R&D Engineer, ALBA Mould and Automation Machinery Manufacturing Industry and Trade Inc., can.duran@albakalip.com.tr, ORCID: 0000-0003-2097-0154.

⁴ Undergraduate student, Kocaeli University Faculty of Engineering, Metallurgy and Material Department, 190219064@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0001-9745-2000.

⁵ Assist. Prof., Kocaeli University Faculty of Engineering, Metallurgy and Material Department, funda.demircan@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6517-1239.

⁶ Assist. Prof., Kocaeli University Faculty of Engineering, Metallurgy and Material Department, sgumus@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0002-1287-558X.

⁷ Prof. Dr., Kocaeli University Faculty of Engineering, Metallurgy and Material Department, ryamanoglu@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0002-4661-8215.

⁸ R&D Engineer, TOYOTETSU Automotive Parts Industry and Trade Inc., bakia@toyotetsu.com.tr, ORCID: 0009-0004-5833-3024

subjected to friction. Severe material loss during dry wear and adhesion wear increases maintenance costs and downtime in industries such as coal crushing and mineral processing [1]. Depending on the field of application, the abraded material may also be exposed to low pHs in an aqueous environment [2, 3]. According to Chelgani et al. [4], coupled wear-corrosion occurs even when milling in neutral water with aeration. The synergistic interactions between wear and corrosion lead to the material operating under harsh conditions [5, 6]. The wear-corrosion process accelerates due to the mechanical interaction of the abrasive particles in the environment with the material's surface.

This requires using materials with sufficient impact toughness in these environments [7, 8]. As a result, developing and selecting materials becomes challenging when corrosion and wear coexist. The best approach to material development for these applications is maximising corrosion resistance and mechanical strength [9].

Among the materials designed to resist corrosion and wear, normal white cast iron and nickel-hard cast iron constitute the first and second generation materials, respectively. High-chromium cast iron represents the third generation of materials designed for this group. [10, 11]. These materials outperform regular cast iron in terms of toughness, high-temperature strength, heatresistance, and wear resistance because of their distinct microstructure [12, 13]. High-chromium cast irons are divided into hypoeutectic, eutectic, and hypereutectic high-chromium cast iron. Hypoeutectic high-chromium cast iron shows the formation of primary austenite (γ) and eutectic structure ($\gamma + M_7C_3$), and the austenite structure can be transformed into martensite or bainite depending on subsequent cooling or heat treatment. The M_7C_3 carbide phase has a high hardness of about 1600 HV [1, 14]. The amount of carbide in hypoeutectic high-chromium cast iron is low, and corrosion and

wear resistance are poor [15, 16]. The higher chromium content encourages the formation of hard-phase incipient hexagonal carbides in addition to passivation films on the material surface to improve corrosion resistance. Because of these carbides, the hypereutectic structure has far greater corrosion resistance than hypoeutectic high-chromium cast iron [17].

Due to the properties mentioned above, these materials are coated on the surfaces of materials operating under harsh conditions to increase wear and corrosion resistance. Different methods, including welding, thermal spraying, electrodeposition, and vapor deposition, are commonly used to deposit high-wear-resistant materials on the surface of components [18]. In this study, Ni-Hard alloy was coated by pressure-assisted sintering, a powder metallurgical technique different from the literature. In addition, the effect of the coating on the corrosion resistance of the base materials was investigated by various polarization tests.

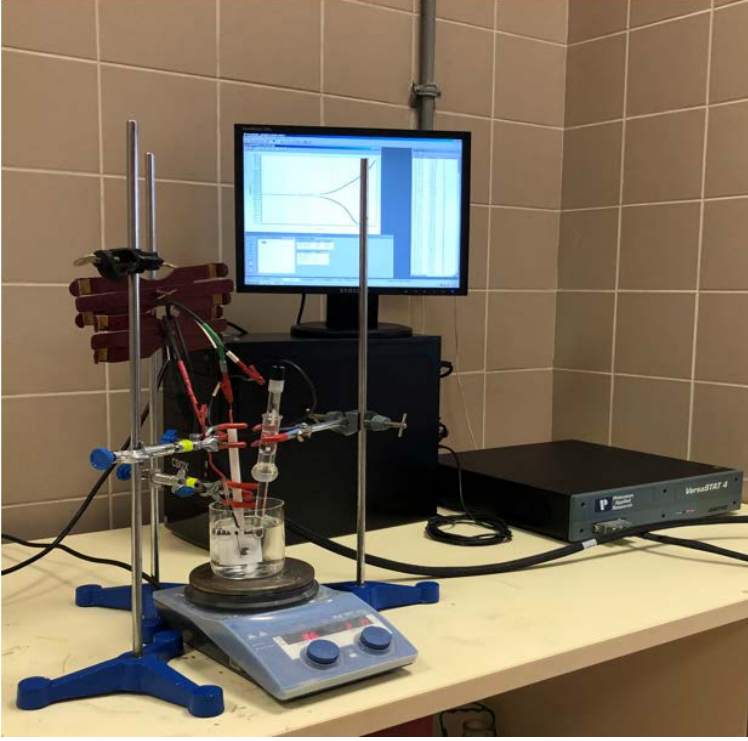
2. MATERIALS AND METHODS

Within the scope of the study, Ck45, St52, and CFe powders were used as substrate materials. Ni-Hard 4 alloy powder was used as coating powder. In our previous study, the production and powder characterization of Ni-Hard 4 alloy powders were described in detail [13]. The coating process was carried out with a DIEX VS-50 hot press device. In the study, pure Fe, St52, and Ck-45 (10 μm) powders were used as substrates, and Ni-Hard 4 alloy powder produced by gas atomization was used as a coating. Similarly, the application of coatings and the microstructural images obtained are described in detail in our previous study [11].

The surfaces of the samples were polished and then cleaned in an ultrasonic bath using ethyl alcohol. The initial electrochemical experiment procedure is to measure the open

circuit potential (OCP) [19]. OCP is related to the voltage difference between the working electrode and the reference electrode in the absence of any potential or current applied to the cell. The OCP is also known as the equilibrium potential in a reversible electrode system. A stable OCP signifies that the system under investigation has reached a state of equilibrium in which corrosion-related events proceed at a constant rate [20]. The OCP test was performed on all samples for one hour prior to the polarization test. OCP and polarization tests were carried out using a three-electrode cell with AMETEK brand VersaSTAT 4 model potentiostat/galvanostat. The three-electrode cell test setup and the image of the potentiostat device are shown in Figure 1. In this setup, materials were used as the working electrode and platinum as the reference electrode. Corrosion current density (I_{corr}) values were calculated by extrapolating the anodic and cathodic curves to the corrosion potential (E_{corr}). In cases where nonlinear behavior was observed in the anodic region, the cathodic region of the curve was extrapolated to E_{corr} [21]. Polarization curves were obtained in a 3.5% NaCl solution at room temperature. In the test, voltages ranging from -250 mV to +250 mV were measured relative to the saturated calomel electrode (SCE) at a scan rate of 1 mV/s. In addition, the surface area of the samples in contact with 3.5% NaCl solution was determined as 1 cm² [22]. All electrochemical measurements were performed at least three times for each sample, and the values were reproducible [19].

Figure 1. Electrochemical Analysis Experimental Setup



3. RESULTS AND DISCUSSIONS

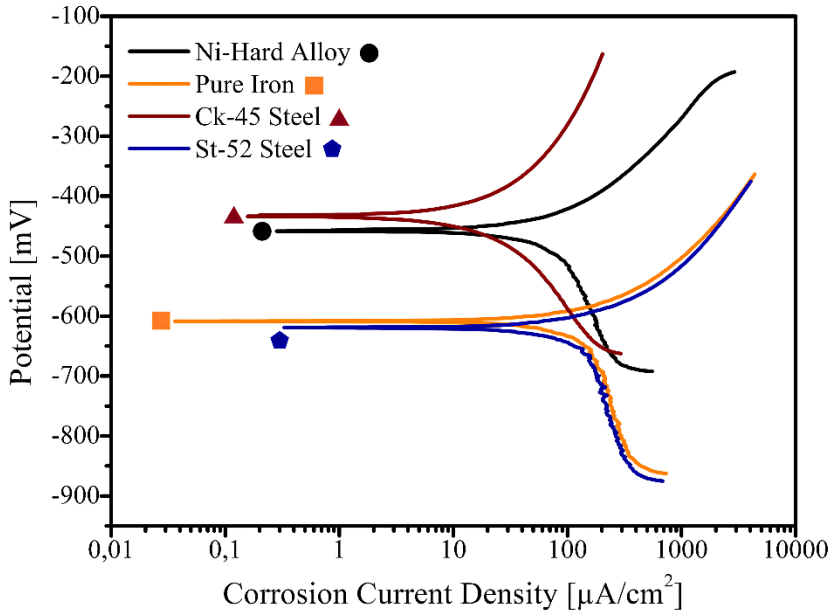
Ni-Hard 4 is known as the hardest and most corrosion-resistant alloy among Ni-hard alloys due to its high Cr and Ni content [3, 10, 23]. Ni-Hard 4 alloy, also known as high-Cr white cast iron, is frequently preferred in various application areas, such as mechanical parts exposed to wear and parts that will work in corrosive environments [12, 24, 25]. In determining the properties of new alloys designed to work in aggressive environments, transformations that occur during heat treatment and their effects on expected mechanical and corrosion properties are important. For example, Sarac et al. [26] investigated the corrosion behavior of white cast iron with high Cr content in cast, heat-treated, and tempered conditions. Corrosion tests were conducted in alkaline

3.5% NaCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions. As a result of the test, it was observed that the transformations in the microstructure as a result of heat treatment directly affect the corrosion resistance. According to the results, the highest corrosion performance was measured in the heat-treated sample. In this study, Ni-Hard 4 alloy was separately coated on Ck45 and St52 steel and pure iron by powder metallurgical techniques. We investigated the impact of the metallurgical interaction between the substrate and the coating on the corrosion performance.

Electrochemical tests were performed to investigate the dissolution mechanisms of the materials, and cathodic and anodic polarization curves were obtained in 3.5% NaCl. From these tests, the corrosion current density (I_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) of the materials were determined by the Tafel extrapolation method. The corrosion potential is the potential of a corroding surface in an electrolyte with a reference electrode. It is determined from the region at the potential transition when the working electrode is not polarized or from extrapolation of the anodic and cathodic curves in potentiodynamic polarization curves [19]. The current density at the corrosion potential is also calculated from potentiodynamic diagrams and is directly related to the corrosion rate. The material's corrosion resistance increases as the E_{corr} increases and I_{corr} decreases [27]. Tafel curves obtained as a result of polarization tests are given in Figure 2 for all samples. As can be seen, the E_{corr} and I_{corr} values of the Ck-45 substrate were similar to the Ni-Hard alloy. However, the fact that Ck-45 steel has higher E_{corr} and lower I_{corr} values than Ni-Hard shows that Ck-45 steel has higher corrosion resistance. In contrast to the previous case, Ni-Hard 4 alloy was found to have higher E_{corr} and lower i_{corr} values than St-52 steel. Therefore, it was revealed that Ni-Hard coating improves the corrosion resistance of the St-52 substrate. Similarly, when the polarization curve of Ni-Hard coating is examined, it is seen that it has higher I_{corr} and

lower E_{corr} values than pure iron. This shows that the corrosion resistance is improved with the coating applied for pure iron, as in St-52 steel. In this respect, except for the coating on the Ck-45 steel substrate, the corrosion resistance of other coatings increased compared to the substrate material. The main reason for this situation is the high Cr content in the Ni-Hard alloy. Higher Cr amounts lead to forming an oxide layer that adheres very well to the metal surface. As a result, the Ni-Hard 4 alloy is resistant to heat and the influence of various corrosion environments. An oxide layer of the FeO.Cr₂O₃ type is formed on the surface of the material, which allows the material to be used at operating temperatures of 1100 °C [28].

Figure 2. Tafel Extrapolation Diagram of The Ni-Hard Alloy and Ferrous Substrates



The values of I_{corr} , E_{corr} and polarisation resistance (R_p) measured by extrapolation of the Tafel curves are given in Table 1. This value is calculated by taking the slope of the region of the Potential-Current curve, which is considered linear (Eq. ± 10

mV). R_p indicates resistance to dissolution and is inversely proportional to I_{corr} . As can be seen, the lowest I_{corr} and highest R_p values were measured in Ck-45 steel. As the corrosion performance decreased, the I_{corr} value decreased, and the lowest I_{corr} value was measured in pure iron. In general, it was observed that Ni-Hard alloy coating can be used to increase corrosion resistance.

Table 1. Tafel Extrapolation And Linear Polarisation Resistance Test Results

Samples	E_{corr} [mV]	I_{corr} [$\mu A/cm^2$]	R_p [ohm]
Ni-Hard Alloy	-457.2	9.5	9503
Pure Iron	-608.8	26.9	4201
Ck-45 Steel	-433.6	3.3	13228
St-52 Steel	-618.9	31.2	3328

Other studies in the literature can support the high corrosion resistance of Ni-Hard alloy [29-31]. For example, Tang et al. [31] investigated high-chromium white cast iron microstructures and their resistance to wear, corrosion, and corrosive wear. The study stated that the high corrosion resistance observed in high chromium alloys is largely dependent on the Cr concentrations in the matrix and the volume fraction of carbides and that the wear resistance varies according to the volume fraction of carbides. Similarly, Abd El-Aziz et al. [32] investigated the effect of the Cr/C ratio on the corrosion resistance of high-Cr white cast iron. Electrochemical polarization tests were performed on three different chemical compositions in 3.5% NaCl, 0.5 M H_2SO_4 , and 0.5% NaOH. The corrosion resistance of these alloys was largely dependent on the ratio of Cr/C and the chromium content in M_7C_3 carbide to the matrix. Among the results, the Ck-45 substrate showed higher corrosion resistance, which was the opposite of what was expected. This was considered to be a result of coating defects due to process parameters and the experimental process. It was suggested that

optimizing the process parameters and re-coating may affect the experimental results. It was also determined that potentiodynamic polarization testing of the Ni-Hard 4 coating and substrate materials to investigate the detailed oxide film structure would be helpful for future studies.

4. CONCLUSIONS

This study investigated the effect of Ni-Hard alloy coated on Ck-45 steel, St-52 steel, and pure iron substrates by pressure-assisted sintering technique on corrosion performance. Various electrochemical tests, such as the Tafel and linear polarization resistance tests, were performed on the samples. I_{corr} , E_{corr} , and R_p values were calculated by extrapolating the obtained Tafel curves. The measurements revealed that the Ck-45 sample had the lowest I_{corr} value. However, Ni-Hard alloy exhibited better corrosion resistance, close to Ck-45 and better than St-52 and pure iron. In this respect, a different technique from the coating techniques applied to these materials in the literature has been tried, and an increase in corrosion performance has been achieved.

REFERENCES

- [1]Jilleh, A., Babu, N. K., Thota, V., Anis, A. L., Harun, M. K., & Talari, M. K. (2021). Microstructural and wear investigation of high chromium white cast iron hardfacing alloys deposited on carbon steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 857, 157472.
- [2]Puspasari, V., Herbirowo, S., Habieb, A. M., Utama, D. P., Roberto, R., & Adjiantoro, B. (2023). Effect of sub-zero treatments on hardness and corrosion properties of low-alloy nickel steel. *AIMS Materials Science*, 10(1).
- [3]Fashu, S., & Trabadelo, V. (2023). Development and Performance of High Chromium White Cast Irons (HCWCIs) for Wear–Corrosive Environments: A Critical Review. *Metals*, 13(11), 1831.
- [4]Chelgani, S. C., Parian, M., Parapari, P. S., Ghorbani, Y., & Rosenkranz, J. (2019). A comparative study on the effects of dry and wet grinding on mineral flotation separation—a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 5004-5011.
- [5]Gates, J. D., Dargusch, M. S., Walsh, J. J., Field, S. L., Hermand, M. P., Delaup, B. G., & Saad, J. R. (2008). Effect of abrasive mineral on alloy performance in the ball mill abrasion test. *Wear*, 265(5-6), 865-870.
- [6]Zheng, Y., Yao, Z., Wei, X., & Ke, W. (1995). The synergistic effect between erosion and corrosion in acidic slurry medium. *Wear*, 186, 555-561.
- [7]Soleymani, M. M., Bahiraie, M., & Rezaeizadeh, M. (2022). Investigating the contribution of wear caused by impact and abrasion in semi autogenous grinding mills. *Int. J. Iron Steel Soc. Iran*, 19, 59-65.

- [8]Efremenko, V. G., Shimizu, K., Noguchi, T., Efremenko, A. V., & Chabak, Y. G. (2013). Impact–abrasive–corrosion wear of Fe-based alloys: Influence of microstructure and chemical composition upon wear resistance. *Wear*, 305(1-2), 155-165.
- [9]Gonzalez-Pociño, A., Alvarez-Antolin, F., & Asensio-Lozano, J. (2020). Optimization of thermal processes applied to hypoeutectic white cast iron containing 25% Cr aimed at increasing erosive wear resistance. *Metals*, 10(3), 359.
- [10]Jain, A. S., Mustafa, M. I., Sazili, M. I. I. M., Chang, H., & Zhang, M. X. (2022). Effects of destabilization and tempering on microstructure and mechanical properties of a hypereutectic high-chromium cast iron. *Journal of Materials Science*, 57(32), 15581-15597.
- [11]Muratal, O., Yavuz, H. I., Duran, C., Koç, F. G., Yamanoglu, R. (2024). Hot press coating of Ni-Hard 4 alloy on pure iron. VI. *International Conference on Global Practice of Multidisciplinary Scientific Studies*, Lisbon, Portugal, 968-976.
- [12]Gong, L., Fu, H., & Zhi, X. (2023). Corrosion wear of hypereutectic high chromium cast iron: A review. *Metals*, 13(2), 308.
- [13]Muratal, O., Yamanoglu, R., Duran, C., Gönülalan, Y., Akyıldız, Y., Koç, F. G., & Barutcuoglu, B. (2024). PRODUCTION OF Ni-HARD ALLOY POWDERS BY GAS ATOMIZATION. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 8(1), 124-129.
- [14]Chang, C. M., Chen, L. H., Lin, C. M., Chen, J. H., Fan, C. M., & Wu, W. (2010). Microstructure and wear characteristics of hypereutectic Fe–Cr–C cladding with

various carbon contents. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), 245-250.

- [15] Chen, C., Feng, A., Liu, B., Wei, Y., & Song, X. (2022). Effect of quench-tempering and laser quenching on the microstructure and properties of high-chromium cast iron. *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 2759-2773.
- [16] Li, P., Yang, Y., Shen, D., Gong, M., Tian, C., & Tong, W. (2020). Mechanical behavior and microstructure of hypereutectic high chromium cast iron: The combined effects of tungsten, manganese and molybdenum additions. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 5735-5748.
- [17] Liu, H. N., Nomura, M., Ogi, K., & Sakamoto, M. (2001). Abrasion resistance of high Cr cast irons at an elevated temperature. *Wear*, 250(1-12), 71-75.
- [18] Kirchgaßner, M., Badisch, E., & Franek, F. (2008). Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. *Wear*, 265(5-6), 772-779.
- [19] Alontseva, D., Safarova, Y., Voinarovych, S., Obrosof, A., Yamanoglu, R., Khoshnaw, F., Yavuz, H. I. (2024). Microplasma-Sprayed Titanium and Hydroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Alloy: in vitro Biocompatibility and Corrosion Resistance. *Johnson Matthey Technology Review*. doi.org/10.1595/205651325X17201903387613.
- [20] Yamanoglu, R., Petkoska, A. T., Yavuz, H. I., Uzuner, H., Drienovsky, M., Nasov, I., & Khoshnaw, F. (2024). Impact of Cu and Ce on the Electrochemical, Antibacterial, and Wear Properties of 316 L Stainless Steel: Insights for Biomedical Applications. *Materials Today Communications*, 109442.

- [21] Yamanoglu, R., Yavuz, H. I. (2024). Production of Low-Cost Beta-Type Ti-Mn and Ti-Mn-Fe Alloys by Powder Metallurgy for Biomedical Application. *5th International Conference on Current Scientific Studies*. Amman, Jordan, 352-363.
- [22] Giray, D., Sönmez, M. Ş., Yamanoglu, R., Yavuz, H. I., & Muratal, O. (2024). Characterization of corrosion products formed in high-strength dual-phase steels under an accelerated corrosion test. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 57, 101796.
- [23] Yücel, E., & Günay, M. (2013). Modelling and optimization of the cutting conditions in hard turning of high-alloy white cast iron (Ni-Hard). *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 227(10), 2280-2290.
- [24] ElJersifi, A., Aouadi, K., Ben Ali, M., Chbihi, A., Semlal, N., Bouaouine, H., & Naamane, S. (2023). The effect of heat treatments on the properties of a ferritic high-chromium cast iron. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 32(18), 8262-8273.
- [25] Sudhakar, A. N., Markandeya, R., Ajoy, K. P., & Kaushik, D. (2022). Effect of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of high chromium white cast iron and Ni-Hard iron. *Materials Today: Proceedings*, 61, 1006-1014.
- [26] Sarac, M. F., & Dikici, B. (2019). Effect of heat treatment on wear and corrosion behavior of high chromium white cast iron. *Materials Testing*, 61(7), 659-666.
- [27] Eliaz, N. (2019). Corrosion of metallic biomaterials: a review. *Materials*, 12(3), 407.

- [28] Zumelzu, E., Goyos, I., Cabezas, C., Opitz, O., & Parada, A. (2002). Wear and corrosion behaviour of high-chromium (14–30% Cr) cast iron alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 128(1-3), 250-255.
- [29] Fortini, A., Suman, A., Vulpio, A., Merlin, M., & Pinelli, M. (2021). Microstructural and erosive wear characteristics of a high chromium cast iron. *Coatings*, 11(5), 490.
- [30] Giourntas, L., Brownlie, F., Hodgkiess, T., & Galloway, A. M. (2021). Influence of metallic matrix on erosion-corrosion behaviour of high chromium cast irons under slurry impingement conditions. *Wear*, 477, 203834.
- [31] Tang, X. H., Chung, R., Li, D. Y., Hinckley, B., & Dolman, K. (2009). Variations in microstructure of high chromium cast irons and resultant changes in resistance to wear, corrosion and corrosive wear. *Wear*, 267(1-4), 116-121.
- [32] Abd El-Aziz, K., Zohdy, K., Saber, D., & Sallam, H. E. M. (2015). Wear and corrosion behavior of high-Cr white cast iron alloys in different corrosive media. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 1, 1-12.

UTILIZATION OF WASTEWATER TREATMENT SLUDGE AND LCD WASTE GLASS IN CERAMIC FLOOR TILE MIXTURES

Suna ÇETİN YETER¹

Tuna AYDIN²

1. INTRODUCTION

Ceramic tiles is a very compact product, can be vitrified throughout and can be produced by highly low porosity. In general, ceramic tiles can be classified into tree main categories: floor tiles, wall tiles and porcelain tiles. Ceramic wall tiles are a product group with water absorption value $> 10\%$ according to TS-EN 14411 E. Ceramic Floor Tile is a product group with water absorption value of TS-EN 14411 $0.5\% < E \leq 3\%$. Porcelain Tiles are a product group with water absorption value TS-EN 14411 $E \leq 0.5\%$. Low porosity, excellent chemical and mechanical properties in outdoor flooring and walls, is an important feature, which is extremely useful for cold climates. (Sanchez et al., 2011).

Various industrial wastes contain SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , and K_2O . These oxides become an alternative source of raw materials for porcelain tile production (Aydın and Paksoy, 2019).

¹ Associate Professor, Çukurova University, Fine Art Faculty, Department of Ceramic, cetins@cu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-0210-237X.

² Associate Professor, Kırıkkale University, Engineering and Natural Science Faculty, Metallurgical and Materials Engineering, tunaaydin@kku.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6808-9425.

LCD glass consists of SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 and alkaline earth oxides. LCD glass, which is very different from conventional glass, is currently produced in large quantities by LCD panel manufacturers in four Asian countries. There have been several studies on LCD process waste recycling for use in ceramic tiles, glass–ceramics, foamed glass and cement. (Cetin et al., 2015).

Drinking water is often a necessary part of healthy life. The conventional process solution to efficiently and high quality do this is through drinking water treatment plants (DWTP). In general, water treatment plants (WTP) includes chemical, physical and biological processes such as aeration, coagulation for flocculation, sedimentation, filtration, disinfection. The resulting processes in the WTP for removes contaminants from raw water, produce waste/residue also known as water treatment sludge (WTS). However, while these plants are becoming more important for purification, cities around the world face growing sludge waste problems (Ramadan et al., 2008).

Wastewater treatment sludges discharged into rivers, streams, ponds, lakes, sewers, etc. are sent to commercial storage areas and used for agricultural purposes. These alternative disposal methods are not environmentally friendly, so they must explore beneficial reuse and recycling strategies based on their characteristics.

The recycling process of hazardous metals (heavy, transition metals, and rare earth) causes more environmental damage than simple waste disposal. Because of this, the vitrification process of these materials is an important option. There are many studies on the vitrification process of hazardous wastes, such as the nuclear industry, steel production, and mining processes (Kidong et al., 2016).

In addition, the consistency of process and composition control in the use of waste and the inability to ensure sufficiency on a regular basis are the most important limitations in this regard. In this study, instead of using a single waste, different types of waste were used together to overcome this problem. Seger oxide formulations were also used to better ensure process and composition control consistency. Studies have been done on the ratios such as $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ and MgO/CaO in Seger ratios. Ceramic materials are polycrystalline materials. The sintering process in those materials is more complex than amorphous materials. Ceramic materials are sintered by viscous sintering like amorphous materials, but material transfer occurs in at least six different ways, defined as the sintering mechanism. These mechanisms are important for the densification process.

Grain boundary diffusion and lattice diffusion from the grain boundary to the pore are the most important mechanisms for densification in ceramic materials (Kidong et al., 2016). At this point, controlling the viscosity of the liquid phase formed as a result of the melting of feldspars and other fluxing agents during the sintering process of ceramic materials is very important for an effective firing process. We know from the literature that sintering rates for industrial compositions containing alkaline earth oxides vary between 1.5% and 4.6%/min. We also know that compositions rich in sodium have a higher activation energy of the viscous flow. Most importantly, these energy values largely depend on $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (Silva et al., 2012; Conte et al., 2018). As mentioned before, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, MgO/CaO and also $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ can be used to control the sintering of ceramic materials (Aydın and Casin, 2021; Ramadan et al., 2008).

The main purpose of this study is to examine the possibility of using a mixture of LCD waste glass, DWTP and adobe household waste in the production of ceramic tiles group.

The sintered samples were characterized and the obtained results were discussed.

2. EXPERIMENTAL

2.1.Raw Materials and Preparation of Tiles

Samples were prepared under industrial conditions in Kaleseramik laboratories. Standart porcelain tile body compositions (R) contain sodium feldspar, kaolin, clay, and zircon ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$). The chemical compositions of the other raw materials used in porcelain tile body formulation are provided by the Kaleseramik Company. In this study, a mixture of ground drinking water treatment (DWTP) sludge and adobe waste (AW), which is used in ground improvement works in the construction field and the grain size is 74 μm , was used. DWTP sludge came from the water treatment plant in the south of Turkey. The adobe house waste that were emerged by the demolition of an adobe houses built using local clays in the 1950s in the south of Turkey were used by decomposing them from their straw. In the light of preliminary studies, the mixture of DWTP sludge and adobe house waste (AW) was added at a rate of 5–15–25% to the reference porcelain tile composition these mixtures were labelled M5, M15 and M25, respectively. Reference porcelain tiling and waste raw mix containing body compositions were ground in a ball mill below 63 μm . The slurry taken from the mill was dried at 110 °C and then humidified with 7 wt% water. The granulated powders were pressed at 130 bar using a 50x100 mm mould using a uniaxial press and then dried at 110°C. The samples were sintered at 1185 °C for 45 min in an industrial roller kiln in the Kaleseramik factory.

2.2.Characterization

The raw materials chemical compositions were determined using an X-ray fluorescence analyzer (Panalytical Axios XRF). Sintered samples were investigated by Panalytical brand Empyrean model X-ray diffractometer ($2\theta=10-70^\circ$). The morphological features of sintered samples were characterized by scanning electron microscopy.

Grain size distribution was conducted by using a vibratory sieve shaker (Retch Vibratory Sieve Shaker AS 200).The diameters and weights of each specimen were measured before and after firing. The firing shrinkage were measured and determined on each specimen. Water absorption of sintered tiles with and without binder was measured according to ISO 10545–3 standard.

The dry bending strength of tiles was measured by using a three-point bending test (Gabrielli CR5/650, Kaleseramik Research Centre) according to the ISO 10545-4 standard. The color values in the CIELab color space (L^* , a , b) of the fired samples were determined by using a spectrophotometer (Minolta Konica, Kaleseramik Research Centre).

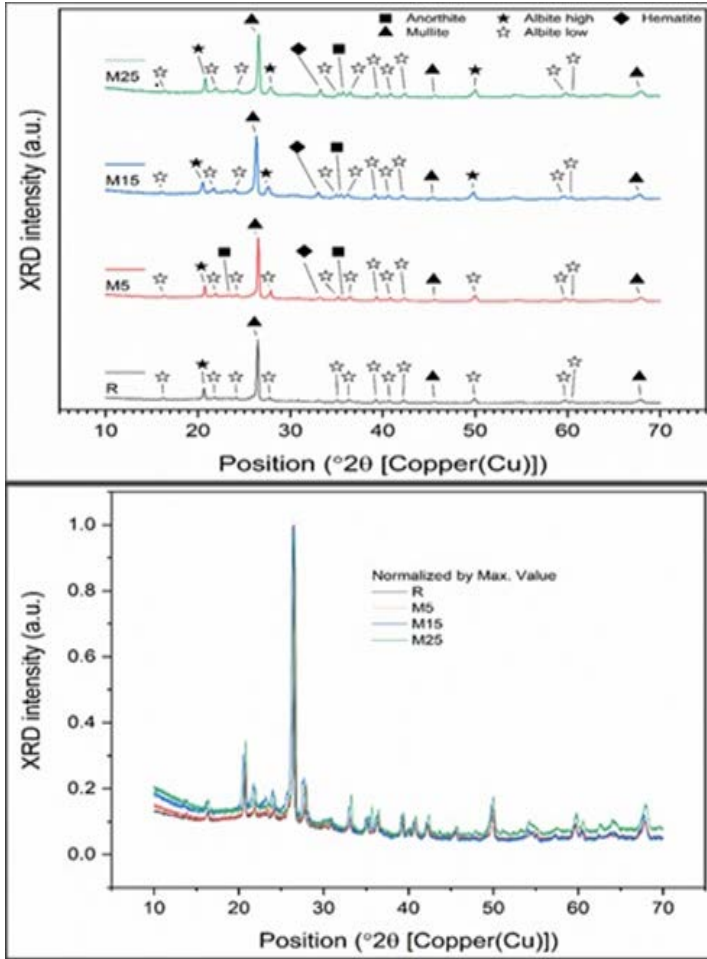
3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1.Phase and Microstructure Analyses

XRD analysis on sintered samples revealed the presence of albite ($\text{Ca}_{0.61}\text{Fe}_{0.49}\text{Mg}_{0.76}\text{O}_6\text{Si}_2$), anorthite, ($\text{Al}_2\text{Ca}_1\text{O}_8\text{Si}_2$), mullite and hematite as seen on Fig 1. The main crystalline phases are anorthite and mullite, hematite and albite are the minor crystalline phases. In porcelain bodies, there is a fully glassy structure and the XRD curves have an amorphous hump characteristic at a diffraction angle between 20° and 35° due to the network-forming oxides as SiO_2 and Al_2O_3 as seen Fig.1. As

seen in Fig. 1. the height of the amorphous hump in M5, M15 and M25 bodies increased with the addition of LCD waste glass compared to the R body. Anorthite and mullite peak intensities in M5, M15, and M25 are significantly higher than R and as a result, higher strength was obtained in M5, M15, and M25 bodies than R bodies. Mullite is the main phase that is responsible for the strength of ceramic bodies. Anorthite is also contributed to high strength due to the second phase addition (Aydın and Casin, 2021; Ramadan et al., 2008).

Figure 1. XRD Patterns of the R, M5, M15 and M25 Samples



Secondary electrons were used to analyses surface morphology. As seen on Fig. 2a, the reference (R) body contains isolated pores.

**Figure 2. SEM Micrographs of Fractured Surface of the Samples
a R, b M5, c M15 and d M25**

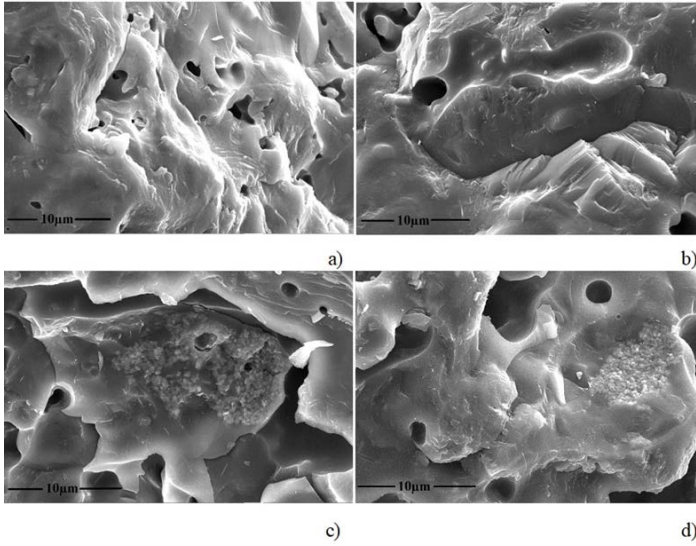


Figure 3 shows the micrograph of the R body

**Figure 3. SEM Image and EDS Analysis of the Fracture Surface
of the R Sample**

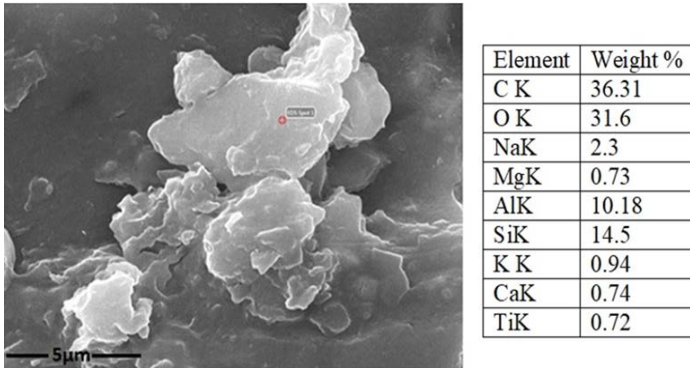


Figure 4 shows the micrograph of the M5 body. M5 body contains higher amount of non-spherical isolated pores compared

to R body. The higher amount of pores is responsible for higher water absorption value.

Figure 4. SEM Image and EDS Analysis of the Fracture Surface of the M5 Sample

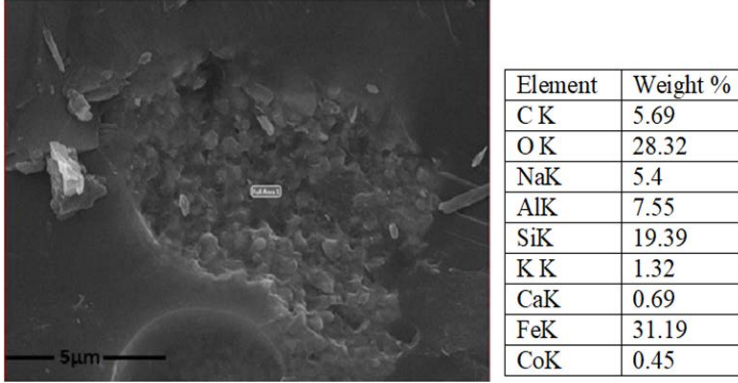


Figure 5 shows the microstructure of M15 body. M15 body contains larger spherical isolated pores compared to M5 and R body. This situation resulted in higher water absorption and lower bending strength than M5 and R body.

Figure 5. SEM Image and EDS Analysis of the Fracture Surface of the M15 Sample

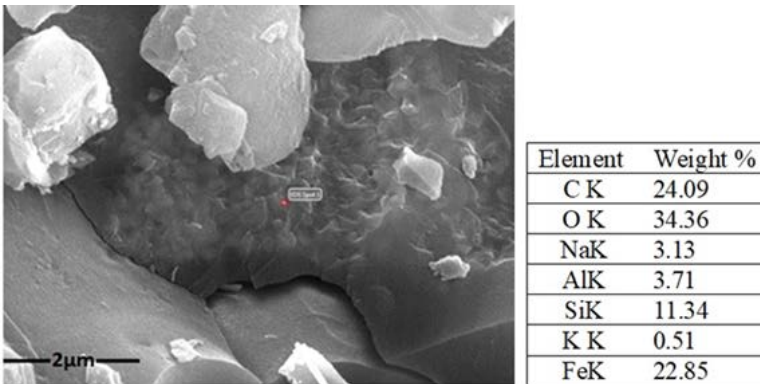
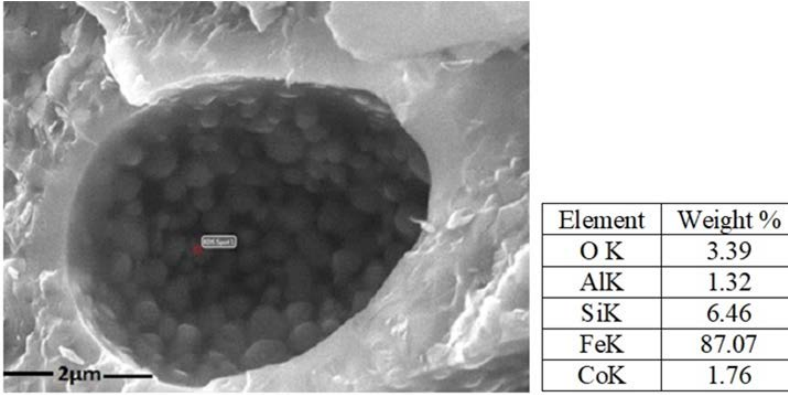


Figure 6 shows the microstructure of M25 body. M25 body contains larger spherical isolated pores compared to M5 and

R body. This situation resulted in higher water absorption and lower bending strength than M5 and R body. As seen in Figure 6, hematite crystals were detected by EDS spot analysis.

Figure 6. SEM Image and EDS Analysis of the Fracture Surface of the M25 Sample



As a result of EDS analyses, any the heavy metals, organic toxic compounds were not detected. Especially, these results indicate that with nearly 10 and 30 wt. % of waste incorporated, there is a glass matrix saturation, where the heavy metals, organic toxic compounds absorption as part of the glass random structure. These phases in general are chemically and environmentally stable as they are generally included in the glass structure.

3.2.Batch and Chemical Compositions

The chemical compositions are given in Table 1. As seen in Table 1, LCD glass contains B_2O_3 , CaO , SiO_2 and Al_2O_3 . DWTP sludge also consists of Fe_2O_3 . The Fe_2O_3 content of DWTP sludge caused brownish color formation in the bodies.

Table 1. Chemical Compositions of the Reference (R), AW, DWTP Sludge and LCD (wt %)

Oxide	R	Clay	Kaolin	Na Feldspar	AW	DWTP sludge	LCD	M5	M15	M25
SiO ₂	62.6	59.0	65.0	70.0	51.90	16.02	61.2	61.0	58.15	55.3
Al ₂ O ₃	19.7	25.0	22.0	18.0	19.51	2.62	16.3	18.28	17.51	16.74
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	10.12	0.50	0.50	0.50
Na ₂ O	4.9	0.6	0.20	10.5	1.90	0.30	1	5.01	4.57	4.14
K ₂ O	0.8	2.7	0.30	0.30	2.80	0.31	-	0.96	1.02	1.08
MgO	0.2	0.7	0.15	0.20	8.51	1.15	1.16	0.59	1.04	1.49
CaO	0.3	0.6	0.20	0.30	5.22	8.10	8.2	1.05	1.68	2.32
SrO	-	-	-	-	-	-	3.2	0.16	0.16	0.16
Fe ₂ O ₃	0.4	1.0	0.50	0.02	5.32	48.23	-	1.66	4.30	6.94
TiO ₂	0.3	1.50	0.50	0.02	2.53	0.20	-	0.52	0.61	0.69
BaO	-	-	-	-	-	-	1.4	0.07	0.07	0.07
ZrO ₂	6.6	-	-	-	-	-	0.1	5.94	5.28	4.6
SnO ₂	-	-	-	-	-	-	0.2	0.009	0.02	0.04
ZnO	-	-	-	-	-	1.12	-	0.16	0.16	0.16
MnO	-	-	-	-	2.31	-	-	0.05	0.17	0.28
Mn ₃ O ₄	-	-	-	-	-	0.38	-	0.009	0.02	0.04
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LOI*	3.2	8.5	10	0.1	-	21.11	-	3.76	4.46	5.15

LCD containing B₂O₃ was used as sintering promoters because B₂O₃ is also a strong flux and it reduces surface tension. Since DWTP sludge and AW contain SiO₂, Al₂O₃, alkaline and alkaline-earth. The batch formulations are given in Table 2.

Table 2. Batch Formulations of the Reference (R) and Newly Developed Porcelain Tiles M5, M15 and M25

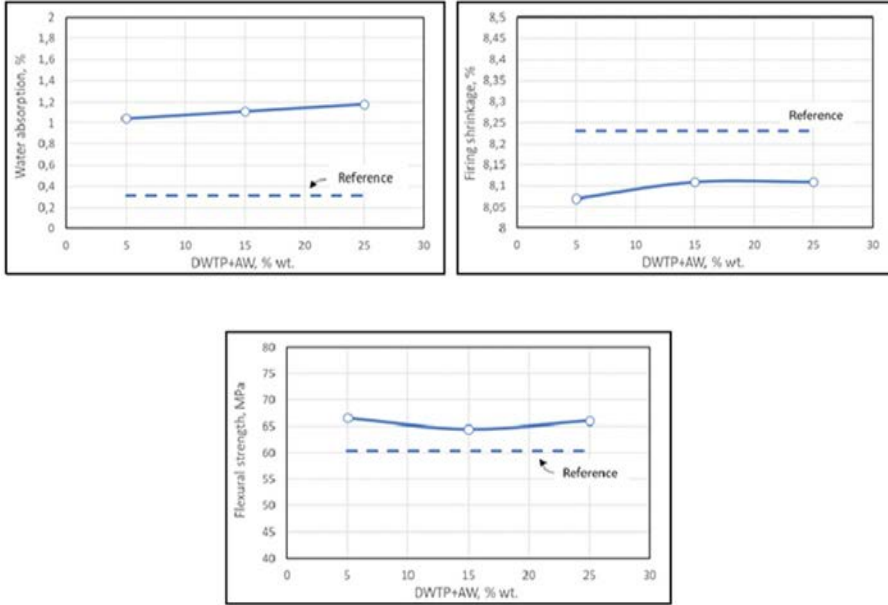
Raw materials (%wt)	R	M5	M15	M25
Sodium feldspar	50	45	40	35
Clay	30	27	24	21
Kaolin	10	9	8	7
Zircon	10	9	8	7
DWTP sludge+AW	-	5	15	25
LCD	-	5	5	5

Bulk density, firing shrinkage, water absorption, flexural strength and color indexes were measured to determine physical properties (see fig.7). Shrinkage is an important feature of ceramic tiles. Minor shrinkages that may occur due to sintering

temperature may ultimately lead to related changes in mechanical properties. Shrinkage values of the samples decreased compared to R body. Although the firing shrinkage decreased and water absorption increased, waste-based mixtures (M5, M15, M25) showed higher bending strength than the R body. Anorthite is contributed to high strength due to the second phase addition (Aydın and Casin, 2021; Aydın and Paksoy, 2019).

The grain size distribution was given in Table 3. There was an increase in M5, M15 and M25 bodies than R. This resulted in an increase in water absorptions. The M25 sample has the highest water absorption value due to the higher grain size distribution. And also, the loss of ignition value of DWTP sludge is about to 21 %. This value resulted in an increase in water absorption. The strength of the porcelain bodies can be explained by using three major theories; the mullite hypothesis, the matrix reinforcement hypothesis and the dispersion-strengthening hypothesis. In this study, it can be said that the presence of mullite and anorthite phases causes the strength increase. Thus, the dispersion-strengthening hypothesis can be confirmed. Also, the presence of crystal materials in the glassy phase provides the formation of a strong glass-crystal composition. Thus, toughness and fracture resistance are increased. The crystal particles prevent the microfractures from being pushed forward and provide a strong structure.

Figure 7. Water Absorption, Firing Shrinkage and Flexural Strength Values Related to DWTP + AW % wt

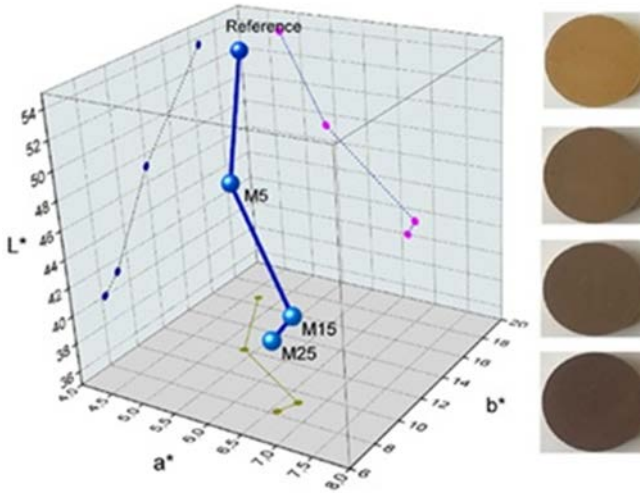


According to Table 3 and Figure 8, samples prepared with waste mix resulted in darker colors than the reference body (R). L values were observed to decrease with increasing waste mix addition. Samples with waste additives presented dark brown color. It should be due to the fact that the waste mixture added to the reference porcelain tile composition has a high amount of iron oxide in their composition. The high amount of iron oxide resulted in the formation of hematite phases in the M5, M15 and M25 bodies. The hematite phase is responsible for dark brown color (Khater et al., 2015).

Table 3. The Mechanical and Physical Properties of Sintered Samples

Sample code	Firing shrinkage %	Water absorption %	Bending Strength N/mm ²	Bulk density	Grain size distribution D ₅₀	Colour values		
				g/cm ³				
R	8.23	0.31	60.4	2.39	7.824	53.55	4.67	16.67
M5	8.07	1.04	66,6	2.40	8.819	47.12	5.35	12.01
M15	8.11	1.11	64.5	2.39	8.996	41.12	6.71	9.23
M25	8.11	1.18	66.1	2.37	9.022	39.99	6.59	8.23

Figure 8. CIELab Projection of Samples Colour



4. CONCLUSION

This research shows that low-cost floor tiles can be produced by using wastes (DWTP-AW and LCD wastes) as raw materials in certain proportions. Secondary glass (LCD), which is

known to change the sinter crystallization process, was added to the porcelain tile compositions in the same proportions. Quartz, mullite, anorthite, albite, and hematite crystals are seen in the texture of ceramic samples formed during heat treatment. The addition of DWTP-AW did not significantly change the density and crystallization of the fired tile samples. But the addition of wastes affected significantly the vitrification. Higher amorphous structures characteristic for silicate than reference body (R) were detected. This result may be the most important finding for this work because among 10 % and 30 % of waste addition provided a glass matrix saturation, where the heavy metals, organic toxic compounds absorption as part of the glass random structure. These phases in general are chemically and environmentally stable as we know that they are generally included in the glass structure. Although the water absorption values of the waste-added porcelain tile samples were higher than the R body, the mechanical strengths of the waste-added bodies were higher than the R body. We may conclude, this study shows that low-cost floor tiles can be produced from DWTP-AW and LCD wastes. Especially in terms of the development of waste management policies and environmental awareness today, it has been shown in this study that the waste materials used in the study can be used as alternative raw materials in the production of ceramic floor tiles.

Acknowledgement

Raw materials, industrial standard test applications and laboratory facilities were supported by the Kaleceramic Company (Çanakkale/Turkey). The authors would like to thank Kale Seramik A.Ş. Çanakkale, Turkey. We would like to thank Prof. Waldemar Pichór for his help throughout this study. The authors also would like to thank Dr. Baki Bağrıaçık for supplying DWTP sludge and adobe house waste (AW).

REFERENCES

- Aydın, T. Casin, E. (2021). Mixed alkali and mixed alkaline-earth effect in ceramic sanitaryware bodies incorporated with blast furnace slag. *Waste Biomass Valorization*; 12, 2685-2702.
- Aydın, T. Paksoy, C. (2019). The effect of cement raw mix waste dust on porcelain tile properties. *Journal of Australian Ceramic Society*, 55, 37–45.
- Cetin, S. Marangoni, M. Bernardo, E. (2015). Lightweight glass ceramic tiles from the sintering of mining tailings. *Ceramics International*, 41, 5294-5300.
- Conte, S. Zanelli, C. Ardit, M. Cruciani, G. Dondi, M. (2018). Predicting viscosity and surface tension at high temperature of porcelain stoneware bodies: A methodological approach. *Materials*, 11(12), 2475.
- Sanchez, E. Ten, J.G., Sanz, V. Moreno, A. (2010). Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramics International*, 36, 831-845.
- Jie, Y. Lushi, S. Jun, X. Limesi, J. Song, H. Sheng, S. Jianrong, Q. (2013). Physical and chemical characterization of ashes from a municipal solid waste incinerator in China. *Waste Management & Research*. 201; 31: 663-673.
- Khater, G.A., Safiah, M.O.A., Hamzawy, E.M.A. (2015). Augite anorthite glass-ceramics from residues of basalt quarry and ceramic wastes. *Processing and Application of Ceramics*, 9(2), 117–123.
- Kidong, K. Kicheol, K. Jonghee, H. (2016). Characterization of ceramic tiles containing LCD waste glass. *Ceramics International*, 42(6), 7626-7631.

- Ramadan, M.O., Fouad, H.A., Hassanain, A.M. (2008). Reuse of water treatment plant sludge in brick manufacturing Journal of Applied Sciences Research; 4, 1223-1229.
- Rodríguez, N.H., Ramírez, S.M., Blanco-Varela, M.T., Guillem, M., Puig, J., Larrotcha, E., Flores, J. 82011). Evaluation of spray-dried sludge from drinking water treatment plants as a prime material for clinker manufacture. Cement and Concrete Research; 33, 267-275.
- Silva, A.C., Santos, S.C., Mello-Castanho, S.R.H. (2012).Transition metals in glass formation. Materials Science Forum; 727, 1496-1501.

ENAVISION 250 METAL YAZICI İLE ÜRETİLEN NİKEL ESASLI INCONEL 718 ALAŞIMININ YORULMA DAYANIMININ İNCELENMESİ

İdris GÖKALP¹

Ümit Gencay BAŞÇI²

Egemen AVCU³

Hasan KAYA⁴

Rıdvan YAMANOĞLU⁵

1. GİRİŞ

Eklemeli imalat (Eİ) geleneksel üretim yöntemlerine yeni bir bakış açısı getirerek günümüzün en fazla üzerinde çalışılan üretim tekniklerinden birisi haline gelmiştir. Birçok devlet eklemeli imalat teknolojisine stratejik nitelikte yaklaşmaktadır. Eklemeli imalatın doğuşunun ardından günümüze kadar geçen süreçte bu teknolojinin yaygınlaşmasının en önemli göstergelerinden bazıları metal yazıcı üreticileri ve bu yazıcılar

¹ Arş. Gör. Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, idris.gokalp@kocaeli.edu.tr, 0000-0001-5270-696X.

² Yüksek Mühendis, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, umit.basci@poligonmuhendislik.com, 0000-0001-7205-2764.

³ Doç. Dr. Ford Otosan İhsaniye Otomotiv Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri, Makine Resim ve Konstrüksiyon Programı, egemen.avcu@kocaeli.edu.tr, 0000-0002-3244-1316.

⁴ Prof. Dr. Hereke Asım Kocabıyık Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri, Metalurji Programı, hasan.kaya@kocaeli.edu.tr, 0000-0002-4461-8764.

⁵ Prof. Dr. Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, ryamanoglu@kocaeli.edu.tr, 0000-0002-4661-8215.

için hammadde üreticilerinin sayısındaki artıştır. Türkiye’de de son yıllarda hem eklemeli imalata yönelik yazıcıların üretimi hem de hammadde niteliğindeki tozların üretimi üzerinde önemli gelişmeler yaşanmaktadır. Ülkemiz ilk eklemeli imalat için metal yazıcısını Bursa’da yer alan ERMAKSAN A.Ş. üretmiştir. Enavision olarak nitelendirilen bu cihaz ile yapılan çalışmalar ülke içinde Eİ alanındaki gelişmelere destek verecek nitelikte olacaktır. Bu çalışmada da bu amaçla Ermaksan A.Ş.’nin ENAVISION 250 makinesinde Inconel 718 alaşımı üretilmiş ve ardından yorulma özellikleri incelenmiştir. Elde edilen değerlerin literatür ile uyumu dikkate alınarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

Nikel esaslı süper alaşımlar 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda iyi yorulma dayanımı, yüksek sürünme ve korozyon direnci gibi özellikler göstermeleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [1,2]. Diğer yandan nikel esaslı süper alaşımlar yüksek sıcaklıklarda mükemmel aşınma dayanımı ve kaynaklanabilirlikleri nedeniyle de dikkat çekmektedirler. Bu üstün özelliklerinden dolayı nikel esaslı alaşımlar havacılık, gaz türbini, nükleer reaktörler ve rotorlarda tercih edilmektedirler [2,3]. Nikel esaslı alaşımlarda özellikle In718 alaşımı ayrıca yüksek sıcaklıklarda mükemmel sürünme ve yorulma dayanımı göstermektedir. Bu üstün özellikler In718 γ -matrisinde yer alan γ'' (Ni_3Nb) ve γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$) fazlarından kaynaklanmaktadır [4]. Tane sınırlarında çöken Laves ($\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}$)₂ ($\text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ti}$) ve δ (Ni_3Nb) fazları da mekanik özellikler üzerinde etkin rol oynamaktadır. Yüksek basınçlı türbin disklerinde ve uçak motorlarında tercih edilen In718 alaşımı döküm/dövme gibi geleneksel üretim yöntemleri ve eklemeli imalat teknolojileri ile üretilebilmektedir [4,5]. In718 alaşımının zayıf işlenebilirliğinden dolayı geleneksel üretim yöntemlerinden sonra şekillendirilebilme ve kompleks bir tasarım elde edebilme gibi zorluklardan dolayı eklemeli imalat yöntemleri daha fazla tercih edilir hale gelmiştir [5,6].

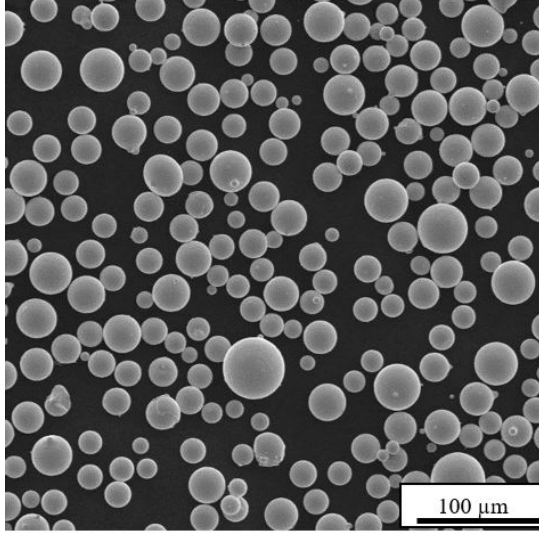
Eklemeli imalat yöntemi bilgisayar ortamında tasarımı hazırlanan parçanın katman katman üretilmesi prensibine dayanmaktadır. En yaygın kullanılan eklemeli imalat yöntemlerine elektron ışın ergitme (EBM) ve seçici lazer ergitme (SLM) gibi metotlar örnek olarak verilebilir [7,8]. Eİ teknolojileri arasında özellikle nihai parçada yüksek mekanik özellikler sağlayan SLM metodu yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [9]. Bu yöntem ile karmaşık şekilli birçok yapısal (titanyum ve paslanmaz çelik) malzemenin ve süper alaşımların (In718, Hastelloy, Nimonic, Udimet ve In625 alaşımları) üretimleri gerçekleştirilebilmektedir [10, 11, 12].

Bu çalışmada Türkiye’de üretilmiş ENAVISION 250 metal yazıcısı ile In718 alaşımının üretimi ve mikroyapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve ardından yorulma testi sonucunda elde edilen S-N eğrileri detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Son olarak yorulma kırılması SEM görüntüleri incelenerek hangi kırılma türlerinin (sünek, gevrek ve yorulma kırılması) meydana geldiği irdelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmada kullanılan In718 alaşım tozunun SEM görüntüsü Şekil 1’de verilmiştir. Tozların eklemeli imalat teknolojisi içi hem şekil hem de boyut açısından oldukça uygun olduğu görülmektedir. Tozlar mükemmele yakın derecede küresel şekle sahiptirler. Tozlarda uydu oluşumlarının gözükmemesi de tozların yüksek kalitesini kanıtlamaktadır. Bilindiği gibi toz yataklı eklemeli imalat teknolojilerinde tozların katman katman serilmesi gerektiğinden tozların bu serme işlemine yüksek akış kabiliyetleri ile tepki vermeleri beklenir. Bu tepkinin olumlu sonuçlanmasının en önemli nedeni tozların şekillerinin mümkün oldukça küresel olmasıdır. In718 alaşım tozunun kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de verilmiştir.

Şekil 1. In718 Alaşım Tozunun SEM Görüntüsü



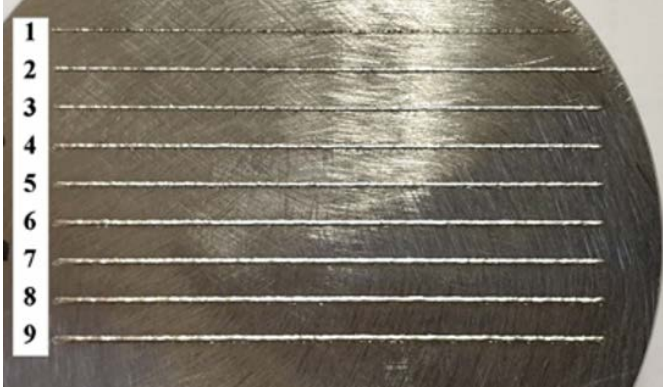
Tablo 1. In718 Alaşım Tozunun Kimyasal Kompozisyonu (ağ.%)

Element %	Ni Kalan	Cr 17,54	Mo 3,18	Nb 21,2	Ti 0,88	Al 0,44
--------------	-------------	-------------	------------	------------	------------	------------

In718 alaşım tozları için en uygun üretim parametrelerinin belirlenmesi için öncelikle 0,25 ile 2,25 J/mm arasında değişen 9 farklı LED değeri için lazer ile çizgisel analiz yapılmıştır. Bu LED değerlerinin belirlenmesinde lazer tarama hızı 200 mm/s olarak sabit tutulup lazer gücü 50 ile 450 W arasında değiştirilmiştir. SLM ile numune üretiminde lazer tarama açısı 67° olarak belirlenmiştir. Silindir şeklinde altlık malzeme üzerinde farklı LED değerleri elde edilen izlerin makro görüntüsü Şekil 2’de verilmiştir. İzlerin yüzey ve kesit incelemelerinin ardından seçilen farklı LED değerleri için 9 adet numune üretilmiştir. 10x10x20 mm ebatlarında üretilen numunelerin yoğunlukları incelendikten sonra en yüksek yoğunluklu numuneler tekrar üretilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda yukarıda belirtilen tozlar için SLM üretim proses

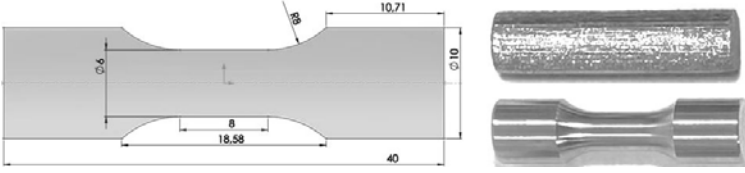
parametreleri; lazer gücü 350 W ve lazer tarama hızı 745 mm/s olarak belirlenmiştir (0,47 J/mm).

Şekil 2. In718 Alaşımı İçin Single Line Çalışması Sonrası Elde Edilen İzlerin Makro Görüntüsü



Üretim sonrası In718 alaşımının mikroyapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Metalografik işlemlerde 320, 600, 1000 ve 2000 grid SiC zımparalar ile numune yüzeyleri parlatılmaya hazır hale getirilmiştir. Ardından sırasıyla 3 ve 1 μm elmas solüsyonlar ile numune yüzeyleri parlatılmış ve dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Dağlama işlemi daldırma yöntemi ile Kral suyu çözeltisinde (HCl/HNO_3 3:1) yapılmıştır. Mikroyapı görüntülemeye Olympus Bx41m-Led marka optik mikroskop cihazı kullanılmıştır. ASTM E606/E606-12 standardına göre işlenen numunelere 20 Hz (1200rpm) frekans ile farklı yükler altında yorulma testi uygulanmıştır. Yorulma numunelerinin şematik ve makro görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Yorulma testinden sonra In718 numunelerinin kırılma yüzeyleri SEM ile incelenmiştir.

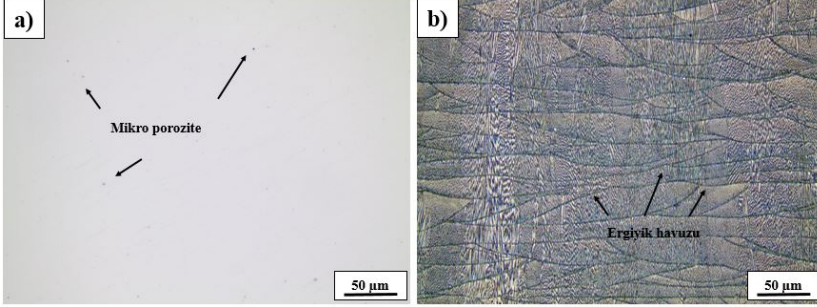
Şekil 3. ASTM E606/E606-12 Standardına Göre İşlenen Yorulma Numunelerinin Ölçü (a) ve Makro (b-c) Görüntüleri



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 4'te In718 alaşımının parlatılmış (Şekil 4-a) ve dağlanmış (Şekil 4-b) konumda mikroyapıları verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde sadece mikro boyutlarda gözeneklilik tespit edilmiştir. Genellikle yüksek veya düşük LED değerlerinde sırasıyla anahtar deliği gözenekliliği ve füzyon eksikliği gibi kusurlara rastlanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında proses parametreleri farklı LED değerleri denenerek belirlendiği için makro boyutta herhangi bir üretim hatası görülmemiştir. Katmanlı bir üretim prensibine dayanan SLM metodu doğası gereği içyapıda ergiyik havuzları oluşmaktadır. Elde edilen dağlanmış mikroyapı görüntülerinde ergiyik havuzları belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Li ve ark. tarafından SLM metodu ile In718 alaşımı üretilmiştir. Mikroyapısal karakterizasyon sonucunda bu çalışmaya benzer bir şekilde ergiyik havuzları ortaya çıkarılmıştır [13]. Başka bir çalışmada da Li ve ark. tarafından SLM yöntemi ile In718 alaşımı üretilmiştir. Farklı parametrelerde üretilen In718 alaşımında yüksek LED değerlerinde anahtar deliği gözenekliliği ile karşılaşılmıştır. Optimal bir LED değeri belirlenip üretilen numunelerde ise yukarıda belirtilen kusurlara rastlanılmamıştır [14]. SLM metodu ile yapılan üretimlerde malzemenin türü ve yapısına göre üretim parametrelerinin belirlenmesi kritik bir nokta olarak karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 4. In718 Alaşımının Parlatılmış (a) ve Dağlanmış (b) OM Görüntüleri

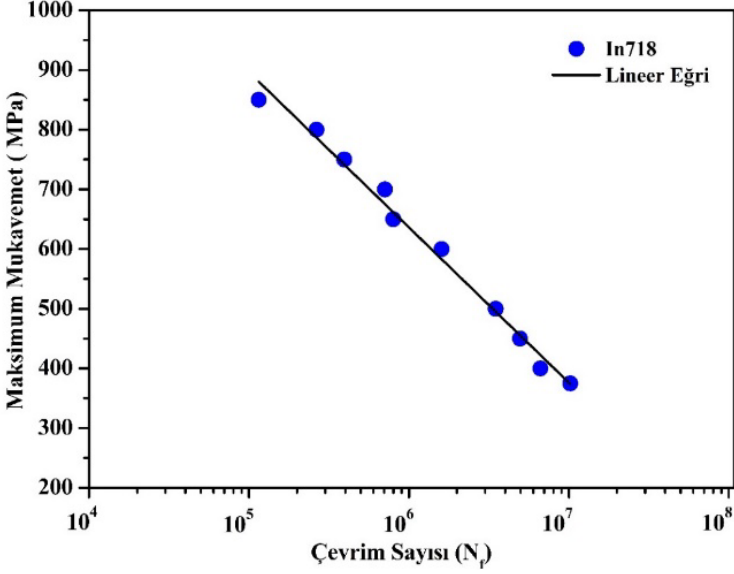


Yorulma testi sonrasında elde edilen In718 alaşımına ait S-N yorulma grafiği Şekil 5'te verilmiştir. S-N yorulma grafiğinde In718 alaşımının 10^4 ve 10^8 çevrim sayılarının arasında olduğu görülmektedir. Literatür ile karşılaştırıldığında In718 alaşımının benzer çevrim sayılarında olduğu tespit edilmiştir. Sun ve ark. SLM metodu ile üretilen In718 numunelerinin yorulma davranışını incelemiştir. S-N grafiğinde In718 alaşımının yorulma dayanımı çevrim sayılarının 10^4 ve 10^8 değerleri arasında olduğu belirlenmiştir [15].

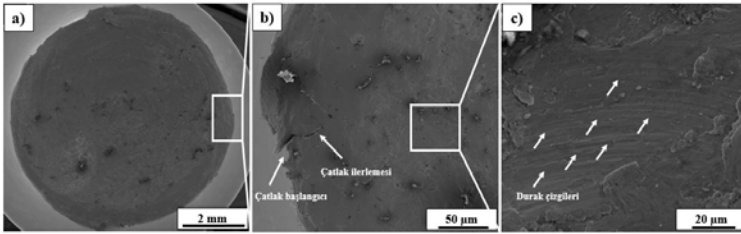
Şekil 6'da ise In718 alaşımının düşük ve yüksek büyütme ölçeklerinde kırılma yüzeyi SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde plastik deformasyon sonucu In718 alaşımının Şekil 6b'de görüldüğü gibi belirli bir bölgesinde çatlak başlangıcı ve büyümesi meydana gelmiştir. Diğer yandan Şekil 6c'de ise çevrim sayılarına bağlı olarak durak çizgileri (striation) belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Durak çizgilerinin oluşumu plastik deformasyon sonucu yorulmuş kırılan malzemelerde meydana gelen ayırt edici bir durumdur. Kırılma yüzeylerinde belirgin bir şekilde gevrek veya sünek kırılma türlerine rastlanılmamıştır. Her ne kadar çatlak başlangıcı ve ilerlemesi meydana gelmiş olsa da ani bir kırılma bölgesi tespit edilmemiştir. Ani bir kırılmanın meydana gelmemesinin sebebi olarak SLM metodu ile üretilen In718 alaşımının ince taneli olması ve içyapıda yer alan

çökeltilerden (γ'' (Ni₃Nb) - γ' Ni₃(Ti,Al)) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5. In718 Alaşımının S-N Yorulma Grafiği



Şekil 6. In718 Alaşımının Düşük (a) ve Yüksek (b-c) Büyütme Kırılma Yüzey SEM Görüntüleri



Sun ve ark. SLM metodu ile ürettikleri In718 alaşımlarının mikroyapısal karakterizasyonu ve yorulma dayanımını incelemiştir. In718 alaşımlarının yorulma kırılması sonrası SEM görüntülerinde çalışmamıza benzer bir şekilde çatlak başlangıcı ve ilerlemesi tespit edilmiştir. Diğer yandan çevrim sayılarına göre durak çizgileri belirgin bir şekilde görülmüştür [15]. Bir

diğer çalışmada ise Pei ve ark. tarafından SLM ile üretilen In718 alaşımının yorulma mukavemeti incelenmiştir. Plastik deformasyon sonucu kırılan numunelerin kırılma yüzeylerinde çatlak başlangıç bölgeleri tespit edilmiştir. Çatlakların ilerlemesi ile devam eden ve ardından kırılma ile sonuçlanan numunelerin yüzeylerinde durak çizgileri de görülmüştür [16].

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada In718 alaşımı eklemeli imalat yöntemlerinden biri olan SLM metodu ile üretilmiştir. In718 alaşımının mikroyapısal karakterizasyonu ve yorulma mukavemeti incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir;

- In718 alaşımı 350 W, 745 mm/s ve 0,47 J/mm LED değerlerinde üretilmiştir.
- Mikroyapısal karakterizasyonu sonucunda içyapıda ergiyik havuzları ortaya çıkmıştır. Ergiyik havuzlarının oluşumu SLM metodunun katmanlı üretim prensibinden kaynaklanmaktadır.
- Optimum bir LED değeri ile üretim sonrasında içyapıda makro gözeneklilik veya füzyon eksikliği gibi kusurlara rastlanılmamıştır.
- S-N yorulma dayanımı grafiğinde çevirim sayıları 10^4 ve 10^8 arasında elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje No: SAYEM 121D015).

KAYNAKÇA

1. Pei, C., Shi, D., Yuan, H., & Li, H. (2019). Assessment of mechanical properties and fatigue performance of a selective laser melted nickel-base superalloy Inconel 718. *Materials Science and Engineering: A*, 759, 278-287.
2. Hosseini, E., & Popovich, V. A. (2019). A review of mechanical properties of additively manufactured Inconel 718. *Additive Manufacturing*, 30, 100877.
3. Qi, H., Azer, M., & Ritter, A. (2009). Studies of standard heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of laser net shape manufactured Inconel 718. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40, 2410-2422.
4. Texier, D., Gómez, A. C., Pierret, S., Franchet, J. M., Pollock, T. M., Villechaise, P., & Cormier, J. (2016). Microstructural features controlling the variability in low-cycle fatigue properties of alloy Inconel 718DA at intermediate temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47, 1096-1109.
5. Song, Z., Gao, W., Wang, D., Wu, Z., Yan, M., Huang, L., & Zhang, X. (2021). Very-high-cycle fatigue behavior of Inconel 718 alloy fabricated by selective laser melting at elevated temperature. *Materials*, 14(4), 1001.
6. Gökalp, İ., Kırarç, M., Avcu, E., & Yamanoğlu, R. (2023). Dental uygulamalarda kullanılan CoCr alaşımlarının tribolojik özelliklerinin incelenmesi. *BİDGE Yayınları*, 117.
7. Wong, K. V., & Hernandez, A. (2012). A review of additive manufacturing. *International scholarly research notices*, (1), 208760.

8. Yamanoğlu, R., Kırar, M., & Gökalp, İ., (2023). SLM ile üretilen In625 alaşımı için ısııl işlemin mekanik özellikler üzerine etkisi. *Teori ve uygulamada mühendislik alanında yaşanan gelişmeler-Yaz Yayınları*, (233-249).
9. Kırar, M., Gökalp, İ., Yıldırır Avcu, Y., & Yamanoğlu, R., (2023). CoCr alaşımının SLM ile üretim parametrelerinin mikroyapı üzerine etkisi. *Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Alanında Farklı Yaklaşımlar- BİDGE*, (7-20)
10. Kladovasilakis, N., Charalampous, P., Tsongas, K., Kostavelis, I., Tzovaras, D., & Tzetzis, D. (2022). Influence of selective laser melting additive manufacturing parameters in Inconel 718 superalloy. *Materials*, 15(4), 1362.
11. Prasad, N. E., & Wanhill, R. J. (Eds.). (2017). Aerospace materials and material Technologies, Springer, (586).
12. Shahwaz, M., Nath, P., & Sen, I. (2022). A critical review on the microstructure and mechanical properties correlation of additively manufactured nickel-based superalloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 907, 164530.
13. Li, J., Zhao, Z., Bai, P., Qu, H., Liu, B., Li, L., & Guo, Z. (2019). Microstructural evolution and mechanical properties of IN718 alloy fabricated by selective laser melting following different heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, 772, 861-870.
14. Li, Y., Založnik, M., Zollinger, J., Dembinski, L., & Mathieu, A. (2021). Effects of the powder, laser parameters and surface conditions on the molten pool formation in the selective laser melting of IN718. *Journal of Materials Processing Technology*, 289, 116930.

15. Sun, R., Zhang, W., Liu, H., Xia, M., Bai, R., Cai, X., & Hu, P. (2023). Very-high-cycle-fatigue property of In718 manufactured by selective laser melting at elevated temperature: Microstructure-related failure behavior and life prediction. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1-15.
16. Pei, C., Shi, D., Yuan, H., & Li, H. (2019). Assessment of mechanical properties and fatigue performance of a selective laser melted nickel-base superalloy Inconel 718. *Materials Science and Engineering: A*, 759, 278-287.

SEMENTASYON ÇELİĞİNE UYGULANAN FARKLI ISIL İŞLEM SICAKLIKLARININ MEKANİK ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİLERİ¹

Ece SİMOOĞLU SARI²

Hasan KAYA³

Muzaffer ZEREN⁴

1. GİRİŞ

AISI 8620 düşük karbonlu sementasyon çeliğine uygulanan ısıtım işlemleri ile malzeme yüzeyinde yüksek mukavemet, çekirdekte daha yumuşak ve tok yapıya sahip mekanik özellikler kazandırılarak dişliler, miller, makine ve otomobil parçalarında zorlu çalışma ortamlarına maruz kalan malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır [1, 2, 3, 4, 5]. Kimyasal bileşiminin karmaşıklığı ve Cr, Ni ve Mo gibi yüksek alaşım elementi içermesi nedeniyle, aşınma direncinde uçak/havacılık endüstrileri ve otomobildeki uygulamalarını sınırlamaktadır [6, 7]. Bununla birlikte çeliklerdeki karbon miktarı azaldıkça talaşlı imalat yöntemiyle daha kolay şekillendirilebilirler. Düşük karbonlu çelikler, yüksek

¹ Çalışma İMASCON2022 Güz Kongresinde özet olarak sunulmuştur.

² Öğr. Gör. Kocaeli Üniversitesi, Hereke Asım Kocabıyık Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri, Metalurji Programı, ece.simooglu@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0001-5307-9654.

³ Prof. Dr. Hereke Asım Kocabıyık Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri, Metalurji Programı, hasan.kaya@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0002-4461-8764.

⁴ Prof. Dr. Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, zeren@kocaeli.edu.tr, ORCID: 0000-0001-5490-3799.

şekillendirilme kabiliyetlerinden dolayı imalat sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak istenilen sertliği vermemeleri kullanım için bir dezavantajdır [8]. İşlenebilirlik özelliklerinden dolayı AISI 8620 sementasyon çeliğine yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalara bağlı olarak yüzey sertliği, aşınma davranışı gibi mekanik özelliklere yönelik bulgular ortaya konmuştur [9, 10]. Bir malzemenin yüzeyde veya yüzeye çok yakın bir yerde güçlendirilmesi ve yüzeyde basınç gerilmelerinin oluşması sonucu oluşan çatlağının başlamasını engellemek için uygun yüzey sertleştirici ısıtma işlemi uygulanabilir [11]. Doğru ısıtma işlemi uygulanmış bir çelik malzeme ağırlıklı olarak temperlenmiş martenzit mikroyapısına sahiptir. Çeliğin yüzeyinden merkeze doğru martenzitin yapısı, miktarı ve özellikleri değişir. Özellikle sementasyon işlemi yapılmış çeliklerin yüzey kısmında özelliklerini etkileyen kalıntı östenit, kaba karbürler, tane sınırı karbürleri, fosfor segregasyonu ve yüzey oksitleri şeklinde mikroyapılar oluşabilir. Merkezde ise sertleşebilirliğe bağlı olarak, temperlenmiş martenzit, beynit veya ferrit ve perlitten oluşan mikroyapılar meydana gelebilir. Bu mikroyapılar, çeliğin mikroyapısında oluşan sertlik ve aşınma dayanımı gibi mekanik özelliklerini etkiler [2].

Isıtma işleminin aşınma davranışı üzerindeki etkisi benzer çalışmalarla incelenmiştir. Bu çalışma için AISI 8620 çeliği seçilmiştir çünkü istenen mekanik özellikleri elde etmek için genellikle ısıtma işleme tabi tutulan çeşitli güç aktarım bileşenlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [12]. Yüzeyi karbonlanmış çelikler için geleneksel ısıtma işlem yöntemleri, 850–950 °C'de karbonlamanın hemen ardından su verme veya yüzey karbonlanmış çeliğin 850–950 °C'ye aynı sıcaklıklara yeniden ısıtılması ve ardından oda sıcaklığına kadar su verilmesini içerir [13]. Karbonun, artan sertlik, kalıntı gerilim artık gerilim ve yorulma/gerilme mukavemeti ile sonuçlanan demir veya çelik yüzey tabakasına yayılır. Sementasyon işleminden sonra

uygulanan bir su verme işlem sırasında değişen parametrelerle, sertlik, mikro yapı, tane boyutu, tane yönü vb. gibi malzemenin ortaya çıkan özellikleri değiştirilebilir [14]. Isıl işlemin aşınma davranışı üzerindeki etkisi ise benzer çalışmalarla incelenmiştir [8, 15, 11].

Bu çalışmanın amacı farklı sıcaklıklarda sertleştirme işlemi uygulanan AISI 8620 sementasyon çeliğinin mikroyapı, sertlik ve aşınma üzerindeki etkilerini incelemektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, endüstride önemli kullanıma alanına sahip olan AISI 8620 çeliğinin, farklı sıcaklıklarda uygulanan sertleştirme işlemi sonrası mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

AISI 8620 sementasyon çeliği malzemesin kimyasal bileşenleri Tablo 1’de verilmiştir. Çalışma için 20mm çapındaki AISI 8620 sementasyon çeliğinden 15mm uzunluğunda numuneler şeklinde hassas kesme cihazında kesilmiştir. Elde edilen numunelere Protherm fırında farklı sıcaklıklarda ve farklı su verme ortamları uygulanarak sertleştirme işlemi yapılmıştır. Tablo 2’de uygulanan ısıl işlem parametreleri sunulmuştur.

Tablo 1. AISI 8620 Çeliğinin Kimyasal Bileşenleri (ağ.%)

Element	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	P	S	Fe
%	0,27	0,83	0,42	0,53	0,17	0,52	0,08	0,03	Kalan

Sertleştirme işlemi sonrası numunelerin mikro yapılarına Nikon mikroskopta Clemex programı ile bakılmıştır. Her bir numunenin sertlik değerleri Bulut Makine Mikrosertlik cihazıyla, aşınma oranları ise pin-on-disk ile ölçülmüştür.

Tablo 2. AISI 8620 Çeliğine Uygulanan Sertleştirme İşlemi Parametreleri

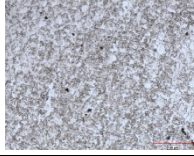
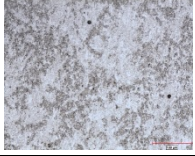
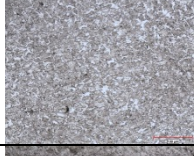
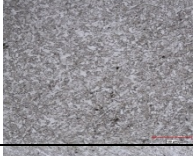
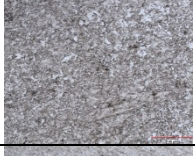
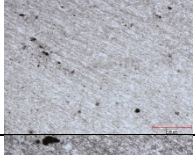
Sıcaklık (°C)				Soğutma Ortamı	Süre (dk)
800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	Suda	30 dk
800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	Kumda	

Elde edilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü için standart metalografi işlemleri ile hazırlanmıştır. Daha sonra sertlik değerlerinin ölçülebilmesi için mikrosertlik cihazında 1000 gr yük altında 10 s süre bekletilerek Vickers sertlik değerleri ölçüldü. Son olarak pin-on diskte 5mm çapında bilye ile 50 N yük altında aşınma işlemi uygulanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

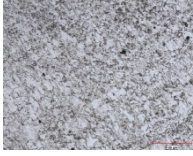
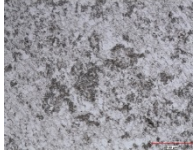
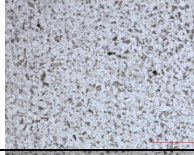
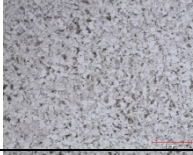
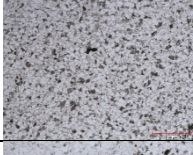
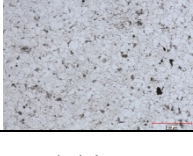
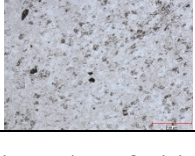
Farklı sıcaklık ve ortamlarda sertleştirilen AISI 8620 sementasyon çeliğinin mikroyapı görüntüleri Şekil 1 ve Şekil 2’ te gösterilmiştir. Şekil 1’ de farklı sıcaklıklarda 30 dk fırın ortamında tutulan numunelerin suda soğutma ile su verme ortamı sonrası mikroyapı görüntüleri incelendiğinde 800 °C de yüzeyde lifli martenzit yapı oluşmuşken merkeze doğru beynit yapı oluşmuştur. 850 °C de lifli martenzit, 900 °C ve 950 °C de iğnemsiz martenzit yapının olduğu görülmüştür [16, 13, 17, 4]. Çeliğin sertleşebilirliği düşükse, su verme hızına bağlı olarak çekirdek ferrite ve az miktarda perlite dönüşebilir. Çeliğin sertleşebilirliği yüksekse, çekirdekte martenzite dönüşebilir [13].

Şekil 1. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda ve Suda Soğutma ile Uygulanan Sertleştirme İşlemi Sonrası Mikroyapı Görüntüleri

	Suda Soğutma		
	Yüzey	Yüzey-Merkez	Merkez
800 °C			
850 °C			
900 °C			
950 °C			

Şekil 2’ de farklı sıcaklıklarda 30 dk fırın ortamında bekletilen tutulan numunelerin kumda soğutma ile su verme ortamı sonrası mikroyapı görüntüleri incelendiğinde 800 °C de beynit, 850 °C ve 900 °C de mikroyapıda küreselleştirilmiş ferrit-perlit oluşumu, 950 °C de ferrit-perlit mikroyapısının olduğu görülmüştür [18, 19].

Şekil 2. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda ve Suda Soğutma ile Uygulanan Sertleştirme İşlemi Sonrası Mikroyapı Görüntüleri

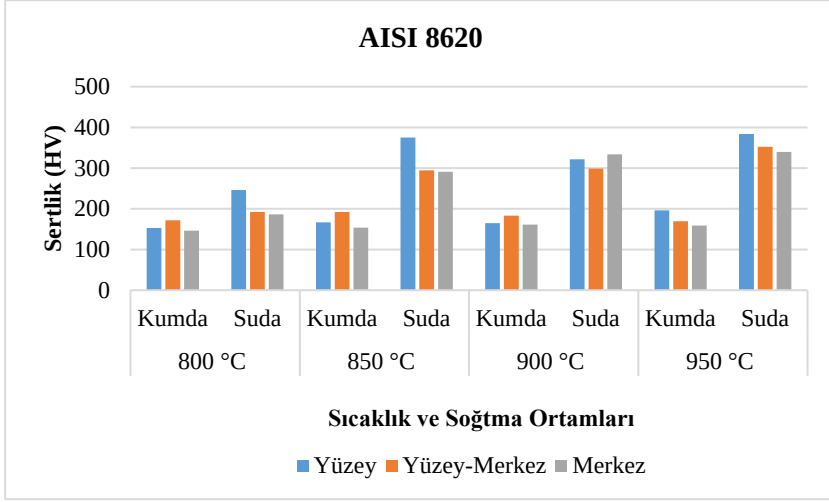
	Kumda Soğutma		
	Yüzey	Yüzey-Merkez	Merkez
800 °C			
850 °C			
900 °C			
950 °C			

20 mm x 10 mm boyutlarındaki numunelere dört farklı sıcaklığa ısıtılıp 30 dk bekletildikten sonra kumda ve suda soğutma işlemleri yapılan numunelerin önce metalografik hazırlanması yapılmıştır. Daha sonra sertlik değerleri Vickers sertlik ile ölçülmüştür.

Şekil 3’ te numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde numunenin yüzeyinde, yüzey-merkez arasında ve merkezde en yüksek sertlik değerinin 950 °C de suda soğutma yapılan ortamda sırasıyla 383,9 HV, 352,3 HV ve 339,7 HV olarak elde edildiği görülmüştür. Sertlik değerleri sıcaklık farkına göre karşılaştırıldığında en yüksek sertliği 950 °C ‘ nin vermiş olduğu bunun yanı sıra 850 °C ve 900 °C de de sertlik değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Soğutma ortamları açısından

karşılaştırıldığında ise suda soğutmanın kumda soğutmada daha sert bir yapı oluşturduğu görülmüştür.

Şekil 3. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda ve Su Verme Ortamlarda Uygulanan Sertleştirme İşlemi Sonrası Sertlik Değerlerinin Karşılaştırılması

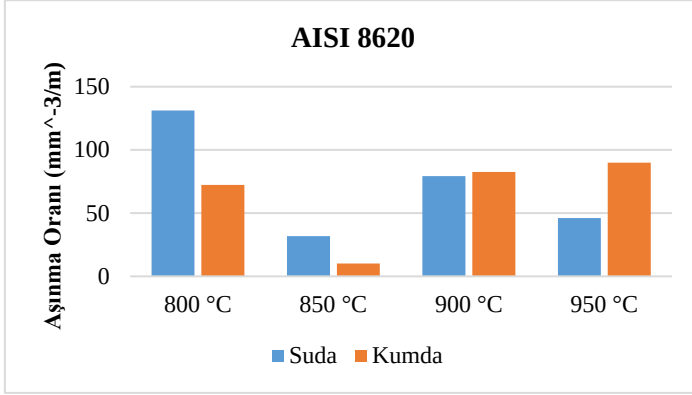


Aşınma, yüzey olayının bir özelliği olduğu için, iyileştirilmesi genellikle, istenen servis talebi derinliğine kadar nispeten yumuşak bir alt tabaka üzerinde sert bir yüzey oluşturarak ele alınır. Bu yaklaşım, toplu olarak nispeten daha maliyetli aşınmaya dirençli malzemenin kullanılmasını önleyerek bileşen maliyetini önemli ölçüde azaltabilir. Sünek metal matriste sert takviyeli parçacıkların varlığı, aşındırıcı uygulamalarda aşınmaya karşı direnç sağlayabilir [20]

Aşınma oranları karşılaştırıldığında 800 ve 850°C’ de suda soğutmanın kumda soğutmaya göre aşınma oranı daha fazladır. Diğer sıcaklıklarda ise aşınma oranı tam tersi oranlar göstermiştir, kumda soğutma yapılan numuneler suda soğutmaya göre daha yüksek aşınma oranı göstermiştir. Sertlik değerleri yüksek olan suda soğutma ortamlarının aşınma oranları

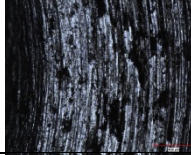
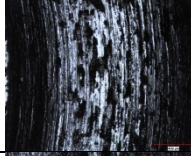
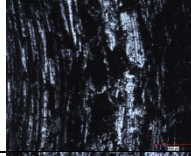
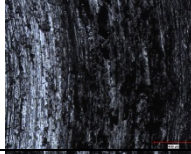
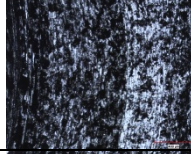
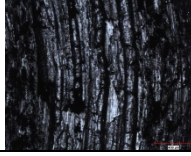
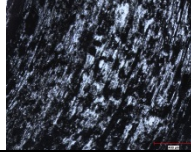
yüksek çıkarken sertlik değeri düşük olan kumda soğutma ortamlarında aşınma oranları daha düşük çıkmıştır.

Şekil 4. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda ve Farklı Su Verme Ortamlarında Uygulanan Sertleştirme İşlemi Sonrası Aşınma Oranlarının Karşılaştırılması

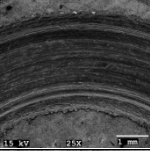
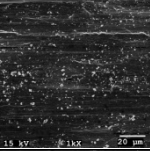
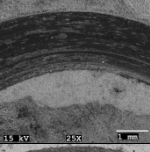
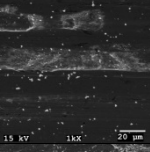
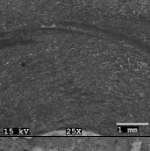
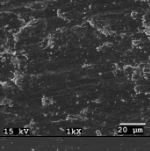
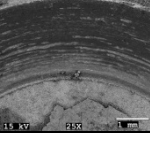
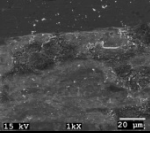


Şekil 5 de farklı sıcaklıklarda ve farklı su verme ortamlarında uygulanan sertleştirme işlemi sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri, şekil 6 ve 7 de ise SEM görüntüleri verilmiştir. Martensit fazının aşınma mekanizması, çoğunlukla, aşınmış yüzeyin kanallarından ayrıldığı mikro kesimler şeklinde malzeme kaldırmadır. Numunelerin aşınmış yüzeyinden aşınma yönünde oluşan çizgiler aşınmanın birincil aşınma mekanizması olduğunu görülmektedir. Pürüzlü aşınmış yüzeylerinin varlığı adhezif aşınmanın da olduğunu göstermektedir. Aşınma izlerinin, karşı yüzeyin sert veya nispeten daha yumuşak bir alt tabaka üzerindeki aşınma kalıntılarının aşındırıcı etkisinin bir sonucu olarak oluştuğu düşünülmektedir [20, 21]. Çalışmada kullanılan AISI 8620' ye ait mapping görüntüleri şekil 8'de verilmiştir.

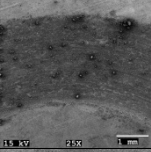
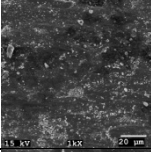
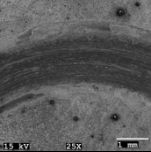
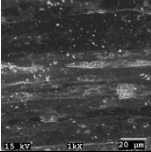
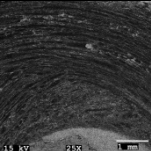
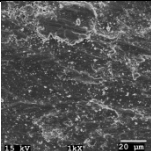
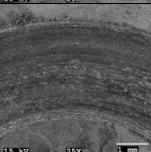
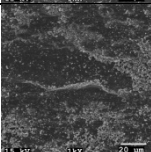
Şekil 5. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda ve Farklı Su Verme Ortamlarında Uygulanan Sertleştirme İşlemi Sonrası Numunelerin Optik Mikroskopta Aşınma Görüntüleri

	Suda	Kumda
800 °C		
850 °C		
900 °C		
950 °C		

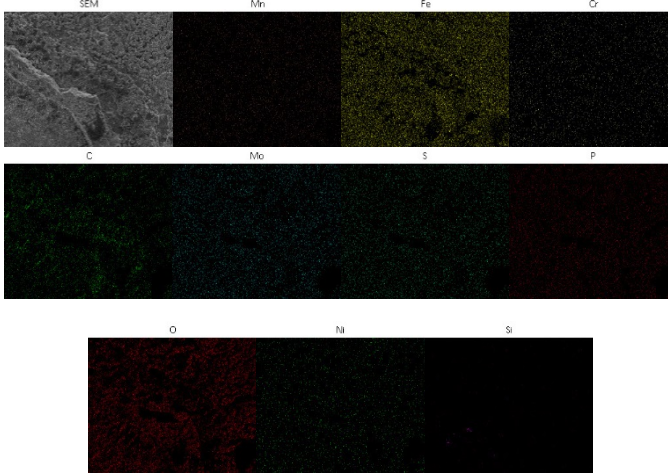
Şekil 6. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda Suda Soğutma İşlemi Sonrası Aşınma İzlerinin SEM Görüntüleri

	Aşınma Yüzeyi (25x)	Aşınma Yüzeyi (1kx)
800 °C		
850 °C		
900 °C		
950 °C		

Şekil 7. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda Kumda Soğutma İşlemi Sonrası Aşınma İzlerinin SEM Görüntüleri

	Aşınma Yüzeyi (25x)	Aşınma Yüzeyi (1kx)
800 °C		
850 °C		
900 °C		
950 °C		

Şekil 8. AISI 8620 Sementasyon Çeliğine Farklı Sıcaklıklarda Kumda Soğutma İşlemi Sonrası Aşınma İzlerinin Mapping Görüntüleri



4. SONUÇLAR

AISI 8620 sementasyon çeliğine uygulanan sertleştirme işlemleri sonrası en yüksek sertlik değerinin 950 °C de suda soğutma ortamı uygulanarak elde edilen malzemede olduğu görülmüştür.

Mikroyapı görüntülerinde farklı sıcaklıklarda ısıtılan AISI 8620 malzemesinin suda soğutmada daha sert olan martenzit fazına, kumda soğutmada ise ferrit-perlit fazına dönüştüğü görülmüştür.

Aşınma oranları karşılaştırıldığında en yüksek aşınma oranı 800 °C’ de suda soğutmada ve en düşük aşınma oranının 850 °C’ de kumda soğutmada olduğu görülmektedir. Kumda ve suda soğutma yapılan numunelerin aşınma oranları sıcaklığa bağlı olarak farklılık gösterdiği görülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] F. Güney, M. KAM, “AISI 8620 (20NiCrMo2) Çeliğinin Mekanik Özelliklerine Kriyojenik İşlemin Etkisinin İncelenmesi”, *Manufacturing Technologies and Applications*, Vol: 3, Issue: 2, 2022 (22-31).
- [2] O. Asi, “An Investigation of Retained Austenite Contents in Carburized SAE 8620 Steel”, *G. U. Journal of Science*, 17 (4):103-113 (2004).
- [3] V. Bedekar, R. Voothaluru, D. Yu, A. Wong, E. Galindo-Nava, S. B. Gorti, K. An, R. S. Hyde, “Effect of nickel on the kinematic stability of retained austenite in carburized bearing steels- In-situ neutron diffraction and crystal plasticity modeling of uniaxial tension tests in AISI 8620, 4320 and 3310 steels”, *International Journal of Plasticity*, 131 (2020) 102748.
- [4] O. S. Bharare, S. A. Sarve, V. V. Gengane, A. S. Sahane, P. C. Jikar, “Effect of various surface heat treatment methods and its parametric variation on the hardness properties of different steels grades”, *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- [5] F. N. Santiago, R. Meza, J. E. Oseguera, “Analysis of tribomechanical behavior of AISI 8620 steel treated by different plasma assisted processes”, *Materials Today: Proceedings* 13 (2019) 413-419.
- [6] J.Z. Lu, K.Y. Luo, F.Z. Dai, J.W. Zhong, L.Z. Xu, C.J. Yang, L. Zhang, Q.W. Wang, J.S. Zhong, D.K. Yang, Y.K. Zhang, “Effects of mutiple laser shock processing (LSP) impacts on mechanical properties and wear behaviors of AISI 8620 steel”, *Materials Science and Engineering A* 536 (2012) 57-63.

- [7] K. J. Choi, S. C. Yoo, J. Ham, J. H. Kim, S. Y. Jeong, “Fatigue behavior of AISI 8620 steel exposed to magnetic field”, *Journal of Alloys and Compounds* 764 (2018) 73-79.
- [8] İ. Karagöz, “Hardness change due to carburization time and material thickness during heat treatment of SAE 8620 (21NiCrMo2) plates”, *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, Vol: 6, No: 3, 2019 (748-754).
- [9] E. C. Ulaş, A. Akkurt, “Comparative Investigation of the Effects of Multiple Burnishing Surface Finishing on the Surface Properties of AISI 8620 Cementation Steel”, *Gazi Journal of Engineering Sciences*, vol. 8, No. 2, pp. 247-256, (2022).
- [10] M. A. Erden, F. Aydın, “Wear and mechanical properties of carburized AISI 8620 steel produced by power metallurgy”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Volume 28, Number 3, March 2021, Page 430.
- [11] K. Genel, M. Demirkol, “Effect of case depth on fatigue performance of AISI 8620 carburized steel”, *International Journal of Fatigue*, 21 (1999) 207-212.
- [12] S. Roy, J. Zhao, P. Shrotriya, S. Sundararajan, “Effect of laser treatment parameters on surface modification and tribological behavior of AISI 8620 steel”, *Tribology International*, 112 (2017) 94-102.
- [13] M. Erdoğan, S. Tekeli, “The effect of martensite volume fraction and particle size on the tensile properties of a surface-carburized AISI 8620 steel with a dual-phase core microstructure”, *Materials Characterization*, 49 (2003) 445-454.

- [14] S. Roy, S. Sundararajan, “The effect of heat treatment routes on the retained austenite and Tribomechanical properties of carburized AISI 8620 steel”, *Surface & Coatings Technology* 308 (2016) 236-243.
- [15] D. Schmidt, M. Galetz, M. Schütze, “Deposition of Manganese and Cobalt on Ferritic–Martensitic Steels via Pack Cementation Process”, *Oxit Met* (2013) 79:589-599.
- [16] M. Erdoğan, S. Tekeli, “The effect of martensite particle size on tensile fracture of surfacecarburised AISI 8620 steel with dual phase core microstructure”, *Materials and Design* 23 (2002) 597-604.
- [17] D. G. Agredo-Diaz, I. Angarita-Moncaleano, R. Rodriguez-Baracaldo, “Production and characterization of dual-phase steels from an AISI 8620 steel with high Mn content”, *DYNA*, vol. 88, no. 217, pp. 42-49, 2021.
- [18] L. F. Verdeja, J. I. Verdeja, R. Gonzalez, “Machinability Improvement Through Heat Treatment in 8620 Low-Carbon Alloyed Steel”, *Machining Science and Tehnology*, 13:529-542, 2009.
- [19] E. Ahmad, F. Karim, K. Saeed, T. Manzoor, G. H. Zalid, “Effect of cold rolling and annealing on the grain refinement of low alloy steel”, *Materials Science and Engineering* 60 (2014) 012029.
- [20] N. K. Paraye, S. P. Neog, P. K. Ghosh, S. Das, “Surface modification of AISI 8620 steel by in-situ grown TiC particle using TIG arcing”, *Surface & Coatings Technology* 405 (2021) 126533.
- [21] KG. Thirugnanasambantham, AG. Ganesh kumar, “Mechanistic studies on degradation in sliding wear behavior of carburized AISI 8620 steel at 1000C under

unlubricated conditions”, Materials Today: Proceedings
5 (2018) 6258-6267.

ABS PLASTİK YÜZEYLERDE METALİK KAPLAMA ÖN İŞLEMLERİN OPTİMİZASYONU

Ramazan KATIRCI¹

Taha OĞUZ²

1. GİRİŞ

ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene), yüksek darbe dayanımı, sertlik ve işlenebilirlik özelliklerine sahip, yaygın olarak kullanılan bir termoplastiktir. Üç monomerin (akrilonitril, bütadien ve stiren) bir kopolimeri olan ABS, kimyasal direnci, sertliği ve işleme kolaylığı nedeniyle özellikle otomotiv, elektronik ve beyaz eşya gibi sektörlerde tercih edilir (Kulich, Gaggar, Lowry, & Stepien, 2003; Shenavar & Abbasi, 2007).

ABS, geniş bir kullanım alanına sahip bir polimerdir ve özellikle yüksek darbe dayanımı ile sağlamlık gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Otomotiv sektöründe iç ve dış aksamlar için kullanılmakta, dayanıklılığı ve hafifliği sayesinde de yakıt tasarrufuna katkı sağlamaktadır. (Pradeep, Iyer, Kazan, & Pilla, 2017)

Elektronik endüstrisinde, çeşitli cihazların kasalarında ve parçalarda kullanılır, çünkü ABS, iyi elektriksel yalıtım özelliklerine sahiptir (Khan, Hilado, Agarwal, & Gupta, 2007).

¹ Prof. Dr., Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, ramazankatirci@sivas.edu.tr, ORCID: 0000-0003-2448-011X.

² Arş. Gör., Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, taha.oguz@sivas.edu.tr., ORCID: 0000-0003-4447-645X.

Dekoratif ürünlerde ise ABS, iyi bir yüzey işlenebilirliği sunmasıyla dikkat çeker (McCaskie, 2008). Ayrıca, oyuncak endüstrisinde, Lego gibi ürünlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Lu & Chen, 2023).

ABS'nin farklı uygulama alanlarına göre kaplanması gerekebilir (Olivera, Muralidhara, Venkatesh, Gopalakrishna, & Vivek, 2016). ABS'nin kaplanmasında elektrokaplama (Oğuz & Katirci, 2023b), yaygın olarak kullanılır. Elektrokaplama, ABS yüzeyine genellikle bakır, nikel veya krom gibi metal tabakalarının kaplanması işlemidir. Bu yöntem, ABS'ye yüksek yapışma gücü kazandırırken aynı zamanda korozyon direnci ve dekoratif bir görünüm sağlar.

ABS malzemelerin yüzeyine elektrokaplama yapabilmek için, öncelikle yüzeyin iletken hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, genellikle kimyasal kaplama yöntemi tercih edilir. Bu yöntemle, metal iyonları çözelti içerisinde ABS yüzeyine çöktürülerek iletken bir tabaka oluşturulur. Özellikle nikel ve bakır kaplamalar, bu süreçte yaygın olarak kullanılan metallerdir. Bu yöntem sayesinde, ABS yüzeyinin iletkenliği artırılarak, sonraki elektrokaplama adımlarının verimli ve homojen bir şekilde uygulanması mümkün hale gelir.

Elektrokaplama, yüksek yapışma gücü ve kaplama kalınlığı kontrolü sağlar (Oğuz & Katirci, 2023a). Elektrokaplama (Oğuz & Katirci, 2023b), dayanıklı kaplamalar sağlayan ve uygulanması pratik bir yöntemdir (Esmâ, Belks, & Ramazan, 2013; Oğuz & Katirci, 2023a, 2023b; Sezer, Ustametoglu, & Katirci, 2014).

ABS üzerine elektrokaplama yapmak, malzemeye metalik özellikler kazandırarak hem iletkenlik hem de dekoratif amaçlar için etkili bir yöntemdir. İletkenlik gerektiren elektronik uygulamalarda, ABS yüzeyine bakır veya nikel kaplanarak elektriksel iletkenlik sağlanır. Ayrıca, otomotiv ve beyaz eşya

sektörlerinde dekoratif amaçlarla krom kaplama (Katırcı & Oğuz, 2023), ABS'ye parlak ve dayanıklı bir metal görünümü kazandırır (Katırcı, 2015; Paunovic & Schlesinger, 2006; Winand, 1994).

ABS'leri elektrokaplama yapabilmek için bazı ön işlemler gereklidir, çünkü ABS'nin yüzeyi iletken değildir ve doğal olarak metal iyonlarıyla reaksiyona girmez. Bu nedenle, yüzeyi elektrokaplama için uygun hale getirmek için çeşitli ön işlemler uygulanması gerekmektedir. Literatürde yaygın olarak kullanılan ön işlemler şu şekildedir:

1. Yüzey Pürüzlendirme (Etching): ABS'nin elektrokaplama için hazırlanmasındaki ilk adım yüzeyin pürüzlü hale getirilmelidir. Bu işlem genellikle kromik asit ve sülfürik asit karışımı ile yapılır. Pürüzlendirme işlemi, ABS yüzeyindeki butadien fazını çözer ve mikroskobik düzeyde gözenekler oluşturur. Bu gözenekler, daha sonraki adımlarda metalin yüzeye iyi yapışmasını sağlar (Teixeira & Santini, 2005). Pürüzlendirme aşamasında kullanılan kimyasallar çevreyi kirletebilir ve bertaraf edilmediği takdirde zararlı etkileri olur. Özellikle hegzavalent kromun, insan sağlığı ve çevre açısından zararlı etkileri olduğu bilinmektedir (Alvarez, 2013; Winand, 1994).

Bazı çalışmalarda, yüzey pürüzlendirme işlemi mekanik veya fiziksel yöntemlerle yapılmaktadır. Örneğin, zımpara kağıdı kullanılarak yüzeyin pürüzlü hale getirilmesi bu yöntemlerden biridir (Uraz & Gürmen Özçelik, 2019). Pürüzlendirme işleme fiziksel yapılması kimyasal pürüzlendirmenin insana ve çevreye olan zararları göz önüne alındığında daha cazip olarak karşımıza çıkar.

2. Aktifleştirme (Activation): Pürüzlendirme işlemi sonrası, yüzeye metal iyonlarının tutunabilmesi için ABS yüzeyine bir katalizör uygulanır. Bu adımda genellikle paladyum-klorür ($PdCl_2$) çözeltisi kullanılır. Paladyum iyonları, yüzeyde metallere tutunacak bölgeler oluşturarak sonraki adımda yapılan

kimyasal kaplamanın başlamasını sağlar (Zhang, Kang, Sang, & Hirahara, 2018).

3. Kimyasal Kaplama (Chemical Plating): ABS'nin yüzeyi pürüzlendirilip aktifleştirildikten sonra, kimyasal kaplama işlemi uygulanır. Genellikle nikel veya bakır iyonları içeren bir çözelti kullanılarak, metal iyonları yüzeye çöktürülür. Bu işlem, ABS'nin yüzeyine ince bir metal tabakası ekleyerek, daha sonraki elektrokaplama işlemi için yüzeyi iletken hale getirir (Olivera et al., 2016).

4. Temizleme ve Durulama: Genellikle her aşamadan sonra yüzey, kaplama işlemine hazırlık için temizlenir ve nötralize edilir. Bu aşamada su bazlı çözeltilerle durulama yapılır ve kalıntılar temizlenir. Yüzeyin temiz olması, kaplama işleminin düzgün bir şekilde yapılabilmesi için oldukça önemlidir (Georgieva, Lazarova, Petrova, Tzaneva, & Dobрева, 2023).

Bu çalışmada, ABS yüzeylerinin elektrokaplama ile kaplanabilmesi için uygulanması gereken; yüzey pürüzlendirme, aktifleştirme ve kimyasal kaplama gibi ön proseslerin parametreleri değiştirilmiş daha verimli bir kaplama için süreç optimize edilmiştir. Ayrıca, kimyasal aşındırma yerine fiziksel aşındırma yöntemleri de denenmiş ve ABS yüzeyinin kimyasal aşındırma ile hazırlanmış numuneleri, fiziksel aşındırma ile hazırlanmış numunelerle karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. ÇALIŞMANIN İÇERİĞİ

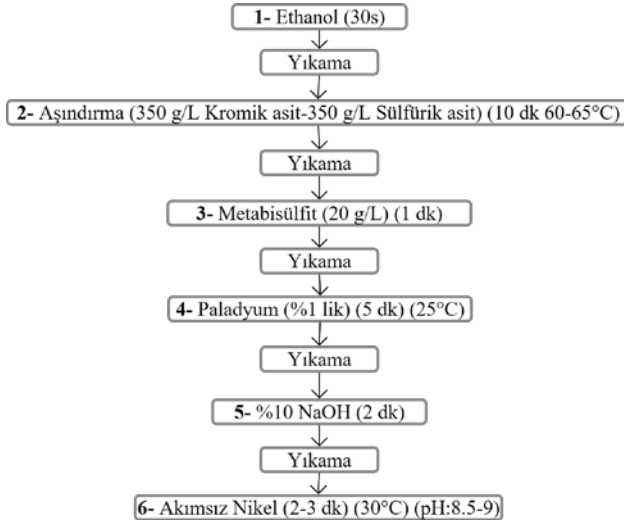
ABS'lerin metalik kaplanabilmesi için yüzeyin iletken hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için bazı ön proseslerden geçmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, Şema 1'de işlem adımları gösterilen ABS'nin metalik kaplanması için uygulanan temel ön prosesler sunulmuştur. Deneydeki ilgili ön proses adımları, bir

sonraki alt başlıkta ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Optimum değerlerin belirlenebilmesi amacıyla ön proses parametreleri değiştirilmiş, bazı durumlarda ise işlem adımlarından biri çıkarılmış veya yeni bir işlem eklenerek denemeler yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan ABS numuneleri cam elyaflı ve cam elyafsız olmak üzere iki gruba ayrılmış ve yüzeyin iletken hale getirilme süreci optimize edilmeye çalışılmıştır. Yüzeyin iletken olup olmadığı, uygulanan akımsız nikel kaplamanın kalitesi ölçülerek belirlenmiştir. Bu nedenle, akımsız nikel kaplama optimizasyonu yapılarak yüzeyin iletken hale gelmesi için gerekli parametreler en uygun şekilde ayarlanmıştır.

Bu süreçte özellikle kimyasal aşındırma aşamasında kullanıl bazı kimyasallar insan sağlığı açısından zararlıdır. Çalışmada optimum işlem şartları belirlendikten sonra, bu zararları en aza indirmek amacıyla kimyasal aşındırma yerine fiziksel aşındırma yöntemleri denenmiş ve bu yöntemlerin yüzey iletkenlikleri karşılaştırılmıştır.

Şema 1. ABS'nin Metalik Kaplanması İçin Uygulanan Temel Ön Prosesler



2.1.Deneysel Proses Adımları

1. *Etil Alkol ile Temizleme:* Numuneler, işlem öncesi 30 saniye süreyle etil alkol çözeltisinde bekletilerek yüzeydeki kir ve yağlardan arındırılmıştır.

Yıkama: Temizleme işlemi sonrasında numuneler saf su ile durulanmıştır.

2. *Aşındırma:* ABS yüzeyinin pürüzlendirilmesi için 350 g/L Kromik Asit ve 350 g/L Sülfürik Asit çözeltisi kullanılmıştır. Aşındırma işlemi 10 dakika boyunca 60-65°C’de gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki denemelerde bu süre optimize edilerek değiştirilmiştir.

Yıkama: Aşındırma işleminin ardından numuneler yeniden saf su ile yıkanmıştır.

3. *Metabisülfid:* 1 dakika boyunca 20 g/L metabisülfid çözeltisinde numuneler tutulmuştur.

Yıkama: Bu adımdan sonra saf su ile yeniden yıkama yapılmıştır.

4. *Paladyum Aktivasyonu:* Numuneler, %1’lik Paladyum çözeltisinde 25°C’de 5 dakika süreyle bekletilmiştir.

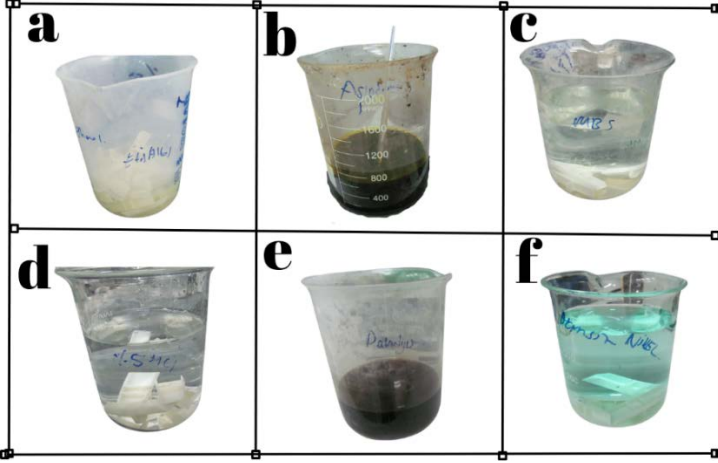
Yıkama: Paladyum aktivasyonundan sonra numuneler saf su ile yıkanmıştır.

5. *%10 NaOH Uygulaması:* Numuneler 2 dakika boyunca %10 NaOH çözeltisinde bekletilmiştir.

Yıkama: NaOH işleminden sonra saf su ile durulama yapılmıştır.

6. *Akımsız Nikel Kaplama:* Numuneler, pH 8.5-9 arasında ayarlanmış ve 30°C’de hazırlanan akımsız nikel çözeltisinde 2-3 dakika süreyle bekletilmiştir.

Şekil 2. Deneyisel süreçte kullanılan çözeltiler ve işlemler sırasıyla: a-Etil Alkol Çözeltisi, b-Aşındırma, c-Metabisülfid, d-%5 HCL, e-Dağlayıcı, f-Akımsız Nikel.



Şekil 3. Deneyisel süreçte aşındırma için kullanılan ABS numune örnekleri



2.2.Deneyisel çalışmalar

Deneylerde yukarıda verilen işlem sırası kullanılarak cam elyafı ve cam elyafsız numunelerde kaplama denemeleri yapılmıştır. Ancak, bu işlem sırasıyla ilk denemelerde nikel kaplama gözlemlenememiştir. Bu duruma neden olan faktörler arasında aşındırma süresi ve paladyum aktivasyon çözeltisinin olduğu düşünülmüş ve deneyler buna göre modifiye edilmiştir.

2.2.1.Aşındırma Süresi Artırımı

Aşındırma süresi sırasıyla 30 ve 40 dakikaya çıkarılarak deneyler tekrarlanmış, ancak numunelerde sadece hafif gri noktalar gözlemlenmiştir ve kaplama gerçekleşmemiştir.

2.2.2.Paladyum Aktivasyonun Modifikasyonu

Paladyum çözeltisinin konsantrasyonu artırılmış ve %20 Paladyum aktivasyon çözeltisi + %30 HCL çözeltisi hazırlanarak işlem tekrarlanmıştır. Bu değişiklik sonrasında cam elyafsız numunelerde 14 dakikalık akımsız nikel uygulaması sonucunda bazı bölgelerde kaplama gözlemlenmiştir.

2.2.3.Cam Elyafı Numunelerde Denemeler

Paladyum çözeltisinin modifikasyonundan sonra cam elyafı numunelerde yapılan denemelerde de orta kısımda hafif kaplama elde edilmiştir.

2.3. Deneysel Gözlemler ve Optimizasyon

Deneylerin ilerleyen aşamalarında, aşındırma ve paladyum aktivasyon süreçlerinin optimize edilmesiyle kaplama oranında iyileşme görülmüştür. Özellikle aşağıdaki parametreler optimize edilmiştir:

2.4.1.Aşındırma Süresi

Cam elyafı numunelerde aşındırma süresi 30 dakika olarak sabitlenmiştir.

2.4.2.Paladyum Çözeltisinin Hazırlanması

%25 Paladyum çözeltisi kullanılmış ve pH değeri 1.3-1.8 arasında tutulmuştur.

2.4.3.Akımsız Nikel Kaplama Süresi

Akımsız nikel çözeltisinde numuneler 10 dakika süreyle bekletilmiş ve daha iyi kaplama elde edilmiştir.

Deneylerde, NaOH yerine %5 HCL kullanılarak yapılan denemeler kaplama kalitesini artırmış ve homojen kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama sonuçları X-Ray analizleri ile değerlendirilmiş ve kaplama kalınlıkları ölçülmüştür.

2.5. Paladyum Aktivasyonuna Alternatif Yöntemler

Paladyum aktivasyonun yerine kullanılabilecek alternatif çözümler geliştirilmiş ve bu yöntemlerin etkisi deneysel olarak test edilmiştir. Aşağıdaki iki alternatif çözüm hazırlanarak denemeler gerçekleştirilmiştir:

2.4.1. Kalay Klorür ve Gümüş Nitrat Çözeltileri ile Aktivasyon

Alternatif olarak aşağıdaki çözeltiler hazırlanmış ve numuneler bu çözeltiler içinde bekletilmiştir:

- 1. Numune:** 15 g/L Kalay Klorür + 150 ml/L HCL
- 2. Numune:** 0.5 g/L Gümüş Nitrat + 2 ml/L TEA (pH: 8)

2.4.2. Deneme Prosedürü

Numuneler, yukarıdaki çözeltilerde 2 dakika bekletildikten sonra %5 HCL'de durulama yapılmıştır. Ardından, akımsız nikel çözeltisinde 3 ve 10 dakika süreyle kaplama yapılmıştır. Ancak bu denemelerde kaplama başarılamamış ve yüzeyde kaplama oluşmamıştır.

2.4.3. Yüksek Isıda Aktivasyon Denemeleri

Denemelerin bir diğer aşamasında, aktivasyon çözeltilerinin sıcaklığı artırılarak (50-55°C) deneyler tekrarlanmıştır. Bu denemelerde de kaplama oluşmamış ve sararma meydana gelmiştir.

2.6. Aşındırma Süresi ve Akımsız Nikel Kaplama Üzerine Deneyler

Deneyler sırasında aşındırma süresi ve akımsız nikel kaplama süresi üzerine farklı denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, kaplama üzerinde önemli etkileri olan parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır.

2.5.1. Aşındırma Süresinin Artırılması

İlk denemelerde, aşındırma süresi 10 dakikadan 30 ve 40 dakikaya çıkarılmış, ancak numune yüzeyinde kaplama elde edilememiştir. Yüzeyde yalnızca hafif gri noktalar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, aşındırma süresinin kaplama oluşumu üzerinde doğrudan bir etkisi olmadığını, ancak gözenekli yapı oluşumu için belirli bir süre gerekebileceğini göstermektedir.

2.5.2. Paladyum Aktivasyonun Modifikasyonu ve Akımsız Nikel Kaplama Süresi

Daha sonraki denemelerde, paladyum çözeltisi %20 Paladyum aktivasyon çözeltisi + %30 HCL ile hazırlanmıştır. Bu çözümle cam elyafsız numunelere yapılan denemelerde, aşındırma süresi 30 dakika olarak sabitlenmiş ve akımsız nikel uygulama süresi 4 dakika olarak belirlenmiştir. Bu denemelerde yüzeyde hafif bir kaplama elde edilmiştir, ancak kaplamanın homojenliği düşük olmuştur.

2.5.3. Cam Elyafsız Numunelerde Paladyum Aktivasyonu ve Aşındırma Süresi:

Paladyum çözeltisinin optimize edilmesiyle birlikte aşındırma süresi de stabilize edilmiştir. Cam elyafsız numunelerde aşındırma süresi 30 dakika ve akımsız nikel uygulama süresi 14 dakika olarak sabitlenmiştir. Bu süreçte, yüzeyde bazı bölgelerde başarılı kaplamalar gözlemlenmiştir,

ancak homojen kaplama elde edilememiştir. Yüzeyde dalgalı bir kaplama meydana gelmiştir.

2.7. NaOH ve HCL Etkisi Üzerine Deneyler

Aşağıdaki denemeler, NaOH ve HCL'nin kaplama süreci üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir. Deneyler sırasında NaOH yerine HCL kullanımı kaplama kalitesini önemli ölçüde etkilemiştir.

2.7.1. NaOH Yerine %5 HCL Kullanımı

Deneylerde, NaOH yerine %5 HCL kullanılarak yapılan denemelerde daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. 2 dakika HCL uygulaması sonrası akımsız nikel çözeltisinde 4 dakika bekletilen numunelerde yüzeyin %80'inde başarılı bir kaplama oluşmuştur.

2.7.2. NaOH ve HCL Kullanılmadan Paladyumdan Sonra Kaplama Denemesi

Bu denemelerde, NaOH ve HCL kullanılmadan, paladyum sonrası doğrudan akımsız nikel uygulaması yapılmış, ancak kaplama homojen olmamıştır. Bu süreçte yüzeyde dalgalı ve düzensiz bir kaplama meydana gelmiştir.

2.8. Kaplama Kalitesinin X-Ray Analizleri ile Değerlendirilmesi

Deneylerde elde edilen kaplamaların kalitesi X-Ray analizleri ile değerlendirilmiş ve çeşitli parametreler ölçülmüştür. Aşağıdaki tabloda, Pd/Ni oranı, Ni ve Cu konsantrasyonları gösterilmiştir:

Tablo 1. NaOH ve HCl kullanılmadan, paladyum sonrasında direk 10 dakika akımsız nikel uygulaması sonrası parçanın X-Ray'de üç noktadan ölçüm değerleri.

Numune	Pd/Ni	Ni	Cu
1	0.189	0.016	0.010
2	0.156	0.024	0.001
3	0.138	0.049	0.001

Tablo 2. NaOH yerine 2 dakika %5 HCl ardından 10 dakika akımsız nikel uygulaması sonrası parçanın X-Ray'de üç noktadan ölçüm değerleri.

Numune	Pd/Ni	Ni	Cu
1	0,077	0,037	0,006
2	0,132	0,036	0
3	-	0,065	0,015

Paladyum dan sonra HCl kullanılması ve Akımsız nikel için en uygun pH' In 9 olması kararlaştırılmıştır. Fakat daha uygun konsantrasyonu tespit edebilmek için farklı konsantrasyonlarda HCL aktivasyonu denenmiş ve kaplama kalınlıklarına, kaplama hızına, reaksiyonuna bakılmıştır.

2.9. Farklı HCL Konsantrasyonlarının Etkisi

2.9.1. %1, %5 ve %10 HCL Aktivasyonu Denemeleri

Deneylerde, farklı HCL konsantrasyonlarının kaplama üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. %1, %5 ve %10 HCL kullanılarak yapılan denemelerde, %5 HCL ile en başarılı kaplama sonuçları elde edilmiştir. Bu süreçte kaplama hızı %5 HCL'de diğerlerine göre daha yüksek bulunmuştur.

2.9.2.Farklı HCL Konsantrasyonlarının X-Ray Analizleri

Tablo 3. %1, %5 ve %10 HCL Konsantrasyonlarının X-Ray ölçüm değerleri

Numune (%1 HCL)	Pd/Ni	Ni	Cu
1	0.203	0.110	0.016
2	-	0.208	0.008
3	-0.024	0.112	0.001
Numune (%5 HCL)	Pd/Ni	Ni	Cu
1	0,188	0,235	-
2	0,133	0,289	-
3	0,099	-	0,001
Numune (%10 HCL)	Pd/Ni	Ni	Cu
1	0,167	0,252	0,015
2	0,151	0,292	-
3	-	0,207	0,008

Tablo 3 incelendiğinde, %5 HCL ’nin kaplama kalınlığı ve homojenliği açısından en uygun konsantrasyon olduğu sonucuna varılmıştır.

2.10. pH ve Kaplama Süresi Üzerine Denemeler

Deneylerde paladyum aktivasyon sonrası akımsız nikel kaplama için pH ve kaplama süresi optimize edilmeye çalışılmıştır. Farklı pH değerlerinde yapılan denemelerden elde edilen bulgular aşağıdaki gibidir:

2.10.1. pH 6, 7 ve 9’da Kaplama Denemeleri

Farklı pH değerlerinde gümüş nitrat çözeltisi kullanılarak yapılan denemelerde, akımsız nikel kaplama için uygun pH aralığı belirlenmeye çalışılmıştır.

2.10.2. pH 9'da En İyi Sonuçlar

Yapılan denemelerde pH 9, kaplama için en uygun pH aralığı olarak belirlenmiştir. %5 HCL aktivasyonu sonrası akımsız nikel çözeltisinde 10 dakika bekletilen numunelerde iyi kaplama sonuçları elde edilmiştir.

2.11. Isı ve Konsantrasyon Denemeleri

Paladyum aktivasyonu ve akımsız nikel kaplama işlemleri için farklı sıcaklık ve konsantrasyonlar denenmiş ve bu parametrelerin kaplama kalitesine olan etkileri incelenmiştir.

2.11.1. Sıcaklık Etkisi

Paladyum çözeltisi ve akımsız nikel çözeltisinin sıcaklıkları artırılarak (40-45°C) denemeler yapılmış ve kaplama kalitesinde iyileşme gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta yapılan denemelerde kaplama hızı ve kalitesi daha düşük olmuştur.

2.11.2. Konsantrasyon ve Kaplama Hızı

%5 HCL aktivasyonu sonrası yapılan denemelerde, HCL konsantrasyonunun kaplama hızı üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. %1, %5 ve %10 HCL konsantrasyonları ile yapılan denemelerde en iyi sonuç %5 HCL olduğu tekrar teyit edilmiştir.

2.12. Ön İşlemlerin Optimizasyonu İçin Son Denemeler

Bu bölümde, daha önceki denemelerde elde edilen sonuçlar doğrultusunda akımsız nikel kaplama sürecinin optimize edilmesi hedeflenmiştir. Özellikle paladyum çözeltisinin pH ayarları, HCL yoğunlaştırılmıştır.

2.12.1. pH Değerlerinin Ayarlanması

Deneylerde paladyum çözeltisinin pH değerinin 1.6'dan 1.3'e düşürülmesi hedeflenmiş ve bu akımsız nikel kaplama

denemeleri yapılmıştır. Numuneler %5 HCL aktivasyon çözeltisi ile işleminden geçirilmiş, ardından 3 ve 10 dakika süreyle akımsız nikel çözeltisinde bekletilmiştir. Ancak bu denemelerde homojen kaplama elde edilememiştir.

2.12.2. Paladyum ve NaOH Kullanımının Optimize Edilmesi

Denemelerde NaOH yerine HCL kullanımının olumlu sonuçlar verdiği daha önceki denemelerde gözlemlenmiştir. %5 HCL ile yapılan denemelerde kaplama kalitesi artmış, homojen kaplama oranı iyileşmiştir. Ayrıca, NaOH yerine %10 HCL kullanımı incelenmiş ve bu konsantrasyonun kaplama miktarını artırdığı gözlemlenmiştir.

2.13. Farklı Kimyasal Çözeltiler ile Kaplama Denemeleri

Bu aşamada, paladyum aktivasyonu yerine alternatif kimyasal çözeltiler kullanılarak kaplama denemeleri yapılmıştır. Bu çözelti, kalay ve gümüş bazlı çözeltiler olup, akımsız nikel kaplama öncesinde yüzey aktivasyonu için kullanılmıştır.

2.13.1. Kalay Klorür ve Gümüş Nitrat Çözeltileri

Alternatif olarak kullanılan kimyasal çözümler şu şekildedir:

- o Kalay Klorür: 15 g/L Kalay Klorür + HCL ile hazırlanmış çözelti
- o Gümüş Nitrat: 10 g/L Gümüş Nitrat + 20 g/L Amonyak çözeltisi (pH: 9-9.5)

Bu çözeltilerde numuneler 2 dakika bekletilmiş, ardından %5 HCL çözeltisine alınmıştır. Akımsız nikel çözeltisinde 3 ve 10 dakika süreyle kaplama denemesi yapılmıştır, ancak kaplama başarılı olmamıştır.

2.13.2. pH Denemeleri

Deneylerde gümüş nitrat çözeltisinin pH değeri 6, 7 ve 9'a ayarlanmış ve farklı pH değerlerinde kaplama sonuçları incelenmiştir. Bu denemeler sırasında da kaplama olmamış, ancak pH 9'un kaplama için en uygun değer olduğu gözlemlenmiştir.

2.14. Formaldehit ve Tartarat ile Denemeler

Paladyum aktivasyonuna alternatif olarak formaldehit ve tartarat çözeltileri kullanılarak denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde, formaldehit ve tartarat çözeltileri kaplama sürecine dahil edilmiştir.

2.14.1. Formaldehit ve Tartarat Çözeltileri ile Kaplama Denemeleri

Deneylerde, formaldehit (%20) ve tartarat (%10) çözeltileri sırayla uygulanmıştır. Numuneler önce formaldehit çözeltisine, ardından tartarat çözeltisine alınmış ve bu işlem iki kez tekrarlanmıştır. Sonrasında %5 HCL veya %10 NaOH çözeltileri ile durulama yapılarak akımsız nikel kaplaması denenmiştir. Ancak bu süreçte kaplama gerçekleşmemiştir.

2.14.2. Yüksek Sıcaklıkta Denemeler

Kaplama işleminin yüksek sıcaklıklarda nasıl bir sonuç vereceğini gözlemlemek için formaldehit ve tartarat çözeltileri 50-55°C'de uygulanmış ve bu sıcaklıkta numuneler 10 dakika bekletilmiştir. Ardından %5 HCL ve akımsız nikel kaplama yapılmıştır, ancak sonuç yine olumsuz olmuştur. Bu denemeler, paladyum yerine kullanılabilecek alternatif kimyasalların bu süreçte yeterince etkili olmadığını göstermiştir.

2.15. Son Denemeler ve Genel Sonuçlar

Deneylerin son aşamasında, daha önceki bulgular ışığında kaplama işlemi optimize edilmiştir.

2.15.1. Paladyum Çözeltilisinin Son Testleri

Paladyum çözeltisi ile yapılan son denemelerde aşındırma, yıkama ve kaplama koşulları optimize edilmiştir. Özellikle %5 HCL ve %10 NaOH aktivasyon çözeltileri kullanılarak yapılan denemelerde daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

2.15.2. Sonuçların X-Ray ile Değerlendirilmesi

Akımsız nikel kaplamalarının X-Ray analiz sonuçları incelenmiş ve kaplama kalınlıklarının optimize edilmiş parametreler ile iyileştiği görülmüştür. En iyi sonuçlar, %5 HCL aktivasyonu ve pH 9'da yapılan akımsız nikel kaplamasıyla elde edilmiştir.

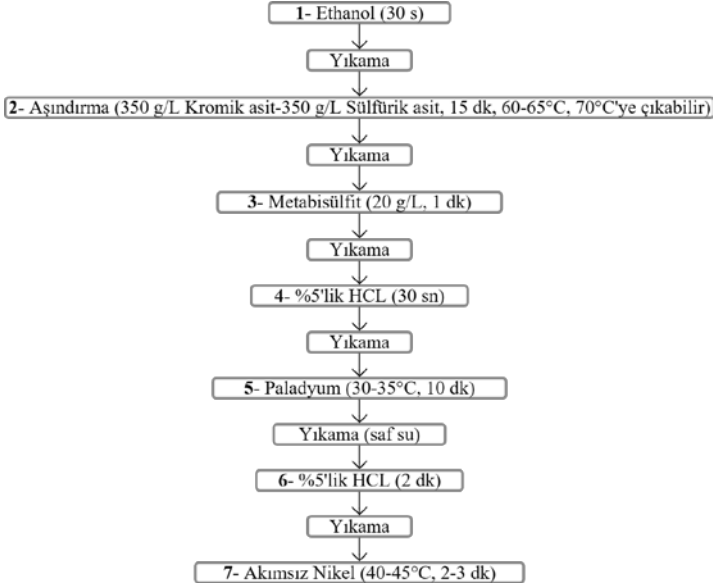
2.15.3. Kalay ve Gümüş Çözeltileri ile Denemeler

Son olarak, kalay klorür ve gümüş nitrat çözeltileri ile yapılan denemelerde kaplama başarısız olmuştur. Bu sonuçlar, paladyum çözeltisinin kaplama işlemi için en etkili aktivasyon çözeltisi olduğunu teyit etmiştir.

2.16. Akımsız Nikel Kaplama Üzerine Sonuçlar

Son olarak, akımsız nikel kaplamanın en verimli şartları belirlenmiştir. Kaplama kalitesini artırmak için paladyum sonrası ve öncesi %5 HCL kullanımı ve akımsız nikel çözeltisinin pH'ının 9 olarak sabitlenmesi gerekmektedir. Bu şartlar altında yapılan denemelerde kaplama kalitesi gözle görülür şekilde iyileşmiştir. Ayrıca, aşındırma ve paladyum çözeltisinin yenilenmesi sonucunda elde edilen kaplamalar daha homojen ve parlak olmuştur. Sonuç olarak yeni işlem şartları Şema 2'de ki gibi optimize edilmiştir:

Şema 2. Optimize edilmiş işlem şartları



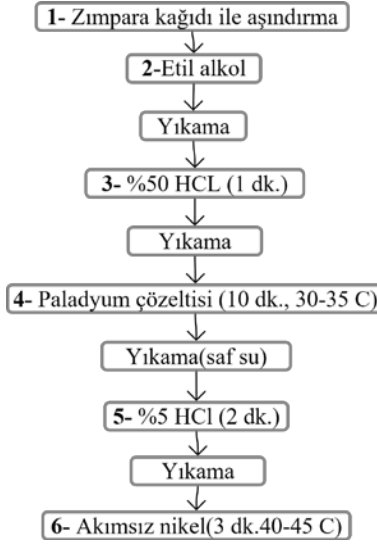
2.17. Farklı Zımpara Kağıtları ile Aşındırma Denemeleri

Bu bölümde, kimyasal aşındırma yerine farklı zımpara kağıtları kullanılarak yapılan aşındırma denemeleri ve sonuçları ele alınmıştır. Aşındırmanın yüzey hazırlığı üzerindeki etkisi, zımpara kağıtlarının gözenekliliğine göre değerlendirilmiştir.

2.17.1. Farklı Gözenekli Zımpara Kağıtlarının Kullanımı

Numuneler, 1'den 5'e kadar numaralandırılmış farklı gözenekli zımpara kağıtları ile aşındırılmıştır. 1 numaralı zımpara kağıdı en ince gözenek yapısına sahipken, 5 numaralı zımpara en büyük gözenek yapısına sahiptir. Aşağıdaki adımlar takip edilmiştir:

Şema 3. Zımpara kağıdı kullanılarak uygulanan işlem sırası



2.17.2. Zımpara ile Aşındırma Sonuçları

Deneyler, zımpara kağıtlarının yüzeyde oluşturduğu gözenek yapısının kaplama kalitesi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibidir:

1 numaralı (en ince gözenekli) zımpara kağıdı ile aşındırılan yüzeylerde daha homojen kaplama elde edilmiştir.

2, 3, 4 ve 5 numaralı zımpara kağıtları ile aşındırılan numunelerde çizgili alanlarda kaplama işlemediği gözlemlenmiştir. Daha geniş gözenekli zımpara kağıtlarının kaplama homojenliğini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir.

2.17.3. Cam Elyafı ve Elyafsız Numunelerde Zımpara Denemeleri

Zımpara ile aşındırma işlemi, cam elyafı ve cam elyafsız numunelerde de denenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Cam Elyafsız Numuneler: Zımpara ile aşındırılan cam elyafsız numunelerde 1 numaralı zımpara kağıdı kullanılarak yapılan denemelerde daha homojen kaplama elde edilmiştir.

Cam Elyafı Numuneler: 1 numaralı zımpara kağıdı ile aşındırılmış cam elyafı numunelerde kaplama başarıyla elde edilmiştir.

Zımpara kağıdı ile yapılan denemeler sonucunda aşındırma aşamasında kimyasal aşındırma yerine zımpara kağıdı ile aşındırma yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

3. SONUÇ

Bu çalışmada, ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) yüzeylerinin elektrokaplama işlemi için uygulanması gereken ön prosesler optimize edilmiştir. Giriş bölümünde belirtildiği üzere, ABS'nin kaplanabilmesi için yüzeyin iletken hale getirilmesi gerekmektedir ve bu amaçla çeşitli ön işlemler uygulanmıştır. DeneySEL süreçler sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

- **Yüzey Hazırlama ve Aşındırma Süresi:** ABS yüzeylerinin pürüzlendirilmesi aşamasında, kromik asit ve sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilen aşındırma işleminin, özellikle aşındırma süresi ve sıcaklık parametrelerinin kaplama kalitesinde belirleyici olduğu görülmüştür. Yapılan denemeler, aşındırma süresinin 30 dakikaya çıkarılmasının kaplama kalitesini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Cam elyafı numunelerde 30 dakikalık aşındırma süresi en verimli sonuçları vermiştir.
- **Paladyum Aktivasyonu:** Paladyum çözeltisinin konsantrasyonu ve pH değerinin ayarlanması, kaplama başarısında kritik bir adım olmuştur. %20 paladyum ve %30 HCL çözeltisinin kullanılmasıyla cam elyafsız numunelerde bazı bölgelerde kaplama gözlemlenmiştir. Ayrıca, paladyum çözeltisinin pH değeri 1.3-1.8 arasında tutulduğunda kaplama oranında iyileşme sağlanmıştır.

- Alternatif Kimyasal Çözümler: Paladyum yerine kalay klorür ve gümüş nitrat gibi alternatif çözeltilerle yapılan denemelerde istenilen kaplama elde edilmemiştir. Bu, paladyumun aktivasyon işlemi için en etkili kimyasal olduğunu teyit etmiştir. Alternatif çözümler, özellikle yüksek sıcaklık denemelerinde de başarısız olmuştur.
- NaOH ve HCL Kullanımının Etkisi: NaOH yerine %5 HCL kullanılarak yapılan denemeler, kaplama kalitesini artırmıştır. %5 HCL'nin kullanılması ile daha homojen ve düzgün kaplamalar elde edilmiştir. Bu nedenle, NaOH'nin kaplama sürecinden çıkarılması ve HCL'nin kullanılması önerilmiştir.
- Zımpara ile Aşındırma: Kimyasal aşındırmaya alternatif olarak kullanılan zımpara kağıtları ile yapılan denemelerde, özellikle ince gözenekli zımpara kağıtlarıyla yapılan işlemlerde daha homojen kaplamalar elde edilmiştir. Bu bulgu, kimyasal aşındırma yerine fiziksel aşındırma yöntemlerinin de etkin bir seçenek olduğunu göstermiştir.
- Akımsız Nikel Kaplama: Akımsız nikel kaplama işlemi sırasında pH değeri, sıcaklık ve kaplama süresi gibi parametrelerin optimize edilmesiyle en iyi kaplama sonuçları elde edilmiştir. pH değeri 9'a ayarlandığında ve %5 HCL aktivasyonu ile yapılan kaplama işlemlerinde kaplama kalitesi artmıştır.
- Kaplama Kalitesinin Değerlendirilmesi: X-Ray analizleri ile yapılan değerlendirmelerde, optimize edilen koşullar altında yapılan kaplamaların daha homojen ve kalın olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle %5 HCL ile hazırlanan numunelerde, kaplama kalınlığı ve homojenliği açısından en başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

- Bu sonuçlar, ABS yüzeylerinin elektrokaplama işlemi öncesi hazırlık aşamalarında kullanılan ön proseslerin optimizasyonunun kaplama kalitesini önemli ölçüde artırdığını ortaya koymuştur. Sonuç olarak, NaOH yerine HCL kullanımı, aşındırma süresinin ve sıcaklığının optimize edilmesi ve paladyum çözeltisinin doğru konsantrasyonlarda kullanılması ile homojen, dayanıklı ve parlak kaplamalar elde edilmiştir.

Ayrıca, fiziksel aşındırma ile elde edilen iletken yüzeylerin kalitesinin iyi olması, bu yöntemin kimyasal aşındırma yerine kullanılabileceğini göstermektedir. Fiziksel aşındırma, hem insan hem de çevre sağlığı açısından daha güvenli bir alternatif olarak tercih edilebilir. Bu çalışmada, numuneler fiziksel aşındırma uygulanarak kaplama işleminin etkinliği değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçların başarılı olduğu görülmüştür. Bu doğrultuda, ABS yüzeylerinin henüz üretim aşamasında, uygun kalıp kullanılarak doğrudan pürüzlü yüzeyle üretilebileceği önerilmiştir. Bu yaklaşım, hem süreçleri basitleştireceği hem de çevresel etkileri azaltacağı ön görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Alvarez, L. (2013). Introduction of the concepts of hole and effective mass using an alternative to the E-k diagram. *Revista Mexicana de Fisica E*, 59(2), 128–132.
- Esma, S., Belks, U., & Ramazan, K. (2013). The Investigation Of Electrochemical Effect Of Diol Compounds In Nickel Electroplating Bath. *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*, 8(2), 55–68.
- Georgieva, M., Lazarova, D., Petrova, M., Tzaneva, B., & Dobрева, E. (2023). Modification of the surface of ABS polymer by swelling operation and its influence on some properties of electroless deposited metal coatings. *Transactions of the IMF*, 101(1), 14–18.
- Katirci, R. (2015). Statistical optimisation of trivalent chromium bath and characterisation of coating defects. *Surface Engineering*, 31(6), 465–471. Retrieved from <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000013>
- Katırcı, R., & Oğuz, T. (2023). Krom Kaplama Teknolojisi Ve Analitik İncelemeleri (pp. 202–225). Retrieved from <https://doi.org/10.5281/zenodo.8417502>
- Khan, M. M. K., Hilado, C. J., Agarwal, S., & Gupta, R. K. (2007). Flammability properties of virgin and recycled polycarbonate (PC) and acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) recovered from end-of-life electronics. *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 188–194.
- Kulich, D., Gaggar, S., Lowry, V., & Stepien, R. (2003). Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/0471238961.01021911211209.a01.pub2>

- Lu, T., & Chen, W.-T. (2023). Material recycling of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) from toy waste using density separation and safer solvents. *Resources, Conservation and Recycling*, 197, 107090.
- McCaskie, J. (2008). A Global Market Survey of Trends and Drivers in Decorative Plating on Plastics. *Plating and Surface Finishing*, 95(2), 16.
- Oğuz, T., & Katirci, R. (2023a). Effects of Electrolytic Bronze Plating Parameters on Plating Color and Distribution. In 5. *International Marmara Scientific Research and Innovation Congress* (pp. 691–701).
- Oğuz, T., & Katirci, R. (2023b). Investigation of The Effect of Cr, Cu, Zn, And Fe Impurities on Brightness, Thickness and Distribution of Nickel Coating. In 5. *International Marmara Scientific Research and Innovation Congress* (pp. 680–690).
- Oğuz, T., & Katirci, R. (2023a). *The Effect Of Bath Parameters On Nickel Ratio Of Zn-Ni Plates Coated With Electrolytic Method*.
- Oğuz, T., & Katirci, R. (2023b). *The Effect Of Organic Additives On The Brightness Of Zinc Coating*.
- Olivera, S., Muralidhara, H. B., Venkatesh, K., Gopalakrishna, K., & Vivek, C. S. (2016). Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review. *Journal of Materials Science*, 51(8), 3657–3674. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9668-7>
- Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2006). *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & Sons.
- Pradeep, S. A., Iyer, R. K., Kazan, H., & Pilla, S. (2017). Automotive applications of plastics: past, present, and

- future. In *Applied Plastics Engineering Handbook* (pp. 651–673). Elsevier.
- Sezer, E., Ustamehmetoğlu, B., & Katırcı, R. (2014). Effects of functional groups of triple bonds containing molecules on nickel electroplating. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(5), 701–715.
- Shenavar, A., & Abbasi, F. (2007). Morphology, thermal, and mechanical properties of acrylonitrile–butadiene–styrene/carbon black composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(4), 2236–2244.
- Teixeira, L. A. C., & Santini, M. C. (2005). Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths. *Journal of Materials Processing Technology*, 170(1–2), 37–41.
- Uraz, C., & Gürmen Özçelik, T. (2019). Electroless Metal Plating Over ABS Plastic. *Engineering Sciences*, 14(2), 63–70. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/nwsaeng/issue/43325/494514>
- Winand, R. (1994). Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives. *Electrochimica Acta*, 39(8–9), 1091–1105.
- Zhang, H., Kang, Z., Sang, J., & Hirahara, H. (2018). Surface metallization of ABS plastics for nickel plating by molecules grafted method. *Surface and Coatings Technology*, 340, 8–16.

YENİ MALZEME TASARIMINDA YÜKSEK ENTROPİLİ SERAMİKLER

Arife YURDAKUL¹

1. GİRİŞ

Yüksek entropi seramikleri (HECs), beş veya beşten fazla katyon veya anyon içeren yeni malzeme grubu olarak bilinmektedir. Böylesi seramiklerin üretimindeki temel düşünce, benzersiz özellik gösteren yüksek konfigürasyonele sahip entropiyi indüklemektir. Yüksek entropili seramiklerin (HECs) bileşim ve yapısal açıdan çeşitlilik göstermesi çok çeşitli uygulamalar için potansiyel malzeme haline getirmiştir. Kristal ve elektronik bant yapısındaki çeşitliliği ile özelliklerinin değiştirilmesini mümkün kılmakta ve yeni uygulamalara kapı açmaktadır. Atomsal yapıdaki düzensizliklerin ve kompleks yapıların ortaya çıkması ile farklı kombinasyonlarda benzersiz malzeme üretimi bilim insanları için büyük ilgi uyandırmıştır. Bu bölümde, farklı teknolojik araştırmalarda ve uygulamalarda kullanım imkanı bulabilecek malzeme grupları, özellikleri, üretim yöntemleri ve konu ile ilgili yapılan araştırmaların sentezi gerçekleştirilmiştir.

2. YÜKSEK ENTROPİLİ SERAMİKLER (HECs)

Seramik malzemeler genel olarak geleneksel ve ileri teknoloji malzemeleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bileşim ve yapısal açıdan bakıldığında, geleneksel seramiklerde silika

¹ Doç. Dr., Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, arife.yurdakul@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-3126-7336.

(SiO₂) ve killerin oluşturduğu yapılara dayanırken, ileri teknoloji malzemelerinde farklı oksit türleri, karbürler, nitrürler ve borürler gibi daha az yaygın bileşiklerin yapılarına dayanmaktadır. İleri teknoloji seramiklerinin gelişimi sayesinde teknolojik ilerlemenin büyük bir yol aldığını söyleyebiliriz. Böylesi malzemelerin hem işlenmesinde hem de hammaddelerinin kalite kontrolünde büyük hassaslık gösterilmesi gerektiğini belirtmek gereklidir [1]. Genel olarak değerlendirdiğimizde, karmaşık yapıların literatürde tanımlanmış olan perovskitler ve spinel grupları olduğunu biliyoruz. Uzun yıllardır malzeme bilimciler, bazı uygulamalar için varolan malzemelerin özelliklerini geliştirmeye ve sentez süreçlerini kontrol etmeye odaklanmıştır. Bunun bir yolu, katı çözelti ile üretilen katkılı malzemelerin kimyasal modifikasyonu ile elde edilmiştir. Son on yıl içerisinde, farklı yapı türlerinde kompozisyonlara sahip bileşiklerin sentezi için çalışmalar yapılmıştır. Yapısında en az beş katyon bulunduran, kristal yapılu bileşiklere “Yüksek Entropili Seramikler” (HECs) denilmektedir. Öncelikli olarak, Rost ve ark. (2015) tarafından tek bir katı çözelti beş adet farklı element içerisinde eşit mol oranlarına sahip oksitlerle yüksek entropi kavramını kullanmıştır [1-2]. Kararlı kayatuzu yapısı ile (Mg_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}) O yüksek entropili seramiklerin özelliklerini çalışmışlardır ve yüksek entropili seramikler alanına yüksek entropili karbürler, yüksek entropili karbonitridler, yüksek entropili, yüksek entropili borürler, yüksek entropili zirkonyum seramikler, yüksek entropili silikat ve çok sayıda oksitlere yüksek entropi kavramını genişletmişlerdir [3-6].

Yüksek entropili seramikler, atomik ölçekte yüksek derecede düzensizlikleriyle ilişkili olarak diğer malzemelere göre olağandışı yüksek mukavemet, yüksek sertlik ve mükemmel aşınma direnci özellik kombinasyonları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi gören yeni bir malzeme sınıfı olarak kabul

edilmektedir. Tek bir baskın elemente sahip olan, daha düzenli bir yapıya sahip olan ve bazı sınırlı uygulamalar sunan geleneksel malzemelerin aksine, yüksek entropili seramiklerin bileşimlerinde birden fazla ana element bulunur ve bu da atomik ölçekte yüksek derecede düzensizlik ve karmaşıklık yaratmaktadır [1]. Entropisi yüksek seramikler düşük Gibbs serbest enerjileri nedeniyle yapısal açıdan yüksek kararlılık da göstermektedir. Çeşitli bileşenlerin birarada bulunması, termodinamiğe bağlı yüksek entropi etkisi, yapısal kafes bozulmaları, difüzyon ve karmaşık performansın etkisi olmak üzere çeşitli değişikliklere neden olabilecek etkilere yol açar [7-8]. Bu seramiklerin atomik ölçekteki yüksek entropileri nedeniyle gelişmiş mekanik ve termal özellikleri ile havacılık, enerji ve biyomedikal mühendisliği gibi endüstriyel uygulamalarda kullanımına olanak sunmaktadır. Her ne kadar yeni bir malzeme sınıfı olsa da entropisi yüksek seramikler gelecekte umut vaat etmekte ve ileri malzeme bilimi alanında devrim yaratacak büyük potansiyeline sahip olduğu belirtilmektedir [1].

Yüksek entropi kavramı, başlangıçta Yet tarafından (2004) yüksek entropiye sahip alaşımlar ile ortaya atılmıştır [2]. Yüksek entropili alaşımlarda kafes her biri farklı boyutta olan birçok türde elemandan oluşur. Bu boyut farklılıkları kaçınılmaz olarak kafesin bozulmasına yol açar. Daha büyük atomlar komşularını iter ve küçük olanlar etrafta ekstra alana sahip olur. Kafes bozulmasıyla ilişkili gerinim enerjisi yüksek entropili alaşım kafesinin genel serbest enerjisini artırır. Ayrıca yüksek entropili alaşımların özelliklerini de etkiler. Örneğin, kafes bozulması dislokasyon hareketini engeller ve belirgin şekilde katı çözelti güçlenmesine yol açar. Ayrıca elektronların ve fononların saçılmasındaki artış ile sonuçlanmaktadır. Böylelikle daha düşük elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik meydana gelmektedir [9].

Klasik Hume-Rothery kurallarına göre, atom boyutu farkı, elektron konsantrasyonu ve elektronegatiflik farkı katı çözeltilerin oluşumunu etkileyen faktörler arasında yer almaktadır. Bu etkilerin yanı sıra, karışım entalpisi ve karışım entropisi de entropisi yüksek alaşımlar için en önemli faz oluşum parametreleridir. Basit veya karmaşık fazların oluşumu esas olarak karıştırma entalpisine ($\Delta H_{\text{karışım}}$), karıştırma entropisine ($\Delta S_{\text{karışım}}$) ve atom boyutu farklarına (δ) bağlı olduğu tespit edilmiştir [1].

Yapısal uygulamalarda saf metaller nadiren uygun mekanik özellik göstermektedir. Bu nedenle, istenilen mikro yapıyı elde etmek için alaşımlar optimum mukavemet ve tokluk değeri için kullanılmaktadır. Yüksek entropili alaşımlar (HEA), bileşimde en az 5 metalik element ile birlikte yüksek entropili alaşım sisteminin konfigürasyonel entropisini önemli ölçüde artıran eşit veya eşite yakın mol (atomik) yüzdeleri içermektedir. Genellikle, ana elementlerin atomik yüzde oranları %5 ile %35 arasında değişmektedir. Alaşımların yüksek entropisinden dolayı karmaşık mikro yapılar yerine yüzey merkezli kübik (FCC) ve hacim merkezli kübik (BCC) kristal yapılarında basit katı çözeltilerin oluşumu söz konusudur. Mevcut bileşenlerin türüne ve miktarına bağlı olarak yüksek entropi alaşımlarının mikro yapısı ve özellikleri değişmektedir. Yüksek entropi etkisi, difüzyon, şiddetli kafes çarpıklığı ve katı çözeltilerin yüksek kuvvetlendirici etkisi, yüksek entropili alaşımların çeşitli uygulamalarda kullanımına olanak tanır. Örneğin, HEA'lar kalıplar, deniz yapıları, mekanik parçalar, fırın parçaları ve fonksiyonel kaplamalar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [10].

Hacim merkezli kübik (BCC) yapısına sahip yüksek entropi alaşımları (HEA), yüzey merkezli kübik (FCC) yapısına sahip entropi alaşımlarına göre daha yüksek akma dayanımı gibi daha iyi mekanik özellikleri gösterdikleri için yüksek mukavemet

gerektiren uygulamalarda çok önemlidir. Genel olarak, yüksek entropi alaşımlarında özellikler mikro yapıya göre değişir. Tane boyutu, tane şekli ve boyutu ayrıca ikincil fazın dağılımı, dislokasyon, ikizlenme, soğuma süresi ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerden önemli bir şekilde etkilenmektedir [10].

2.1.Yüksek Entropili Borür, Karbür ve Oksit Seramikleri

Yüksek entropi seramiklerine (HECs) ait yapılan çalışmalar, başlangıç kimyasal bileşimleri ve üretim yöntemleri ile birlikte Tablo 2.1’de açıkça gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Yüksek Entropili Seramikler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

	<i>Başlangıç bileşimleri</i>	<i>Kullanılan sentez yöntemi</i>
[2] Tao Liu vd. (2024)	$(Y_{0.2} Sm_{0.2} Eu_{0.2} Er_{0.2} Yb_{0.2})_2 Zr_2O_7$	Erimiş tuz sentezi (1300°C)
[10] M. Ghanbariha vd. (2024)	$Al Co Cr Fe Ni-x ZrO_2$	Mekanik alaşımlama (MA) ve kıvılcım plazma sinterleme
[11] Tao Liu vd. (2024)	$(Y_{0.2} Sm_{0.2} Eu_{0.2} Er_{0.2} Yb_{0.2})_2 SiO_5$	Erimiş tuz sentezi (1600°C)
[12] Xinyu Ping vd. (2024)	$(Y_{0.25} Zr_{0.25} Hf_{0.25} Ce_{0.25}) O_{2-\delta}$ $(Ce_{1/3} Y_{1/3} Hf_{1/3}) O_{2-\delta}$ $(Ce_{1/3} Zr_{1/3} Y_{1/3}) O_{2-\delta}$ $(Zr_{1/3} Y_{1/3} Hf_{1/3}) O_{2-\delta}$ $(Ce_{1/3} Zr_{1/3} Hf_{1/3}) O_{2-\delta}$	Katı hal reaksiyon yöntemi (1600°C)
[13] Gild, Joshua vd. (2016)	$(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$ $(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} Mo_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$ $(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Mo_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$ $(Hf_{0.2} Mo_{0.2} Ta_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$ $(Mo_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$ $(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} Cr_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$	Kıvılcım Plazma Sinterleme (2000°C)
[14] Junfeng Gu vd. (2020)	$(Ti_{0.2} Hf_{0.2} Zr_{0.2} Nb_{0.2} Ta_{0.2}) B_2$ $(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} Cr_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$	Bor/karbotermal indirgeme
[15] Yan Zhang vd.(2019)	$(Hf_{0.2} Mo_{0.2} Zr_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$ $(Hf_{0.2} Mo_{0.2} Ta_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$	Borotermal indirgeme- Kıvılcım plazma sinterleme (2000°C)
[16] Lun Feng vd. (2020)	$(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ti_{0.2} Ta_{0.2} Nb_{0.2}) B_2$	Bor/karbotermal indirgeme ve İki aşamalı kıvılcım plazma sinterleme (2200°C)
[17] Yan Zhang vd. (2020)	$(Zr_{0.2} Ta_{0.2} Ti_{0.2} Nb_{0.2} Hf_{0.2}) B_2$ $(Zr_{0.2} W_{0.2} Ti_{0.2} Mo_{0.2} Hf_{0.2}) B_2$	Borotermal indirgeme (1600°C)ve kıvılcım plazma sinterleme (2000°C)
[18] Heng Chen vd. (2019)	$(Zr_{0.2} Hf_{0.2} Nb_{0.2} Ta_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$	Termal borokarbon indirgeme/kısmi sinterleme(1700°C)
[19] Joshua Gild vd. (2019)	$(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) B_2$ $(Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} Nb_{0.2} Ti_{0.2}) C$	Reaktif Flaş Kıvılcım Plazma Sinterleme (1400-1600°C)
[20] Ján Dusza vd. (2018)	$(Hf,Ta,Zr,Nb) C$	Kıvılcım plazma sinterleme(2300°C)
[24]Jienyang Zhou vd. (2018)	$(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C$	Kıvılcım plazma sinterleme(1950°C)
[25] Lun Feng vd. (2019)	$(Hf, Zr, Ti, Ta, Nb) C$	Karbotermal indirgeme (1600°C)

[26] Beilin Ye vd. (2019)	$(Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C$	Sıcak pres sinterleme (2373 °K)
[27] Kai Wang vd. (2020)	$(Ti\ Zr\ Nb\ Ta\ Mo)\ C$	Sıcak pres sinterleme (2100 °C)
[28] Xiao-Feng Wei vd. (2020)	$(Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C$	Kıvılcım plazma sinterleme(2000°C)
[31] Andrew J. Wright vd. (2020)	$(Hf_{1/3}Zr_{1/3}Ce_{1/3})_{1-x}(Y_{1/2}X_{1/2})_xO_{2-\delta}$ (X = Yb, Ca ve Gd; x = 0,4, 0,148 ve 0,058)	Kıvılcım plazma sinterleme(1500°C)
[32] Zifan Zhao vd. (2020)	$(Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})_2(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_2O_7$	Katı hal reaksiyon metodu/ kıvılcım plazma sinterleme(1650 °C)

Yüksek entropili alaşım (HEA) sistemleri arasında, AlCoCrFeNi alaşımı benzersiz özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Atomik boyut, elektronegatiflik ve karışım entalpisi gibi çözünme şartlarına bağlı olarak Fe, Cr, Co ve Ni elementleri kolayca çözülebilir. Aluminyum, daha düşük konsantrasyonlarında FCC fazını kararlı kılan birçok HEA'da en önemli alaşımlama elementi iken daha yüksek miktarlarda ise BCC yapısını kararlı kıldığı bilinmektedir. Guo ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, demir içeriğinin %0'dan %20'ye artmasıyla, FCC fazının hacim oranı artarak basma mukavemeti ve akma mukavemetinin azalmasına, kırılma geriniminin artması ile sonuçlanmıştır.

Wu ve arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu bir çalışmada, $Al_xCoCrCuFeNi$ alaşımları farklı alüminyum içeriği ile ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir ve adhesiv aşınma davranışları incelenmiştir. Artan alüminyum içeriği ile hem BCC fazının hacim fraksiyonunun hem de sertliğin arttığını ve dolayısıyla aşınma oranının azaldığı bulunmuştur. Ayrıca alüminyum ağırlık yüzdesinin artmasıyla, aşınma mekanizmasının delaminasyon aşınmasından oksidatif aşınmaya değiştiği gözlemlenmiştir.

Aynı zamanda, Joseph ve arkadaşlarının (2019) yapmış olduğu bir çalışmada da AlCoCrFeNi'in yüksek entropi alaşımlarının aşınma performansının artan sıcaklıkla iyileştirildiği bulunmuştur. Bu nedenle AlCoCrFeNi yüksek

entropi alaşımlarının aşınma direnci uygulamaları için umut verici yüksek entropi alaşımı adaylarından biri olduğu kanaatine varılmıştır. Ghanbariha ve arkadaşları tarafından, ağırlıkça % ($x=0,5$ ve 10) $\text{AlCoCrFeNi-x ZrO}_2$ yüksek entropili alaşımlı (HEA) matris kompozitleri, mekanik alaşımlama (MA) ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) yöntemleri ile hazırlanmıştır. Mikroyapısal çalışmalar, hazırlanan numunelerin esas olarak FCC ve BCC fazlarından oluştuğunu göstermiştir. Mikrosertlik analizine dayanarak, ağırlıkça %10 monoklinik zirkonya ilavesi FCC ve BCC fazlarının sertliğini sırasıyla 3.42'den 4.48 GPa ve 7.00'dan 8.52 GPa'a artırmıştır. Aşınma oranı hesaplamaları, zirkonya ilavesinin olumlu etkisi ile BCC faz azalmasının olumsuz etkisi arasındaki denge nedeniyle, ağırlıkça %5 monoklinik zirkonya kullanılmasının, AlCoCrFeNi HEA numunesine kıyasla aşınma direncini yalnızca biraz iyileştirdiğini göstermiştir. Bununla birlikte, zirkonya içeriğinin ağırlıkça %10'a çıkarılmasıyla aşınma direnci önemli ölçüde artırılmıştır [10].

Liu ve arkadaşları tarafından, kusurlu florit yapısına sahip nadir toprak yüksek entropili zirkonat seramik tozu erimiş tuz sentezi (MSS) ile 1300°C 'de hazırlanmıştır. Sonuçlarda reaksiyon sıcaklığının ve reaktantların erimiş tuza oranının sentez etkilerini etkileyeceğini göstermektedir. Yüksek entropi etkisinin etkisiyle, sentezlenen seramik tozun düşük termal iletkenliğe, iyileştirilmiş termal genleşme katsayısına ve yüksek kızılötesi yansıtıcılığına sahip olduğu görülmüştür. yaygın termal bariyer kaplamaları, düşük termal iletkenliğe ve sağlam mekanik kararlılığa sahip %6-8 itriyum oksit stabilize zirkonyumdan (%6-8 YSZ) oluşur . Ancak, metastabil tetragonal fazın monoklinik faza dönüşmesi gibi faz dönüşümlerinden kaynaklanan önemli hacim değişimi nedeniyle zorluklar devam etmektedir. Bu durum, kaplamanın ayrılmasına ve %6-8 YSZ termal bariyer kaplamalarının uygulama aralığını sınırlayan yüksek sinterleme sıcaklığında termal iletkenliğin artmasına yol açabilir

(1200°C'nin altında). Bu nedenle, üstün faz kararlılığı ve daha düşük ısı iletkenlik sergileyen yeni termal bariyer kaplamaların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Sm^{+3} ve Eu^{+3} gibi geniş yarıçaplı nadir toprak iyonları seramiklerin termal genleşme katsayısını artırmada önemli olan elektronegatifliğe sahip olurken, Yb^{+3} ve Y^{+3} gibi küçük yarıçaplı nadir toprak iyonların kaplamaların termal iletkenliğini önemli ölçüde azaltabildiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada $(\text{Y}_{0,2} \text{Sm}_{0,2} \text{Eu}_{0,2} \text{Er}_{0,2} \text{Yb}_{0,2})_2 \text{Zr}_2\text{O}_7$ seramik tozu tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Erimiş tuz sentez yöntemi ile reaksiyon sıcaklıklarının düşürebileceği, saflığı artırabileceği ve kararlı yapılara ve düzgün parçacık boyutlarına sahip yüksek entropili seramik tozlar üretebileceği kaydedilmiştir [2].

Yüksek entropili nadir toprak silikat seramikleri, çevresel bariyer kaplamaları (EBC'ler) için potansiyel malzeme olarak Liu ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [11]. Günümüzde HE nadir toprak silikat seramiklerinin üretimi çoğunlukla sentezlenen ürünlerin düşük safsızlığı, düşük verimi ve yüksek enerji gereksinimleri gibi önemli sorunlara sahip olan katı hal reaksiyon yöntemidir. Bu olumsuzlukların üzerinden gelebilmek için yüksek entropili $(\text{Y}_{0,2} \text{Sm}_{0,2} \text{Eu}_{0,2} \text{Er}_{0,2} \text{Yb}_{0,2})_2 \text{SiO}_5$ erimiş tuz sentezi yöntemi (MSS) ile hazırlanmıştır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan katı hal reaksiyonu ile düşük verimlilik, daha yüksek enerji tüketimi, düzensiz parçacık boyutu ve sentezlenen tozların düşük saflığı nedeniyle erimiş tuz sentezi yöntemi tercih edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve erimiş tuz miktarı ayarlanarak Na_2SO_4 ve K_2SO_4 erimiş tuzlar olarak seçildiğinde, $(\text{Na}^+:\text{K}^+=1:1)$ ve erimiş tuzun reaktant kütle oranı 1:1 olduğunda, saf yüksek entropi $(\text{Y}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Er}_{0,2}\text{Yb}_{0,2})_2\text{SiO}_5$ seramik tozlarının 1400°C'de sentezlenebileceği bulunmuştur. Erimiş tuz sentezi reaksiyon sıcaklığını önemli ölçüde düşürmüştür ve reaksiyon hızını hızlandırmıştır. Hazırlanan yüksek entropili $(\text{Y}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Er}_{0,2}\text{Yb}_{0,2})_2\text{SiO}_5$ yüksek entropi etkisinden dolayı

monoklinik X_2 -tipi $Re_2 SiO_5$ yapısına ve $0.96 \pm 0.03 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 'lik düşük bir ısı iletkenliğe sahiptir. Böylelikle $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_2SiO_5$ seramiğinin potansiyel bir çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [11]. Yüksek entropili oksitlerin türetilmiş bir kavramı olarak, orta entropili oksitler de kıyaslanabilir veya üstün özellikler gösterdikleri için giderek artan bir ilgi görmektedir [12].

Orta entropili florit yapılı $(Y_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25})O_{2-\delta}$ seramiği 1600°C 'de 10 saat süre ile geleneksel sinterleme yöntemi ile birleştirilmiş katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu seramik yapının kirlilik ve ayrışma olmaksızın düzgün bir element dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Tavlama deneyi sonuçlarına göre, $800\text{-}1600^\circ\text{C}$ 'de $(Y_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25})O_{2-\delta}$ yapısında tek faz ve çift fazlar arasındaki dönüşümün geri dönüşümlü olduğu tespit edilmiştir. $(Y_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25})O_{2-\delta}$ bileşimi için termal genleşme katsayısı $12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerin 8YSZ (%8 mol itriya ile stabilize edilmiş zirkonya) ile karşılaştırıldığında daha düşük bir termal iletkenliğe (900°C 'de $1,51 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ve daha yüksek oksijen bariyer özelliğine sahiptir. $(Y_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25})O_{2-\delta}$ için Vickers sertliği, Young modülü ve kırılma tokluğu sırasıyla 10,0 GPa, 193,9 GPa ve $1,93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, $(Y_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25})O_{2-\delta}$ seramiğinin termal bariyer kaplamalar için umut verici bir aday seramik olarak kullanılabileceğini göstermiştir [12].

Kristalin yüksek entropili malzemeler üzerine yapılan önceki çalışmaların çoğu, çoğunlukla basit yüz ve gövde merkezli kübik (FCC ve BCC) ve ara sıra da hekzagonal sıkı paketlemeli (HCP) kristal yapıların metalik yüksek entropili alaşımları için yürütülmüştür. Özellikle daha karmaşık, kübik olmayan kristal yapılara sahip olan kristalin yüksek entropili seramikler için daha

az çalışma gerçekleştirilmiştir. Gild ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüksek enerjili bilyalı öğütme ve kıvılcım plazma sinterlemesi yoluyla yedi adet eşit molarlı, beş bileşenli metal diborür üretilmiştir. $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Mo}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ ve $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ olmak üzere, hekzagonal AlB_2 yapısının katı çözelti borür fazına sahip olduğu görülmüştür. Bu metal diborürlerde yüksek entropili katı çözeltilerin oluşumu için Hume-Rothery boyut farkı faktörleri kullanılmıştır. Nanometre ölçeğinden mikro ölçeğe kadar üniform dağılmış kompozisyonlarla %92'den daha büyük teorik yoğunluklar elde edilmiştir. Bu malzemeler yalnızca üretilen ilk yüksek entropili oksit olmayan seramikleri (borürler) örneklendirmekle kalmayıp, aynı zamanda önceki çalışmalarda bildirilenlerden belirgin şekilde farklı olan, kübik olmayan (altıgen) ve katmanlı (yarı-2D) yüksek entropili kristal yapıya sahip yeni bir ultra yüksek sıcaklık seramikleri ve yeni bir yüksek entropili malzeme sınıfını temsil etmektedir. Bu yüksek entropili metal diborürlerin hem sertliğinin hem de oksidasyon direncinin, aynı üretim işlemiyle üretilen beş ayrı metal diborürün ortalama performanslarından genellikle daha yüksek olduğunu göstermektedir. Numunelere ait XRD paterni incelendiğinde, düşük şiddet pikleri ile belirtilen küçük ikincil fazlarının (Zr , Hf) O_2 olmasına rağmen büyük ölçüde tek bir altıgen fazı sergilemektedir. ZrO_2 ve HfO_2 doğal oksitlerinin aşırı kararlılıkları nedeniyle, sinterlenmiş ZrB_2 ve HfB_2 numunelerinde sıklıkla gözlemlenmektedir. Özel bir durum olarak, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ numunesinde ana pikler altıgen metal diborür katı çözelti fazını temsil ederken, $(\text{Ti}_{1,6}\text{W}_{2,4})\text{B}_4$ ikincil borür fazı da gözlemlenmiştir [13].

Yüksek entropili metal diborürler (HEB), yüksek entropili malzemelerin ve ultra yüksek sıcaklık seramikleri (UHTC) ailesinin kapsamını büyük ölçüde genişleten ve oksit olmayan

yüksek entropili seramiklerdir. Geçiş metal diborürleri, iki boyutlu (2D) bor ağ yapısı ve metal katyonlarının yüksek entropili 2D tabakası ile altıgen yapıda kristal yapısı sergiler. Yüksek entropili boridler (HEB) aynı zamanda katı çözeltilerin bileşiminin kontrolü sayesinde diborürlerin özelliklerini ayarlamak için geniş bir aralık sunar [14].

Ancak diğer geçiş metal diborürlerine benzer bir şekilde, yoğun yüksek entropili borür (HEB) üretimi, başlangıç tozlarındaki safsızlıklar ve içindeki güçlü kovalent bağ nedeniyle hala bir zorlukla karşı karşıyadır. Örneğin, tek fazlı diboridlerden yoğunlaştırılan tüm HEB seramikleri, başlangıç tozları yüksek enerjili bilyalı öğütme yoluyla küçük bir seviyeye öğütülmüş olmasına rağmen, nihai bağıl yoğunluğun yaklaşık ~%92'sine ulaşmıştır. Tallarita ve arkadaşları (2019), yüksek entropili borürleri yoğunlaştırmak için yüksek sıcaklık sentezini (SHS) kıvılcım plazma sinterleme (SPS) ile birleştiren yeni bir proses önermiştir. Bilyalı öğütme işlemine artık ihtiyaç duyulmadığı için işlem süresi kısalmış olsa da, yüksek entropili borürlerin nihai bağıl yoğunluğu %92,5'i aşmamıştır. Yüksek kaliteli başlangıç tozu, yüksek saflık ve yoğunluğa sahip yüksek entropili borürleri (HEB) elde etmek için ön koşuldur. Boro/karbotermal indirgeme (BCTR), geçiş metal diborid tozlarının sentezi için büyük ölçüde kullanılmaktadır. Gu ve arkadaşları tarafından (2019) yapılan bir çalışmada $(\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{B}_2$ bileşimli diborür tozları, B ve C kaynağı olarak B_4C kullanılarak vakumda oksit karışımlarının ($\text{MO}_x, \text{M} = \text{Ti, Hf, Zr, Nb ve Ta}$) boro/karbotermal indirgenmesi (BCTR) ile sentezlenmiştir. X-ışını kırınım paterni 1800°C 'de sentezlenen tozların tek fazlı AlB_2 yapısında olduğunu göstermesine rağmen element haritalamaları yüksek entropili borür tozlarında (Ta, Ti) ve (Zr, Nb) içeriği zengin katı çözeltilerin bir arada bulunduğunu göstermiştir. Yüksek entropili borürdeki niyobyum ve zirkonyum atomlarının dağılımı, 2000°C 'de kıvılcım plazma ile sinterlenene kadar düzgün bir hale

gelememiştir. Yüksek entropili borür tozlarının 2050°C'de 50 MPa basınç altında kıvılcım plazma sinterlenmesinden sonra %97,9'luk bağıl yoğunluğa sahip $(\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{B}_2$ seramikleri elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 2000°C'den 2050°C'ye çıkarıldığında ve ortalama tane boyutu 6,67'den 41,2 μm 'ye yükseldiğinde bu kompozisyonda hızlı tane büyümesi bulunmuştur. 2000°C'de sinterlenen borür seramikleri $22,44 \pm 0,56$ GPa Vickers sertliğine (1 kg yük altında), ~ 500 GPa Young modülüne ve $2,83 \pm 0,15$ $\text{MPa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğuna sahip olmuştur. Bu çalışma yüksek kaliteli üretilen borür tozlarından yararlanarak kalıntı oksit fazı olmayan yüksek yoğunluklu yüksek entropili borür seramiklerinin elde edildiği ilk çalışma olmuştur [14].

Zhang ve arkadaşlarının (2019) yapmış olduğu bir çalışmada, yüksek entropili borür seramiklerinin yoğunlaştırılmasını iyileştirmek ve ultra ince yüksek entropili borür tozunu sentezlemek için borotermal indirgeme yöntemi tercih edilmiştir. Böylelikle ultra ince toz elde etme ve yüksek enerjili öğütmeden kaynaklanan kontaminasyonu önlemek amaçlanmıştır. Temelde tam yoğunlaştırmayı ve katı çözelti fazının korunmasını hedefleyerek kıvılcım plazma sinterleme kullanılarak yüksek entropili borür seramikleri üretmek için çalışılmıştır. Bazı oksit safsızlıkları içeren yüksek entropili borür bileşikleri $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ ve $(\text{Hf}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ borotermal indirgeme yöntemi ile 1600°C'de sentezlenmiştir. Üretilen tozlara 2000°C'de kıvılcım plazma sinterleme uygulanmasından sonra yüksek entropili borür seramiklerinin yoğunluğu ve sertliği önemli ölçüde artmıştır. $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ seramiklerinin bağıl yoğunluğu % 99,2 ve sertlik $28,3 \pm 1,6$ GPa ile en yüksek değerine ulaşmıştır [15].

Feng ve arkadaşları tarafından, yoğun yüksek entropili $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{B}_2$ seramikleri, oksitlerin boro/karboter

mal indirgenmesiyle sentezlenerek öncül tozların iki aşamalı kıvılcım plazma sinterleme ile üretilmiştir. Tozlar reaksiyon karışımındaki fazla B₄C içeriğinin optimize edilmesiyle sentezlenerek iki aşamalı kıvılcım plazma sinterleme işlemiyle yoğunlaştırıldı. Son sinterleme sıcaklığı 2000°C'den 2200°C'ye çıkarken bağıl yoğunluk %98,9'dan %99,9'a çıktığı gözlemlenmiştir. Elde edilen seramikler tek fazlı (Hf,Zr,Ti,Ta,Nb)B₂ olup oksijen içerikleri ağırlıkça %0,004 ve karbon içerikleri ağırlıkça %0,018 hesaplanmıştır. 2200°C'de sinterleme sırasında önemli oranda tane büyümesi meydana gelirken ortalama tane boyutu 2000°C'de yoğunlaşma sonrasında 2,3±1,2 µm'den 2100°C'de yoğunlaşma sonrasında 4,7±1,8 µm'ye artmıştır. Mevcut çalışmada elde edilen yüksek bağıl yoğunluk düşük oksijen ve karbon içeriklerine, küçük tane boyutu, yüksek saflıkta öncül tozlarının kullanımına ve iki aşamalı yoğunlaştırma sürecine atfedilmiştir. Bu değerler yüksek entropili borür seramikleri için ilk kez bu çalışma ile bildirilmiştir [16].

(Zr_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2})B₂ ve (Zr_{0,2}W_{0,2}Ti_{0,2}Mo_{0,2}Hf_{0,2})B₂ bileşimindeki yüksek entropili borür seramikleri için toz sentezi 1600°C'de borotermal indirgeme yöntemi ve ardından kıvılcım plazma sinterleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toz formundaki HE diborür ürünler borotermal indirgeme sonrası ultra ince boyutlu (<0.5 µm) taneler olarak üretilmiştir. Tek fazlı (Zr_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2})B₂ seramiği sinterleme sonrasında üretilirken (Zr_{0,2}W_{0,2}Ti_{0,2}Mo_{0,2}Hf_{0,2})B₂ seramiğinde WB bileşimine sahip faz tespit edilmiştir. (Zr_{0,2}W_{0,2}Ti_{0,2}Mo_{0,2}Hf_{0,2})B₂ seramiği 27,7 GPa'lık yüksek sertlikle ilişkili yüksek bir bağıl yoğunluk göstermiştir. Bu değer (Zr_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2})B₂ seramikleri için ölçülen değerlerden (%94bağıl yoğunluk ve 16,4 GPa sertlik) veya diğer yüksek entropili borür seramiklerinin bildirilen değerlerinden (~% 92 bağıl yoğunluk ve 17,5–23,7 GPa sertlik) daha yüksektir [17].

Yüksek entropili (HE) malzemelerde, hem elektronlar hem de fononlar termal iletkenliğin önemli ölçüde azaltılabileceği şekilde yapı içerisinde dağıtılır. Bu durum böylelikle yeni yalıtım malzemeleri tasarlamak için yeni bir pencere açmaktadır. Chen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [18], yüksek entropi etkisinden esinlenerek gözenekli yeni bir termal izolasyonlu ultra yüksek sıcaklık malzemesi tasarlanmıştır. $(Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2})B_2$ seramiği yerinde termal borokarbon indirgeme/kısmi sinterleme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemin avantajları; düşük maliyetli başlangıç malzemelerinin kullanılması, sentez sıcaklığının düşük olması, gözenek oluşturuucu madde ve sinterleme katkı maddesine gerek olmamasıdır. Aynı zamanda kısmi sinterleme sentezden hemen sonra tamamlanır. Gözenekli yüksek entropili $(Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2})B_2$ seramiği %75.67 oranında gözenekliliğe sahiptir. Bu çalışmada bor (B) yerine indirgeyici madde olarak bor karbür (B_4C) seçilmesi, gözenekli ultra yüksek sıcaklık seramiklerin gözenekliliğini artırmak için faydalıdır. Çünkü borokarbon indirgemesi (2), bor indirgemesinden (3) daha fazla gaz salabilir. 0.3-1.2µm gözenek boyutuna, 400-800 nm'lik küçük tane boyutuna sahip homojen mikro yapıdadır. Bu durum düşük oda sıcaklığı termal difüzyonu ve termal iletkenliği ($0.74mm^2s^{-1}$ ve $0.51Wm^{-1}K^{-1}$) ile sonuçlanmıştır. Yüksek entropili $(Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2})B_2$ malzemesindeki kafes bozulma etkisine ek olarak, tane boyutunun nanometre aralıklarına kadar kontrol edilmesi de ısıl iletkenliği azaltmaya yardımcı olur.

Geçiş metali diborür bazlı ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin geçiş metali karbürlerinden daha yüksek termal iletkenlik göstermesi nedeniyle düşük termal iletkenliğe ulaşılamamıştır. Bu nedenle, gözenekli yüksek entropili $(Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2})B_2$ 'yi termal olarak yalıtkan yapmak için yüksek gözenekliliğe ihtiyaç vardır. Bu özelliklerin birleşimi

$(\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ gibi yüksek entropili gözenekli seramiklerin araştırılmasının ultra yüksek sıcaklık seramiklerini termal yalıtkan hale getirmede yeni bir strateji olduğunu göstermektedir [18].

Gild ve arkadaşları (2019) tarafından, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$ yüksek entropili metal diborür bileşimi ve $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{C}$ yüksek entropili metal karbür bileşimi kısa sürede sentezlenip yoğunlaştırılmıştır. Reaktif Flaş Kıvılcım Plazma Sinterleme (ReaFSPS) yöntemi ile homojenleştirme işlemi yapılmıştır. Bu yöntemde tek tek bileşenlere ait ticari tozlar kullanılmıştır. Özellikle az miktarda karbon eklenmesinin yüksek entropili metal diborürün sentezinde homojenizasyonu artıracığı, ciddi kontaminasyon ve oksidasyon sorunlarına yol açabilecek mekanik alaşımlama gerektirmeden üretilebileceği belirtilmiştir [19].

İlginç bir bulgu olarak, %3 ağırlıkça karbon eklenmesinin, agresif mekanik alaşımlama olmadan yüksek entropili bir diborür fazının oluşumunu ve homojenizasyonunu destekleyerek, aksi takdirde elde edilemeyecek olan ReaFSPS ile >%99 bağlı yoğunluğa ulaşabilmesidir. Bu yeni yol, agresif mekanik alaşımlama veya özel toz sentez yöntemlerine ihtiyaç duyulmadan ticari tozlar kullanılarak kısa sürede yüksek entropili ultra yüksek sıcaklık seramiklerin (UHTC) sentezlenmesi ve üretilmesi için genel olarak yararlı olabilir [19].

Refrakter metallerinin karbürleri (TiC , ZrC , HfC , NbC ve TaC), mükemmel fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. TaC ve HfC bu grup içerisinde 4000°C'ye yaklaşan erime sıcaklıklarıyla en iyi refrakterlerdir. Refrakter karbürler ayrıca karışık kovalent-metalik-iyonik kimyasal bağlanmalarından dolayı yüksek mukavemet, sertlik ve aşınma direnci göstermektedir [20-21]. Farklı TaC – HfC bileşiklerinin ergime noktası ve sertlik değerini artırmak amacıyla

sıcak presleme, sıcak izostatik presleme veya kıvılcım plazma sinterleme gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Oksit ve borürleri içeren entropi ile ilgili yapılan çalışmalara ilaveten, beş bileşimli entropi kavramına karbürler de dahil olmuştur. Yüksek entropili karbür seramikleri ilk kez kaplama yapmak amacıyla, Gorban ve arkadaşları taafından metal implantlara biyouyumlu kaplama olarak (Ti,Zr,Nb,Ta,Hf)C ve (Ti veya Ta'nın Si ile değiştirilmesiyle) kompozisyonunu çalışmışlardır [22].

Son zamanlarda, bilyalı öğütme ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) yöntemiyle (Hf,Ta,Zr,Ti) C ve (Hf,Ta,Zr,Nb)C yüksek entropili ultra yüksek sıcaklık seramik (UHTC) karbür kompozisyonlarının üretimi yapılmıştır [23]. Bileşen monokarbürlerin kafes parametresi uyumsuzluğunun katı çözelti oluşumunu belirlemede önemli bir öngörücü faktör olduğunu ve dolayısıyla (Hf,Ta,Zr,Nb)C bileşiminin (Hf,Ta,Zr,Ti)C bileşiminden daha kolay bir şekilde tek fazlı katı çözelti oluşturduğu tespit edilmiştir [23]. Tek fazlı (Hf,Ta,Zr,Nb)C sisteminin elastik modül değerinin tek tek bileşen karbürlerinden hesaplanan değerden biraz daha yüksek (598 GPa) olduğu bulunurken, katı çözelti sertleşmesi nedeniyle sertlikte önemli bir artış gözlemlenmiştir. 36,1 GPa nano-sertlik değeri hesaplanmıştır.

Dusza ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada (2018), yüksek entropili (Hf,Ta,Zr,Nb)C ultra yüksek sıcaklık seramiği (UHTC), bilyalı değirmen kullanılarak, kıvılcım plazma sinterleme (SPS) ile %99 yoğunlukta üretilmiştir. Sonuçlara göre yüksek entropili karbür (Fm-3m) kübik kristal yapıda, yüksek saflıkta, yoğun ve homojen bir şekilde başarıyla üretilmiştir. Tane boyutunun yaklaşık 5-25µm arasında, ortalama tane boyutunun ise 12 µm olduğu belirlenmiştir. Kimyasal analizler, tüm tanelerin mikro ve nano/atomik düzeyde herhangi bir tespit edilebilir segregasyon olmaksızın aynı kimyasal bileşime sahip olduğunu kanıtlamıştır. Amorf tane sınırı fazındaki safsızlıkların başlangıç

tozlarından ve bilyalı öğütme işleminden geldiği tahmin edilmiştir [20].

Zhou ve arkadaşları tarafından, eşit atomlu yüksek entropili karbid (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C tozu kıvılcım plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenmiştir. Faz değişimi, kompozisyon, mikroyapı ve oksidasyon davranışı araştırılmıştır. Tamamıyla Yüzey merkezli kübik yapılı katı çözelti 1950 °C de elde edilmiştir. Metal atomları metal altkafese rastgele konumlanmışlardır. Orijinal bileşimlerden daha yüksek oksidasyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Gibbs serbest enerjisinin yeni karbür fazının stabilizasyonunda kullanılabileceği ve IVB ve VB karbürlerinin yüksek entropili karbür olarak da adlandırılan kristalin maddenin entropi-kararlı formlarını gösterebileceği varsayılmıştır [24].

Yüksek entropili karbon tozları ile hazırlanan katı çözelti sonrasında sentez için iki adımlı karbotermal indirgeme yöntemi Feng ve arkadaşları (2018) tarafından çalışılmıştır [25]. Üretilen (Hf,Zr,Ti,Ta,Nb)C tozları ~550 nm ortalama parçacık boyutuna ve ağırlıkça %0,2 oksijen içeriğine sahiptir. Bu değer mono-karbür tozlarının karıştırılması ve ısıtılmasıyla üretilen tozlardan daha düşük değerde olduğu görülmüştür. Katı hal karbotermal indirgeme (CTR) işlemi 1600 °C'ye ısıtıldıktan sonra tamamlanırken, katı çözelti (SS) oluşumu için 2000 °C'ye ısıtmayı gerektirmiştir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme ile başlangıç parçacıklarının tane boyutu küçülmüştür. Aynı zamanda homojen bir karışım elde edilmiştir. Karbotermal indirgeme ile diğer sentez yöntemlerinden daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında ve daha ince parçacık boyutlarında üretim yapılmıştır. Karbotermal indirgeme işlemi hafif vakum altında gerçekleştirilerek, geleneksel sentez yöntemine göre daha düşük oksijen miktarı ile sonuçlanmıştır. Bu çalışma, iki adımlı işlemin ince parçacık boyutuna ve düşük oksijen içeriğine sahip yüksek

entropili karbon tozlarını sentezlemek için güvenilir bir yöntem olduğunu göstermiştir [25].

Düşük maliyetleri, yüksek sıcaklık kabiliyetleri, yüksek termal ve elektrik iletkenlikleri, düşük uçuculukları ve iyi nötronik özellikleri nedeniyle (Zr,Nb,Ti)C katı çözelti seramikleri, nükleer endüstriyel, uzay ve zırh uygulamalarında kullanım için umut verici seramikler olarak kabul edilirler [26]. V elementli metal karbür kristalin yüksek entropili seramiklere vanadyum (V) elementinin dahil edilmesinin metal karbür katı çözelti seramiklerinin mekanik özelliklerini etkili bir şekilde iyileştirebilmesi nedeniyle gelişmiş mekanik özellikler sergilemesi beklenmektedir. Ye ve arkadaşları tarafından, metal karbürlerden oluşan tek bir kaya tuzu kristal yapısına ve ilginç nanoplaka benzeri yapılara sahip nano ölçekten mikro ölçeğe homojen dağılımlı $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ kompozisyonu ile yüksek entropili seramik üretimi bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Mevcut kompozisyon çevre uygulamaları için umut vadeden $30,3 \pm 0,7$ GPa değerinde nispeten yüksek bir nanosertlik ve $460,4 \pm 19,2$ GPa değerinde elastik modül ve $4,7 \pm 0,5$ MPa $\text{m}^{1/2}$ değerinde daha yüksek kırılma tokluğu değeri, oda sıcaklığında $15,3 \pm 0,3$ W/(m·K) değerinde nispeten düşük termal iletkenlik özellikleri sergilemiştir [26].

Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, yüksek entropili (TiZrNbTaMo)C seramiğinin mikro yapısını ve mekanik özelliklerini araştırmak için sentezlenen beşli karbür tozunun sıcak preslenmesiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Eşit molde beşli metalik oksitlerin karbotermal indirgeme prosesi ile 1 saat boyunca 1500°C 'de sentezlenerek TaC ve ZrC içerikli katı çözeltilerden oluşan bir karbür tozu karışımı oluşturmaktadır. Sentezlenen toz daha sonra sırasıyla 1 saat boyunca 1850°C ve 0.5 saat boyunca 2100°C 'de iki aşamalı bir sıcak presleme ile tek fazlı yüksek entropili bir seramik oluşturmak üzere sinterlenmiştir. (TiZrNbTaMo)C seramiğinin ölçülen sertlik

değerleri, sırasıyla 25.3 GPa ve 31.3 GPa'dır. Bu değerlerin mevcut diğer yüksek entropili karbür seramiklerden açıkça daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [27].

(Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C bileşimli yüksek entropili karbür seramikler beş adet geçiş metal oksidi ve grafitten reaktif kıvılcım plazma sinterleme ile hazırlanmıştır. Sentezlenen seramiklerin X-ray difraksiyonu ile tek fazlı yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip olduğu görülmüştür. Numunenin hem merkezi hem de çevresel bölgelerinde yer alan beş adet metal elementin homojen dağılımı enerji dağılım spektroskopisi ile element dağılım haritasıyla gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geri saçılmış elektron gözlemi ile yüksek entropili karbür seramiklerin tane sınırlarında kalıntı halde bulunan grafit parçacıklarını temsil etmiştir. Dahası artık halde bulunan grafit içeriğinin azalır ve HE karbid fazının tane boyutu numunenin merkezinden kenar bölgelerine doğru artar. Termodinamik hesaplama sonuçlarında, numune içindeki gradyan gaz basıncının sinterleme esnasında karbotermal indirgeme reaksiyonlarını etkilediğini gözlemlenmiştir. Böylelikle artık grafitin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Bu çalışma, grafitin tane büyümesini engelleyici olarak davranan ikinci faz parçacıkları olarak dahil edilmesiyle sinterleme işlemi sırasında yüksek entropili karbür fazının tane büyümesini engelleyici etkili bir yol olduğuna işaret etmektedir [28]. Yazarlara ait önceki çalışmalarda, (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C seramikleri kıvılcım plazma sinterleme (SPS), karbürleme prosesi ve reaktif kıvılcım plazma sinterleme (SPS) ile farklı tipik seramik yöntemleri ile hazırlanmıştır [29]. Oksitler ve grafit ile sentezlenen numune, biri yüksek entropili karbür (HEC) fazı ve diğeri zirkonyumca zengin faz olmak üzere iki fazlı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Mevcut çalışmada ise, yüksek entropili karbür seramikler hazırlamak için reaktif kıvılcım plazma sinterleme (SPS) ile metal oksit ve grafit kullanılarak yapılmıştır. Ancak zirkonyumca

zengin faz oluşumunu önlemek için zirkonyum elementi hafniyum ile değiştirilmiştir. Zirkonyumun hafniyum ile yer değiştirilmesiyle sentezlenen bileşimde metalik elementlerin homojen dağılımlarının mümkün olabileceği görülmüştür [28].

Son zamanlarda mükemmel termal-mekanik özellikleri nedeniyle yüksek entropili florit oksit seramikleri yaygın olarak incelenmiş ve yeni malzemeler geliştirilmiştir. Gild ve arkadaşları (2018) tarafından sekiz farklı türde yüksek entropili florit oksit başarıyla sentezlenmiştir. Kafes bozulmasının etkisi nedeniyle yüksek entropili florit oksitlerin sertliğinin önemli ölçüde arttığı (13,6 GPa) ve ısı iletkenliğinin nispeten düşük olduğu ($1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) gözlemlenmiştir. Böylelikle 8YSZ'ye kıyasla üstün özellikler sağlanmıştır. Zhao ve diğerleri (2020) yüksek entropili yeni bir florit oksit seramiğini ($\text{Y}_{0,25}\text{Yb}_{0,25}\text{Er}_{0,25}\text{L}_{0,25}$)₂($\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}$)₂O₇ bileşimini başarıyla sentezlemiştir. Bu bileşim ile yüksek sıcaklıklarda düşük tane büyüme hızına sahip alümina ile uyumlu termal genleşme katsayılı ve düşük termal iletkenliğinde seramik üretilmiştir. Farklı konfigürasyonlarda entropi değişimi ile kusurlu florit yapısında bir çok yüksek entropili oksit seramiği başarıyla sentezlenmiştir. Yüksek entropili oksit seramiğin konfigürasyonel entropideki artışla gelişmiş mekanik özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Guo ve diğerleri (2022) tarafından, ince taneli, yüksek yoğunluklu ve kafes çarpıklığına sahip yüksek entropide florit oksitler ($\text{Zr}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{RE}_{0,2}$)O_{1,8} kompozisyonu ile hazırlanmıştır. Bu özelliklerin yüksek entropili florit oksit seramiklerine yüksek sertlik ve kırılma tokluğu kazandırdığı bulunmuştur. Cheng ve diğerleri (2024), ($\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Ce}_{1/7}\text{Y}_{2/7}\text{La}_{2/7}$)_{2-δ} ve ($\text{Zr}_{1/8}\text{Hf}_{1/8}\text{Ce}_{1/8}\text{Y}_{1/4}\text{La}_{1/4}\text{Pr}_{1/8}$)O_{2-δ} bileşimli yüksek entropili florit oksit seramiklerini entropi kuralına bağlı olarak hazırlamışlardır. Praseodim(Pr) eklenmesiyle bileşim entropisi ve kafes bozulmasını artırmıştır. Böylelikle yüksek entropili florit oksit seramiklerinin yüksek sıcaklıktaki eğilme mukavemetini

artırmıştır. Ancak, daha fazla oksijen boşluğunun bulunması aynı zamanda termal iletkenliği de azalttığı görülmüştür. Wen ve diğerleri, yüksek entropili florit oksit ($(\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$)de seramiğinde atomik ölçekte bölgesel kafes bozulmalarını taramalı transmisyon elektron mikroskobu kullanılarak gözlemlemiştir. Geometrik faz analizi kullanılarak niceliksel olarak araştırılmıştır. Lin ve arkadaşları (2023), yüksek entropili perovskit kristal yapısında $\text{A}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ bileşimi için bölgesel kafes çarpıklığını, mekanik ve termodinamik özelliklerini araştırdılar. Elastik modül değerinin çoklu bileşimler sayesinde düzeltilebileceğini ve ayarlanabileceğini göstermişlerdir. Bu durum yüksek entropili perovskitlerin ($\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}$) TiO_3 üretildiği bir çalışmayı doğurmuştur. Kristal kafes yapısında atomların rastgele dağılımının ve boyutlardaki farkın önemli derecede kafes bozulmalarına yol açtığını ve böylelikle yüksek entropili perovskitlerde hacimsel deformasyonlara karşı daha yüksek direnç ve çatlak uzantısı ile sonuçlanabileceğini göstermişlerdir [30].

Isıl bariyer kaplamalar (TBC) için daha düşük termal iletkenlik gibi daha iyi performans elde etmek amacıyla eş molar olmayan kompozisyonlara genişletilerek Wright ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır.

Bu çalışmada, yüksek entropili seramikleri (HEC), kompozisyonel olarak kompleks seramiklere (CCC) veya çoklu katyon seramiklere (MPCC) genişletilmiş ve eş molar olmayan orta entropi bileşimli karmaşık florit oksitlerin (CCFO) hazırlanması, faz kararlılığı, mekanik özellikleri ve termal iletkenlikleri araştırılmıştır. Bu karmaşık florit oksitler (CCFO), $(\text{Hf}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Ce}_{1/3})_{1-x}(\text{Y}_{1/2}\text{X}_{1/2})_x\text{O}_{2-\delta}$ genel formülüne sahiptir ve $\text{X} = \text{Yb}, \text{Ca}$ ve Gd ve $x = 0,4, 0,148$ ve $0,058$ değerindedir. Eşmolar olmayan orta entropili karmaşık florit oksitlerin (CCFO), eşmolar yüksek entropili muadillerine göre daha düşük termal iletkenliğe

(k) ve daha yüksek modül/termal iletkenlik oranına (E/k) sahip olması dikkat çekicidir. Dolayısıyla, bu çalışma sert ve yalıtkan orta entropi bileşimli karmaşık florit oksitlerin (CCFO) tasarlanması ve üretilmesi için, yüksek entropili seramiklere (HEC) ek olarak eş molar olmayan ve/veya orta entropili bileşimleri keşfederek yeni bir yön önermektedir [31].

RE₂ TM₂ O₇ bileşikleri (ilk katyon RE'nin La, Ce, Y ve Yb gibi nadir toprak elementleri ve ikinci katyon TM'nin Ti, Zr veya Hf gibi geçiş metali elementleri) uzun yıllardır araştırmacılar için büyük ilgi görmektedir. RE₂ TM₂ O₇ bileşiklerinde kristal yapı katyon yarıçap oranı r_{RE} / r_{TM} ile belirlenmektedir. RE₂ TM₂ O₇ bileşikleri, yüksek termal kararlılıkları, düşük termal iletkenlikleri, Al₂O₃'e yakın termal genleşme katsayısı ($9,1-10,2 \times 10^{-6} K^{-1}$) ve kalsiyum-magnezyum alümina silikat (CMAS) korozyonuna karşı iyi dirençleri nedeniyle aday çevresel bariyer kaplama (EBC) malzemeleri olarak kabul edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda uzun süreli uygulamalarda, tane büyümesi kaplama malzemeleri için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Böylelikle yüksek ısıl iletkenliği ve daha düşük kırılma tokluğu ile sonuçlanmaktadır. Düşük tane büyüme hızına sahip olması nedeniyle, RE₂ TM₂ O₇ bileşiminin çevresel bariyer kaplama (EBC) malzemelerinin yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabilirliği mümkün olabilecektir.

Bu amaçla, Zhao ve diğerleri (2020) tarafından, Al₂O₃f / Al₂O₃ kompozitleri için yeni bir çevresel bariyer kaplamalarını geliştirmek amacıyla, kusurlu florit kristal yapısında yeni bir yüksek entropili seramik (Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})₂(Zr_{0.5}Hf_{0.5})₂O₇ geliştirilmiştir. Bileşim tozları katı hal reaksiyon metodu ile sentezlenmiştir. Daha sonra 1650°C'de kıvılcım plazma sinterleme tekniği uygulanmıştır. (Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})₂(Zr_{0.5}Hf_{0.5})₂O₇ kompozisyonuna ait faz bileşimi, mikro yapısı, tane büyüme hızı, termal genleşme katsayısı ve termal iletkenliği bu çalışmada

incelenmiştir. Yüksek entropili seramiklerde tane büyümesi, katı çözeltilerin yavaş difüzyonu nedeniyle genellikle daha yavaş gerçekleşmektedir [32].

3. SONUÇ

Yüksek ergime sıcaklığı, mükemmel termal kararlılık ve kimyasal kararlılık ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin en belirgin özelliğidir. Ultra yüksek sıcaklıklarda zorlu ortamlarda yapısal bileşenler olarak kullanılabilecek potansiyel aday malzemeler olarak kabul edilmektedirler. Böylesi seramiklerin üretilebileceği ve kullanılabileceği zorlu koşullar için birtakım gereklilikler olacaktır. Bu nedenle, mekanik performansların ve güvenilirliğin daha da iyileştirilmesi, bu zorlukların üstesinden gelmek için kritik öneme sahiptir. Son zamanlarda, yüksek entropili ultra yüksek sıcaklık seramiklerinin oluşumunun, mekanik özellikleri ve performansı iyileştirmek için potansiyel yaklaşımlardan biri olabileceği bildirilmiştir.

Daha özel ve geliştirilmiş özelliklere sahip metal karbür, borür ve oksit sınıfı için son uygulanacak yöntem ve teknolojilerin genişletilmesinin bilim camiası için bir gereklilik ve ihtiyaç olduğu söylenebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Alvarez-Montano, V.E., Kumar, M., Sharma, S., Chourasia, R.K., Kumar, P., Siqueiros, J.M., Herrera O.R. (2023). A recent look at high-entropy ceramics based on doping engineering/ technology and the future scope of their novel applications. *Materials Letters*, 349, 134785.
- [2] Liu, T., Ma, B., Zan, W., Liu, H., Ding, J., Ma, Y., Deng, C. (2024). Stable preparation of defective fluorite structure high entropy $(Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic powders by molten salt synthesis. *Ceramics International*, 50, 36156–36165.
- [3] Rost, C.M., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E.C., Hou, D., Jones, J. L., Curtarolo, S., Maria, J.P. (2015). Entropy-stabilized oxides. *Nature communications*, 6, 8485.
- [4] Chicardi, E. , García-Garrido, C. , Gotor, F.J. (2019). Low temperature synthesis of an equiatomic $(TiZrHfVNb)C_5$ high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route. *Ceramics International*, 45(17), 21858-21863.
- [5] De la Odra, A.G., Sayagués, M.J., Chicardi, E., Gotor, F.J. (2020). Development of Ti(C,N)-based cermets with (Co,Fe,Ni)-based high entropy alloys as binder phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 814, 152218.
- [6] Zhao, P., Zhu, J., Li, M., Shao, G., Wang, H., He, J. (2023). Influence of molten-salt-synthesised high-entropy $(V_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2}Ni_{0.2})B$ powder characteristics on superhard mechanism during spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 947, 169618.
- [7] Qin, Y., Liu, J.X., Li F., Wei, X., Wu, H., Zhang, G.J. (2019). A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering. *Journal of Advanced Ceramics*, 8(1), 148–152.

- [8] Yuan, K., Tu T., Shen, C., Zhou, L., Liu, J., Li, J., Xie, K., Zhang G. (2022). Self-ball milling strategy to construct high-entropy oxide coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance. *Journal of Advanced Ceramics*, 11, 882–892.
- [9] Tsai, M.H., Yeh, J.W. (2014). High Entropy Alloys: A Critical Review, *Materials Research Letters*, 2(3), 107-123.
- [10] Ghanbariha, M., Farvizi, M., Ebadzadeh, T., Alizadeh Samiyan, A. (2021). Effect of ZrO_2 particles on the nanomechanical properties and wear behavior of AlCoCrFeNi-ZrO_2 high entropy alloy composites. *Wear*, 484-485, 204032.
- [11] Liu, T., Ma, B., Zan, W., Yu, C., Wang, Z., Deng, C. (2024). Green preparation of high entropy ceramics $(\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ with low thermal conductivity by molten salt synthesis. *Ceramics International*, 50(2), 2718–2726.
- [12] Ping, X., Meng, B., Yu, X., Yang, Q., Ma, Z., Pan, X. (2024). Preparation and thermophysical properties of medium-entropy fluorite-structured oxide of $(\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})\text{O}_{2-\delta}$. *Ceramics International*, 50(10), 17302-17310.
- [13] Gild, J., Zhang, Y., Harrington, T., Jiang, S., Hu, T., Quinn, M.C., William M.M., Zhou, N., Vecchio, K., Luo, J. (2016). High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics. *Scientific Reports*, (6), 37946.
- [14] Gu, J., Zou, J., Sun, S.K., Wang, H., Yu, S.Y., Zhang, J., Wang, W., Fu, Z. (2019). Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach. *Science China Materials*, 62(12), 1898–1909.

- [15] Zhang, Y., Guo, W.M., Jiang, Z.B., Zhu, Q.Q., Sun, S.K., You, Y., Plucknett, K., Lin, H.T. (2019). Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness. *Scripta Materialia*, 164, 135-139.
- [16] Feng, L., Fahrenholtz, W.G., Hilmas, G.E. (2020). Processing of dense high-entropy boride ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 40, 3815-3823.
- [17] Zhang, Y., Sun, S.K., Zhang, W., You, Y., Guo, W.M., Chen, Z.W., Yuan, J.H., Lin, H.T. (2020). Improved densification and hardness of high-entropy diboride ceramics from fine powders synthesized via borothermal reduction process. *Ceramics International*, 46(9), 14299-14303.
- [18] Chen, H., Xiang, H., Dai, F.Z., Liu, J., Zhou, Y. (2019). Porous high entropy ($Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)B₂: A novel strategy towards making ultrahigh temperature ceramics thermal insulating. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(10), 2404-2408.
- [19] Gild, J., Kaufmann, K., Vecchio, K., Luo, J. (2019). Reactive flash spark plasma sintering of high-entropy ultrahigh temperature ceramics. *Scripta Materialia*, 170, 106-100.
- [20] Dusza, J., Švec, P., Girman, V., Sedlák, R., Castle, E.G., Csanádi, T., Kovalčíková, A., Reece, M.J. (2018). Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/ atomic level. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(12), 4303-4307.
- [21] Gong, W., Ye, L., Song, R., Cui, H., Guo, Y., Xu, W., Sun, K., Zhang, P., Zhao, T. (2024). Polymer-derived W-doping (Zr, Hf, Nb, Ta)C high entropy ceramics: Preparation, Properties and DFT calculation. *Ceramics International*, 50(5), 8284-8293.

- [22] Gorban, V.F., Andreyev, A.A., Kartmazov, G.N., Chikryzhov, A.M., Karpets, M.V., Dolomanov, A.V. Ostroverkh, A.A., ve Kantsyr, E.V.(2017. Production and Mechanical Properties of HighEntropic Carbide Based on the TiZrHfVNbTa Multicomponent Alloy. Sverkhtverdye Materialy, 39(3), 24–31.
- [23] Smith, C.J., Yu, X.X., Guo, Q.,Weinberger, C.R., Thompson, G.B. (2018). Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed Hf_xTa_{1-x}C. Acta Materialia, 145, 142-153.
- [24] Zhoua, J., Zhanga, J., Zhanga, F., Niua, B., Leia, L., Wang, W. (2018). High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics. Ceramics International, (44), 22014-22018.
- [25] Feng, L., Fahrenholtz, W.G., Hilmas, G.E., Zhou, Y. (2019). Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders. Scripta Materialia, 162, 90-93.
- [26] Ye, B., Wen, T., Nguyen, M.C., Hao, L., Wang, C.Z., Chu, Y. (2019). First-principles study, fabrication and characterization of (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C high-entropy ceramics. Acta Materialia,(170), 15-23.
- [27] Wang, K., Chen, L., Xu, C., Zhang, W., Liu, Z., Wang, Y., Ouyanga, J., Zhang, X., Fu, Y., Zhou, Y., (2020). Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic. Journal of Materials Science &Technology, (39), 99-105.
- [28] Wei, X.F., Qin, Y., Liu, J.X., Li, F., Liang, Y.C., Zhang, G.J. (2020). Gradient microstructure development and grain growth inhibition in high-entropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society, (40), 935-941.

- [29] Wei, X.F., Liu, J.X., Li, F., Qin, Y., Liang, Y.C., Zhang, G.J. (2019). High entropy carbide ceramics from different starting materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 2989-2994.
- [30] Ren, B., Meng, Z., Zhang, B., Jian, S., Cheng, C., Hou, J., Hao, R., Li, B., Miao, Y., Ma, C., Ji, W. (2024). Ti^{4+} doped high-entropy fluorite oxide ceramics $((\text{ZrHfCeYEr})_{(1-x)/5}\text{Ti}_x)\text{O}_{2-\delta}$: Thermal, mechanical and cyclic thermal shock resistance properties studies. *Journal of the European Ceramic Society*, 44, 116733.
- [31] Wright, A.J., Wang, Q., Huang, C., Nieto, A., Chen, R., Luo, J. (2020). From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 40, 2120-2129.
- [32] Zhao, Z., Çen, H., Çen, H., Xiang, H., Dai, F.Z., Wang, X., Xu, W., Güneş, K., Peng, Z., Zhou, Y. (2020). $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Lu}_{0.25})_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$: A defective fluorite structured high entropy ceramic with low thermal conductivity and close thermal expansion coefficient to Al_2O_3 . *Journal of Materials Science & Technology*, 39, 167-172.

MALZEME VE METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ

yaz
yayınları

YAZ Yayınları
M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar / AFYONKARAHİSAR
Tel : (0 531) 880 92 99
yazyayinlari@gmail.com • www.yazyayinlari.com