



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 07.04.2023
Kabul Tarihi : 15.09.2023

Received Date : 07.04.2023
Accepted Date : 15.09.2023

Al İÇERİĞİNİN (CoCrFe)₆₀Al_xNi_(40-x) YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMININ YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

INFLUENCE OF Al CONTENT ON STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF (CoCrFe)₆₀Al_xNi_(40-x) HIGH ENTROPY ALLOY

Gökhan POLAT^{1,2*} (ORCID: 0000-0003-0143-900X)
Tuğba Selcen ATALAY KALSEN¹ (ORCID: 0000-0001-5763-9196)

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye
²İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Gökhan POLAT, gokhan.polat@ikc.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, farklı alüminyum içeriğine sahip (CoCrFe)₆₀Al_xNi_(40-x) alaşımları (x=5, 10, 20, 30 % at.) ark ergitme yöntemiyle üretilmiş ve 4 mm çapındaki silindirik bakır kalıp içerisine dökümü yapılmıştır. Elde edilen silindirik şekilde alaşımlar, XRD ve SEM ile yapısal olarak incelenmiş ve değişen oranlardaki Al ve Ni elementlerinin kristal yapıya, mikro yapıya ve mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Alaşım içerisinde oluşan fazlar, Thermo-Calc yazılımı kullanılarak ve termodinamik yaklaşımlar sergilenerek deneysel olarak elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Alaşımların sahip olduğu mekanik özellikleri tespit etmek amacıyla sertlik ve basma testleri uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar, alaşım içerisindeki Al miktarının %5 at.'den %30 at.'ye çıkmasıyla beraber, alaşımın temel kristal yapısının YMK yapıdan HMK'ye doğru geçiş yaptığını göstermiştir. Bununla beraber, alaşım içerisinde Al miktarının artması, mikro yapıda bir miktar AlNi intermetalik fazlarının da oluşmasına neden olmuştur. Al oranının artmasıyla hem kristal yapının değişmesi, hem de intermetalik fazların oluşması, alaşımın sertlik değerinin 146±3 HV'den 563±6 HV'ye kadar; akma dayanımının ise 193 MPa'dan 1260 MPa değerine kadar yükselmesini sağlamıştır. Yapısal analizler ve mekanik testler, (CoCrFe)₆₀Al₂₀Ni₂₀ YEA'sının mukavemet-süneklik dengesi açısından en umut verici alaşım olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek entropili alaşımlar, mekanik özellikler, sertlik, yapısal inceleme

ABSTRACT

In this study, (CoCrFe)₆₀Al_xNi_(40-x) (x=5, 10, 20, 30 at. %) alloys with different aluminum content were produced by arc melting method and casted into a 4 mm diameter cylindrical copper mold. The cylindrical alloys were structurally examined by XRD and SEM to investigate the effects of varying ratios of Al and Ni elements on the crystal structure, microstructure, and mechanical properties. The phases in the alloys determined by Thermo-Calc software and thermodynamic approaches were compared with the experimental results. The alloys were subjected to hardness and compression tests to determine mechanical properties. Experimental results showed that the crystal structure of the alloy shifted from FCC to BCC with increasing Al content from 5 at.% to 30 at.%. However, the increasing Al content caused the formation of some AlNi intermetallic phases in the microstructure. Both the change of the crystal structure and the formation of intermetallic phases with the rise of the Al ratio increase the hardness and yield strength of the alloy from 146±3 HV to 563±6 HV, from 193 MPa to 1260 MPa, respectively. Structural analyses and mechanical tests showed that (CoCrFe)₆₀Al₂₀Ni₂₀ HEA is the most promising alloy in terms of strength and ductility trade-off.

Keywords: High entropy alloys, mechanical properties, hardness, structural investigation

GİRİŞ

Yapısal uygulamalar için kullanılacak olan malzemeler, genellikle yüksek mukavemet, iyi süneklik, mükemmel kırılma tokluğu ve yüksek sürünme ve aşınma direnci gibi olağanüstü mekanik özellikler gerektirmektedir (Z. Li vd., 2019). Bu malzemelerin özellikle mukavemet ve süneklik kombinasyonunun sağlanması önemli bir unsur haline gelmektedir. Bu tür malzemelerin mekanik özelliğindeki iyileşmeler, onların kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve mikro yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Son yıllarda yapılan birçok araştırma, yeni alaşım sistemlerinin geliştirilmesi yoluyla mukavemet-süneklik sinerjisine ulaşmaya odaklanmıştır. Bu tür sistemleri geliştirmeye yönelik geleneksel yaklaşım, bir veya iki elementi bir matris olarak (alüminyum, kobalt, demir veya nikel bazlı gibi) organize etmeye ve ardından mukavemeti ve sünekliği optimize etmek için diğer alaşım elementlerinin eklenmesine dayanmaktadır (George vd., 2019). Ancak bu geleneksel yaklaşım, alaşım sistemlerinin sadece faz diyagramının köşe noktalarıyla sınırlanmasına sebep olmakta ve tasarım değişkenliğini, uygulama verimliliğini önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Alaşım sistemlerinde kompozisyon değişkenliğinin artırılması ve faz diyagramlarının merkez noktalarına doğru geçiş yapılması temel hedef haline gelmektedir (Murty vd., 2019; Miracle ve Senkov, 2017).

Alaşımın sadece sınırlı bir bileşim aralığında kalmasının üstesinden gelmek ve yepyeni malzeme özellikleri elde etmek amacıyla, Yeh vd. (2004) tarafından yüksek entropili alaşımı (YEA) olarak bilinen yeni bir alaşım konsepti ortaya atılmıştır. Bu yeni nesil alaşım sistemleri, yapısında en az 5 veya daha fazla element barındıran ve her bir elementin atomik olarak %5-35 orana sahip olduğu sistemler olarak tanımlanmaktadır (Yeh vd., 2004). Bu alaşımların bünyesindeki elementlerin atomik boyutlarındaki, kristal yapısındaki ve kimyasal bağlarındaki farklılık, ciddi kafes bozulmasına neden olmaktadır. Bu durum, dislokasyon hareketine karşı daha yüksek direnç sağlamakta ve yüksek entropili alaşımlarda daha yüksek mukavemet değerlerinin elde edilmesine olanak tanımaktadır. YEA'larda katı çözeltilerle mukavemet kazanımı, geleneksel alaşım sistemlerinden daha etkilidir (Yeh, 2006). Elde edilen bu durumun, beş veya daha fazla alaşım elementinin arasındaki karşılıklı etkileşimlerin de kokteyl etkilerinden kaynaklandığı bildirilmektedir. Sonuç olarak, YEA'lar, geleneksel alaşım tasarım yaklaşımıyla mümkün olmayan ve çeşitli yapısal uygulamalar için uygun bir aday olarak kabul edilen olağanüstü mekanik özellik kombinasyonunun elde edilmesini mümkün hale getirmiştir (Miracle vd., 2014; Polat vd., 2020; Yeh, 2006).

YEA'lar ilk keşfedildiklerinden beri farklı birçok alaşım kombinasyonu üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yaygın olarak bu alaşım sistemlerinin arasında AlCrFeCoNi YEA'sı yer almaktadır (Cai, Ao, vd., 2019; Cai, Zhu, vd., 2019; Bönisch vd., 2018). Bu alaşım, yaklaşık 1250 MPa akma dayanımına ve 2004 MPa basma dayanımına sahiptir (Tokarewicz ve Grądzka-Dahlke, 2021). AlCoCrFeNi alaşımının yapısı ve mekanik özellikleri, büyük ölçüde alaşım üretim teknolojisine, üretim parametrelerine ve ısıl işlemin türüne bağlıdır. Ayrıca, tüm alaşımın yapısı ve özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için belirli elementlerin yüzdesini değiştirmek de çok yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. AlCoCrFeNi YEA'sında da özellikle Al içeriği değiştirilerek çalışmalar gerçekleştirilmiş ve Al içeriğinin kademeleri olarak artırılmasının yapıyı yüzey merkezli kübik (YMK) yapıdan hacim merkezli kübik (HMK) yapıya dönüştürdüğü belirtilmiştir (Tong vd., 2005). Bununla beraber, Al ilavesinin alaşımın dayanımına da olumlu etki ettiği gösterilmiştir (W. R. Wang vd., 2012b).

Manzoni vd. (2013) tarafından ergitme yöntemiyle üretilen AlCoCrFeNi YEA'sında dendritik bir yapının hakim olduğu tespit edilmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu ile yapılan detaylı incelemede, dendritlerin içerisinde Al-Ni açısından zengin bir matrisin ve Cr-Fe açısından zengin çökeltilerin olduğu tespit edilmiştir (Manzoni vd., 2013). Al-Ni içeriğince zengin fazın B2 fazına sahip olması sebebiyle, yumuşak Cr-Fe-Ni fazı içerisinde dağılmasıyla yapıya mukavemet kazandırdığı ifade edilmektedir (Sistla vd., 2015). Örneğin Diao vd. (2019) ergitme yöntemiyle üretilen ısıl işlem uyguladıkları Al_{0.3}CoCrFeNi YEA'sında B2 fazının çekme dayanımına olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada, YMK matris içerisinde oluşan B2 fazlarından dolayı akma dayanımının 145 MPa'dan 300 MPa'ya yükseldiği belirtilmiştir (Diao vd., 2019). Ayrıca, bu çalışmaya benzer şekilde, yapıda oluşan farklı ikincil fazların da yine mukavemeti artırıcı rol oynadığı görülmektedir. Zhang vd. (2018) vakum ark ergitme yöntemiyle Ni_{47.7}Co_{17.5}Cr₁₀Fe_{9.3}Al_{7.5}Ti₇Mo₁ YEA'sını üretmiş ve dökülmüş haldeki özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan inceleme neticesinde, YMK kristal yapısına sahip bu alaşımın mikroyapısında homojen halde dağılmış olan L12 fazlarından dolayı akma dayanımının 899 MPa, süneklik değerinin ise %14,3 olduğu gösterilmiştir (Zhang vd., 2018).

Bu çalışmada, (CoCrFe)₆₀Al_xNi_(40-x) YEA'ları vakum ark ergitme metodu ile üretilmiş ve yapıdaki Al ve Ni oranı değişiminin hem yapıdaki faz değişimlerine olan etkisi, hem de meydana gelen faz değişiminin mekanik özelliklere

olan etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, YEA'lar içerisindeki Al miktarının artmasıyla beraber alaşımın mekanik özelliklerinde önemli ölçüde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.

MATERYAL METOT

Saflikları ağırlıkça % 99,5'ten yüksek olan Co, Cr, Fe, Al ve Ni parça halindeki saf elementler başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır. Bu elementler, uygun oranlarda, hassas bir terazi kullanılarak toplam 2 gramlık karışım elde edilmek üzere tartılmıştır. Böylece, Tablo 1'de verilen nominal bileşimlere sahip $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ ($x=5, 10, 20, 30$ % at.) YEA'lar için element karışımı elde edilmiştir. Bu alaşım sisteminde, $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_5\text{Ni}_{35}$, $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{30}$, $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}$ ve $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_{30}\text{Ni}_{10}$ numuneleri sırasıyla, Al5, Al10, Al20 ve Al30 olarak isimlendirilmiştir.

Tablo 1. Bu Çalışmada Üretilen YEA'ların Nominal Bileşimleri

YEA	% at.				
	Co	Cr	Fe	Al	Ni
Al5	20	20	20	5	35
Al10	20	20	20	10	30
Al20	20	20	20	20	20
Al30	20	20	20	30	10

Elde edilen karışım, Edmund Buhler MAM-1 marka bakır hazneli vakum ark ergitme fırını kullanılarak ergitilmiştir. Ergitme işlemi, Ar atmosferi altında ve 5-8 mbar basınçta gerçekleştirilmiş ve kimyasal homojenliği sağlamak amacıyla külçeler en az üç kez ters düz edilerek ergitilmiştir. Homojen hale getirilen külçeler, ergitme sistemi ile kompakt halde bulunan emişli döküm aparatı yardımıyla 4 mm su soğutmalı bakır kalıplara dökülerek silindirik şekilli numuneler üretilmiştir.

Numunelerin bünyesindeki fazları tespit etmek amacıyla Cu-K α ışınması kullanılarak PANalytical EMPYREAN X-ışını difraktometresi (XRD) yardımıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen XRD desenleri, ICDD kütüphanesinde bulunan fazlarla eşleştirilerek, kristal yapısı ve pik açıları en iyi eşleşen mevcut fazlar bulunup YEA'ların kristal yapıları tespit edilmiştir.

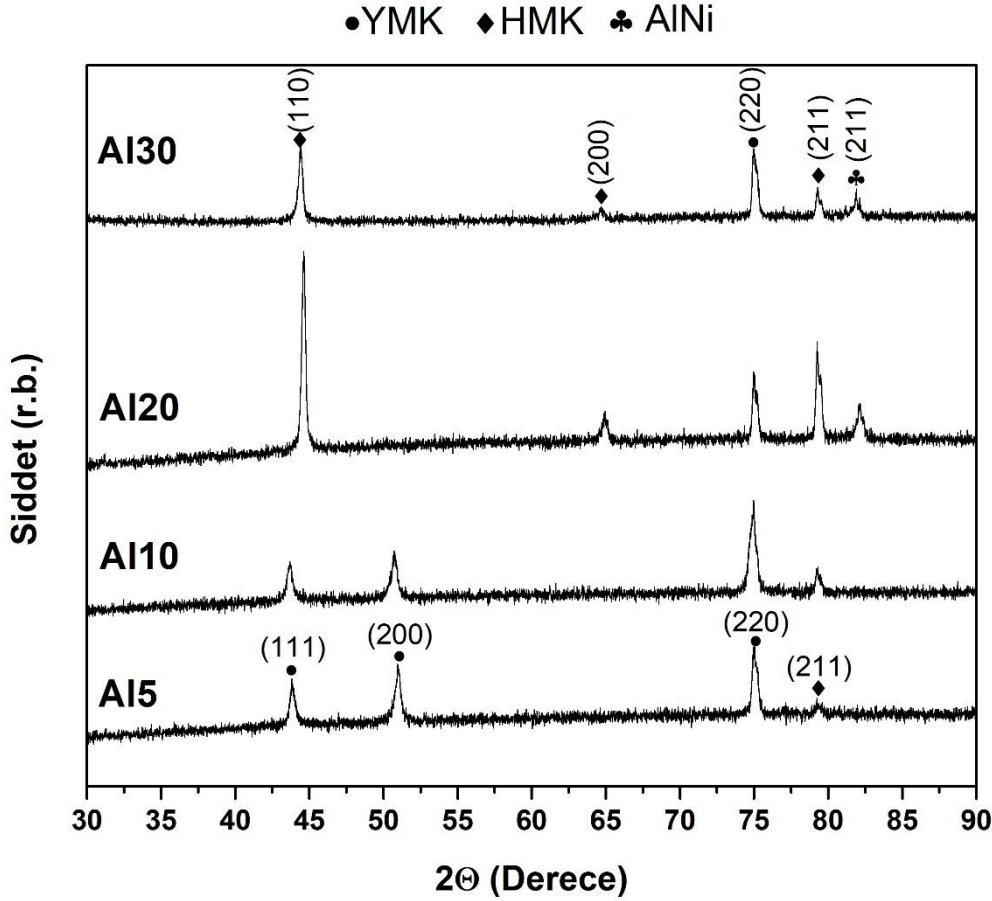
Mikroyapısal analizler için silindirik numuneler disk şeklinde parçalara kesilerek bakalit içerisine alınmış ve numuneler zımparalama, elmas pasta ile parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. En son ayna görünümünde bir numune yüzeyi elde edildikten sonra, numunede mikroyapısal bir kontrast elde etmek amacıyla kral suyu içerisinde 5-10 dakika aralığında dağlama işlemi yapılmıştır. Metalografik hazırlama neticesinde hazır hale getirilen numuneler, Hitachi SU1510 marka Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Oxford Instruments x-act marka dedektör kullanılarak mikroyapısal ve elementel analizler uygulanmıştır.

Numunelerin sertliğini ölçmek amacıyla Emcotest - Durascan G5 cihazı kullanılarak Vickers mikrosertlik (HV) yöntemi uygulanmıştır. Sertlik ölçümleri 4.903 N (0.5 kgf) yük ve 10 saniye süreyle gerçekleştirilmiş, bir numuneden en az 5'er farklı bölgeden sertlik alınmış ve her numunenin sertlik değeri bu ölçümlerin ortalaması olarak ele alınmıştır. Silindir formundaki YEA'ların basma yükü altında mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla basma testleri ASTM E9-09 standardına göre 10 ton kapasiteli INSTRON 5582 Üniversal Test Cihazı ile 10⁻⁴ sn⁻¹ gerinim hızında ekstansometresiz olarak yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

$(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA'larının XRD desenleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Düşük oranlarda Al içeren Al5 ve Al10 numunelerinde tek fazlı YMK kristal yapısının yapıda baskın olduğu görülmektedir. Ancak, XRD deseninde 79,30° dolaylarında HMK kristal yapısına ait olduğu tespit edilen ilave bir faz da görülmektedir. Bu durum, katılma esnasında meydana gelen faz ayrışmasından kaynaklı olabileceğini işaret etmektedir (T. Yang vd., 2015). Yang vd. (2015) ark ergitme metodunu kullanarak yapmış oldukları bir çalışmada, Al elementinin $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ YEA'sına olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışma neticesinde, çökelti konsantrasyonu yüksek olan bölgelerin Fe ve Cr, diğer bölgelerin ise Al ve Ni bakımından zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ise, çökeltilerin Fe, Cr bakımından zengin olabileceğini, matrisin ise Al ve Ni bakımından zengin olduğunu gösterir. Neticede, bu alaşımın XRD desenlerinde YMK ve HMK fazlarının bir arada bulunduğu tespit edilmiştir (T. Yang vd., 2015). Dolayısıyla, Al5 ve Al10 numuneleri her ne kadar tek fazlı bir YMK yapı görünse de, yapıda az miktarda HMK fazlarının da olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 1’de görüldüğü üzere, $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA’sının içerisindeki Al oranının Ni elementine kıyasla daha da artırılması, mikroyapıda daha baskın oranda HMK fazının oluşmasına neden olmaktadır. Böylece Al20 ve Al30 YEA’larının temel olarak yapısında neredeyse tek fazlı bir HMK yapısı barındırmasıyla beraber, bir miktar ikincil fazların da olduğu tespit edilmiştir. X’Pert HighScore Plus yazılımı kullanılarak yapılan faz eşleştirmeleri sonucunda, yapıdaki ikincil fazların HMK ve AlNi fazlarının kırınım açlarına denk geldiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu fazlar, daha önce benzer alaşım sistemi üzerinde yapılan çalışmalar ile eşleştiğini göstermektedir (Sistla vd., 2015; T. Yang vd., 2015; W. R. Wang vd., 2012a).



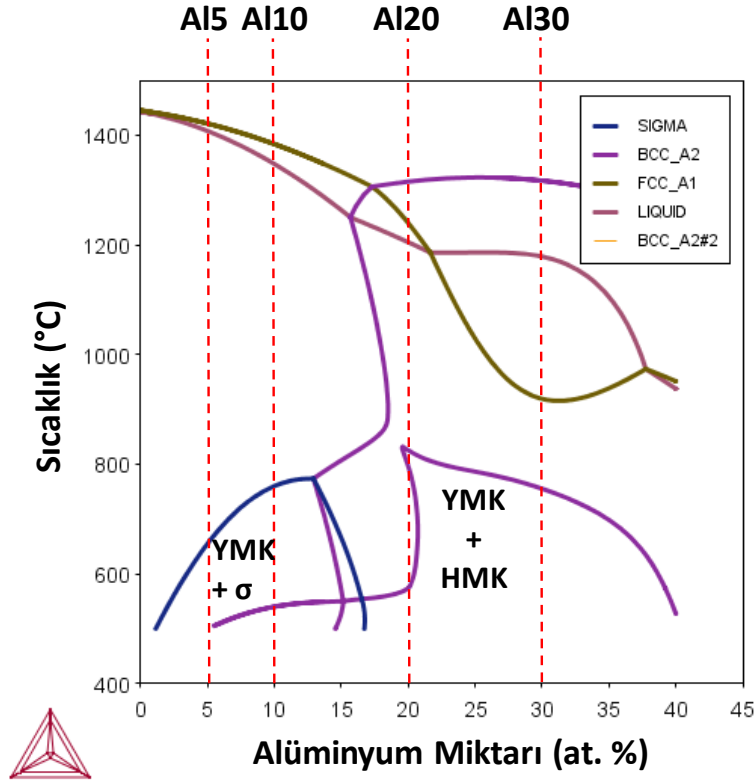
Şekil 1. Dökülmüş Haldeki YEA’ların XRD Desenleri

Thermo-Calc yazılımı kullanılarak elde edilen $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA’sının faz diyagramı Şekil 2’de verilmiştir. Bu faz diyagramı incelendiğinde, yapıdaki Al miktarı %5 ve %10 at. olan alaşımlarda YMK temel fazına ilaveten, bir miktar sigma (σ) fazının da bulunduğu görülmektedir. Bu alaşımlar içerisinde temel olarak YMK fazının termodinamik hesaplamalar (Tablo 2) neticesinde beklendiği bir gerçektir. Ancak daha detaylı termodinamik verilere, yani Gibbs minimizasyon stratejisine bağlı çalışan Thermo-Calc yazılım sonucunda ilave fazlar görmek de mümkün olmaktadır. Nitekim, yapıda ilave olarak elde edilen σ fazı intermetalik bir bileşik olup ve özellikle ısı işlemler neticesinde YEA’larda sıklıkla görülmektedir (X. J. Wang vd., 2021). Al miktarı %20 at.’nin üstüne çıkarıldığında, yapıdaki σ fazının yerine YMK ve HMK karışık fazlarının oluştuğu Şekil 2’de görülmektedir. HMK fazlarının oluşmasını tetikleyen unsur ise alaşımın toplam değerlik elektron konsantrasyonu (DEK) değerine dayanmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda, alaşımın DEK değerinin 8 dolaylarında veya daha büyük olması durumunda YMK kristal yapısı beklendiği gösterilmiştir. DEK değerinin 8’in altına inmesiyle beraber alaşımların iç yapısında HMK kristal yapısının da oluşmaya başladığı ifade edilmektedir (Polat vd., 2020; Guo vd., 2011). Dolayısıyla, $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA’sında Al artmasıyla beraber alaşımın DEK değerinin 8,3’ten 6,5’e kadar düştüğü Tablo 2’de gösterilmiştir. Yani en yüksek oranda Al içeren Al30 numunesinde, diğer alaşımlara kıyasla daha yüksek oranda HMK içeren bir mikroyapının oluşması beklenmektedir. Wang vd. (2009) Al miktarının artması ile beraber, Al elementinin yüksek atomik yarıçapı sebebiyle kafeste distorsiyon meydana geldiğini ve bu distorsiyon enerjisini düşürmek için yapının daha az paketlenme verimliliği olan HMK yapıya dönüştüğünü belirtmişlerdir. Bunun yanı

sıra, literatürde daha önce yapılan benzer çalışmalarda da yine Al miktarının artmasıyla beraber, yapıda HMK fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir (C. Li vd., 2010).

Tablo 2. $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA'sının Thermo-Fiziksel Hesaplama Sonuçları

YEA	Yoğunluk (g/cm ³)	δ (%)	$\Delta H_{\text{krş}}$ (kJ/mol)	DEK	$\Delta S_{\text{krş}}$ (kJ/mol.K)	T _e (K)	Beklenen Kristal Yapı
A15	7,87	2,62	-6,62	8,3	12,33	1792	YMK
A10	7,47	3,21	-8,96	7,9	12,95	1753	YMK+HMK
A120	6,71	4,06	-12,32	7,2	13,38	1674	YMK+HMK
A130	6,02	4,66	-13,92	6,5	12,95	1594	HMK

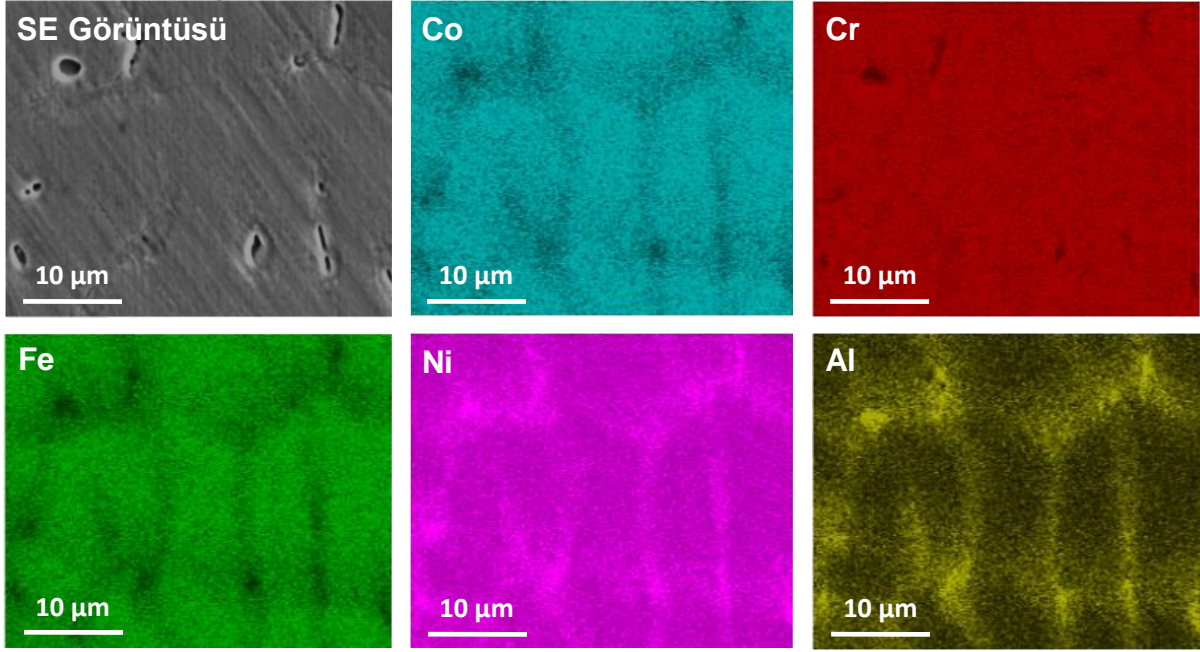


Şekil 2. Thermo-Calc Yazılımı ile Oluşturulan $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA'sının Faz Diyagramı

A110 YEA'sına ait SEM EDS haritalama görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Bu görüntüden anlaşılacağı üzere, yapıda homojen bir şekilde dağılan ve matrisi oluşturan Co, Cr ve Fe bakımında zengin bir bölge ile tane sınırlarına doğru ayrılmış Al ve Ni bakımınca zengin ikincil bir bölgenin olduğu görülmektedir. Co, Cr ve Fe içeren homojen matrisin oluşumu, bu elementler arasında eş atomik oran varsayım yapıldığında, sıfıra yakın bir değer olarak hesaplanan -2,67 kJ/mol karışım entalpisi ($\Delta H_{\text{krş}}$) ve YEA'lar için katı çözeltili oluşumu için oldukça ideal olan %1,7 olan atomik çap farklılığından δ (%) kaynaklanmaktadır (Polat vd., 2022; Tripathy vd., 2018; X. Yang ve Zhang, 2012). Elde edilen haritalama görüntüleri incelendiğinde, Al ve Ni elementlerinin tane sınırlarına doğru ayrıştığı görülmektedir. Bu durum ise Al ve Ni elementlerinin -22 kJ/mol değerindeki ikili $\Delta H_{\text{krş}}$ değerinden kaynaklanmaktadır. Bu değer bu denli düşük olması, bu iki elementin kendi arasında bağ kurma eğilimini göstermektedir (Polat vd., 2020; Takeuchi ve Inoue, 2005). Benzer şekilde, Kao vd. (2009) ve Wang vd. (2008) tarafından yapılan çalışmalarda da Al-Co-Cr-Fe-Ni elementlerinden oluşan YEA'da Al-Ni elementlerince zengin fazlar tespit edilmiş, bu fazların Al ve Ni arasındaki nispeten yüksek karışım entalpisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Tablo 2'de görüldüğü üzere, A110 numunesinin teorik yoğunluk değeri 7,47 gr/cm³ çıkmaktadır. Ark ergitme sonucunda elde edilen silindirik numuneye Arşimet prensibi ile yoğunluk testi yapıldığında, numunenin gerçek yoğunluğu ise 7,57 gr/cm³ çıkmaktadır. Bu değer, teorik değere oldukça yakın bir değer olup iki değer arasında yaklaşık %1,3 kadar bir fark bulunmaktadır. Teorik ve deneysel bir çalışmada bu denli yakın değerler, birbirini doğrular niteliktedir. Ancak Şekil 3'te görüldüğü üzere, numunenin içyapısında, katılaşma esnasındaki çekme boşluklarından kaynaklı gözenekler mevcuttur. Her ne kadar numunenin görüntü alınan bölgesinde gözenekler

görünse de, teorik ve deneysel yoğunluğun birbirine çok yakın olması sebebiyle, bu gözeneklerin numunenin yoğunluğunu önemli ölçüde etkilemediği anlaşılmaktadır. Bu gibi alaşım sistemlerinde oluşan mikro gözenekler, bileşimdeki elementlerin türüne ve miktarına bağlı olarak değişmesi beklenmektedir. Genel olarak eş üretim koşulları baz alındığında, katılaşıma aralığını artıran elementlerin ilavesi, bu mikro gözeneklerin de artmasını tetiklemektedir (Han, 2008).



Şekil 3. Al10 Numunesinin İkincil Elektron (SE) Görüntüsü ve EDS Haritalaması

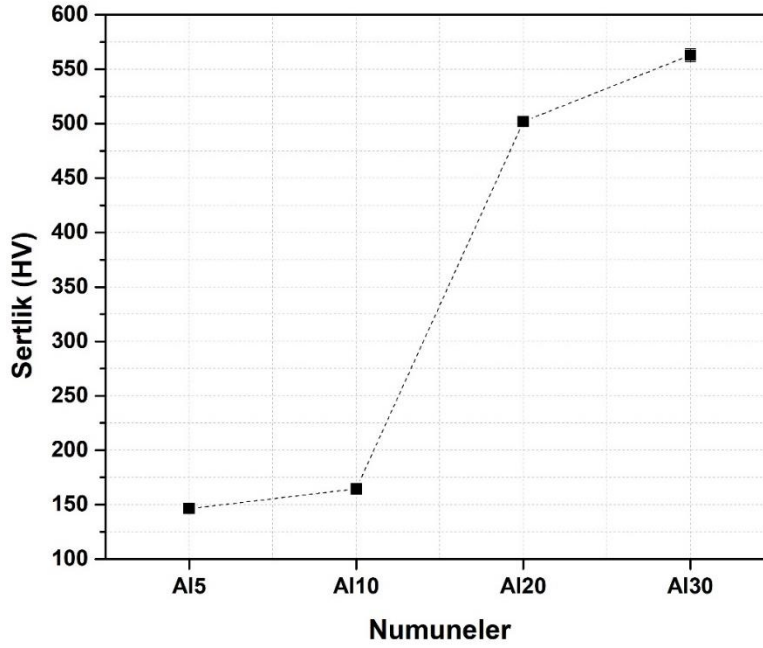
(CoCrFe)₆₀Al_xNi_(40-x) YEA'sının Vickers sertlik değişimi Şekil 4'te gösterilmektedir. Yapısında en az oranda Al içeren Al5 alaşımının sertliği 146±3 HV olarak ölçülmüştür. Bu alaşımın sertliğinin en düşük çıkmasının temel sebebi, yapısında bulunun yoğun miktardaki yumuşak YMK yapısındaki kaynaklanmaktadır (Guo vd., 2013). Ancak yapıdaki Al miktarının kademeli %30 at. (Al30 numunesi) değerine kadar artmasıyla beraber, alaşımın sertlik değerinin de kademeli olarak 563±6 HV'ye kadar ulaştığı görülmektedir. Bu çalışmada, Al oranının artmasıyla beraber elde edilen yüksek sertlik değeri, kademeli Al ilavesi ile mikroyapıdaki kristal yapının YMK'den HMK'ye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Shiratori vd. (2016) tarafından yürütülen bir çalışmada, alaşım içerisinde bulunan HMK fazının sertliğinin, YMK fazına kıyasla daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu sebeple, alaşım içerisine kademeli olarak ilave edilen Al miktarı, alaşımın sertliğinde de önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Benzer şekilde Geanta vd. (2018) tarafından yapılan Al_xCrFeCoNi YEA'sında Al miktarının, alaşım sertliği üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada, Al miktarının artması ile YMK'ye göre daha sert HMK yapıların oluştuğu ve neticesinde alaşım sertliğinin arttığı belirtilmiştir.

Tablo 3. Atomik Çiftlerin Miedema Model ile Hesaplanmış $\Delta H_{krş}$ Değerleri (kJ/mol) (Takeuchi ve Inoue, 2005)

	Co	Cr	Fe	Al	Ni
Co	0	-4	-1	-19	0
Cr		0	-1	-10	-7
Fe			0	-11	-2
Al				0	-22
Ni					0

Bununla beraber, Al-Ni, Al-Co, Al-Fe ve Al-Cr'nin $\Delta H_{krş}$ değerlerinin Cr-Ni, Cr-Co, Cr-Fe, Co-Fe, Ni-Fe ve Co-Ni ikili bileşenlerin $\Delta H_{krş}$ değerlerinden daha negatif değerlere sahip olduğu Tablo 3'te verilmiştir (Takeuchi ve Inoue, 2005). Bu sonuç, Al elementinin alaşımdaki diğer elementlerle bir araya gelme kuvvetinin, diğer elementlere kıyasla daha güçlü olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, Al elementinin atomik yarıçapı, alaşımdaki diğer elementlerden daha yüksek bir değere sahiptir. Böylece alaşım içerisindeki Al içeriğinin artmasıyla beraber, kristal kafesindeki distorsiyon da artmaktadır. Daha büyük bir atomik yarıçapa sahip Al, kafes bölgelerini işgal ettiğinden,

kafes distorsiyon enerjisi önemli ölçüde artacak ve katı çözelti mukavemetlendirmesinin etkisi de artacaktır. Netice itibariyle, yüksek oranda Al içeren alaşımların sertliği de, diğer alaşımlara kıyasla önemli ölçüde artmaktadır (C. Li vd., 2009).

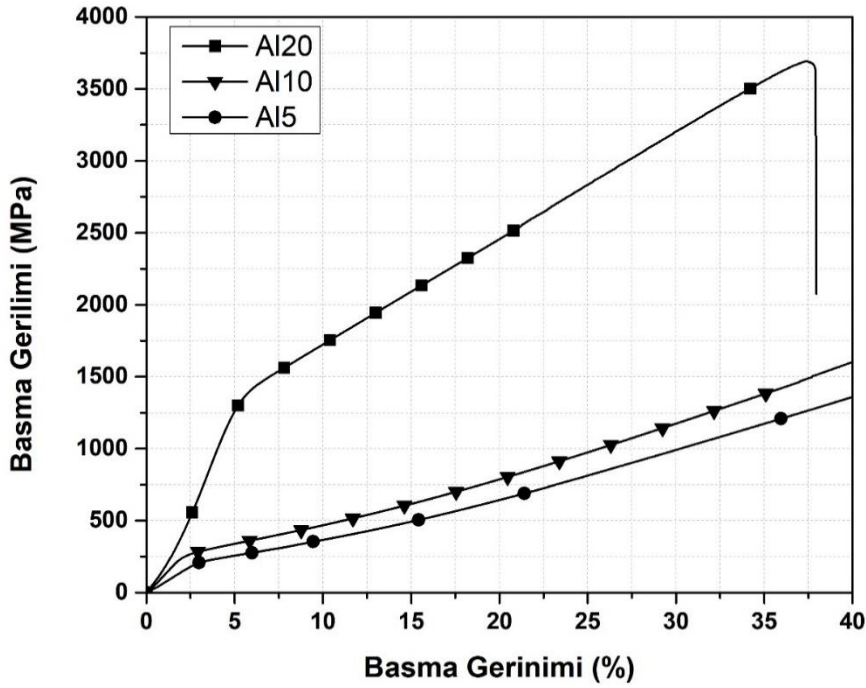


Şekil 4. YEA'ların Kompozisyona Bağlı Sertlik Değişimi

Döküm numunelerinde mekanik özellikler hem alaşımın tane boyutundan, hem de yapıda oluşan gözeneklerden doğrudan etkilenmektedir. Genel olarak, alaşımın tane boyutunun küçülmesi mekanik özellikleri iyileştirirken, artan gözenek miktarının, özellikle çekme testi esnasında ve malzemenin mühendislik uygulamalarında özelliklerini olumsuz etkilediği bilinmektedir. Buna ilave olarak, döküm numunelerinde meydana gelen gözenekli yapıların çekme testi esnasında çatlak ilerleme noktaları olarak rol oynamasından dolayı, alaşımın mekanik özelliklerinin incelenmesinde doğru bilgi vermemektedir. Dolayısıyla bu çalışmada, gözenekli yapının mekanik özellik tespitine olan etkisini en aza indirmek amacıyla basma testi ile daha doğru sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA'sının basma gerilim-gerinim eğrileri Şekil 5'te verilmiştir. Bu alaşımlardan Al30 numunesi yapısındaki yoğun HMK fazıyla beraber bulunan AlNi intermetalik fazından dolayı oldukça kırılma eğilimi göstermiştir. Bu sebeple, Al30 numunesi için basma testi uygulamak mümkün olmamıştır. Diğer yandan, basma testleri için uygun özellik sergileyen Al5, Al10 ve Al20 numuneleri için sırasıyla 193 MPa, 230 MPa ve 1260 MPa akma dayanıkları elde edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere, alaşım içerisindeki Al miktarının artmasıyla beraber alaşımların akma dayanıcı önemli ölçüde artmaktadır. Elde edilen bu artışın sebepleri sertlik değerindeki artışla paralel sonuçlara dayanmaktadır. Yani yapıda yoğun miktardaki HMK ile beraber AlNi intermetaliklerinin oluşması, kristal yapıda distorsiyon meydana gelmesi, Al elementinin diğer elementlerle daha güçlü bir bağ kurması alaşımın akma dayanıcının da artmasına sebep olmaktadır (Liu vd., 2021; Sohn vd., 2019; Beyramali Kiviy vd., 2017). Bununla beraber, yapısında daha yoğun şekilde HMK içeren numunelerin, YMK içeren numunelere kıyasla daha yüksek mekanik dayanım göstermesini tetikleyen unsurlardan biri de, HMK yapılarıdaki aktif kayma düzlemi sayısının daha az olmasıdır (Lim ve Huh, 2022). Dolayısıyla, genel olarak Al elementinin yapıda artırılıp Ni elementinin yerini almasıyla beraber alaşımın mekanik özelliklerinde ciddi bir artış sağlanmaktadır. Alaşımların sünekliği ise mekanik özellik artışına tam ters olarak davranış sergilemektedir.

Şekil 5'te görüleceği üzere, Al5 ve Al10 numuneleri için bir noktadan sonra gerinim sertleşmesi meydana gelip malzemeler kırılmadan basma testleri devam ederken, oldukça yüksek mekanik özelliklere sahip olan Al20 numunesi yaklaşık %35 gibi bir basma gerinimi değerinde kırılmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara paralel olarak; Wang vd. (2008), eş atomik oranlara sahip AlCrFeCoNi HEA'sında 1250 MPa akma dayanıcı ve %32,7 basma gerinimi elde etmişlerdir. Buna ek olarak, Joseph vd. (2015) Al miktarı arttıkça basma dayanıcının arttığını ancak sünekliğin azaldığını belirtmişlerdir. Yani bu gibi bir alaşım sisteminde mekanik özelliklerin iyileştirilmesi bileşimin ayarlanmasıyla mümkün olsa da, bir noktadan sonra süneklik değerlerinin düşmesine de yol açabilmektedir (Polat vd., 2020). Bu durum ise malzemelerin ileriki uygulamalar için şekillendirme prosesleri için zorluk yaratmaktadır.

Dolayısıyla, optimum bir alaşım bileşimi seçilerek mekanik özelliklerde iyileştirmeler yapılırken, süneklik değerlerin de düşüşleri engellenmeli veya uygulamalarda zorluğa sebep olmayacak şekilde ayarlanmalıdır.



Şekil 5. YEA'ların Basma Gerilim-Gerinim Eğrileri

SONUÇLAR

Bu çalışmada, atomik olarak farklı Al ve Ni oranlarının, CoCrNi YEA matrisine olan etkisini incelemek amacıyla $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ ($x=5, 10, 20, 30$ % at.) alaşımları üretilmiş ve yapısal ve mekanik olarak karakterizasyon testleri uygulanmıştır. Alaşım içerisine eklenen farklı oranlardaki Al elementinin alaşımın kristal yapısını değiştirdiği ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinin de iyileştiği tespit edilmiştir. Bu çalışma neticesinde elde edilen başlıca sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Alaşıma eklenen Al elementinin $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_x\text{Ni}_{(40-x)}$ YEA'sının kristal yapısını YMK'den HMK'ye doğru değiştirdiği Thermo-Calc yazılımı ile tespit edilmiş ve deneysel olarak üretilen alaşımlarla paralel özellikler elde edilmiştir.
- Yapılan EDS haritalamalarında, alaşımdaki Al ve Ni elementlerinin beraber tane sınırlarına doğru ayrıştığı ve burada AlNi intermetalik fazlarını oluşturduğu tespit edilmiştir. Geri kalan elementler ise matriste homojen bir şekilde dağılmıştır.
- Alaşımdaki Al arttıkça kristal yapının HMK'ye dönüşmesi ve bir miktar intermetalik fazların oluşması neticesinde alaşımın sertliği 146 ± 3 HV'den 563 ± 6 HV'ye kadar artmıştır.
- Alaşımın basma testi altındaki dayanıcı da sertlik testlerine benzer şekilde artış sergilemiş ve başlangıçta $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_5\text{Ni}_{35}$ numunesi için 193 MPa olan akma dayanıcı, $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}$ numunesi için 1260 MPa değerine kadar yükselmiştir. $(\text{CoCrFe})_{60}\text{Al}_{30}\text{Ni}_{10}$ numunesinde oluşan yoğun intermetalik fazlar sebebiyle basma testi uygulanmadan, alaşımda kırılma gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Alaşım üretimi konusunda desteklerini sunan Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

Beyramali Kivy, M., Asle Zaeem, M., & Lekakh, S. (2017). Investigating phase formations in cast AlFeCoNiCu high entropy alloys by combination of computational modeling and experiments. *Materials and Design*, 127(February), 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.086>

- Bönisch, M., Wu, Y., & Sehitoglu, H. (2018). Twinning-induced strain hardening in dual-phase FeCoCrNiAl_{0.5} at room and cryogenic temperature. *Scientific Reports* 2018 8:1, 8(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28784-1>
- Cai, Y., Ao, S., Marwana Manladan, S., Xue, J., & Luo, Z. (2019). Evolution mechanisms of TiC ceramic particles in FeCoCrNiAl high-entropy alloy laser cladding layers. *Materials Research Express*, 6(10), 1065d2. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB405D>
- Cai, Y., Zhu, L., Cui, Y., Geng, K., Marwana Manladan, S., & Luo, Z. (2019). High-temperature oxidation behavior of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy coatings. *Materials Research Express*, 6(12), 126552. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB562D>
- Diao, H., Ma, D., Feng, R., Liu, T., Pu, C., Zhang, C., Guo, W., Poplawsky, J. D., Gao, Y., & Liaw, P. K. (2019). Novel NiAl-strengthened high entropy alloys with balanced tensile strength and ductility. *Materials Science and Engineering A*, 742, 636–647. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.055>
- Geanta, V., Voiculescu, I., Milosan, I., Istrate, B., & Mates, I. M. (2018). Chemical composition influence on microhardness, microstructure and phase morphology of Al_xCrFeCoNi high entropy alloys. *Revista de Chimie*, 69(4), 798–801.
- George, E. P., Raabe, D., & Ritchie, R. O. (2019). High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials* 2019 4:8, 4(8), 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
- Guo, S., Ng, C., & Liu, C. T. (2013). Anomalous solidification microstructures in Co-free Al_xCrCuFeNi₂ high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 557, 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.007>
- Guo, S., Ng, C., Lu, J., & Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10), 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
- Han, Q. (2008). Shrinkage Porosity and Gas Porosity. İçinde S. Viswanathan, D. Apelian, R. J. Donahue, B. DasGupta, M. Gywn, J. L. Jorstad, R. W. Monroe, M. Sahoo, T. E. Prucha, & D. Twarog (Ed.), *Casting* (C. 15, s. 0). ASM International. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v15.a0005222>
- Joseph, J., Jarvis, T., Wu, X., Stanford, N., Hodgson, P., & Fabijanic, D. M. (2015). Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted Al_xCoCrFeNi high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 633, 184–193.
- Kao, Y.-F., Chen, T.-J., Chen, S.-K., & Yeh, J.-W. (2009). Microstructure and mechanical property of as-cast-, homogenized, and-deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(1), 57–64.
- Li, C., Li, J. C., Zhao, M., & Jiang, Q. (2009). Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1–2), 752–757. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.124>
- Li, C., Li, J. C., Zhao, M., & Jiang, Q. (2010). Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(SUPPL. 1). <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.03.111>
- Li, Z., Zhao, S., Ritchie, R. O., & Meyers, M. A. (2019). Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Progress in Materials Science*, 102(March 2018), 296–345. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.003>
- Lim, S. J., & Huh, H. (2022). Ductile fracture behavior of BCC and FCC metals at a wide range of strain rates. *International Journal of Impact Engineering*, 159, 104050. <https://doi.org/10.1016/J.IJIMPENG.2021.104050>
- Liu, J., Wang, X., Singh, A. P., Xu, H., Kong, F., & Yang, F. (2021). The evolution of intermetallic compounds in high-entropy alloys: From the secondary phase to the main phase. *Metals*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/met11122054>
- Manzoni, A., Daoud, H., Völkl, R., Glatzel, U., & Wanderka, N. (2013). Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Ultramicroscopy*, 132, 212–215. <https://doi.org/10.1016/J.ULTRAMIC.2012.12.015>
- Miracle, D. B., Miller, J. D., Senkov, O. N., Woodward, C., Uchic, M. D., & Tiley, J. (2014). Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy* 2014, Vol. 16, Pages 494-525, 16(1), 494–

525. <https://doi.org/10.3390/E16010494>

Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>

Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P. (2019). High-entropy alloys: basic concepts. İçinde *High-Entropy Alloys* (ss. 13–30). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816067-1.00002-3>

Polat, G., Erdal, Z. A., & Kalay, Y. E. (2020). Design of Novel Non-equiatom Cu-Ni-Al-Ti Composite Medium-Entropy Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(5), 2898–2908. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04830-w>

Polat, G., Tekin, M., & Kotan, H. (2022). Role of yttrium addition and annealing temperature on thermal stability and hardness of nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy. *Intermetallics*, 146(May), 107589. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107589>

Shiratori, H., Fujieda, T., Yamanaka, K., Koizumi, Y., Kuwabara, K., Kato, T., & Chiba, A. (2016). Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equiatom AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting. *Materials Science and Engineering A*, 656, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.019>

Sistla, H. R., Newkirk, J. W., & Frank Liou, F. (2015). Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of Al_xFeCoCrNi_{2-x} (x=0.3, 1) high entropy alloys. *Materials and Design*, 81, 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.027>

Sohn, S. S., Kwiatkowski da Silva, A., Ikeda, Y., Körmann, F., Lu, W., Choi, W. S., Gault, B., Ponge, D., Neugebauer, J., & Raabe, D. (2019). Ultrastrong Medium-Entropy Single-Phase Alloys Designed via Severe Lattice Distortion. *Advanced Materials*, 31(8), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201807142>

Takeuchi, A., & Inoue, A. (2005). 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. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>

Tokarewicz, M., & Grądzka-Dahlke, M. (2021). Review of Recent Research on AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy. *Metals 2021, Vol. 11, Page 1302*, 11(8), 1302. <https://doi.org/10.3390/MET11081302>

Tong, C. J., Chen, Y. L., Chen, S. K., Yeh, J. W., Shun, T. T., Tsau, C. H., Lin, S. J., & Chang, S. Y. (2005). Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 36(4), 881–893. <https://doi.org/10.1007/S11661-005-0283-0/METRICS>

Tripathy, S., Gupta, G., & Chowdhury, S. G. (2018). High Entropy Alloys: Criteria for Stable Structure. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 49(1), 7–17. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4388-z>

Wang, F. J., Zhang, Y., & Chen, G. L. (2009). Atomic packing efficiency and phase transition in a high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1–2), 321–324.

Wang, W. R., Wang, W. L., Wang, S. C., Tsai, Y. C., Lai, C. H., & Yeh, J. W. (2012a). Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al xCoCrFeNi high-entropy alloys. *Intermetallics*, 26, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.005>

Wang, X. J., Xu, M., Liu, N., & Liu, L. X. (2021). The formation of sigma phase in the CoCrFeNi high-entropy alloys. *Materials Research Express*, 8(7). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac0a5c>

Wang, Y. P., Li, B. S., Ren, M. X., Yang, C., & Fu, H. Z. (2008). Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 491(1–2), 154–158.

Yang, T., Xia, S., Liu, S., Wang, C., Liu, S., Zhang, Y., Xue, J., Yan, S., & Wang, Y. (2015). Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi High-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 648, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.034>

Yang, X., & Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2–3), 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>

Yeh, J. W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science des Materiaux*, 31(6), 633–648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>

Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>

Zhang, L., Zhou, Y., Jin, X., Du, X., & Li, B. (2018). Precipitation-hardened high entropy alloys with excellent tensile properties. *Materials Science and Engineering A*, 732, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.102>