

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

Azmi ERDOĞAN^{1,2} (ORCID: 0000-0001-8337-7919)*
Sakin ZEYTİN² (ORCID: 0000-0003-4616-5639)

¹ Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 74100, Bartın, Türkiye

² Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 54187, Adapazarı, Türkiye

Geliş / Received: 21.01.2019

Kabul / Accepted: 29.04.2019

ÖZ

Çoğu geleneksel alaşım tek bir element üzerinde kurulmaktadır. Farklı türlerdeki alaşım elementleri bu ana element üzerine özellikleri geliştirmek amacıyla eklenir ve böylece tek bir ana element üzerinde dayanan alaşım aileleri oluşturulur. Yüksek entropili alaşımlarda farklı olarak alaşımlar beş veya daha fazla ana element içerirler. Yüksek entropi kavramı, sadece bir baskın ögeye dayanan klasik alaşımlama yaklaşımı ile elde edilemeyen benzersiz özelliklere sahip gelişmiş malzemeler geliştirmenin yeni bir yolunu ortaya koymaktadır. Bu makale, çekirdek etkileri, fazlar ve kristal yapıları, mekanik özellikler, notasyon ve üretim teknikleri de dahil olmak üzere YEA'ların bazı önemli yönlerini açıklamaktadır.

Anahtar kelimeler: Yüksek entropili alaşımlar, metaller ve alaşımlar, entropi, entalpi, katı eriyik

HIGH ENTROPY ALLOYS: PRINCIPLES AND ALLOY DESIGN

ABSTRACT

Most conventional alloys are based on one principal element. Different types of alloying elements are added to the principal element to improve its properties, forming an alloy family based on the principal element. Unlike this, High-entropy alloys (HEAs) are alloys with five or more principal elements. The concept of high entropy introduces a new way of developing advanced materials with unique properties that cannot be achieved by a classical alloying approach based on one dominant element. This paper describes some important aspects of HEAs including core effects, phases and crystal structures, mechanical properties, notations, process techniques.

Keywords: High entropy alloys, metals and alloys, entropy, enthalpy, solid solutions

1. GİRİŞ

Son yıllarda yüksek entropili alaşımlar (YEA) veya çok bileşenli alaşımlar olarak adlandırılan yeni bir alaşım türü benzersiz kompozisyonları, mikro yapıları ve ayarlanabilir özellikleri ile yüksek oranda dikkat çekmektedir. Bunlar en az 5 elementin eşit veya eşite yakın oranlarda katı eriyik şeklinde oluşturduğu alaşımlar olarak tanımlanmaktadır [1]. Çok sayıda elementin birbirine yakın oranlarda alaşım içinde bulunması yüksek karışım entropisine sebep olmaktadır. Dolayısıyla intermetalik fazların oluşumunu zorlaştırıp yerine basit, yüzey merkezli kübik (YMK) veya hacim merkezli kübik (HMK) ya da bu ikisinin bir arada bulunduğu katı eriyiklerin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. YEA'lar geleneksel alaşımlara göre özellikle yüksek dayanım değeri gibi mekanik özellikler açısından araştırmacıların dikkatini önemli oranda çekmektedir [2-6].

YEA'larda her ana alaşım elementi %5 ila %35 arasında konsantrasyona sahiptir. Ana elementlerin yanında YEA'lar küçük oranlarda %5'in altında olmak üzere ikincil elementleri de içerebilir. Bu alaşımlar YEA adını alır

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 378 5011000; e-mail / e-posta: aerdoğan@bartin.edu.tr

çünkü ergiyik veya katı eriyik hallerde geleneksel alaşımlara göre önemli oranda yüksek karışım entropisine sahiptir. Var olan fiziksel metalürji bilgisi ve ikili/üçlü faz diyagramları böyle çoklu elementlerin; kompleks ve kırılğan mikroyapıya sahip, analiz etmesi zor, pratik uygulama değeri limitli çok sayıda fazın ve intermetalik bileşiğin meydana geldiğini göstermektedir. Bu beklentinin aksine deneysel çalışmalar göstermiştir ki YEA'larda yüksek karışım entropisi, katı eriyik fazların oluşumunu kolaylaştırmakla birlikte basit yapılar oluşturur ve bu da fazların sayısını azaltır [7-9].

Çoklu temel alaşım elamanına sahip olması sebebiyle YEA'lar çok önemli özelliklere sahiptirler. Bu özellikler yüksek dayanım/sertlik, üstün aşınma dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek yapı kararlılığı, iyi korozyon ve oksidasyon dayanımı olarak sıralanabilir. Bu özelliklerin birkaç tanesinin aynı anda geleneksel alaşımlarda elde edilemiyor olması YEA'ları çoğu alanda ilgi çekici kılmaktadır. Bunlara ek olarak YEA'ların üretiminde çok özel tekniklere veya araçlara gerek olmayıp mevcut ekipman ve teknoloji ile YEA'lar seri üretilebilir [7,10-13]. Yaklaşık 30 geleneksel alaşım türü pratik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu alaşımlar genel olarak demir esaslı, alüminyum esaslı ve titanyum esaslı alaşımlarda olduğu gibi tek bir temel elemente dayanmaktadır. Yapılan araştırmalar sonrasında YEA'lara; yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek sıcaklık yumuşama direnci, anti-oksidasyon, anti-korozyon gibi özellikler kazandırmak amacıyla çeşitli alaşım kompozisyonları geliştirilmiştir [14-20].

YEA'lar çok sayıda fonksiyonel ve yapısal uygulamalarda kullanılabilir alaşımlardır. Taşımacılık ve enerji sektörleri düşünülecek olursa, bu uygulamalarda yüksek dayanım, yüksek çalışma sıcaklıkları ve düşük yoğunluk özellikleri gerekmektedir. Üç alaşım ailesi bu özellikleri karşılamak için ortak olarak kullanılmaktadır. Alüminyum alaşımları düşük yoğunluğa sahip olmasına karşın düşük çalışma sıcaklıklarına sahiptir, titanyum alaşımları ortalama yoğunluğa sahip olup yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir ve nikel esaslı süper alaşımlar yüksek sıcaklıklarda çalışabilir fakat yüksek yoğunluğa sahiptirler. YEA'lar ile istenen özelliklere göre alaşım istenen şekilde ayarlanabilir ve birden fazla özellik tek bir alaşım ile elde edilebilir [21].

2. Yüksek Entropili Alaşımlar

2.1 Yüksek Entropili Alaşımların Notasyonu

Yüksek entropili alaşımlar tek bir ana element üzerine kurulmadığı için bileşen elementlerin kimyasal formül olarak gösteriminde farklılıklar vardır. Kolay tanımlamak amacıyla ve aynı veya farklı sistemlere ait alaşımların karşılaştırılması için, ortak yöntem olarak önce birincil elementleri alfabetik sırayla yazmak ve sonra yine alfabetik sırayla ikincil elementleri yazmak sayılabilir. Bu yöntem uygundur ama daha fazla bilgi sağlamaz. Mendeleev numarası veya atomik numaraya göre de elementler sıralanabilir böylece daha fazla önem taşıyabilir ancak bu da kolaylıktan yoksun kalır. Konsantrasyon atomik orana veya atomik yüzdeye bağlı olarak alt simge olarak ifade edilebilir. Örneğin iki eşatomik alaşım için AlCoCrFeNiTi ve CoCrCuFeMnMoNiZr gösterimi bu kurala uygundur. $Al_{0,5}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5}$ veya $CoCr_{0,5}Cu_{0,5}Fe_{1,5}Mn_{0,5}Mo_{0,3}NiZr_{0,4}$ şeklinde eşatomik olmayan alaşımlar için de aynı gösterim uygundur. Bu iki alaşım için yüzde atomik oranlara göre gösterim ise $Al_{8,3}Co_{25}Cr_{16,7}Fe_{16,7}Ni_{25}Ti_{8,3}$ ve $Co_{17,5}Cr_{8,8}Cu_{8,8}Fe_{26,3}Mn_{8,8}Mo_{5,3}Ni_{17,5}Zr_{7,0}$ şeklindedir. Molar oranda, yüksek entropili alaşımlar için kolayca literatürde kullanılmaktadır. Ancak, bazı kompozisyon özelliklerinin vurgulanması gerekiyorsa, bu kurala kesinlikle uyulması gerekmez. Özelliği ortaya çıkarmak için uygun bir ifade kullanılabilir. Örneğin $Al_{0,5}CoCr_xFeNi$ ($x=0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5$) alaşımının gösterimi Cr içeriğinin 0,5 ile 1,5 arasında değiştiğini ifade etmektedir [22].

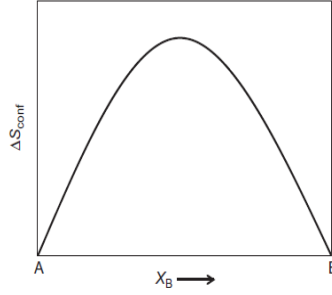
2.2 Yüksek Entropili Alaşımlar Konsepti

Çözen ve çözünenin karşılıklı çözünübilirlikleri Hume-Rothery kuralları ile belirlenmiştir. Bu kurallar kristal yapısı, atomik boyut farkı, valans ve elektronegatifliktir. Farklı elementlerin birbiri ile etkileşimlerini bu faktörler etkiler ve karışım entalpisinin negatif (intermetalik oluşumunu kolaylaştırır), pozitif (segregasyonu ve ayrışmayı kolaylaştırır) veya yaklaşık sıfır (düzensiz katı eriyiklerin oluşumunu kolaylaştırır) olmasını sağlar. Karışım entalpsi ve karışım entropisi değerleri arasındaki rekabet iki bileşenin karşılıklı çözünübilirliğini etkilemektedir. Çözünürlük sınırlı olduğunda, faz diyagramında her bileşene ait terminal katı çözeltiler elde edilebilir. Her kompozisyonda katı eriyik oluşması durumunda bu izomorf sistem olarak adlandırılır. Ancak sürekli katı eriyikler ikili sistemlerde çok yaygın değildir çünkü oluşmaları için gerekli şartları yerine getirmek çok zordur [23].

Bu terminal çözeltiler, ikili, üçlü ve dörtlü alaşım sistemlerinde iyi bilinirken, asıl merak edilen yüksek bileşenli faz diyagramlarının merkezinde katı çözeltiler fazları edinip edinemeyeceğimizi bilmektir. Faz diyagramının merkezinde böyle katı eriyiklerin oluşumu pek araştırılmamıştır. Geleneksel alaşım oluşturma

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

yöntemlerinden farklı olarak, Cantor ve ark. ve Yeh ve ark. bağımsız olarak eşit ya da eşite yakın çok bileşenli alaşımlar hazırlama fikrini ortaya atmışlardır. Yeh ve ark. bu alaşımları termodinamik bir gerçek olan “ikili alaşımlarda elementlerin eşmolar oranlarda katıldığında karışım entropisi maksimum değerini alır (Şekil 1) ve bileşen element sayısı arttıkça entropi artar” noktasından hareketle YEA olarak isimlendirmişlerdir. Yüksek entropinin; faz oluşum kinetiği, bileşen fazlar, kafes gerinimi ve özellikler üzerinde önemli bir etkisi olduğunu vurgulamışlardır. Özellikle yüksek karışım entropisi, bileşenler arasındaki karşılıklı çözünürlüğü artırır ve beklenmeyen basit fazlar ve mikroyapıların oluşumuna neden olur [22, 23].



Şekil 1. İkili alaşımlarda karışım entropisinin değişimi [22].

Bir termodinamik sistemde sistem izotermal ve izobarik koşullar altında Gibbs serbest enerjisini (G) minimize etmeye çalışır yani aslında denge, “G” en düşük değerine ulaştığında sağlanır. Bu sebeple bir sistemin serbest enerjisi aşağıdaki ilişki ile verilir [24]:

$$G = H - TS \quad (1)$$

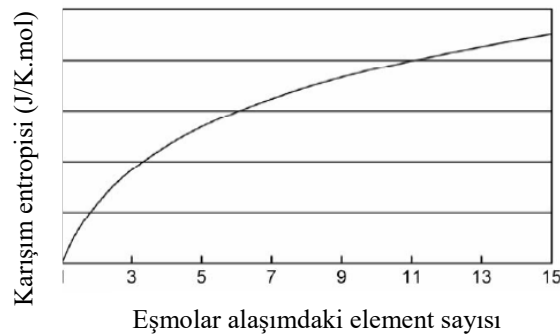
Burada “H” entalpiyi, “S” entropiyi, “G” serbest enerjii ve “T” sıcaklığı temsil etmektedir. Görülmektedir ki verilen bir sıcaklık için sistemin entalpsisi ve entropisi denge durumunu belirlemede doğrudan ilişkilidir. Bir alaşımla denge fazını önceden belirlemek için elementel halden diğer haller geçiş sırasındaki serbest enerji değişimi karşılaştırılarak düşük karışım serbest enerjisine sahip faz belirlenebilir. 1’olu eşitlik serbest enerjideki, entalpideki ve entropideki değişikliklere bağlı olarak elementel ve karışım haller arasında aşağıdaki gibi ilişkilendirilir [24]:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2)$$

Belirtilen Boltzman hipotezine göre elementel halden rastgele eriyik hale değişim durumunda bir n-elementli eşmolar alaşımla karışım entropisi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir [24]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln(n) \quad (3)$$

Eşitlik 3’deki “R” (8,31 J/K mol) gaz sabitidir. Şekil 2, 3’ünlü eşitliğe göre karışım entropisinin eşmolar alaşımlarda elementlerin sayısının bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. İki ve beş element içeren eşmolar alaşımda eriyiğin karışım entropisi sırasıyla 5,76 ve 13,37 J/K mol’dür. [24]



Şekil 2. Eşatomik alaşımlarda karışım entropisinin element sayısının bir fonksiyonu olarak değişimi [24].

En düşük alaşım elemanı sayısı olarak 5 element önerilmektedir. Çünkü bu sayının alaşım sisteminde katı eriyik fazların oluşumu için; karışım entropisinin karışım entalpisini dengelemede yeterli bir değer olduğu hesap edilmektedir. Şekil 2’de 13 elementten sonra eğrinin doğrusallaştığı ve daha fazla sayıdaki element ile düşük fayda sağlanacağı görülmektedir. Her elementin konsantrasyonunun eşmolar oranda olması gerekmektedir fakat YEA’ların genişlemesi için %5 ile %35 arasında da olabilir. Bununla beraber YEA’larda geleneksel alaşımlardaki gibi hiçbir elementin konsantrasyonu %50’den daha fazla olamaz. Çok sayıda alaşım bu YEA kriterine göre oluşturulabilir. Örneğin 13 rastgele element seçilmesi durumunda beşliden onüçlüye kadar 7099 farklı alaşım sistemi oluşturulabilir. Yine mümkün olan alaşım sistemi sayısı alaşımın eşmolar olup olmamasına göre ve diğer ikincil elementlerin bazı özellikleri modifiye etmek amacıyla katılması ile daha da artabilir. Yukarıda da bahsedilen tanımlamalara göre alaşımlar üç farklı gruba ayrılabilir: (i) düşük entropili alaşımlar (geleneksel alaşımlar) bir ya da iki ana elementli, (ii) orta entropili alaşımlar ikiden dörde kadar ana element içerenler ve (iii) yüksek entropili alaşımlar en az beş ana element içerenler [24].

2.3. Çekirdek Etkileri

Önceki çalışmalara göre YEA’larda çekirdek etkileri 1) yüksek entropi, 2) kafes distorsiyonu, 3) yavaş difüzyon ve 4) kokteyl etkileri olarak tanımlanabilir. Özetle yüksek entropi mikroyapıyı basitleştirmekte bu sebeple prensip olarak YMK ve HMK katı eriyikleri oluşturmakta en önemli rolü oynamaktadır. Kafes distorsiyonu mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilemektedir. Yavaş difüzyon etkisi amorf veya nanokristalin yapıların oluşumunu geliştirmektedir. Son olarak kokteyl etkisi farklı elementlerin etkileşimleri ile kompozit etkisi oluşturmada önemli rol oynar. Bahsedilen faktörlerin tümü YEA’ların üstün özelliklere sahip olmasını ve birçok uygulama için kullanılabilir olmasını sağlamaktadır [1, 24].

2.3.1. Yüksek Entropi Etkisi

Çoklu ana elemente sahip olan alaşımların karışık ve kırılğan mikroyapılar oluşturacağı düşüncesi bu alaşımların sınırlı oranda çalışılmasına sebep olmuştur. Beklenenin aksine kimyasal olarak uyumlu elementlerden oluşan YEA’lar az sayıda ve hatta tek fazdan oluşurlar ve bu durum yüksek karışım entropisine atfedilir. Fazların sayısı Gibbs fazlar kuralı ile belirlenen maksimum faz sayısından düşüktür. Yüksek karışım entropisi karşılıklı çözünmeyi arttırarak fazların bölünmesine ve intermetalik bileşiklerin oluşmasına engel olur. YEA’larda bazı elementler arasında kuvvetli bağlanmanın sonucu olarak intermetalik fazlar oluşsa da; bu fazlar diğer elementlerden bol miktarda içerirler ve düzen derecesinde önemli oranda azalmaya sahiptirler. Katı hal termodinamiğinde; karışım entropisi, sıcaklık etkisi ile artan boşluk konsantrasyonu oluşumu ve zayıf bağlı çözünen atomların artan çözünürlüğünün hesaplanmasında iyi bilinen bir faktördür. Dahası intermetalik bileşikler için karışım entropisi, diğer elementlerin çözünürlüğünü genişletmesi ile bilinir. Bütün bu oluşumlar karışım entalpi - karışım entropisi rekabeti ile yani 2 numaralı eşitlik ile açıklanabilir. Bu eşitlikte; $T\Delta S_{krş}$ terimi, sıcaklık artışı ile karışım entropisi baskın faktör olur anlamına gelmektedir. Bu sebeple YEA’ların yüksek entropisi eriyik haller için hem terminal eriyiklerin hem de intermetalik bileşiklerin çözünürlüğünü arttırır ve özellikle yüksek sıcaklıklarda basit çok elementli eriyik fazları oluşturur. Karışım entalpi ile karışım entropisi arasındaki bu rekabet karşılıklı çözünebilirlik ve katı eriyik fazların önceden tasarımı için iyi bir parametredir [1, 24].

Yüksek entropili ve katı eriyik fazları kararlı hale getiren yüksek entropi efekti ilk olarak Yeh tarafından ortaya atılmıştır [25]. Bu efekt biraz karmaşıktır çünkü daha çok faz diyagramının merkezinde yer alan eşmolar veya eşmolarlara yakın intermetalik bileşiklerin oluşumu beklenmektedir. Gibbs faz kuralına göre sabit basınç için verilen bir alaşım için fazların sayısı (P);

$$P = C + 1 - F \quad (4)$$

şeklinde ifade edilir. “C” bileşen sayısını ve “F” ise serbest değişkenlerin sayısını vermektedir. Altı bileşenli bir sistemde sabit basınç altında maksimum yedi denge fazı oluşması beklenebilir. İşte burada şaşırtıcı olan YEA’ların intermetalik fazlar yerine katı eriyik fazlar oluşturmasıdır. Bu demek değildir ki bütün eşmolar oranlı bileşenler katı eriyik oluşturacak. Genel olarak dikkatli seçilen kompozisyonlarda intermetalik fazlar yerine katı eriyik fazların oluşumu beklenebilir. Katı eriyik faz normalde bir element üzerine oluşturulur. Yani bir çözücü ve diğer çözünen elementleri içerir. YEA’larda bu ayrımı yapmak eşmolar oranlar sebebiyle pek mümkün değildir [1]. Bununla beraber burada şunu belirtmek gerekir ki; YEA’larda oluşan fazların sayısı fazlar kuralında belirlenen maksimum faz sayısından önemli oranda düşüktür. Çünkü yüksek karışım entropisi karşılıklı çözünürlüğü arttırarak katı eriyiklerin oluşmasını kolaylaştırır ve çok sayıda fazın oluşmasını sınırlandırır. Dahası YEA’ların çok ana elementli oluşu atomların difüzyon hızlarını azaltır ve bu da bu alaşımlarda fazların

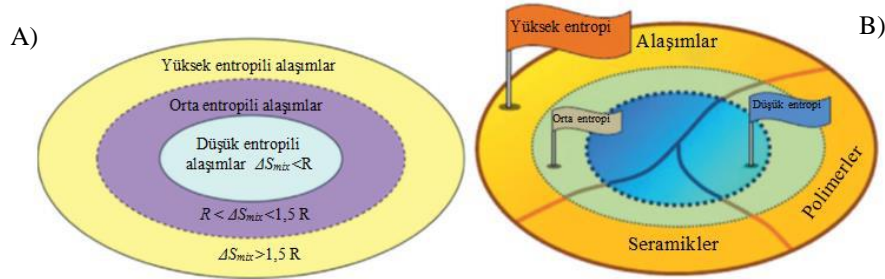
YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

oluşumunu kinetik olarak kısıtlar. Yani YEA’larda az sayıda faz oluşumu sadece yüksek karışım entropisi ile değil aynı zamanda atomların düşük difüzyon hızları ile de sağlanır. Bu esaslar pratik uygulamalar için mikroyapı ve özelliklerin kontrol edilmesinde kullanışlıdır. Tablo 1. eşmolar alaşımlarda artan element sayısına göre karışım entropisi (ΔS_{mix}) değerleri verilmiştir [24].

Tablo 1. Eşmolar alaşımlarda bileşen element sayısına göre karışım entropisinin değişimi.

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| ΔS_{mix} | 0 | 0,69R | 1,1R | 1,39R | 1,61R | 1,79R | 1,95R | 2,08R | 2,2R | 2,3R | 2,4R | 2,49R | 2,57R |

Tablo 1.’de görüleceği üzere üçlü eşmolar alaşımların karışım entropisi 1R’den biraz yüksek iken dörtlü eşmolar alaşımların karışım entropisi 1R’den %61 daha fazladır. $\Delta S_{krş}$ ’in 1,5R değeri yüksek entropili ve orta entropili alaşımlar arasındaki sınır olarak önerilmektedir. 1R ve altı değerler ise kuvvetli bağlarla rekabet edebilecek yeterlikte olmadığından, orta entropili ve düşük entropili alaşımlar arasındaki sınır olarak belirlenmiştir. $\Delta S_{krş}$ ’e bağlı olarak dünya üzerinde kullanılan alaşımların ve malzemelerin sınıflandırması Şekil 3.’de verilmiştir [23].



Şekil 3. A) Karışım entropisine göre alaşım dünyası ve B) Dünyadaki malzemelerin ΔS_{mix} ’e göre sınıflandırılması [23].

Tablo 2. tipik bazı geleneksel alaşımların karışım entropilerini vermektedir. Bu tabloya bakıldığında çoğu alaşımın düşük entropiye sahip olduğu (1R’den küçük) görülmektedir. Bununla beraber bazı Ni-bazlı, Co-bazlı süper alaşımların ve metalik camların orta entropiye sahip olduğu (1R ile 1,5R arasında) ancak hiçbir geleneksel alaşımın 1,5R’den daha yüksek karışım entropisine sahip olmadığı görülmektedir [22].

Tablo 2. Tipik geleneksel alaşımların hesaplanmış ergiyik halde karışım entropileri [26].

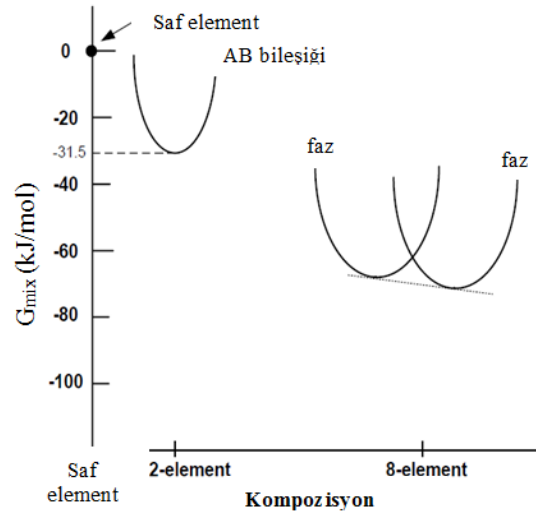
| Sistem | Alaşımlar | Ergiyik halde ΔS_{mix} |
|-------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Düşük alaşımlı çelik | 4340 | 0,22R |
| Paslanmaz çelik | 304 | 0,96R |
| | 316 | 1,15R |
| Yüksek hız takım çeliği | M2 | 0,73R |
| Mg alaşımı | AZ91D | 0,35R |
| Al alaşımı | 2024 | 0,29R |
| | 7075 | 0,43R |
| Cu alaşımı | 7-3 pirinç | 0,61R |
| Ni bazlı süperalaşım | Inconel 718 | 1,31R |
| | Hastelloy X | 1,37R |
| Co bazlı süperalaşım | Stellite 6 | 1,13R |
| BMG | $Cu_{47}Zr_{11}Ti_{34}Ni_8$ | 1,17R |
| | $Zr_{53}Ti_5Cu_{16}Ni_{10}Al_{16}$ | 1,30R |

Karışım entropisi hesabından, %5’den az konsantrasyona sahip elementin karışım entropisine katkısının $0,05R \ln 0,05 = 0,15R$ olduğu yani yüksek entropili olmak için gerekli minimum değer olan 1,5R’nin sadece %10’unu karşıladığı hesaplanabilir. Bu sebeple %5 ve daha yüksek konsantrasyona sahip elementler esas elementler olarak düşünülebilir. %4, 3, 2, ve 1 konsantrasyona sahip elementler karışım entropisine sırasıyla 0,129R,

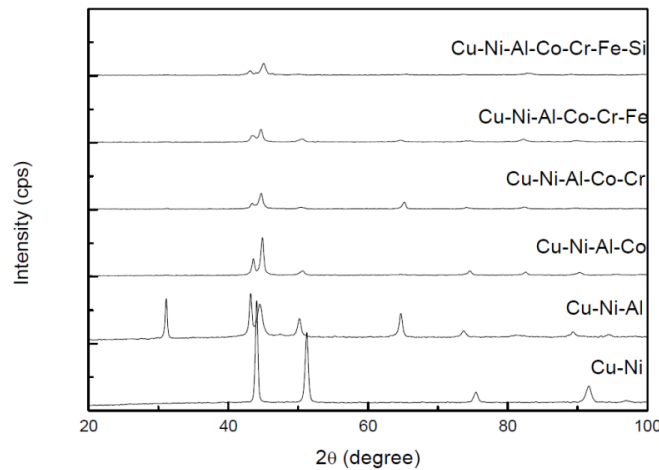
A. ERDOĞAN, S. ZEYİN

0,105R, 0,078R ve 0,046R olarak katkıda bulunurlar. Bu sebeple %5'in altında konsantrasyona sahip elementler ikincil elementler olarak sayılabilir [22]. Bu durumda bir soru daha ortaya çıkmaktadır. Metalik ana element sayısı için üst sınır nedir? 5, 10, 12, 13, 14, 15, 20 ve 40 bileşenli eşmolar alaşımlar için toplam karışım entropisi sırasıyla 1,61R, 2,3R, 2,49R, 2,57R, 2,64R, 2,71R 3,0R ve 3,69R'dir. 13 bileşenden sonra entropideki artış her eklenen element için sadece 0,07R'dir. Bu sebeple Yeh tarafından ana elementler için pratik sayı 5 ile 13 arasında önerilmiştir [27]. Bu çok fazla sayıdaki elementin yüksek entropili alaşıma önemli bir katkısı olmayacağı bununla beraber kullanımda ve geri dönüşümde zorluklar çıkarabileceği anlamına gelir [22].

Şekil 4. intermetalik bileşiklerin, saf elementlerin ve 8 elementli eşmolar çok bileşenli eriyik fazların ortalama serbest enerji eğrilerini vermektedir. Serbest enerjiler 1473K için hesaplanmıştır ve atom çiftleri arasında karışım entalpisi değerleri -23kJ/Mol'dür. Sekiz elementli katı eriyikler için yüksek karışım entropisi değerleri sebebiyle serbest enerjiler en düşük değerdedir. Bu çok bileşenli katı eriyik fazların termodinamik olarak kararlı olmalarının sebebini açıklar. Diğer muhtemel üçlü ve dördü gibi hallerde; bu kadar düşük değildir, çünkü sekiz bileşenli eriyiklere göre düşük karışım entropisi sebebiyle karışım serbest enerjileri daha yüksektir. Şekil 5. Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si içeren eşmolar alaşım serisi için döküm halde X-ışını difraksiyon analizlerini vermiştir. Görüleceği üzere yedi elementli alaşımda bile basit fazlar meydana gelmektedir [24].



Şekil 4. Üç farklı hal için ortalama karışım serbest enerji eğrileri. [24]

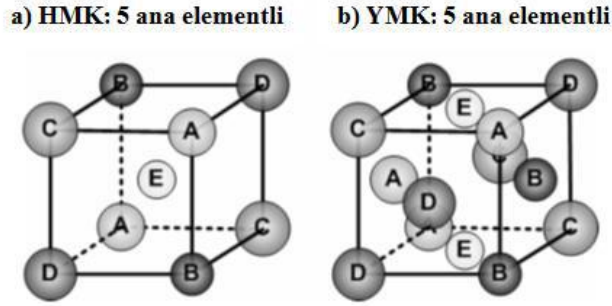


Şekil 5. İkiyeden yedi elemente eşmolar alaşımların XRD paternleri. CuNi: YMK, CuNiAl: YMK + düzenli HMK, CuNiAlCo: YMK + HMK, CuNiAlCoCr: YMK + HMK, CuNiAlCoCrFe: YMK + HMK, CuNiAlCoCrFeSi: YMK + HMK [28].

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

2.3.2 Kafes Distorsiyonu Etkisi

Yüksek entropili alaşımlarda çok bileşenli katı eriyiklerin olması sebebiyle, geleneksel kristal yapı konsepti bir ya da iki elementli tanımlamasından çok elementli tanıma genişlemiştir. Şekil 6 YMK ve HMK kristal yapıları için 5 temel elementli örnekler vermektedir. Çok elementli kafes yüksek oranda distorsiyona uğramıştır çünkü çözünen tüm atomların boyutları birbirinden farklıdır. Aslında bu yüksek atomik boyut farklılığı sebebiyle çarpılan kafesin dağılması ve bunun sonucunda amorf yapıya geçiş, yüksek kafes distorsiyon enerjisi sebebiyle beklenebilir. Hem kristalin hemde amorf yapıların distorsiyonu malzemelerin mekanik, termal, elektrik, optik ve kimyasal davranışlarını etkiler ve bunlar kafes distorsiyon etkisi olarak adlandırılır. Örneğin kafes distorsiyon etkisi YEA'larda katı eriyik sertleşmesine, termal dayanıma, elektriksel dirence ve x-ışını dağılımına sebep olabilir [1,24].



Şekil 6. (a) HMK ve (b) YMK kristal kafes yapıları 5 ana elementli [24].

Yeh ve arkadaşları [28] CuNiAlCoCrFeSi alaşım sisteminde X-ışını difraksiyon yoğunluğundaki anormal düşüş üzerinde çalışmışlardır. Böyle bir alaşım sisteminde XRD pik yoğunluklarının termal etkiye benzer şekilde değiştiği bununla beraber pik yoğunluğunun sıcaklık etkisinden daha bariz bir şekilde artan bileşen sayısı ile birlikte düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumda atomların rastgele dağılarak amorf yapılar oluşturması ihtimalini göz önünde bulundurmışlardır ancak hem daha önceki çalışmalarında hem de CuNiAlCoCrFe alaşımı örneğinde yapılar normal boyutlarda tanelerin ve tane sınırlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. XRD piklerinde meydana gelen düşüş daha çok yüksek sıcaklıklarda veya yüksek plastik deformasyon sonucunda meydana gelen düşüşe çok benzetilmiştir. Özellikle yüksek açılarda elde edilen piklerdeki düşüş daha yüksek oranda belirlenmiştir. Bu sebeple aynı şartlar altında yapılan XRD sonuçlarında meydana gelen bu pik düşüşü başka bir baskın faktöre bağlanmıştır. İstatistiksel bir ortalamaya dayanan kafes noktalarında farklı boyutlu atomların yer almasında yüksek derecede rastgelelik olduğu için, çok ana elementli bu alaşımların kristal yapıları girintili çıkıntılı atomik düzlemler oluşturmuştur. XRD kırınımı sırasında, sert X-ışını saçılması düzgün olmayan Bragg kırınım düzlemlerinde meydana geldiği için saptanabilir kırınım sinyallerini zayıflatmaktadır. Tıpkı atomların nötral konumlarından termal sapması gibi kafes bozulması da kristalleşme mükemmelliğinin kaybedilmesine sebep olurken dağınıklığın artmasına ve dolayısıyla XRD pik tepe yüksekliklerinin düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak kafes distorsiyon etkisi farklı atomik boyutlarda elementlerin eklenmesi sebebiyle oluşur ve XRD pik yoğunluklarında yüksek oranda düşüş meydana gelir. Distorsiyon etkisine bağlı olarak meydana gelen XRD pik yapısının modifikasyonu Şekil 7.'de verilmiştir. Atom düzlemlerinin yüksek pürüzlülüğü YEA'lar için XRD pik yoğunluklarının tek elementli katı eriyiklere oranla çok daha düşük oluşmasına sebep olur [28].

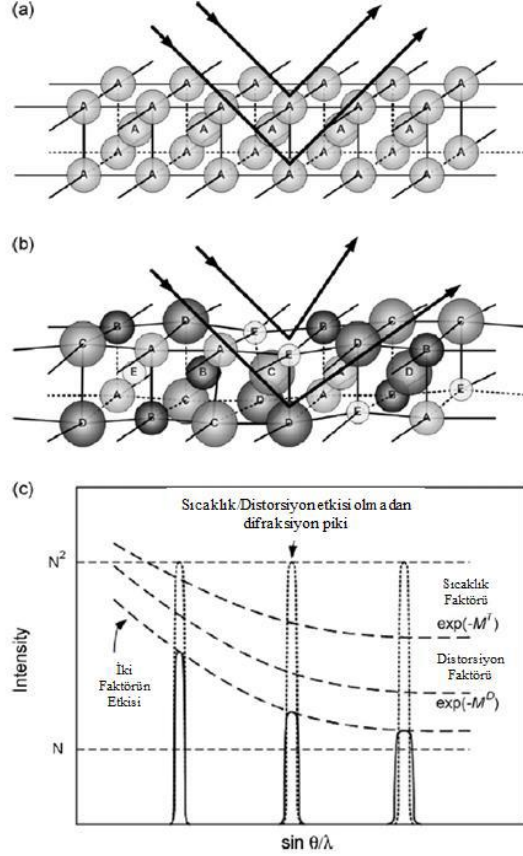
Kafes distorsiyon efekti YEA'ların özellikle de HMK yapılı YEA'ların yüksek dayanımı açıklamada kullanılır. Yine kafes distorsiyon efekti YEA'ların çekme kırılma dayanımı ve yavaş kinetikleri ile de ilişkilendirilebilir. Bununla beraber YMK yapılı YEA'ların düşük dayanım gösterdiğine de araştırmacılar tarafından dikkat çekilmektedir. Bu konuda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır [1].

2.3.3. Yavaş Difüzyon Etkisi

Faz dönüşümleri; faz boyunca elementlerin ortak difüzyon hareketi ile dengeli olarak dağılımlarına bağlıdır. Kafes distorsiyonunun atomik hareketleri engellemesi sebebiyle YEA'larda difüzyon kısıtlanır. YEA'ların geleneksel dökümünde; soğuma sırasında fazların ayrışması yüksek sıcaklıklarda engellenir ve bu sebeple düşük sıcaklıklara kadar ertelenir. YEA'ların bazen nano çökeltilere sahip olmasının sebebi budur. Yeh, YEA'larda boşluk oluşumu ve kompozisyon bölünmesi üzerine çalışmış ve saf elementlerin, paslanmaz çeliğin ve

YEA'ların difüzyon katsayılarını kıyaslamıştır. Sonuç olarak belirtilen üç tip alaşım sisteminde difüzyon oranları YEA'lar < paslanmaz çelikler < saf metaller olarak belirlenmiştir [1,25].

YEA'larda difüzyon ve faz dönüşüm kinetikleri geleneksel alaşımlara oranla daha yavaş olmaktadır. Bu durumu iki açıdan irdelemek gerekir. Öncelikle bütün kafes noktalarındaki atomların komşuları biraz farklıdır. Bu sebeple önceki ve sonraki komşu atomların boşluklara zıplaması farklıdır. Yerel atom konfigürasyonları arasındaki fark, her nokta için farklı bağlara ve farklı yerel enerjilere sebep olmaktadır. Bir atom düşük enerjili bir noktaya zıpladığı zaman tuzağa düşmektedir ve yerini bu noktadan dışarı başka bir yere taşıma şansı düşer. Aksine eğer nokta yüksek enerjili ise atomun orijinal noktaya zıplama şansı daha yüksektir. Bu senaryoların ikisi de difüzyon prosesini yavaşlatır [7].



Şekil 7. Bragg difraksiyonunda kafes distorsiyonunun etkisi. a) aynı atomlara sahip mükemmel kafes, b) farklı boyutlarda atomlara sahip katı eriyiğin oluşturduğu kafes distorsiyonu, c) sıcaklık ve kafes distorsiyonunun XRD piklerine etkisi [28].

İkinci açı ise YEA'lardaki elementlerin difüzyon katsayıları farklıdır. Bazı elementler diğerlerinden düşük aktiviteye sahiptirler ve bu elementlerin boşluklara atlamada başarı oranları daha düşüktür. Bununla beraber faz dönüşümleri çeşitli elementlerin tipik olarak koordineli difüzyonunu gerektirmektedir. Örneğin yeni bir fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi elementlerin, arzulanan kompozisyona ulaşması için yeniden dağılımını gerektirmektedir. Yine tane büyümesi bütün elementlerin birleşerek tane sınırlarının başarılı bir şekilde geçmesini gerektirmektedir. Bu senaryolarda da elementlerin yavaş hareket etmesi, dönüşüm için sınırlayıcı etki yapmaktadır [7]. Tablo 3'de nikel atomunun farklı matrislerdeki difüzyon parametreleri verilmiştir.

YEA'ların yavaş kinetikleri kolaylıkla oluşabilen aşırı doymuş ve nano boyutlu çökeltilerin dökümde bile oluşmasına izin verir. Bu da YEA kaplamaların difüzyon bariyeri olarak yüksek performansına katkıda bulunur. Daha iyi yüksek sıcaklık dayanımına ve yapı kararlılığına izin verir. Yine aynı sebeple YEA'ların olağanüstü sürünme davranışına sahip olması beklenebilir [7]. Sonuç olarak yavaş difüzyon genel olarak YEA'ların özelliklerine olumlu yönde etki etmektedir. Örneğin ince çökelme ve tane yapısı ile dayanım ve tokluk kombinasyonu geliştirilebilir. Yüksek sürünme dayanımı ile yüksek sıcaklıkta çalışan parçaların ömrü artırılabilir [23].

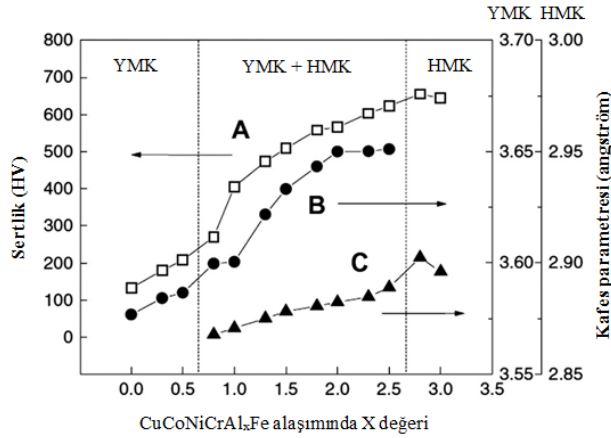
YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

Tablo 3. Ni için farklı YMK matrislerde difüzyon parametreleri [7].

| Çözünen | Sistem | D_0 ($10^{-4}m_2/s$) | Q (kJ/mol) | $T_m(T_s)$ (K) | Q/ T_m | D_{Tm} ($10^{-13}m^2/s$) |
|---------|-----------------|-----------------------------|---------------|-------------------|----------|---------------------------------|
| Ni | CoCrFeMnNi | 19,7 | 317,5 | 1607 | 1,1975 | 0,95 |
| | YMK Fe | 3 | 314 | 1812 | 0,1733 | 2,66 |
| | Co | 0,43 | 282,2 | 1768 | 0,1596 | 1,98 |
| | Ni | 1,77 | 285,3 | 1728 | 0,1651 | 4,21 |
| | Fe-15Cr-20Ni | 1,5 | 300 | 1731 | 0,1733 | 1,33 |
| | Fe-15Cr-20Ni-Si | 4,8 | 310 | 1705 | 0,1818 | 1,53 |

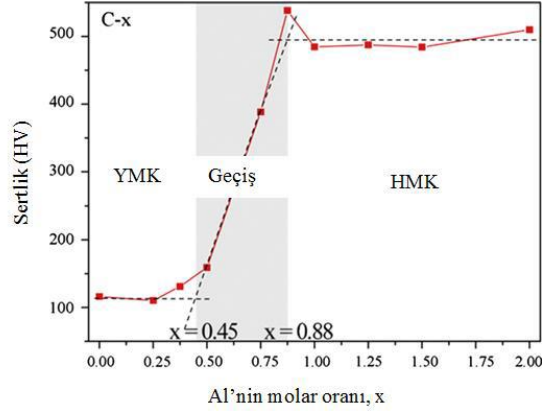
2.3.4. Kokteyl Etkisi

Metalik alaşımlar için kokteyl etkisi terimi herhangi bir elemente dayalı olarak elde edilemeyen özelliklerin çok sayıda elementi karıştırarak elde edilmesini tanımlamada kullanılır. Kokteyl etkisi; alaşımların kompozisyon değişimi ile alaşım özelliklerinin önemli oranda ayarlanabileceğini vurgular. YEA'ların özellikleri elbette kendini oluşturan bileşen elementleriyle ilişkilidir. Örneğin hafif elementler alaşımın yoğunluğunu düşürür. Bununla beraber bileşen elementlerin tek tek özellikleriyle birlikte bunların birbirleriyle olan etkileşimleri de hesaba katılmalıdır. Örneğin alüminyum yumuşak ve düşük ergime sıcaklığına sahip bir elementtir. Buna ek olarak alüminyum YEA'ların sertliğini artırabilir. Örneğin Şekil 8. CoCrCuNiFeAl_x alaşımında Al oranına bağlı olarak sertlikteki önemli artışı göstermektedir. Artan Al konsantrasyonuna bağlı olarak YMK yapılı faz HMK + YMK yapılı faza ve son olarak da HMK yapıya dönüşmektedir. Sonucunda kafes parametresi hem HMK hem de YMK yapılar için artmakta ve sertlik de artmaktadır [1, 29].

**Şekil 8.** CoCrCuNiFeAl_x alaşımında sertlik ve kafes parametresinin farklı x değerlerine göre değişimi. A) CoCrCuNiFeAl_x alaşımı sertliği, B) YMK fazın kafes parametresi, C) HMK fazın kafes parametresi [27].

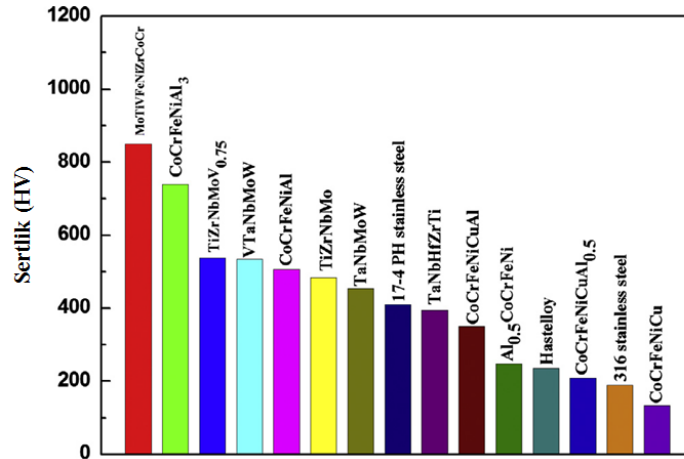
Şekil 9 CoCrFeNiAl_x alaşımında Al oranına bağlı olarak sertlik artışını vermektedir. YMK fazın sertliği Al oranının 0'dan 0,45'e kadar artmasıyla çok fazla etkilenmemekte yine HMK fazın sertliği Al oranının 0,88'den 2,0 artmasıyla 538 HV'den 480 HV'ye düşmektedir [30].

A. ERDOĞAN, S. ZEYTİN



Şekil 9. CoCrFeNiAl_x alaşımında farklı x değerlerine bağlı olarak sertlik ve yapı değişimi [30].

Şekil 10 bazı YEA'ların paslanmaz çelik kriter alınarak sertlik değerlerini vermektedir. MoTiVFeNiZrCoCr alaşımı 800 HV gibi yüksek sertlik değerine sahipken CoCrFeNiCu alaşımı 200 HV gibi düşük sertlik değerlerine sahip olabilmektedir.



Şekil 10. Çeşitli YEA'ların 17-4 paslanmaz çelik, Hastelloy ve 316 paslanmaz çelik ile birlikte sertlik grafiği [1].

YEA'larda kokteyl etkisi; en az 5 esas element tarafından geliştirilen özellikleri vurgulamak için kullanılır. Çünkü YEA'lar; kompozisyona veya prosese bağlı olarak bir, iki, üç ya da daha fazla fazdan oluşabilirler ve özellikler bütün bileşenlerin toplamından gelir. Bu; faz büyüklüğü ve şekli, dağılımı, faz sınırları ve her fazın özellikleri ile bağlantılıdır. Dahası her faz çok bileşenli katı eriyiktir ve atomik ölçekte kompozit olarak değerlendirilir. Bu kompozitin özellikleri; sadece karışımlar kuralından gelmez aynı zamanda bütün elementlerin kafes distorsiyonuna bağlı olarak birbirleri arasındaki ilişki ile oluşturulan özelliklerden de gelir. Karşılıklı etkileşim ve kafes distorsiyonu, karışım kuralına bağlı olarak sağlanan özelliklere ek olarak fazlardan katkı sağlar. Bir bütün olarak, "kokteyl etkisi", atomik ölçekli çok bileşenli kompozit etkisi ile mikro ölçekli çok fazlı kompozit etkisi arasında değişir [22].

2.4. Yüksek Entropili Alaşımların Dizayını

Yüksek entropili alaşımlar Yeh ve arkadaşları [27] tarafından ilk ortaya atıldığından beri yoğun olarak araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır. Çok sayıda bileşen, karışım entropisi (ΔS_{mix}) sayesinde tek fazlı katı eriyikler oluşturmaktadır [31-33]. Uygun mikroyapılar ve özel performanslar için umut veren yeni mühendislik malzemelerinde basit katı eriyiklerin kararlı hale getirilmesi büyük önem taşımaktadır [34]. Klasik Hume-Rothery kurallarına göre ikili katı eriyik oluşumunu kristal yapıların aynı olması, atomik boyut farklılığı, elektron konsantrasyonu ve elektronegatiflik değerleri arasındaki fark belirlemektedir [35]. Bunlardan sonra

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

YEA’larda faz oluşumunda diğer önemli parametreler karışım entalpisi ve karışım entropisi faktörleridir. Zhang ve ark. [36] ve Gua ve ark. [37] yaptıkları çalışmalarda benzer bir düşünce ile intermetalik yerine katı eriyiklerin oluşumunda özete karışım entalpisi (ΔH_{mix}), karışım entropisi (ΔS_{mix}) ve atomik boyut farklılığı (δ) değerlerinin asıl önemli etkenler olduğunu belirtmişlerdir. Buradan hareketle oluşabilecek fazları önceden belirlemede belirtilen değerlerin kullanılabilmesi de açıktır. Basit katı eriyiklerin (Düzenli / düzensiz yapılar içeren YMK, HMK veya karışım fazları) oluşumu için aynı anda $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$ kJ/mol, $\delta \leq 8,5$ ve $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$ J/K mol şartlarının sağlanması gerekir. Bu şartlar altında ΔH_{mix} çok yüksek pozitif değerlerde olmamalıdır çünkü fazların ayrışmasına sebep olur yine çok yüksek negatif değerlerde de olmamalıdır çünkü bu durumda da intermetalik fazların oluşum ihtimali artar. δ olabildiğince düşük olmalıdır çünkü basit yapıların oluşumuna engel olur. ΔS_{mix} ise yüksek değerlerde olmalı çünkü asıl basit eriyik fazın kararlı hale gelmesinde en önemli etkidir. Karışım entalpisi ve karışım entropisi dışında valans elektron konsantrasyonu (VEC) veya atomik boyut farkı (δ) gibi parametrelerin YEA’ların oluşumundaki etkileri üzerinde çok da durulmamıştır. Tian ve ark. [34] basit parametreleri toplayarak yapı ve sertlik üzerindeki etkilerini ampirik bağıntılar bulmak amacıyla araştırmışlardır. ΔS_{mix} ;

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i^n c_i \ln c_i \tag{5}$$

denklemine göre hesaplanır. Burada “R” gaz sabiti (8,3144 J/k mol), c_i “i” elementinin atomik oranıdır. ΔS_{mix} bileşenlerin molar oranları eşit olduğu zaman en yüksek değerini alır [34]. ΔH_{mix} ;

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} c_i c_j \tag{6}$$

denklemine göre hesaplanır. Burada $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}$ ’dir ve ΔH_{AB} ikili alaşımlar için Takeuchi ve ark.[38] tarafından tablo (Tablo 4) haline getirilmiştir ve buradan hesaplanır.

Tablo 4. Miedema modeline göre hesaplanmış, bazı elementler arasındaki karışım entalpisi değerleri ΔH_{mix} (kJ/mol) [39].

| | | | | | | | | | | |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| | Fe | Ni | Cr | Co | Al | Ti | Cu | Mn | V | Nb |
| Fe | Fe | -2 | -1 | -1 | -11 | -17 | 13 | 0 | -7 | -16 |
| Ni | -2 | Ni | -7 | 0 | -22 | -35 | 4 | -8 | -18 | -30 |
| Cr | -1 | -7 | Cr | -4 | -10 | -7 | 12 | 2 | -2 | -7 |
| Co | -1 | 0 | -4 | Co | -19 | -28 | 6 | -5 | -14 | -25 |
| Al | -11 | -22 | -10 | -19 | Al | -30 | -1 | -19 | -16 | -18 |
| Ti | -17 | -35 | -7 | -28 | -30 | Ti | -9 | -8 | -2 | 2 |
| Cu | 13 | 4 | 12 | 6 | -1 | -9 | Cu | 4 | 5 | -4 |
| Mn | 0 | -8 | 2 | -5 | -19 | -8 | 4 | Mn | -1 | -4 |
| V | -7 | -18 | -2 | -14 | -16 | -2 | 5 | -1 | V | -1 |
| Nb | -16 | -30 | -7 | -25 | -18 | 2 | -4 | -4 | -1 | Nb |

Ortalama valans elektron konsantrasyonu ise 7’ nolu denklem ile hesaplanır.

$$VEC = \sum_i^n c_i (VEC)_i \tag{7}$$

(VEC)_i “i” elementinin valans elektron konsantrasyonudur ve bu değer geçiş elementlerinde d-elektronlarını da içerecek şekilde toplam elektron sayısına göre hesaplanır [34].

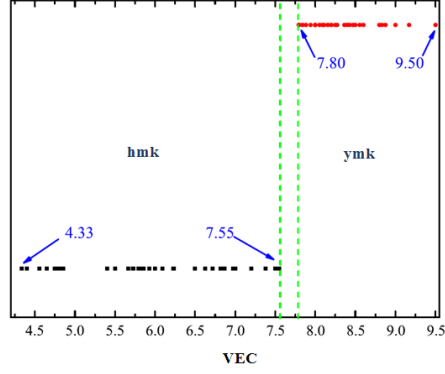
Atomal boyut farkı ise;

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \tag{8}$$

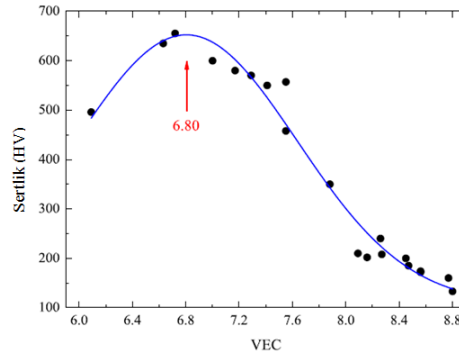
ile hesaplanır ve burada $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ ‘dir. “ c_i ” ve “ r_i ” sırasıyla belirtilen alaşım bileşenlerinin atomik yüzdesi ve atomik yarıçapıdır [34].

A. ERDOĞAN, S. ZEYİN

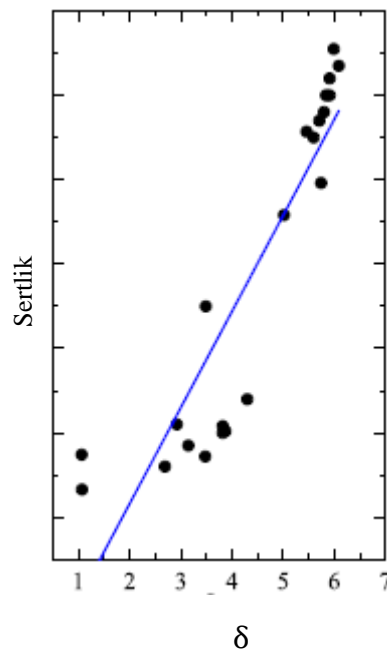
Şekil 11’de VEC parametresine bağlı olarak kafes yapısının değişimi görülmektedir. Tian ve ark. [34] 100 den fazla YEA’ya göre oluşturdukları grafikte YMK yapının VEC değerlerinin HMK yapıya göre daha yüksek olduğu görülmektedir. HMK yapı için en yüksek değer 7,55 iken en düşük değer 4,33’dir. YMK yapıya göre ise en düşük değer 7,8 iken en yüksek değer 9,5’dir. VEC parametresine bağlı olarak makro sertlik değerlerindeki değişim de Şekil 12’de verilmiştir. En yüksek sertlik değeri yaklaşık olarak $VEC \approx 6,8$ ’de elde edilmiştir [34].



Şekil 11. Tekli katı eriyik yapıya sahip YEA’larda VEC parametresine göre kristal yapı [34].



Şekil 12. Valans elektron konsantrasyonuna bağlı olarak sertlik değişimi (HV) [34].



Şekil 13. Atomik boyut farklılığına bağlı olarak sertlik değişimi [34].

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

Katı eriyik sertleşmesi mekanizması asıl olarak kristal kafes distorsiyonu ile dislokasyonların hareketinin engellenmesine dayanmaktadır. YEA'lerde kafes distorsiyonu farklı atomik boyutlara sahip atomların kafes içinde bulunmaları ile elde edilmektedir. Şekil 13'de atomik boyut farkına bağlı olarak sertlikteki değişim verilmiştir. Atomik boyut farklılığı arttıkça sertlikte yüksek oranda artış meydana geldiği görülmektedir [34].

2.5. Yüksek Entropili Alaşımlarda Katı Eriyikler

YEA'lar intermetaliklerin yerine düzensiz ve kısmen düzenli HMK, YMK veya HSP katı eriyikler oluşturma eğilimindedirler. Bu; karışım entropisine atfedilmektedir. Eşatomik alaşımlarda karışım entropisi $\Delta S_{krs} = R \ln(n)$ formülünce belirlenir ve n element sayısı iken "R" ise gaz sabitidir. Yüksek karışım entropisi katı eriyiğin $\Delta G_{krs} = \Delta H_{krs} - T\Delta S_{krs}$ uyarınca serbest enerjisini düşürerek özellikle yüksek sıcaklıklarda katı eriyiklerin kararlı hale gelmesini sağlar [22].

HMK YEA'lar yüksek dayanım isteyen uygulamalar için YMK yapılı YEA'lara oranla yüksek akma dayanımı gibi daha iyi mekanik özellik gösterirler. HMK yapısının oluşumu, alaşımda bulunan ikili çiftlerin çoğunun HMK kafesinde kristalleştiği zaman görülür. AlCoCrFeNi alaşımı birçok araştırmada çalışılmıştır [39-41]. Alaşımda sadece Cr ve Fe HMK yapıda olmasına rağmen ilginç bir şekilde proses yönteminden bağımsız olarak HMK yapı göstermektedir. Diğer bir ilginç çalışma ise AlCoCuNiTiZn alaşımının bileşenlerinden hiçbirinin HMK yapılı olmamasına rağmen oda sıcaklığında tek fazlı HMK yapıdan oluşmasıdır [42]. YMK YEA'lar sıkı paket yapıları sayesinde daha düşük difüzyon kinetiklerine sahiptirler ve böylece yüksek sıcaklıklarda HMK yapılı YEA'lara göre daha uygun olabilirler. YMK yapının oluşumu ikili bileşenlerin YMK yapıda kristalleşmesi durumunda kolaylaşmaktadır. Örneğin AlCoCrFeNi alaşımı A2+B2 yapısı gösterirken Al yerine alaşımda Cu bulunduğunda YMK yapı oluşmaktadır [43, 44]. Bu alaşımda CoNi, CoFe, CuNi, CuCo ve FeNi ikililerinin hepsi YMK yapıdadır ve böylece YMK fazı kararlı hale getirir. Ark ergitme ile üretimi yapılan CoCrFeNi ve CoCrFeNiMn alaşımları ise YMK kafes yapısı gösterirken, CoCrFeNiV ve CoCrFeNiMnV alaşımlarında V katkısı ile birlikte matris tetragonal yapılı sigma fazından oluşurken içinde YMK kristal kafese sahip ikincil partiküller bulunmaktadır [22, 45].

Katı eriyikler için kısaca Al, Cr, Fe, Ti, Mo, Nb, Ta, V ve W HMK oluşturu elementler olarak söylenebilir. Al bu elementler içinde farklı olarak gösterilebilir çünkü YMK yapılıdır. Alüminyum bugüne kadar çalışılan çoğu YEA'da alaşım elemanı olarak kullanılmıştır. Alüminyum düşük konsantrasyonlarda YMK yapıyı kararlı hale getirirken yüksek miktarlarda alaşım içinde bulunduğunda HMK yapıyı kararlı hale getirmektedir. Al'nin HMK oluşturma etkisi, yeterli miktarlarda katıldığında alüminyumun AlNi, AlFe, AlCo vb. kararlı HMK yapılı bileşikler oluşturmaya atfedilmektedir. Co, Cu ve Ni YMK yapılı elementlerdir ve YMK yapıyı stabilize edici yönde davranış gösterirler. Bakır ise diğer elementlerle arasında pozitif karışım entalpisi değerlerine sahip olduğu için genel olarak dendritler arası bölgelerde segregasyon olmaktadır. Bakır miktarı yapı içindeki segregasyon mekanizmasına karar vermektedir. Düşük oranlarda yapıda bulunduğunda dendritler arası bölgede segregasyon olurken yüksek oranlarda bulunması durumunda bakırca zengin faz olarak gözlenebilmektedir [46, 47]. Nikel, güçlü bir YMK kararlaştırıcıdır. Mo, HMK fazı stabilize edici yönde eğilime sahiptir veya sigma fazı oluşumuna yardım eder. Cr, yine HMK stabilize edici bir elementtir ve Fe, Co ve Ni varlığında sigma fazı oluşumunu teşvik eder. Ti oda sıcaklığında HSP yapı gösterirken yüksek sıcaklıklarda HMK yapıya dönüşür. Ti genel olarak Al ile benzer olarak HMK kararlaştırıcı bir elementtir ve alaşıma korozyon dayanımını arttırmak ve katı eriyik sertleşmesi ile alaşımın dayanımını arttırmak amacıyla katılır [22].

2.6. Yüksek Entropili Alaşımlarda İntermetalikler, Arayer Bileşikleri

Son 10 yıldır YEA'lar üzerinde yapılan araştırmalar göstermiştir ki yüksek atomik boyut farkı ve bileşen elementler arasındaki yüksek atomik ilgi olduğu durumlarda karışım entropisi tek başına basit katı eriyiklerin oluşumunu anlatmakta yeterli olmamaktadır. Böyle hallerde çeşitli intermetalik fazlar ya da proses şartlarına bağlı olarak bazı amorf fazlar görülebilmektedir. Bu intermetalik fazlara B2, sigma (σ), Laves fazı örnek verilebilir [22].

2.6.1. İntermetalikler**2.6.1.1. B2 Fazı**

Çok sayıda YEA'da B2 fazı birinci ya da ikincil faz olarak görülmektedir. Bazı hallerde ısıtılma sırasında HMK fazdan çökme şeklinde de görülebilmektedir. B2 fazının gözlemlendiği hemen hemen tüm durumlarda, alaşımlar Al ile birlikte Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu gibi 3d geçiş elementleri içermektedir. Bu 3d geçiş

A. ERDOĞAN, S. ZEYTİN

elementleri arasında Al ile Fe, Co ve Ni B2 fazı oluşturmak için güçlü afiniteye sahiptirler. B2 fazı gösteren alaşımların bileşenleri dikkatli bir şekilde gözlemlendiğinde, bunların hepsinin Al ile birlikte bu üç elementten birine (Fe, Co ve Ni) sahip olduğu görülmektedir. YEA literatüründe bugüne kadar bu elementlerin yukarıdaki kombinasyonunun bulunmaması koşuluyla B2 fazını gösteren tek bir alaşım bile bildirilmemiştir. Bu nedenle, bu alaşımlarda gözlenen B2 fazı Al'nin bu üç elementten biriyle etkileşime girmesine bağlanabilirken Al ile kuvvetli bağa sahip olan diğer elementler esasen karışım entropisi etkisinden dolayı B2 fazına karışır [22].

2.6.1.2. L₁₂ Fazı

L₁₂ fazı düzenli YMK esaslı bir fazdır (Pearson sembolü: cP4). Yüzey merkezli yapının yüzeylerinin merkezinde bir tür atom bulunurken kafesin köşe noktalarında başka tür bir atom bulunur. Az sayıdaki YEA'da bu fazın varlığı görülmüştür. Bu alaşımların hepsi Al ve Ni içerirler, YMK yapıdadırlar ve L₁₂ fazı matriste görülür. Yukarıda belirtildiği gibi Al içeriği yüksek olmamalıdır, aksi takdirde BCC ve B2 fazları oluşacaktır [22].

2.6.1.3. Sigma Fazı

Sigma fazı (σ) genellikle Cr içeren çeliklerde görülür ve eşit atomlu FeCr tetragonal yapıdadır. Ayrıca σ fazı eşit atomlu CoCr veya FeMo olarak Co-Cr ve Fe-Mo ikili alaşımlarında da görülebilmektedir [22]. Fe ve/veya Co ile birlikte yüksek miktarda Cr ve/veya Mo içeren çok sayıda YEA proseslerinin çeşitli aşamalarında σ fazı içerirler. YEA'larda σ fazı çok bileşenli bir katı eriyiktir. σ fazının oluşumu, YEA'larda sadece karışım entropisine bağlı olarak değil de elementlerin atomik boyut farkına ve birbirleri ile olan etkileşimlerine bağlı olarak farklı tiplerde katı eriyiklerin oluşabileceğinin bir göstergesidir. Cr, YEA'ların önemli bir bileşenidir ve HMK fazı kararlı hale getirir ve Fe, Co ve Ni varlığında σ fazın oluşumunu kolaylaştırır [22].

2.6.1.4. Laves Fazı

Laves fazı intermetalik bir bileşik olup AB₂ stokiometrik oranında oluşur ve atomik boyut farklılığı 1,05 ve 1,67 aralığında olduğunda meydana gelir. Üç tür Laves fazı vardır bunlar; kübik MgCu₂ (C315), hegzagonal MgZn₂ (C14) ve hegzagonal MgNi₂ (C36)'dır. Bu bileşiklerde A atomları, elmas, altıgen elmas veya ilgili yapıdaki gibi sıralı pozisyonlar alırken, B atomları A atomları çevresinde tetrahedral pozisyon alır. A ve B atomlarının atomik boyut oranının 1.225 civarında olması durumunda, topolojik olarak tetrahedral sıkı-paket yapılar oluştururlar ve atomik paketlenme faktörü 0.71'dir [22].

2.6.2. Arayer Bileşikleri - Högg Fazları

Arayer bileşikleri yeterince küçük atomların metal kafesi içinde özel arayer boşluklarını doldurması ile oluşur. Aynı zamanda Högg fazı olarak da adlandırılırlar. Örneğin geçiş metalleri genel olarak hegzagonal sıkı paket ya da yüzey merkezli kübik yapıya sahiptirler ve farklı noktalarda tetrahedral ve oktahedral boşluklar bulundurlar. Bu bileşiklerin tipik stokiometrik oranları MX, M₂X, MX₂, M₃X ve M₆X olmakla birlikte M burda Zr, Ti, V, Cr, Fe gibi elementler olabilirken X ise H, B, C, N elementleri olabilir [22].

YEA kavramı nitrürler, karbürler, oksitler ve kombinasyonları olmak üzere yüksek entropili seramikler olmak üzere genişletilebilir. Yeni arayer bileşikleri çok bileşenli kafeslerle reaktif püskürtme yöntemleri ile sentezlenmiştir. 2004'te ilk olarak YEA nitrür filmi FeCoNiCrCuAl_{0.5} yüksek entropili alaşımı üzerine reaktif magnetron püskürtme yöntemi ile biriktirilmiştir [48].

2.7. Mekanik Özellikler

Geleneksel alaşımlarda mekanik davranış ana element tarafından belirlenmektedir. Diğer düşük miktarlarda bulunan alaşım elementleri belirli özellikleri geliştirmekle görevlidirler. Örneğin düşük karbonlu ferritik çeliklerde ana mekanik özellikler Fe tarafından belirlenir. Arayer elementi olan karbon martenzit su verme yeteneğini geliştirerek katı eriyik dayanım artırma mekanizması için kullanılır. Asıl özellikler hala Fe tarafından sağlanır. Bu; diğer geleneksel alaşımlar için de söylenebilir [1,23]. İntermetalik bileşikler ise genel olarak iki element tabanlıdır (Ti-Al, Fe₃Al ve Fe₃Si). İntermetalik bileşikler tipik olarak düzenli fazlardır ve bazıları sınırlayıcı kompozisyon aralığına sahiptir. Düzenli fazların Burgers Vektörleri dislokasyonların hareketi için çok büyüktür ve bu da intermetalik fazların genellikle gevrek olmasının sebebidir [1].

Al_xCoCrCuFeNi alaşım sistemi geniş olarak çalışılmıştır. Sistemin sertliği x değerine bağlı olarak 133 HV ile 655 HV arasında değişmektedir [49-50]. Bu bileşen elementler içinde en büyük atom olan Al'nin kafeste

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

oluşturduğu distorsiyona atfedilmektedir. Buna ek olarak Al diğer elementler ile karışım entalpisi değerleri sebebiyle güçlü bağlar oluşturmaktadır. Bu sebeple katı eriyik sertleşmesi Al artışı ile etkilenmektedir. Çalışmalarda görülmüştür ki artan Al oranı ile birlikte fazlar YMK yapıdan HMK yapıya değişim göstermiştir. Bunların dışında yavaş difüzyon etkisinden kaynaklı oluşan nano boyutlu çökelti de dayanımının artışına yardımcı olmaktadır. Yüksek atomik boyutlu elementler ikincil faz oluşumuna ve çökelti sertleşmesine sebep olabilmektedir. Örneğin Li ve arkadaşları [44] yaptıkları bir çalışmada 10 farklı bileşim sistemini incelemiş ve en yüksek sertliği en büyük atomik yarıçapa sahip Zr eklentisi ile ikincil faz çökmesine sebep olması ile elde etmişlerdir. Liu ve ark. [35] Nb'nin 0'dan 0,412 oranına arttırılması ile CoCrFeNi alaşımının çekme dayanımının 413 MPa'dan 1004 MPa'ya yükseldiğini belirlemişlerdir. Ma ve Zang [51] Nb eklentisinin 0 dan 0,5'e arttırılması ile sertliğin 520HV'den 747HV'ye çıktığını göstermişlerdir. Bu çalışmalara paralel olarak Stepanov ve ark. [52] CoCrFeMnNiV_x alaşımında V oranının 0,5 ve üstünde olması durumunda σ fazı oluştuğunu belirlemişlerdir. Yine artan V miktarı ile alaşım sertliği 144HV'den 650HV'ye ulaşmıştır. AlCoCrFeNiTi_x alaşımının mekanik özellikleri Zhou ve arkadaşları [53] tarafından incelenmiş ve optimum basma dayanımı x=0,5 oranında HMK yapıyla alaşımda elde edilmiştir. Akma dayanımı 2,26 GPa olarak belirlenirken alaşım %23 plastik uzama göstermiştir. Yüksek dayanım mikroyapıdaki dendritik fazlarda spinodal ayrışma ve dendritler arası bölgelerde HMK çökelti bulunmasına atfedilmiştir. Bu nedenle katı çözeltilerin sertleştirilmesinin yanı sıra, nanopartikül ve çökelti sertleştirilmesi de önemli bir rol oynamaktadır. %80 soğuk haddelenmiş Al_{0,5}CoCrCuFeNi [54] alaşımının oda sıcaklığı akma dayanımı 1292 MPa iken maksimum çekme dayanımı 1406 MPa ve uzaması %6 olarak belirlenmiştir. Aynı alaşım 900°C tavlandıktan sonra çekme testinde 656 MPa akma, 796 MPa çekme dayanımı ve %29 uzama sonuçları elde edilmiştir. Burada bahsedilen çalışmalar hep döküm ve dövme alaşımların oda sıcaklığı özellikleridir. Alaşımlar mekanik alaşımlama ve sinterleme ile üretildiğinde genellikle daha iyi dayanım ve sertlik özellikleri göstermektedirler. Yavaş difüzyon efekti ve ikincil faz sertleşmesi sayesinde YEA'lar yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım gösterebilirler. Örneğin AlNbTiV alaşımı 873K'de 810 MPa, 1073 K'de 685 MPa akma dayanımı göstermiştir [55].

2.8. Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi

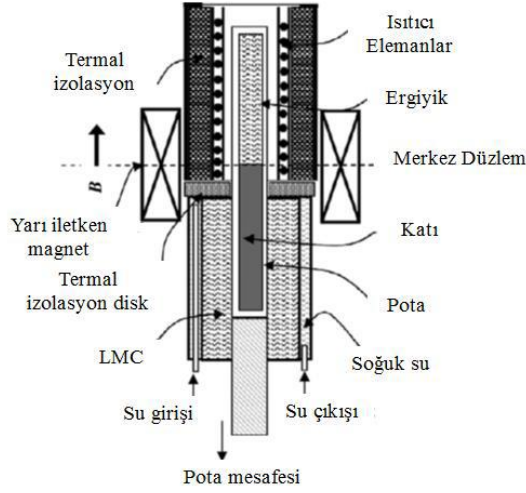
YEA'ların üretimi için çeşitli üretim yöntemleri kullanılmaktadır. YEA'lar katı dökümler, toz metalürjisi ve film şeklinde farklı formlarda sentezlenebilmektedir. Proses işlemleri asıl olarak üç ana gruba ayrılabilir; ergitme-döküm, toz metalürjik yöntem ve biriktirme teknikleri [1, 23, 56, 57].

Ergitme ve döküm teknikleri dengeli ve dengesiz soğutma koşullarında farklı şekillerde YEA'lar üretmek için kullanılmaktadır. En popüler ergitme prosesleri vakum ark ergitme ve vakum indüksiyon ergitmedir. Mekanik alaşımlama ve sonrasında sinterlemede asıl katı hal üretim yöntemidir. Püskürtme, plazma nitrüleme ve kaplama ise çeşitli altlıklarda YEA ince filmleri üretmek için kullanılan yüzey modifikasyon teknikleridir [22].

2.8.1. Ergitme ve Döküm Yöntemleri

YEA üretimi için en çok kullanılan yöntem ergitme ve döküm yöntemidir. Literatürde yayımlanan çalışmaların yaklaşık %75'i ergitme ve döküm yöntemi ile yapılmıştır. Ergitme yöntemlerinden de en çok kullanılanı vakum ark ergitmedir. Sıcaklığın 3000°C sıcaklıklara kadar ulaşabilmesi sayesinde çok yüksek ergime noktasına sahip metaller bile ergitilebilmektedir. Bununla beraber yöntemin en büyük dezavantajı bazı düşük ergime ve kaynama noktalı metallerin buharlaşmaya uğramasıdır. Bu sebeple alaşım hazırlama sırasında kompozisyon kontrolünün iyi yapılması gerekir. Bu gibi durumlarda indüksiyon ve direnç ısıtma fırınları alaşım hazırlama için uygun yöntem olabilir [1, 23]. Ergitme ve döküm yönteminde karşılaşılan başlıca sınırlama katılaşma hızının yavaş olması sebebiyle segregasyon mekanizmaları oluşmakta bu da heterojen mikroyapının meydana gelmesi ile sonuçlanabilmektedir.

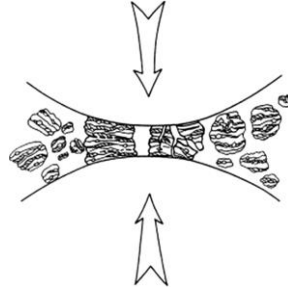
Diğer bir sıvı hal üretim tekniği ise Bridgman-Stockbarger yöntemi olarak da bilinen Bridgman katılaşma yöntemidir (Şekil 14). Bu yöntem öncelikle büyüyen tek kristal ingotların üretiminde kullanılır. Çok kristalli malzemelerin ergime sıcaklığına kadar ısıtılması ve konteynerin sonu olan çekirdek kristalin bulunduğu taraftan yavaş olarak soğutulmasını içerir. Aynı kristolografik yönlenmenin tek kristali, çekirdek materyali gibi çekirdek üzerinde gelişir ve kademeli olarak konteyner boyunca uzayarak şekil alır. Bu proses dikey veya yatay yönde olabilir. Bridgman yöntemi yarı iletken kristallerin üretiminde Czochralski yönteminin zor olduğu durumlarda kullanılan popüler bir yöntemdir [1, 58].



Şekil 14. Bridgman katılaşma yönteminin şematik görüntüsü [59].

2.8.2. Katı Hal Üretim Yöntemleri

Rapor edilen YEA'ların küçük bir bölümü olan %5 civarı üretimi katı hal prosesleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak mekanik alaşımlama ve element harmanının konsolidasyonu ile anlatılabilir. Mekanik alaşımlama prosesi farklı türdeş elementel tozların yüksek enerjili değirmenlerde işleme tabi tutularak difüzyon ile homojen bir yapı elde edilmesi işlemidir. Şekil 15'de yöntemin şematik görüntüsü verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere bilyalar ve tozlar arasındaki yüksek enerjili etkileşim ile meydana gelen partiküllerin sürekli deformasyon, kırılma ve kaynağı sebebiyle nanokristalizasyon ve hatta amorfizasyon işlemlerini içermektedir [1, 22].



Şekil 15. Şematik olarak mekanik alaşımlama işlemi [22].

Bu yolla elde edilen YEA'ların yoğun parça haline gelmesi için sinterleme işlemine ihtiyaç vardır. Geleneksel sinterleme yöntemlerinde alaşım tozlarının yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalması sebebiyle nanokristalin alaşımlarda tane büyümesi meydana gelebilmektedir. Bu sorundan kaçınmak için mekanik alaşımlanmış nanokristalin alaşımlar spark plazma sinterleme (SPS) ile sinterlenmektedir. SPS yöntemi, genellikle bir grafit kalıp içinde tutulan örnek üzerinden yüksek amperde darbeleri akım (5000 A'ya kadar) uygulamayı içerir, aynı anda basınç da uygulanabilir. Darbeleri akım partiküller arasında plazmanın oluşumuna ve toz parçacıklarının ani ısıtılmasına neden olur. Bu, benzer sinterleme yoğunluğuna ulaşmak için birkaç saat süren konvansiyonel sinterlemenin aksine sinterlemenin birkaç dakika gibi kısa bir süre içinde tamamlanmasına neden olur [22, 60-63].

3. SONUÇ

Son 15 yılda yüksek entropili alaşımlarla ilgili çok sayıda araştırma yapıldı. Bununla birlikte yüksek entropili alaşımlar dünyasının henüz emekleme aşamasında olduğu söylenebilir. Yeni bir malzeme türü olan çoklu ana element içeren yüksek entropili alaşımlar mühendislik uygulamaları için farklı ve umut verici özellikler vadetmektedir. Bu makalede yüksek entropili alaşımların mekanik özellikleri, termodinamikleri, üretim

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

yöntemleri, dizayn faktörleri ve çekirdek etkileri verilmiştir. Özetle yüksek entropili alaşımlar malzeme araştırmacıları için yeni ufuklar açmıştır. Gelecekte çalışmaların daha da artması ve detaylanması ile çok daha üstün özellikleri ortaya çıkacak ve uygulama alanlarında kullanılmaya başlanacaktır. Sonuç olarak YEA'lar ve YE-bağıntılı malzemelerin farklı uygulama alanlarında potansiyeli vardır ve çoğu sektörde geleneksel malzemelerin yerini alması beklenmektedir. Bu araştırma konusu küresel olarak dikkatleri üzerinde toplamıştır ve parlak bir gelecek görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ZHANG, Y., ZUO, T. T., TANG, Z., GAO, M. C., DAHMEN, K. A., LIAW, P. K., LU, Z. P., “Microstructures and properties of high-entropy alloys”, *Progress in Materials Science* 61, 1–93, 2014.
- [2] NAYAN, N., SINGH, G., MURTY, S.V.S.N., JHA, A. K., PANT, B., GEORGE, K. M., RAMAMURTY, U., “Hot deformation behaviour and microstructure control in AlCrCuNiFeCo high entropy alloy”, *Intermetallics* 55, 145-153, 2014.
- [3] CHOU, H.P., CHANG, Y.S., CHEN, S.K., YEH, J.W., “Microstructure, thermophysical and electrical properties in $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys”, *Materials Science and Engineering B*, 163(3), 184-189, 2009.
- [4] DOLIQUE, V., THOMANN, A. L., BRAULT, P., TESSIER, Y., GILLON, P., “Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situXRD analysis”, *Surface & Coatings Technology* 204, 1989–1992, 2010.
- [5] DONG, Y., LU, Y., KONG, J., ZHANG, J., TINGJU, L, “Microstructure and mechanical properties of multi-component AlCrFeNiMox high-entropy alloys”, *Journal of Alloys and Compounds* 573, 96–101, 2013.
- [6] GALI, A., GEORGE, E.P., “Tensile properties of high- and medium-entropy alloys”, *Intermetallics* 39 (2013) 74-78.
- [7] TSAI, M. H., YEH, J.W., “High-Entropy Alloys: A Critical Review”, *Mater. Res. Lett.*, Vol. 2, No. 3, 107–123, 2014.
- [8] BHATTACHARJEE P.P., SATHIARAJ G.D., ZAID M., GATTI J.R., LEE C., TSAI C.W., YEH J.W., “Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* 587, 544–552, 2014.
- [9] BRAIC, V., BALACEANU, M., BRAIC, M., VLADSCU, A., PANSERI, S., RUSSO, A., “Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications”, *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials* 10, 197 – 205, 2012.
- [10] CHENG, J. B., LIANG, X. B., WANG, Z. H., XU, B. S., “Formation and Mechanical Properties of CoNiCuFeCr High-Entropy Alloys Coatings Prepared by Plasma Transferred Arc Cladding Process”, *Plasma Chem Plasma Process* 33, 979–992, 2013.
- [11] CHENG, J.B., LIANG, X.B., XU, B.S., “Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings”, *Surface & Coatings Technology* 240, 184–190, 2014.
- [12] CHUANG, M.H., TSAI, M.H., TSAI, C.W., YANG, N.H., CHANG, S.Y., YEH, J.W., CHEN, S.K., LIN S.J., “Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5} multi-component alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* 55, 112–18, 2013.
- [13] DOLIQUE, V., THOMANN, A. L., BRAULT, P., TESSIER, Y., GILLON, P., “Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy”, *Materials Chemistry and Physics* 117, 142–147, 2009.
- [14] WU, W.H., YANG, C.C., YEH, J.W., “Industrial Development Of High-Entropy Alloys”, *Annales De Chimie – Science des Materiaux*, 31, 737-747, 2006.
- [15] CHEN, S.T., TANG, W.Y., KUO, Y.F., CHEN, S.Y., TSAU C.H., SHUN T.T., YEH J.W., “Microstructure and properties of age-hardenable Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} alloys”, *Materials Science and Engineering A* 527, 5818–5825, 2010.
- [16] CHEN, W., FU, Z., FANG, S., XIAO, H., ZHU, D., “Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy”, *Materials and Design* 51, 854–860, 2013.
- [17] CHOU, Y.L., YEH, J.W., SHIH, H.C., “The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mox in aqueous environments”, *Corrosion Science* 52, 2571–2581, 2010.
- [18] CHUANG, M.H., TSAI, M.H., WANG, W.R., LIN, S.J., YEH, J.W., “Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys”, *Acta Materialia* 59, 6308–631, 2011.

- [19] DAOUD, H., M., MANZONI, A., R. VOLKL, WANDERKA N., GLATZEL U., “Microstructure and Tensile Behavior of Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ (at.%) High-Entropy Alloy”, The Minerals, Metals & Materials Society, 65, 1805-1814, 2013.
- [20] DEL GROSSO, M. F., BOZZOLO, G., MOSCA, H. O., “Determination of the transition to the high entropy regime for alloys of refractory elements”, Journal of Alloys and Compounds 534, 25–31, 2012.
- [21] MIRACLE, D. B., MILLER, J. D., SENKOV, O. N., WOODWARD, C., UCHIC, M. D., TILEY, J., “Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications”, Entropy, 16, 494-525, 2014.
- [22] MURTY B.S., YEH J.W., RANGANATHAN S., High Entropy Alloys, Elsevier, 2014.
- [23] GAO, M.C., YEH, J.W., LIAW P.K., ZHANG Y., High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, Springer, 1-516, 2016.
- [24] YEH, J.W., “Recent Progress in High-Entropy Alloys”, Annales De Chimie – Science des Materiaux, 31, 633-648, 2006.
- [25] YEH, J.W., Recent progress in high-entropy alloys. Presentation at Changsha meeting; 2011.
- [26] YEH, J.W., “Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys”, J. Met. 65, 1759-1771, 2013.
- [27] YEH, J.W., CHEN, S.K., LIN, S.J., GAN, J.Y., CHIN, T.S., SHUN, T.T., “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes”, Adv Eng Mater; 6(5), 299–303, 2004.
- [28] YEH, J.W., CHANG, S.Y., HONG, Y.D., CHEN, S.K., LIN S.J., “Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements”, Materials Chemistry and Physics 103, 41–46, 2007.
- [29] MIRACLE, D.B., SENKOV, O.N., “A critical review of high entropy alloys and related concepts”, Acta Materialia 122, 448-511, 2017.
- [30] KAO, Y.F., CHEN, T.J., CHEN, S.K., YEH, J.W., “Microstructure and mechanical property of As-cast, homogenized and deformed Al_xCoCrFeNi (06 x 62) high-entropy alloys”, J Alloy Compd; 488, 57–64, 2009.
- [31] CHEN, Y.Y., DUVAL, T., HUNG, U.D., YEH, J.W., SHIH, H.C., “Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel”, Corrosion Science, 47, 2257–2279, 2005.
- [32] ARSLAN, H., DOGAN, A., “Thermodynamic Investigations on the Component Dependences of High-entropy Alloys”, Russian Journal of Physical Chemistry A, , Vol. 90, No. 12, 2339–2345, 2016.
- [33] WANG, S. Q., YE, H. Q., "First-Principles Studies on the Component Dependences of High-Entropy Alloys", Advanced Materials Research, Vol. 338, 380-383, 2011.
- [34] TIAN, F., VARGA, L. K., CHEN, N., SHEN, J., VITOS, L., “Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness”, Intermetallics 58, 1-6, 2015.
- [35] LIU, W.H., HE, J.Y., HUANG, H.L., WANG, H., LU, Z.P., LIU, C.T., “Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys”, Intermetallics 60 1-8, 2015.
- [36] ZHANG, Y., ZHOU, Y.J., LIN, J.P., CHEN G.L., LIAW P.K., “Solid solution phase formation rules for multi-component alloys”, Adv Eng Mater.; 10, 534–538, 2008.
- [37] GUO, S., LIU, C.T., “Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase”, Prog Nat Sci: Mater Int.; 21, 433–446, 2011.
- [38] TAKEUCHI, A., INOUE, A., “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, 46, 12., 2817-2829, 2005.
- [39] MANZONI, A., DAOUD, H., VÖLKL R., GLATZEL, U., “Wanderka, N., Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy”, Ultramicroscopy 132, 212-215, 2013.
- [40] WANG, F.J., ZHANG, Y., “Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of Ti_{0.5}CrFeNiAlCo high entropy alloy”, Mater. Sci. Eng. A 496, 214_216, 2008.
- [41] LI, Q.H., YUE, T.M., GUO, Z.N., LIN, X., “Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process”, Metall. Mater. Trans. A 44, 1767_1778, 2013.
- [42] VARALAKSHMI, S., KAMARAJ, M., MURTY, B.S., “Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying”, Metall. Mater. Trans. A 41, 2703-2709, 2010.
- [43] CUI, H., ZHENG, L., WANG, J., “Microstructure evolution and corrosion behaviour of directionally solidified FeCoNiCrCu high entropy alloy”, Appl. Mech. Mater. 66-68, 146_149 2011.
- [44] LI, C., LI, J.C., ZHAO, M., JIANG, Q., “Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys”, J. Alloys Compd. 475, 752_757, 2009.

YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLAR: PRENSİPLER VE ALAŞIM TASARIMI

- [45] SALISHCHEV, G.A., TIKHONOVSKY, M.A., SHAYSULTANOV, D.G., STEPANOV, N.D., KUZNETSOV, A.V., KOLODIY, I.V., TORTIKA, A.S., SENKOV, O.N., “Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system”, *Journal of Alloys and Compounds* 591, 11–21, 2014.
- [46] MISHRA, A.K., SAMAL, S., BISWAS, K., “Solidification behaviour of TiaCuaFeaCoaNi high entropy alloys”, *Trans. Indian Inst. Met.*, 725-730, 2012.
- [47] MRIDHA, S., SAMAL, S., KHAN, P.Y., BISWAS, K., “Govind, Processing and consolidation of nanocrystalline CuaZnaTiaFeaCr high-entropy alloys via mechanical alloying”, *Metall. Mater. Trans. A* 44, 4532-4541, 2013.
- [48] CHEN, T.K., SHUN, T.T., YEH, J.W., WONG, M.S., “Nanostructured nitride films of multielement high-entropy alloys by reactive DC sputtering”, *Surf. Coat. Technol.* 188_189, 193-200, 2004.
- [49] TONG, C.J., CHEN, M.R., CHEN, S.K., YEH, J.W., SHUN, T.T., LIN, S.J., “Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements”, *Metall. Mater. Trans. A* 36, 1263-1271, 2005.
- [50] TUNG, C.C., YEH, J.W., SHUN, T.T., CHEN, S.K., HUANG, Y.S., CHEN, H.C., “On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system”, *Mater. Lett.* 61, 1-5, 2007.
- [51] HSU, C.Y., SHEU, T.S., YEH, J.W., CHEN, S.K., “Effect of iron content on wear behaviour of AlCoCrFeMo0.5Ni high-entropy alloys”, *Wear* 268, 653-659, 2010.
- [52] STEPANOV, N.D., SHAYSULTANOV, D.G., SALISHCHEV G.A., TIKHONOVSKY M.A., OLEYNIK E.E., TORTIKA, A.S., SENKOV, O.N., “Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys”, *Journal of Alloys and Compounds* 628 (2015) 170–185.
- [53] ZHOU, Y.J., ZHANG, Y., WANG, Y.L., CHEN, G.L., “Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 181904, 1-3, 2007.
- [54] TSAI, C.W., TSAI, M.H., YEH, J.W., YANG, C.C., “Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy”, *J. Alloys Compd.* 490, 160-165, 2010.
- [55] STEPANOV, N.D., SHAYSULTANOV, D.G., SALISHCHEV, G.A., TIKHONOVSKY M.A., “Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy”, *Materials Letters* 142 (2015) 153–155.
- [56] XU X. D., LIU P., GUO S., HIRATA A., FUJITA T., NIEH T. G., LIU C. T., CHEN M. W.; “Nanoscale phase separation in a fcc-based CoCrCuFeNiAl_{0.5} high-entropy alloy”, *Acta Materialia*, 84, (1), 145-152, 2015.
- [57] DOGAN A., ARSLAN H., “Effect of ball-milling conditions on microstructure during production of Fe–20Mn–6Si–9Cr shape memory alloy powders by mechanical alloying”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (2), 933-938, 2011.
- [58] MA, S.G., ZHANG, S.F., GAO, M.C., LIAW, P.K., ZHANG, Y., “A Successful Synthesis of the CoCrFeNiAl_{0.3} Single-Crystal, High-Entropy Alloy by Bridgman Solidification”, *JOM*, 65, 12, 2013.
- [59] SURYANARAYANA C., “Mechanical alloying and milling”, *Prog Mater Sci*, 46:1–184, 2001.
- [60] FANG, S., CHEN, W., FU, Z., “Microstructure and mechanical properties of twinned Al_{0.5}CrFeNiCo_{0.3}Co_{0.2} high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering”, *Materials and Design* 54, 973–979, 2014.
- [61] FU, Z., CHEN, W., FANG, S., ZHANG, D., XIAO, H., ZHU, D., “Alloying behavior and deformation twinning in aCoNiFeCrAl_{0.6}Ti_{0.4} high entropy alloy processed by spark plasma sintering”, *Journal of Alloys and Compounds* 553, 316–323, 2013.
- [62] FU, Z., CHEN, W., XIAO, H., ZHOU, L., ZHU, D., YANG S., “Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5} high entropy alloy by MA–SPS technique”, *Materials and Design* 44, 535–539, 2013.
- [63] ERDOGAN A., YENER T., ZEYTİN S., “Fast production of high entropy alloys (CoCrFeNiAl_xTi_y) by electric current activated sintering system”, *Vacuum* 155, 64-72, 2018.