

Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile CoNiCrFeMnMo Bileşimine Sahip Yüksek Entropili Alaşımın Üretimi

Canan AKSU CANBAY^{1*}, İskender ÖZKUL²

¹ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü Elazığ, TÜRKİYE

² Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü Mersin, TÜRKİYE

¹caksu@firat.edu.tr

²iskender@mersin.edu.tr

(Geliş/Received: 23/02/2023;

Kabul/Accepted: 28/03/2023)

Öz: Yüksek entropili alaşımlar son yıllarda farklı bir alaşım tasarım yaklaşımı içeren şaşırtıcı özellikler sergileyen malzemelerdir. Bu malzemeler literatürde oldukça popüler olmuş çok fazla tasarım kombinasyonuna sahip olsa da bilindik ve güvenilir alaşım türleri etrafında yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların öncüsü sayılabilecek olan Cantor alaşımı yine sıklıkla çalışılan alaşım türlerinden biridir. Farklı türde alaşımlama elementleri oluşturulan bu alaşım türünün yeni ve farklı bir versiyonunu düşündüğümüz bir türü üretilerek bu çalışmada yapısal olarak karakterizasyonu yapılmış ve raporlanmıştır. CoNiCrFeMnMo bileşimine sahip alaşımı üretmek için mekanik alaşımlama yöntemi kullanılmıştır. Uygun oranlarda karıştırılmış metal tozları 100 saat mekanik alaşımlanmıştır. İşlem sonunda elde edilen numunelerden alınan SEM ve XRD analizleri alaşımın başarıyla üretildiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Yüksek entropili alaşım, CoNiCrFeMnMo, mekanik alaşımlama, karakterizasyon.

Production of High Entropy Alloy with CoNiCrFeMnMo composition by Mechanical Alloying Method

Abstract: High entropy alloys are materials that exhibit surprising properties in recent years, including a different alloy design approach. Although these materials have many design combinations that have been very popular in the literature, they are concentrated around familiar and reliable alloy types. Cantor alloy, which can be considered as the pioneer of these studies, is one of the alloy types that is frequently studied. A new and different version of this alloy type, in which different types of alloying elements are formed, has been produced, and its structural characterization has been made and reported in this study. Mechanical alloying method was used to produce the alloy with CoNiCrFeMnMo composition. Metal powders mixed in appropriate proportions were mechanically alloyed for 100 hours. SEM and XRD analyzes taken from the samples obtained at the end of the process showed that the alloy was produced successfully.

Key words: Electronics, instructions for authors, manuscript template.

1. Giriş

Yüksek entropili alaşımlar nispeten yakın zamanda ortaya çıkmış farklı bir alaşım tasarım anlayışına sahip alaşım türüdür. Ana matris metal elementi üzerine kurulu alaşımlama tipinden eşmolar veya bir birlerine yakın sayılabilecek seviyede alaşımlama elementlerinin yer aldığı bir anlayışı içermektedir. Geleneksel alaşım anlayışında Bu 5–35 at.% civarında 5 veya daha fazla element içeren bu sıradışı alaşım tasarımına sahip malzeme grubu çok farklı özellikler sergilemektedir. Bu malzemelerin oluşturulması temel hedefler mukavemet ve tokluk, aşınma direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, çevresel korozyon, hafif malzeme, işlenebilirlik, manyetiklik, yeşil malzeme (özellikle geri dönüştürülebilir Cd ve Cr⁺⁶ içeriği olmayan) ve sayılan bu durumların kombinasyonları olarak nitelendirilebilir [1]. Bu alanlarda yapılabilecek deneysel çalışmalar nükleer santralden, spor enstrümanlarına kadar geniş bir yelpaze de kullanım alanı bulacaktır ve bulmuştur [2]. Yapı içerisindeki tekil fazların etkisinin yanından diğer fazların malzeme üzerindeki etkileri, karmaşık bir durumdur.

* Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-5151-4576, ² 0000-0003-4255-0564

İkincil ve diğer fazların etkilerinin araştırılması, bunların modellenmesi güncel konular arasında popülerliğini devam ettirmektedir [3]. Termodinamik ilkelerinde sistem Gibbs serbest enerjisini izotermal ve izobarik şartlarda indirgemeye çalışır ve denge durumundaki en küçük karışım serbest enerjisinin (ΔG_{mix}) tahmin edilmesinde sistemin karışım entalpisinin (ΔH_{mix}), entropisinin (ΔS_{mix}) (Termal entropiden farklı olarak konfigürasyonel entropinin sıcaklıkta değişiminin olmadığı unutulmamalıdır!) ve sıcaklığın (T) bir biri ile olan bağıntısı aşağıda verilen denklemde gösterilmiştir [1].

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

Bu durum çok elementli alaşımlarla elde edilmiş yüksek entropili alaşımlar için Boltzmann'ın ünlü denklemi ile ifade edilmiştir [4].

$$\Delta S_{konf} = -R\ln(n) \quad (2)$$

Denklem 2 de verilen “n” sayıdaki alaşım içeren karışımlar için kullanılmış karışım entropi değerinin R gaz sabiti ile ilişkilendirilmiş hali yüksek entropili alaşımlar Konfigürasyonel entropi (ΔS_{konf}) için $\Delta S_{konf} \geq 1.5R$ şartı belirlenmiştir [1, 5].

Faz içindeki yapıların belirlenmesi zaten karmaşık olan fazların etkilerinin değerlendirilebilmesi için nispeten önemli bir özelliktir. Bu durum yüksek entropili alaşım tasarım kurgusunda önemlidir. Hume-Rothery kurallarına uygun hazırlanmış alaşımların değerlik elektron konsantrasyonu değerlerinde 6.87 değeri oldukça kritik bir nokta olarak sayılabilir. Bu değerinde altındaki değerlerde tek bir yapı hacim merkezli kübik gözlemlenirken 6.87 ile 8 değerleri arasındaki elektron konsantrasyonu hacim ve yüzey merkezli kristal kafeslerin bir arada olduğunu ifade etmektedir [6]. Yüksek entropili alaşımların bir çok tasarım kombinasyon değerine sahip olsa da literatürdeki çalışmalar Ye ve arkadaşları tarafından raporlandırılmıştır [7]. Bu çalışmalar içerisinde Cantor alaşımı olarak bilinen CrMnFeCoNi denenmiş ve daha sonrasında bu alaşım üzerine bir çok çalışma yapılmıştır [8, 9]. Bu değerli görülen ve bir çok malzeme ile sentezlenerek varyasyonları üretilen Cantor alaşımını geliştirerek var olan bilgilerimize göre yeni sayılabilecek CoNiCrFeMnMo alaşımının üretimini yaparak üretim aşamaları bu çalışmada raporlanmıştır.

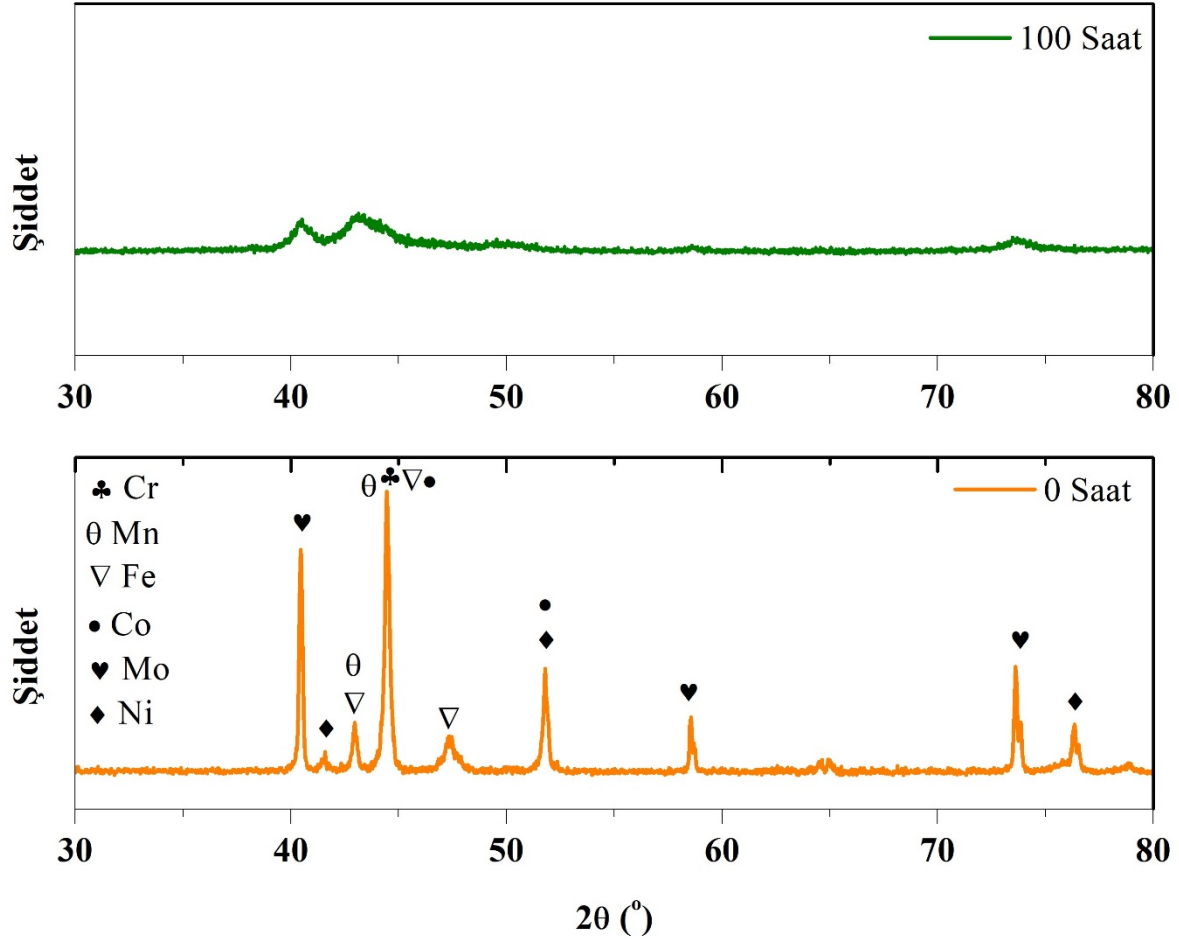
2. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada ticari olarak temin edilen Co (Merck), Ni (Merck), Cr (Merck), Fe (Alfa Aesar), Mo (Merck) ve Mn (Nanografi) tozları kullanılmıştır. Üretilen numunenin bileşimi Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’de verilen oranlara göre tozlar karışımı hazırlanmış ve mekanik alaşımlama yöntemiyle alaşımlar üretilmişlerdir. Mekanik alaşımlama işleminde Retsch PM100 marka cihaz kullanılmış, işlem argon atmosferi altında 100 saat yapılmıştır. Mekanik alaşımlama devri 400 dev/dak, bilye/toz oranı 15/1 olarak seçilmiş, 12 mm ‘lik çelik bilye kullanılmıştır.

Tablo 1. Numunenin kimyasal bileşimi

Element	At.% oranı	Ağ. % oranı
Cr	29.95	26.34
Ni	16.54	16.42
Fe	16.47	15.55
Co	15.55	15.50
Mo	8.97	14.56
Mn	12.52	11.63

Mekanik alaşımlama sırasında farklı sürelerde alınan numuneler X-Ray difraksiyon (XRD) ve Scanning Electron Microscopy (SEM) incelemelerine tabi tutulmuştur.



Şekil 1. Farklı üretim saatlerinde öğütülmüş CoNiCrFeMnMo alaşımlarının XRD desenleri

Kafes boyutu, kafes gerilimi ve dislokasyon yoğunluğu XRD analizlerinden elde edilmiştir. Kafes boyutu denklemi 3’de verilen Debye-Scherrer formülünden hesaplanmıştır.

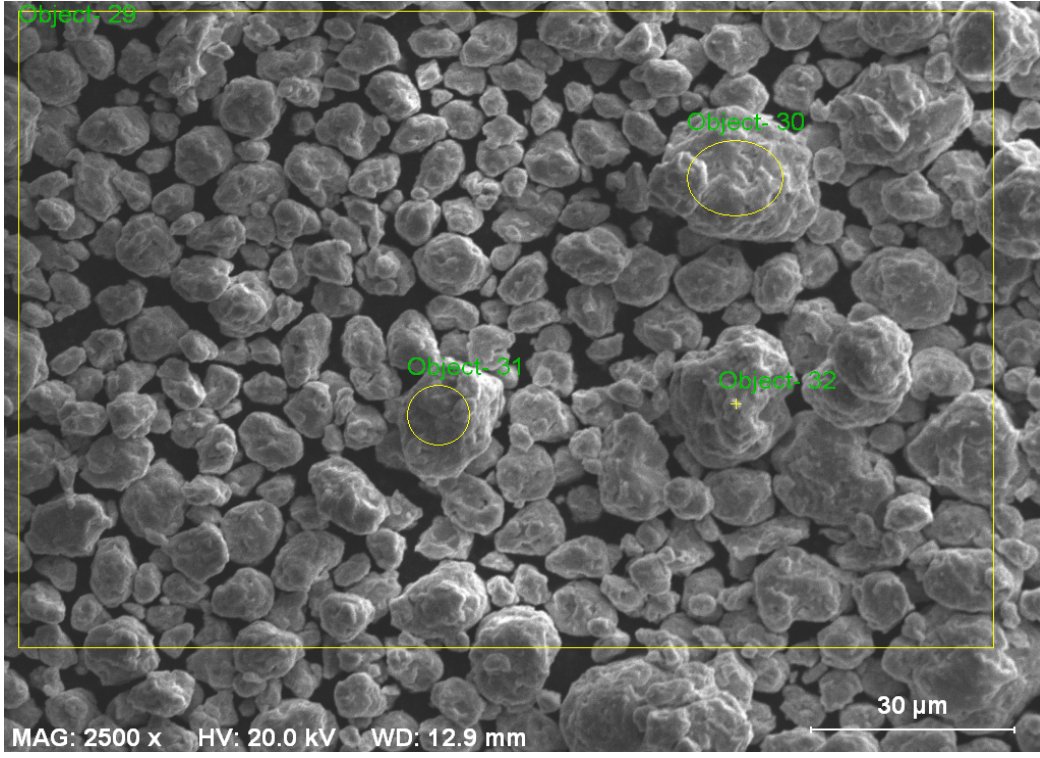
$$D = \frac{K\lambda}{W \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

Burada, D = Kafes boyutu (nm), K= boyutsuz şekil faktörü, λ = X-Ray dalga boyu, W= Maksimum yarı genişlikte, θ = Bragg açısı olarak verilmiştir. Mekanik olarak alaşımlanmış tozlardaki dislokasyon yoğunluğu ise eşitlik 4’deki denkleme göre hesaplanmıştır,

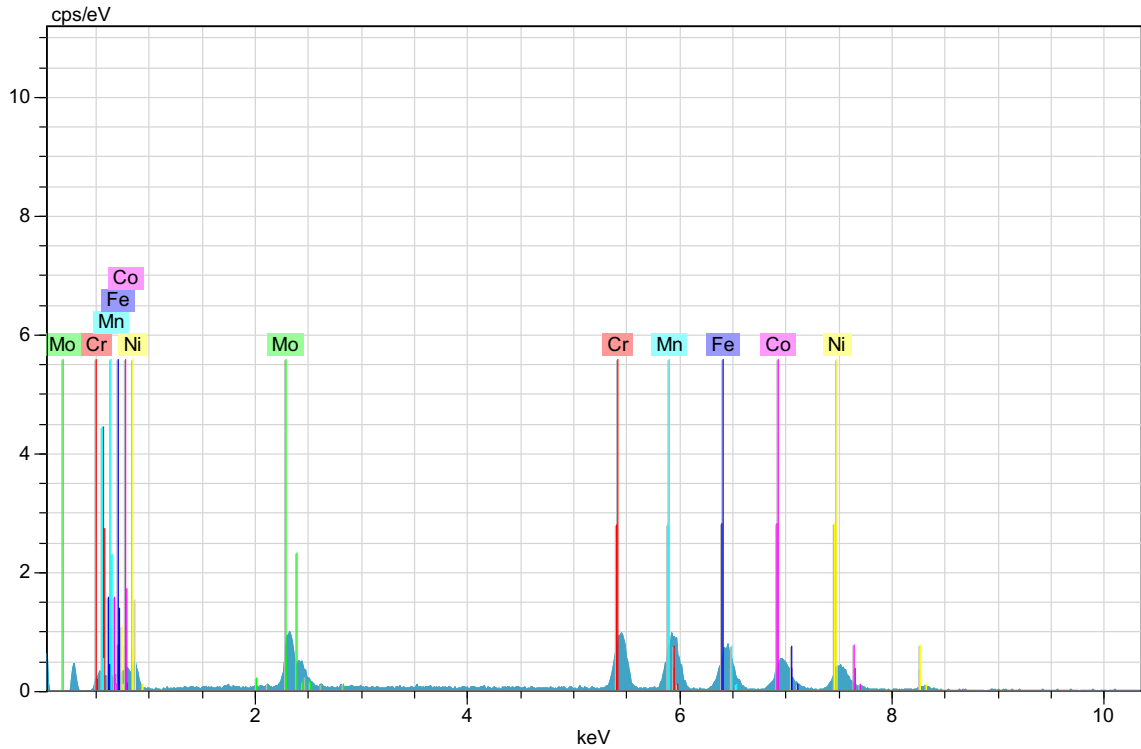
$$\rho_D = 2\sqrt{3} \left(\frac{\varepsilon^2}{D \cdot b} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Burada, D = Kafes boyutu (nm), ε = kafes gerilimi, b = Burgers vektörü, ρ_D = Dislokasyon yoğunluğu olarak verilmiştir. Buna göre, 100 saat mekanik alaşımlama sonucu elde edilen alaşımların kristal boyutu 45 nm olarak hesaplanmıştır. 100 saat mekanik alaşımlama sonunda dislokasyon yoğunluğu $6 \times 10^{16}/m^2$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 2 ve 3’de 100 saat mekanik alaşımlama sonunda elde edilen numuneden alınan SEM görüntüleri ve EDX görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2. 100 saat öğütülmüş CoNiCrFeMnMo alaşımının SEM görüntüsü



Şekil 3. 100 saat öğütülmüş CoNiCrFeMnMo alaşımının EDX yansımaları

100 saat mekanik alaşımlanması sonucunda, bir birine kaynaklaşmış aglomere partiküllerden oluştuğu ve kimyasal olarak gayet homojen olduğu açıkça görülmektedir. Mekanik alaşımlama sonucunda homojen alaşım tozlarının

oluştugu görülmüştür (Şekil 2). Mekanik alaşımlama sonucunda başarılı şekilde yüksek entropili alaşım üretilmiştir.

Ayrıca Miedema modeli kullanılarak ΔH_{mix} hesaplanmıştır. Hesaplama kullanılan değerler Tablo 2’de sunulmuştur.

Tablo 2. I-j atom çiftleri için Miedema modeli tarafından hesaplanan $\Delta H_{(i-j)mix}$ ΔH_{i-j} 'nin karıştırılması[10].

$\Delta H_{(i-j)mix}$ kJ mol ⁻¹	Mn	Cr	Ni	Fe	Co
Mn					
Cr	2.00				
Ni	-8.00	-7.00			
Fe	0.00	-1.00	-2.00		
Co	-5.00	-4.00	0.00	-1.00	
Mo	5.00	0.00	-7.00	-2.00	-5.00

Tablo 2’de sunulan değerlere göre hesaplanmış olan farklı yüksek entropi alaşımına özel değerler ise Tablo 3’de sunulmuştur.

Tablo 3. CoNiCrFeMnMo alaşımının farklı değerlik hesaplamaları

ΔS_{mix} (J.(K mol.) ⁻¹)	VEC	ΔH_{mix} (J.(K mol.) ⁻¹)	ΔS_{konf}	T_m (K)
14.31	7.54	-5.74	1.72	1892.64

Tablo 3’de valans elektronu 8’ den küçük olduğundan farklı iki yapı kristal yapısını içerdiği varsayımı düşünüldüğünde bu durum XRD yapısında da gözlenen amorf yapısına yakın olan desen ile destekler niteliktedir. Ayrıca ΔS_{konf} değeri 1.72 çıkarak $\Delta S_{konf} \geq 1.5R$ şartı sağlanmış olup yüksek entropili alaşım sınıfında olduğunu göstermektedir. Alaşım içerisindeki elementlerin molar yüzdelerinin erime sıcaklıkları ile ortalaması alınarak tahmini alaşımın erime sıcaklığı (T_m) hesaplanmıştır.

5. Sonuçlar

Yüksek entropili alaşımlar farklı yapıların bir arada bulunması ile tahminlerin ötesinde özellikler gösterebilmektedir. Bu çalışmamızda özellikle literatürde sıklıkla çalışılmış olan Cantor alaşımının var olan bilgilerimize göre çalışmamış olduğunu düşündüğümüz farklı bir kombinasyonu olan CoNiCrFeMnMo alaşımının üretimi yapılarak yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan çalışmada 100 saat mekanik öğütme sonrasında mekanik alaşımlama yapılmıştır. 100 saat sonunda yapısal olarak amorf bir yapıyı işaret eden bir XRD ışıması gözlemlenmiş fakat bu XRD yansımasının farklı iç içe girmiş olan çoklu karmaşık bir ortamı temsil ettiği gözlemlenmiştir. Mekanik olarak alaşımlanmış CoNiCrFeMnMo tozlarının mekanik alaşımlama öncesi ve sonrası XRD patternleri Şekil 1’ de verilmiştir. Mekanik alaşımlama öncesi alınan numunede Co, Cr, Fe, Mn, Mo ve Ni pikleri tespit edilmiştir. Yaklaşık 44°deki şiddetli pik Co, Cr, Fe, ve Ni in karakteristik pikleriyle uyumaktadır. 41° deki pik Mo, 42° deki Ni ve 42° deki Fe ve Mn, 46° deki pik Fe’in, 52° deki Fe ve Co’in, 58° ve 73° deki Mo’in ve 76.5° deki pik Ni’in karakteristik pikleriyle uyumaktadır. 100 saat mekanik alaşımlama sonunda yapının tamamen amorf olduğu görülmüştür. Mekanik alaşımlama öncesi görülen piklerin tamamı genişlemiş ve şiddetleri neredeyse tamamen azalmıştır. Bu durum, bilye darbeleri ile kristal kafesin bozulduğunu ve yapının tamamen amorf olduğunu göstermektedir.

Kaynaklar

- [1] Jien-Wei, Y., Recent progress in high entropy alloys. Ann. Chim. Sci. Mat, 2006; 31(6): 633-648.
 [2] Tsai, M.-H. and J.-W. Yeh, High-entropy alloys: a critical review. Materials Research Letters, 2014; 2(3): 107-123.

- [3] George, E.P., D. Raabe, and R.O. Ritchie, High-entropy alloys. *Nature reviews materials*, 2019; 4(8): 515-534.
- [4] Huo, W., et al., Microstructure and properties of novel CoCrFeNiTax eutectic high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018; 735: 897-904.
- [5] Yeh, J.W., et al., Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004; 6(5): 299-303.
- [6] Ibrahim, P.A., İ. Özkul, and C.A. Canbay, An overview of high-entropy alloys. *Emergent Materials*, 2022: 1-18.
- [7] Ye, Y., et al., High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, 2016; 19(6): 349-362.
- [8] Cantor, B., et al., Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004; 375: 213-218.
- [9] Cantor, B., Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Progress in Materials Science*, 2021; 120: 100754.
- [10] Takeuchi, A. and A. Inoue, Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials transactions*, 2005; 46(12): 2817-2829.