Yüksek Entropili Alaşımlar

- 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.
- En az 5 elementin eşit veya eşite yakın oranlarda katı eriyik şeklinde oluşturduğu alaşımlar olarak tanımlanmaktadır.
- 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’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 çünkü ergiyik veya katı eriyik hallerde geleneksel alaşımlara göre önemli oranda yüksek karışım entropisine sahiptir.

Yüksek Entropili Alaşımların Genel Özellikleri

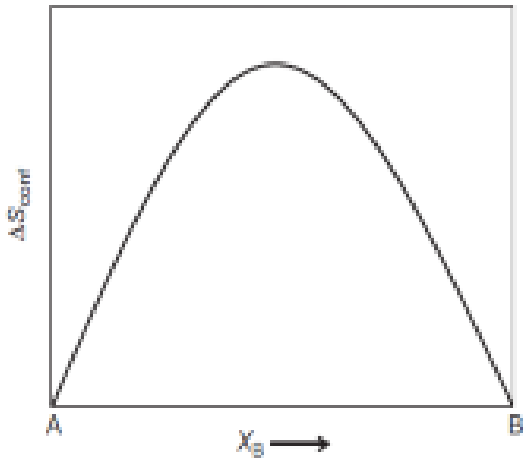
- yüksek dayanım/sertlik,
- üstün aşınma dayanımı,
- yüksek sıcaklık dayanımı,
- yüksek yapı kararlılığı,
- iyi korozyon direnci
- yüksek sıcaklık oksidasyon direnci

- YEA’ların üretiminde çok özel tekniklere veya araçlara gerek olmayıp mevcut ekipman ve teknoloji ile YEA’lar seri üretilebilir. 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.
- 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.

Yüksek Entropili Alaşımların Belirlenmesi

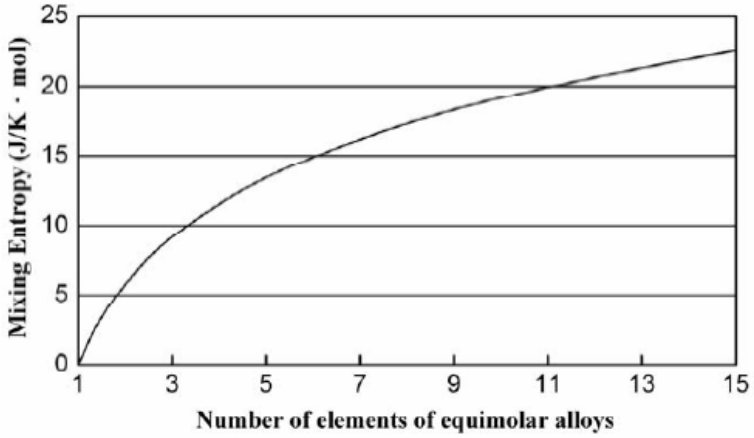
- Çözen ve çözünenin karşılıklı çözünülebilirlikleri Hume-Rothery kuralları ile belirlenmiştir.
- Bu kurallar kristal yapısı, atomik boyut farkı, valans ve elektronegatifliktir. Farklı elementlerin birbiri ile etkileşimlerini bu faktörler etkiler ve karışım entalpisinin negatif (intermetalik oluşumunu kolaylaştırır), pozitif (segregasyonu ve ayrışmayı kolaylaştırır) veya yaklaşık sıfır (düzensiz katı eriyiklerin oluşumunu kolaylaştırır) olmasını sağlar.
- Karışım entalpisi ve karışım entropisi değerleri arasındaki rekabet iki bileşenin karşılıklı çözünebilirliğini 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 değillerdir çünkü oluşmaları için gerekli şartları yerine getirmek çok zordur.

- Termodinamik açıdan “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



Şekil : İkili alaşımlarda karışım entropisinin değişimi

- YEA için 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 ’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.



Şekil: Eşatomik alaşımlarda karışım entropisinin element sayısının bir fonksiyonu olarak değişimi

- YEA tipi 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,
- (iii) yüksek entropili alaşımlar en az beş ana element içerenler

Yüksek Entropili Alaşımların Üretimi

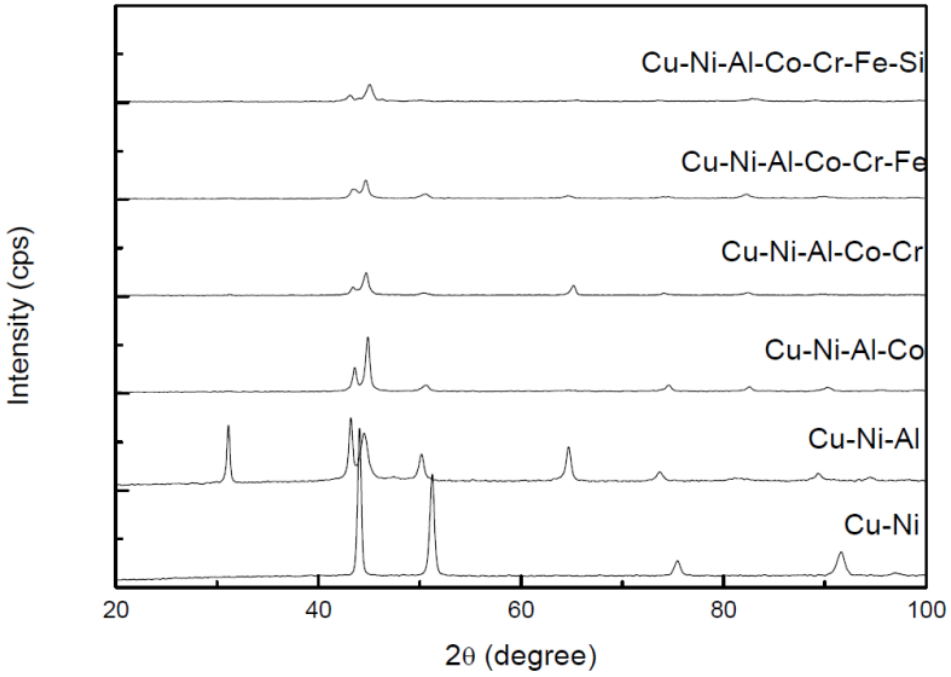
- YEA’lar katı dökümler, toz metalürjisi ve biriktirme şeklinde farklı formlarda sentezlenebilmektedir.
- Ergitme ve döküm teknikleri dengeli ve dengesiz soğutma koşullarında farklı şekillerde YEA’lar üretmek için kullanılmaktadır. En popüler ergitme prosesleri vakum ark ergitme ve vakum indüksiyon ergitmedir.
- Mekanik alaşımlama ve sonrasında sinterlemede asıl katı hal üretim yöntemidir.
- Püskürtme, plazma nitrürleme ve kaplama ise çeşitli altlıklarda YEA ince filmleri üretmek için kullanılan yüzey modifikasyon tekniklerdir

YEA’ larda çekirdek etkisi

- YEA’larda çekirdek etkileri

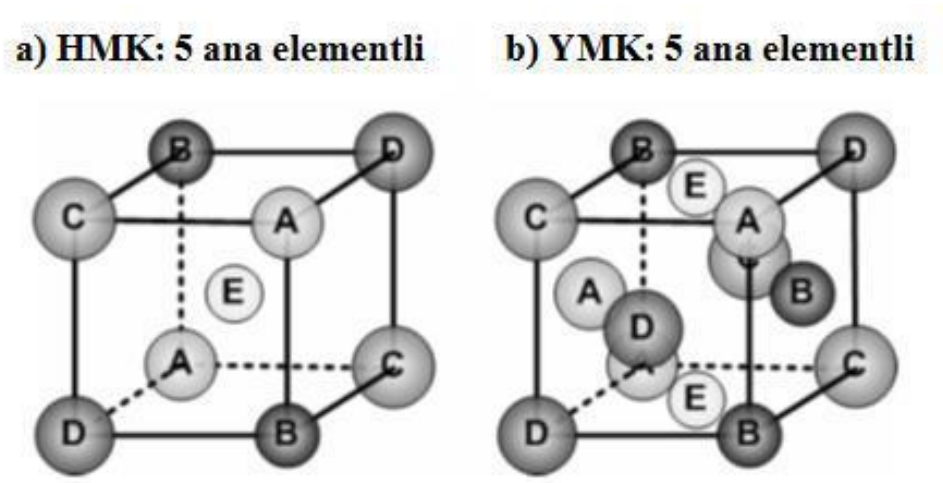
1) yüksek entropi,

- Yüksek entropi mikroyapıyı basitleştirmekte bu sebeple prensip olarak YMK ve HMK katı eriyikleri oluşturmakta en önemli rolü oynamaktadır



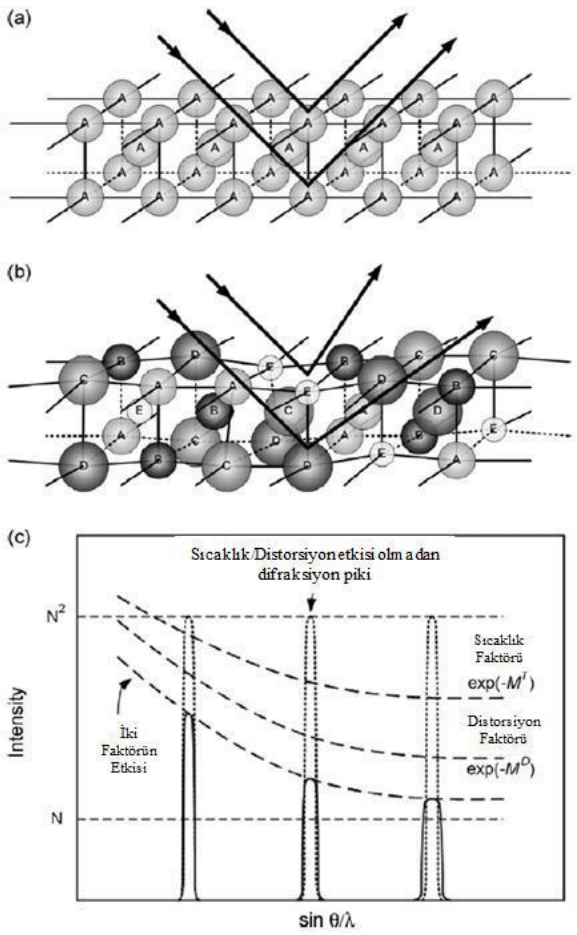
2) kafes distorsiyonu,

- Kafes distorsiyona uğraması mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilemektedir



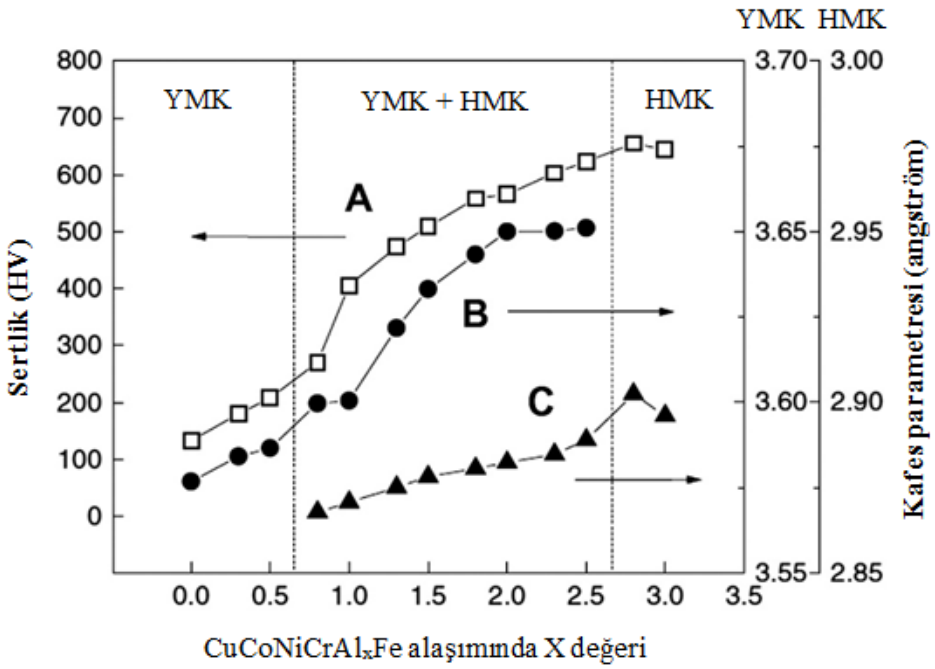
3) yavaş difüzyon

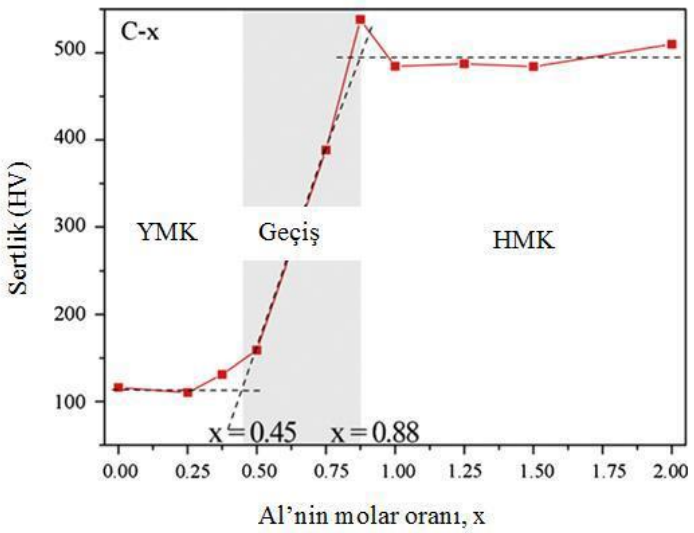
- Yavaş difüzyon etkisi amorf veya nanokristalin yapıların oluşumunu geliştirmektedir.



4) kokteyl etkisi

- Farklı elementlerin etkileşimleri ile kompozit etkisi oluşturmaktadır.





Yüksek Entropili Alaşımlarda İntermetalikler, Arayer Bileşikleri

- 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.

B2 fazı

- YEA’da B2 fazı birinci ya da ikincil faz olarak görülmektedir. Bazı hallerde ısıl işlem sırasında HMK fazdan çökelme 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.
- Geçiş elementleri arasında Al ile Fe, Co ve Ni B2 fazı oluşturmak için güçlü afiniteye sahiptirler. B2 fazı gösteren alaşımların bileşenleri dikkatli bir şekilde gözlendiğinde, bunların hepsinin Al ile birlikte bu üç elementten birine (Fe, Co ve Ni) sahip olduğu görülmektedir.
- 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.

$L1_2$ Fazı

- L12 fazı düzenli YMK esaslı bir fazdır (Pearson sembolü: cP4).
- Az sayıdaki YEA'da bu fazın varlığı görülmüştür. Bu alaşımların hepsi Al ve Ni içerirler, YMK yapıdadırlar ve L12 fazı matriste görülür.
- Al içeriği yüksek olmamalıdır, aksi takdirde BCC ve B2 fazları oluşacaktır

Sigma fazı (σ)

- Sigma Fazı 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. 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

Laves Fazı

- Laves fazı intermetalik bir bileşik olup AB_2 stokiyometrik oranında oluşur ve atomik boyut farklılığı 1,05 ve 1,67 aralığında olduğunda meydana gelir.
- Üç tür Laves fazı vardır bunlar; kübik $MgCu_2$ (C315), hekzagonel $MgZn_2$ (C14) ve hekzagonal $MgNi_2$ (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

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 hekzagonal sıkı paket ya da yüzey merkezli kübik yapıya sahiptirler ve farklı noktalarda tetrahedral ve oktahedral boşluklar bulundururlar. Bu bileşiklerin tipik stokiyometrik 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.
- 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.