

Investigation of the Effects of Replacing Mn with Cu on the Structural and Mechanical Properties of Cantor High Entropy Alloy

Kürşat İÇİN^{1*}, Sefa Emre SÜNBLÜ², Ataberk YILDIZ¹

¹Karadeniz Technical University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Trabzon, Turkey

²Gaziantep University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Gaziantep, Turkey

Article Info

Research article

Received: 20/01/2023

Revision: 22/05/2023

Accepted: 23/05/2023

Keywords

High Entropy Alloy
Microstructure
Examination
Mechanical Properties

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi

Başvuru: 20/01/2023

Düzeltilme: 22/05/2023

Kabul: 23/05/2023

Anahtar Kelimeler

Yüksek Entropili Alaşımlar
Mikroyapı İncelemesi
Mekanik Özellikler

Graphical/Tabular Abstract (Grafik Özet)

This study compared microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiMn and CoCrFeNiCu. The tensile strength of CoCrFeNiMn was 501 MPa with yield strength of 212 MPa. The tensile strength of CoCrFeNiCu was 491 MPa with yield strength of 290 MPa. The latter exhibited copper-rich secondary phase while the former did not. / Bu çalışmada, CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu alaşımlarının mikroyapısını ve mekanik özelliklerini karşılaştırılmıştır. CoCrFeNiMn'nin çekme dayanımı 501 MPa ve akma dayanımı 212 MPa iken. CoCrFeNiCu'nun çekme dayanımı 491 MPa ve akma dayanımı 290 MPa'dır. İkincil bir faz oluşumu görülmeyen CoCrFeNiMn'ye karşılık, CoCrFeNiCu bakır açısından zengin bir ikincil faz oluşmuştur.

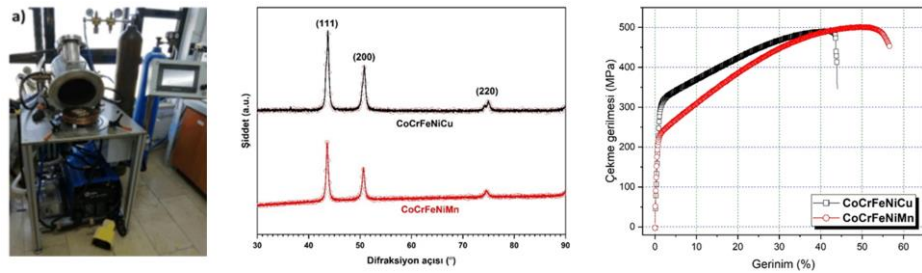


Figure A: The vacuum arc furnace used in the study and the observed results/ **Şekil A:** Çalışmada kullanılan vakum ark fırını ve gözlenen sonuçlar.

Highlights (Önemli noktalar)

- Replacement of Mn with Cu has significant effects on the microstructure of the Cantor. / Mn'nin Cu ile değiştirilmesi, Cantor alaşımının mikroyapısı üzerinde belirgin etkilere sahiptir.
- Addition of Cu in CoCrFeNiCu alloy results in the formation of a copper-rich secondary phase, while no secondary phase is observed in CoCrFeNiMn alloy. / CoCrFeNiCu alaşımında, bakırca zengin ikincil bir faz oluşumunu gösterirken, CoCrFeNiMn alaşımında ikincil faz gözlenmemiştir.
- The addition of Cu improves the mechanical properties of CoCrFeNiCu alloy compared to Mn-containing CoCrFeNiMn alloy. / Cu ilavesi, CoCrFeNiCu alaşımının mekanik özelliklerini Mn içeren CoCrFeNiMn alaşıma göre artırmıştır.

Aim (Amaç): The aim of this study is to investigate the effects of replacing Mn with Cu on the microstructure and mechanical properties of the classical Cantor high entropy alloy. / Bu çalışmanın amacı, Mn'nin Cu ile değiştirilmesinin Cantor yüksek entropi alaşımının mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır.

Originality (Özgünlük): This study is the first to investigate the effects of replacing Mn with Cu on the microstructure and mechanical properties of the Cantor alloy. / Bu çalışma, Mn'nin Cu ile değiştirilmesinin Cantor alaşımının mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini ilk kez inceleyen bir araştırmadır.

Results (Bulgular): This study reveals a significant alteration in the microstructure and mechanical properties of the Cantor alloy upon replacing Mn with Cu. / Bu çalışma, Mn'nin Cu ile değiştirilmesinin Cantor alaşımının mikroyapı ve mekanik özelliklerinde belirgin bir değişikliğe neden olduğunu ortaya koymaktadır.

Conclusion (Sonuç): The results of this study demonstrate that the replacement of Mn with Cu significantly influences the microstructure and mechanical properties of the Cantor alloy. / Mn'nin Cu ile değiştirilmesinin Cantor alaşımının mikroyapı ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.



Cantor Yüksek Entropili Alaşımına Mn Yerine Cu İkamesinin Yapısal ve Mekanik Özellikler Üzerindeki Etkisinin Araştırılması

Kürşat İÇİN^{1*}, Sefa Emre SÜNBLÜ², Ataberk YILDIZ¹

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

²Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Gaziantep, Türkiye

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 20/01/2023
Düzeltilme: 22/05/2023
Kabul: 23/05/2023

Anahtar Kelimeler

Yüksek Entropili Alaşım
Mikroyapı İncelemesi
Mekanik Özellikler

Öz

Bu çalışmada klasik Cantor yüksek entropili alaşımın bileşiminde yer alan Mn yerine eklenen Cu elementinin mikroyapıda ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu yüksek entropili alaşımaları ark ergitme ile üretilmişlerdir. X-ışını difraktometresinden elde edilen veriler her iki alaşımın da yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğunu bulunmuştur. CoCrFeNiMn alaşımının mikroyapısında herhangi bir ikinci faz görülmezken CoCrFeNiCu alaşımının mikroyapısında YMK yapılı matris ve bakırca zengin YMK yapılı ikinci faz oluşumu belirlenmiştir. CoCrFeNiMn alaşımının maksimum çekme gerilmesi 501 MPa iken CoCrFeNiCu alaşımının maksimum çekme gerilmesi 491 MPa olarak bulunmuştur. Her iki alaşımın akma dayanımları karşılaştırıldığında Mn'lı CoCrFeNiMn alaşım için 212 MPa, Cu'lu CoCrFeNiCu alaşım için 290 MPa olarak hesaplanmıştır. CoCrFeNiMn için ölçülen %56,67 gerinimi CoCrFeNiCu alaşımında %43,97'ye azalmıştır.

Investigation of the Effects of Replacing Mn with Cu on the Structural and Mechanical Properties of Cantor High Entropy Alloy

Article Info

Research article
Received: 20/01/2023
Revision: 22/05/2023
Accepted: 23/05/2023

Keywords

High Entropy Alloy
Microstructure
Examination
Mechanical Properties

Abstract

In this study, the effects of replacing Mn in the composition of the classical Cantor high entropy alloy with Cu on microstructure and mechanical properties were investigated. The CoCrFeNiMn and CoCrFeNiCu high entropy alloys were produced by vacuum arc melting. X-ray diffraction showed that both alloys have a face-centered cubic structure. The microstructure of the CoCrFeNiMn alloy shows no secondary phase while the microstructure of the CoCrFeNiCu alloy shows the presence of a matrix in a face-centered cubic structure and second phase rich in copper. The maximum tensile strength of the CoCrFeNiMn alloy was found to be 501 MPa, while that of the CoCrFeNiCu alloy was 491 MPa. When comparing the yield strength of both alloys, the Mn-containing CoCrFeNiMn alloy was found to have a yield strength of 212 MPa, while the Cu-containing CoCrFeNiCu alloy had a yield strength of 290 MPa. The strain of the CoCrFeNiMn alloy was measured to be 56.67% and for CoCrFeNiCu alloy was 43.97%.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yüksek entropi alaşımaları (YEA), genellikle benzer atom çaplarına sahip beş veya daha fazla elementten oluşan, tek bir katı çözelti fazı içeren metal malzemelerdir [1,2]. Geleneksel metallere farklı olarak, YEA'lar için termodinamik olarak yüksek entropi etkisi, kristal yapıda latis distorsiyonu etkisi, dinamikte yavaş difüzyon etkisi ve "kokteyl" etkisi gibi dört özellik ortaya çıkmıştır [3]. YEA'lar, son yıllarda yüksek sıcaklık stabilitesi ve mukavemet, çekme özellikleri, kırılma dayanımı gibi mekanik özellikleri nedeniyle gelişmiştir [4,5]. Bu nedenle, YEA'lar,

biyolojik malzemeler, süper iletken malzemeler, hidrojen depolama malzemeleri gibi birçok endüstri alanında geniş uygulama perspektifleri sunmaktadır [6,7]. Yüksek entropili alaşımarda genellikle yüzey merkezli kübik, hacim merkezli kübik veya sıkı paket hekzagonal gibi basit bir kristal yapıya sahiptirler. YEA'lar yüksek mekanik, yüksek sertlik ve mukavemete, iyi korozyon direnci, yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık stabilitesi ve yüksek gerilim oranlı süper plastisite özelliklerine sahiptir [8,9].

Bu amaçla üretilmiş ilk alaşımlardan biri Cantor alaşımı olarak bilinen CoCrFeNiMn yüksek

entropili alaşımıdır. Bu alaşım, yüksek süneklik özelliğine sahip olan yüzey merkezli kübik yapıya (YMK) sahiptir. Bu alaşım genel olarak, sıvı nitrojen sıcaklığında olağanüstü süneklik özelliğine sahiptir [10,11]. Oda sıcaklığında homojenleştirme tavlama uygulanmış uzama oranı %80 ve akma dayanımı 300 MPa'dır [12]. Süneklikten önemli ölçüde ödün vermeden mukavemeti artırmak için ek güçlendirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla söz konusu alaşıma farklı koşullarda ısıl işlemler [13], mekanik prosesler [14] ve ikame metal [15] veya metal katkılama (dop) [16,17] şeklinde farklı özelliklere sahip elementler eklenerek kimyasal bileşimin mekanik özellikler üzerindeki etkileri bilim insanları tarafından araştırılmış ve geliştirilmeye çalışılmıştır. Cantor alaşımında bulunan Mn elementi diğer elementlere kıyasla katılaştırma sırasında daha düşük difüzyon katsayısına sahip olmasında dolayı tek bir katı çözelti fazı oluşumunu desteklemektedir. Ancak, Cantor alaşımının mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla mikroyapıda iki farklı katı çözelti fazının oluşturulmasına yönelik birçok çalışma yapılmaktadır [18,20]. YMK kristal yapıya sahip tüm YEA'lar için nispeten düşük bir akma mukavemeti ortak bir dezavantajdır. Geçiş elementleri ile alaşımlama, bu alaşımları yapısal uygulamalarda kullanılabilecekleri şekilde güçlendirmek için genel bir yoldur [21]. Bunun en önemli sebeplerinden biri birçok alaşımın bileşiminde yer alan Mn elementinin yavaş difüzyon etkisidir.

CoCrFeNiCu YEA en sık incelenen YEA'lardan biridir. Bununla birlikte, Cu ve Co, Cr, Fe arasındaki pozitif karıştırma entalpisi ve Cu ve Ni arasındaki oldukça küçük negatif karıştırma entalpisi, ciddi Cu segregasyonuna ve döküm defektlerine (hatalarına) neden olmaktadır [22,23]. Bu nedenle, birçok araştırmacı Cu oranını azaltarak Cu segregasyonunu azaltma ya da ortadan kaldırma yolunu denedi ve böylece mikro yapı ve mekanik özellikleri iyileştirilmesi amaçlandı. Ancak, eşit atomik CoCrFeNiCu YEA'da solidifikasyon sırasında Cu segregasyonunun kontrolü nadiren rapor edilmiştir [24,25]. Önemlisi, Cu segregasyonunun katılma parametreleri ile ve CoCrFeNiCu YEA'nın mikro yapı evrimi ve mekanik özellikleri arasındaki ilişki hala net değildir.

Bu çalışmada, mangan elementinin neden olduğu yavaş difüzyon etkisini azaltmak ve mikroyapıda farklı katı çözelti fazlarını oluşturmak amacıyla Cantor alaşımına Cu elementi eklenmiştir. Cantor alaşımı, CoCrFeNiMn alaşımına benzer bir temel kompozisyona sahiptir, ancak Cu elementi ile modifiye edilmiştir. Cu'nun eklenmesi, Mn'nin

yerine geçerek difüzyon sürecini hızlandırmakta ve alaşımın mikroyapısını etkilemektedir. Bu çalışma, CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu alaşımlarının yapısal, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırarak, Cu elementinin Mn yerine geçmesinin alaşımın performansını nasıl etkilediğini ortaya koymayı amaçlamaktadır. Bu bilgi, alaşım tasarımı ve malzeme mühendisliği açısından önemli olabilir ve ileriye yönelik çalışmalarda alaşım özelliklerinin optimize edilmesine katkı sağlayabilir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu yüksek entropili alaşımların hazırlanmasında her bir metallerin ağırlığı eş atomik olarak hesaplanmıştır. Alaşımların üretilmesinde kullanılan metaller en az %99,9 saflıkta olup Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Alaşımların hazırlanmasında vakum ark ergitme yöntemi kullanılmıştır. Alaşımların hazırlanmasında her ergitme öncesinde sistem 10^{-3} mbar vakum atmosferi oluşturulmuştur. Ergitme işlemleri %99,9 saflıkta 400 mbar argon gazı atmosferinde, su soğutmalı bakır pota ve tungsten elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal homojenliği sağlamak için her bir alaşım beş defa yeniden ergitilmiştir. Bu işleme ek olarak alaşım her bir ergitme sonrasında ters çevrilerek yeni ergitme işlemi uygulanmıştır. Ergitme işlemi sonrası alaşımın bileşimi optik emülsiyon spektrometresiyle (OES) kontrol edilmiştir. OES ile elde edilen analiz sonuçları aşağıda Tablo 1'de sunulmuştur. Alaşımların faz yapıları PANalytical X'pert Powder³ model x-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) radyasyon kaynağı kullanarak $3^\circ/\text{dk}$. $2\theta = 10-90^\circ$ arasında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ark ergitmeyle hazırlanan alaşımların metalografik, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerini incelemek için numuneler tel erozyon yöntemiyle kesilmiştir. Metalografik incelemeler için sırasıyla 800, 1200 ve 1200 nolu zımpara kağıdıyla zımparalama ve 1 ve 0,25 μm elmas solüsyonla parlatma işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemlerden ardından mikroyapısal inceleme için parlatılan yüzey %3 Nital ayracıyla dağlanmıştır. Mikroyapı incelemeleri Zeiss EVO LS10 model taramalı elektron mikroskopuyla, manganlı YEA fazların kimyasal kompozisyonları Oxford marka, bakırlı YEA fazların kimyasal analizinde EDAX marka EDS ile analiz edilmiştir. Üretilen alaşımlara çekme deneyleri uygulamak için numuneler $1,51 \times 2,6 \times 10 \text{ mm}$ (kalınlık;genişlik;uzunluk) boyutlarında tel erozyonla kesilmiştir. Çekme

testleri Instron 3382 model çekme test cihazıyla 5×10^{-4} mm/s deformasyon hızında yapılmıştır.

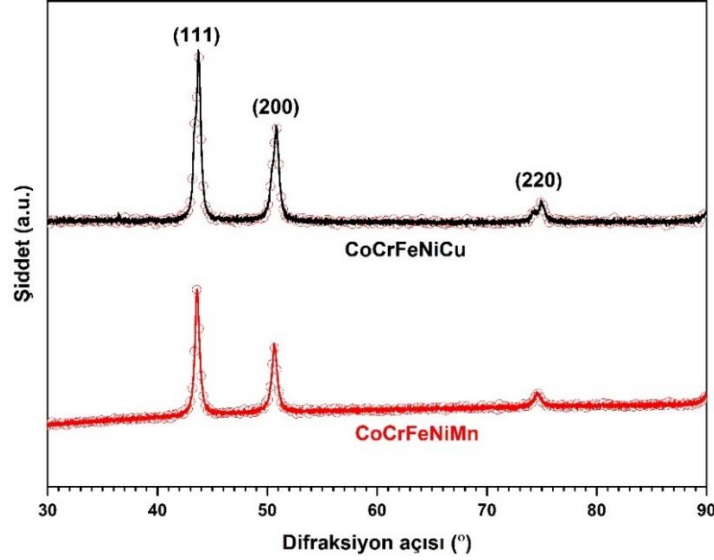
Tablo 1. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen yüksek entropili alaşımların kimyasal kompozisyonlarının teorik ve ölçülen değerler ile karşılaştırması (Comparison of chemical compositions of high entropy alloys produced by vacuum arc melting method with theoretical and measured values)

Metal	Ağırlıkça Oranlar			
	CoCrFeNiMn		CoCrFeNiCu	
	Teo.*	Ölç.*	Teo.*	Ölç.*
Co	21.02	21.08	20.39	20.42
Cr	18.54	18.48	17.99	18.05
Fe	19.92	20,59	19.32	19.27
Ni	20.93	20.92	20.31	20.30
Mn	19.59	19.52	-	-
Cu	-	-	21.99	21.96

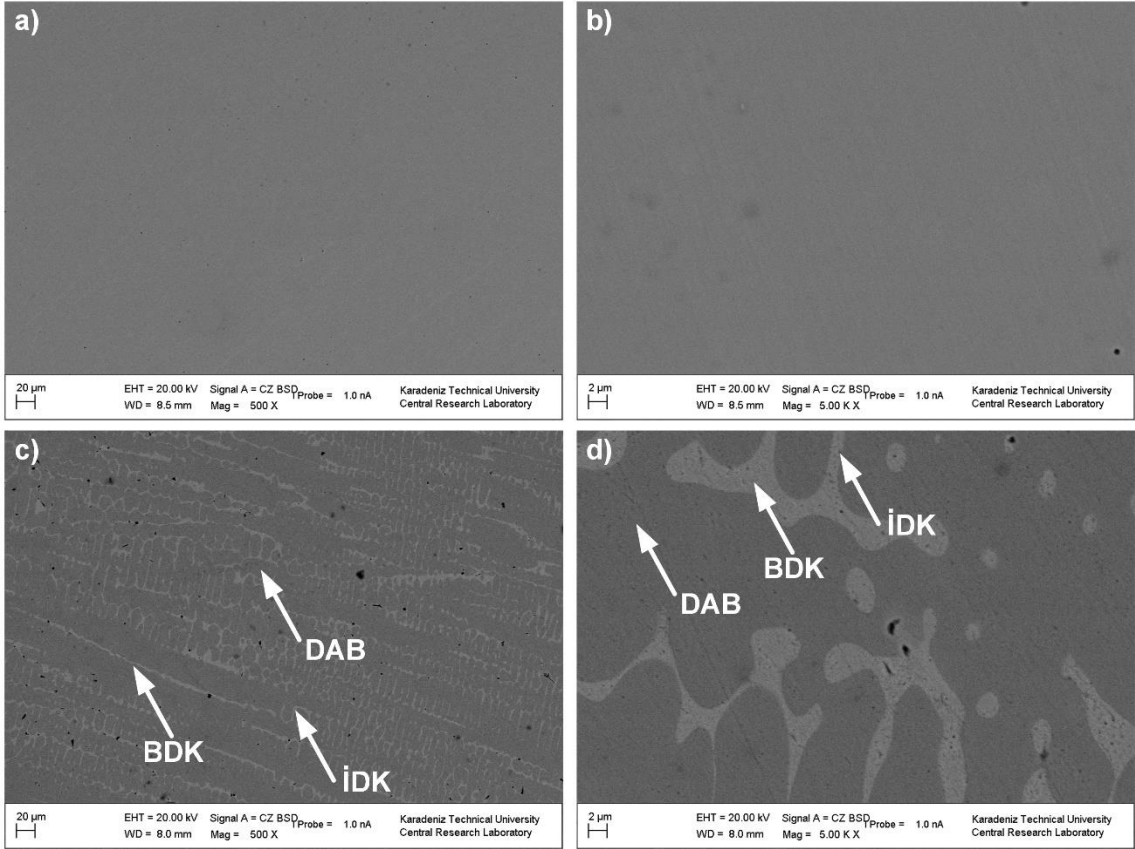
3. RESULTS (BULGULAR)

Şekil 1’de ark ergitme ile üretilmiş CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu yüksek entropili alaşımlarının x-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Her iki yüksek entropili alaşıma ait kırınım piklerinin benzer olduğu Şekil 1’den görülmektedir. X-ışını difraktometresinden elde edilen bu veriler her iki alaşım yüzey merkezli kübik yapıya (YMK) sahiptir. Kırınım desenlerinde görülen üç pik sırasıyla (110), (200) ve (220) düzlemlerine aittir. Her iki alaşımda keskin piklerin olması yapının kristalli bir yapıda olduğunu gösterse de her iki alaşım için aynı kırınım piklerinin şiddetlerinin farklı olduğu gözlenmiştir. CoCrFeNiMn ait pik şiddetlerinin CoCrFeNiCu ait pik şiddetlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Vakum ark ergitme ile üretilen yüksek entropili alaşımların pik

şiddetlerindeki değişim yüksek entropili alaşımlarda görülen yavaş difüzyon etkisinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Mangan elementinin YEA bileşiminde bulunmasındaki temel amacı katılaşma sırasında difüzyonu yavaşlatarak tek bir katı çözültü fazının oluşturulmasıdır. Mangan metallinin yerine eklenen bakır metali ise katılaşma sırasında difüzyonu hızlandırmasından dolayı kırınım piklerine ait yükseklikler daha şiddetli ortaya çıkmıştır. CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu alaşımlarının kristal stabilizasyonunu karşılaştırıldığından Cu içeren YEA daha stabil bir yapıya sahip olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Literatürden de bilindiği üzere Cu metalinin diğer elementler içerisindeki difüzyon oranı YEA kompozisyonunda bulunan diğer elementlere göre daha yüksektir. Bu durum, Cu YEA’ın katılaşması sırasında daha stabil yapıya sahip katı çözültü fazının oluşmasını sağlamıştır [26,27].



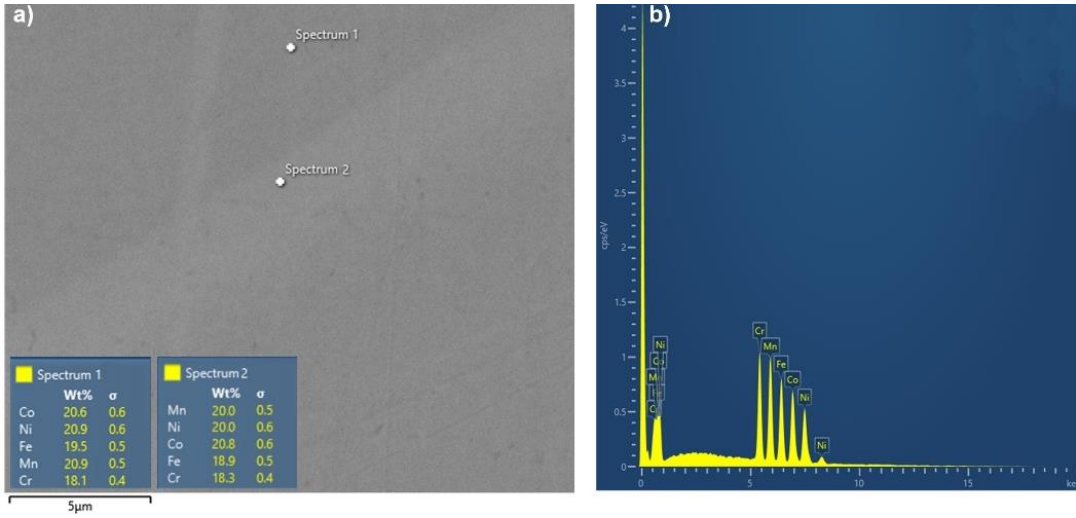
Şekil 1. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen yüksek entropili alaşımların x-ışını kırınım desenleri (X-ray diffraction patterns of high entropy alloys produced by vacuum arc melting)



Şekil 2. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen yüksek entropili alaşımların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri (Scanning electron microscope (SEM) images of high entropy alloys produced by vacuum arc melting)

Şekil 3'de CoCrFeNiMn YEA'a ait noktasal EDS sonuçları gösterilmiştir. Şekil 3.a'da verilen SEM görüntüsü üzerinden alınan iki farklı noktanın kimyasal bileşimleri Şekil 3.a içinde gösterilirken spektrum 1'e ait olan noktanın enerji dağılım grafiği Şekil 3.b'de verilmiştir. Spektrum 1 ile gösterilen noktanın kimyasal kompozisyonu ağırlıkça %20,6 Co, %18,1 Cr, %19,5 Fe, %20,9

Ni ve %20,9 Mn'dan oluşurken spektrum iki ile gösterilen noktanın kimyasal kompozisyonu ağırlıkça %20,8 Co, %18,3 Cr, %18,9 Fe, %20,0 Ni ve 20,0 Mn'dan oluşmaktadır. Her iki noktanın bileşimlerinin birbirine yakın olması mangan içeren alaşımda tek bir katı çözelti fazının oluştuğunu doğrulamaktadır.

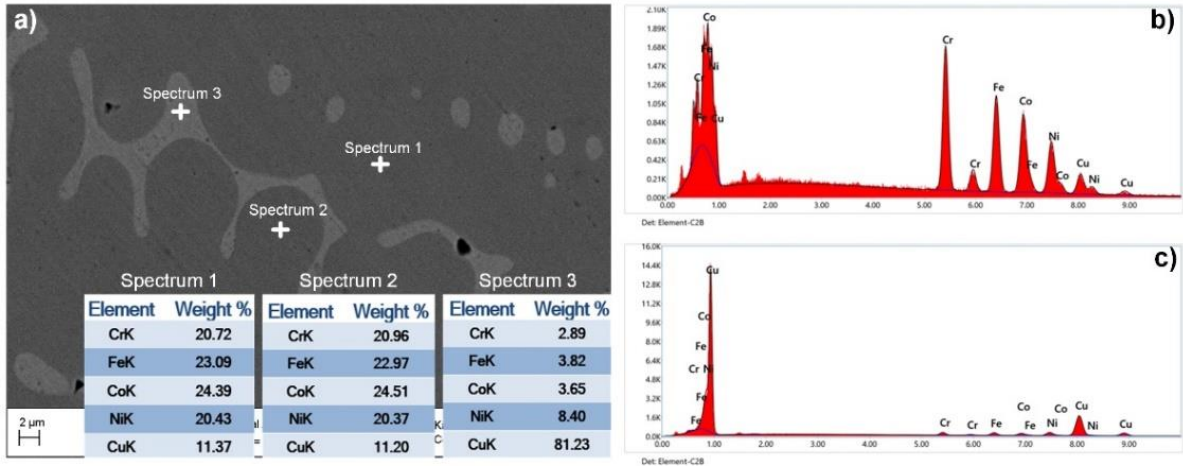


Şekil 3. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen CoCrFeNiMn YEA EDS analizi (YEA EDS analysis of CoCrFeNiMn produced by vacuum arc melting method)

Şekil 4'te mangan yerine bakır içeren CaCrFeNiCu YEA EDS analizi sonuçları gösterilmiştir. Şekil 4.a'da koyu gri (Spektrum 1 ve 2) ve açık gri (Spektrum 3) noktalarından alınan EDS spektrumları Şekil 4.b (Spektrum 1 için) ve Şekil 4.c'de (Spektrum 3 için) gösterilen kantitatif sonuçlar Şekil 4.a'daki SEM fotoğrafının içerisinde verilmiştir. Koyu bölgeden alınan Spektrum 1 noktasının kimyasal bileşimi ağırlıkça %24,39 Co, %20,72 Cr, %23,09 Fe, %20,43 Ni ve %11,37 Cu, Spektrum 2 noktası %24,51 Co, %20,96 Cr, %22,97 Fe, %20,37 Ni ve %11,20 Cu içermektedir. Bu koyu renkte kontrasta sahip bölgenin homojen bir kimyasal bileşimden oluştuğunu göstermektedir. Açık bölgeler üzerinde Spektrum 3 ile gösterilen bölgenin kimyasal kompozisyonu ağırlıkça %3,65 Co, %2,89 Cr, %3,82 Fe, %5,40 Ni ve %81,23 Cu içermektedir. Koyu ve Açık gri kontrasta sahip bölgeler arasında oluşan bu farklılık temel sebebi Cu'nun sahip olduğu pozitif karışım entalpisidir. Bakır pozitif karışım entalpisine sahip olmasından dolayı yüksek entropili alaşım katılaşması esnasında faz segregasyonuna neden olarak birincil ve ikincil dentritik kollarla bakırca zengin bölgelerin oluşmasına neden olmuştur.

Şekil 4, CoCrFeNiCu SEM ve EDS görüntülerine göre mikroyapıda dentrit sınırlarındaki Cu elementinin içeriği, içerdeki tane içinden daha yüksektir. Bu durum daha önce de açıklandığı üzere Cu atomlarının açıkça dendritler arasındaki bölgelerde yoğunlaştığını gösterir. Mikroyapıda

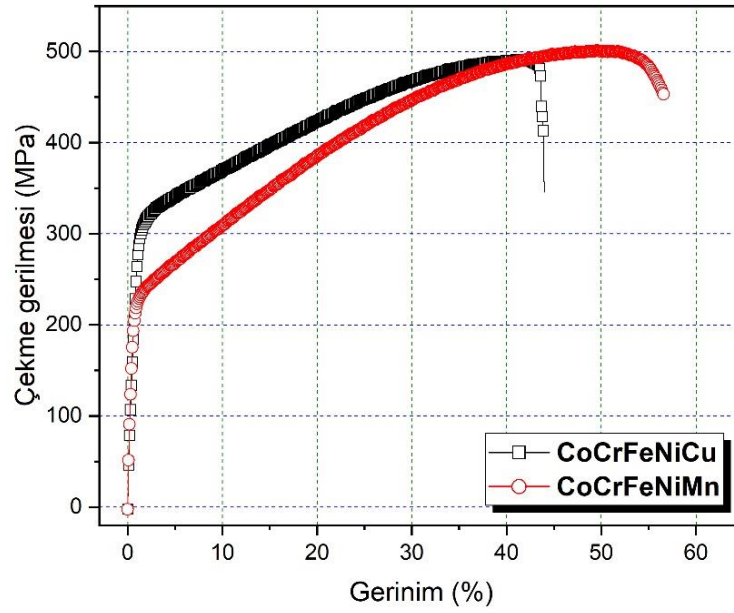
görülen bu durum iki açıdan açıklanabilir. Bir yandan, Cu'nun erime noktası, döküm halinde CoCrFeNiCu alaşımındaki diğer dört elementten (Co, Cr, Fe ve Ni) en düşüğüdür ve Cu elementinin ergimesi diğer elementlerden daha sonra gerçekleşir. Bu nedenle, döküm halinde CoCrFeNiCu alaşımının ergimesi sırasında, Cu elementinin dentrit sınırında yoğunlaşması daha kolaydır ve bu nedenle mikroyapıda Cu segregasyonu gerçekleşir. Diğer yandan, Gibbs serbest enerjisi $\Delta G = \Delta H - \Delta T \cdot \Delta S$ (burada ΔG Gibbs serbest enerjisi, ΔH karışım entalpisi, ΔT sıcaklık ve ΔS karışım entropisi) için bilindiği üzere, daha küçük entalpi ve daha büyük entropi Gibbs serbest enerjisini azaltmaya yarar ve bu nedenle daha stabil bir malzeme oluşur. Tablo 2, Co, Cr, Fe ve Ni'nin dört elementinin karıştırma entalpisinin negatif olduğunu ve Cu ile diğer dört element arasındaki karıştırma entalpisinin pozitif olduğunu açık bir şekilde gösterir. Daha küçük karıştırma entalpsi, daha düşük Gibbs serbest enerjisi ve daha stabil sisteme yol açar [28]. Bu nedenle, Co, Cr, Fe ve Ni için sistemin daha düşük serbest enerjisi nedeniyle stabil faz oluşması kolaydır. Ancak Cu için diğer elementlerle stabil faz oluşturmak daha zordur çünkü daha yüksek Gibbs serbest enerjisi ve bu nedenle, Cu'nun dentrit sınırlarında segregasyonu çok daha kolaydır. Bu iki nedenle, döküm halinde CoCrFeNiCu alaşımındaki Cu elementi dentrit sınırında segregasyon olmuştur.



Şekil 4. Vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen CoCrFeNiMn YEA EDS analizi (YEA EDS analysis of CoCrFeNiMn produced by vacuum arc melting method)

Genellikle bir alaşımın mekanik özellikleri, kimyasal bileşime yeni eklenen elementler tarafından değiştirilebilir. İkame veya dop olarak kullanılan elementler genellikle atom boyutu farkının, latis (kristal) sabitinin ve dislokasyonların kayma düzlemindeki hareket direncinin artmasına neden olur. Eklenen yeni elementlerin atom yarıçapı, Cr, Mn, Fe, Co ve Ni atomlarının yarıçapından önemli ölçüde farklıdır. Bu fark YEA'larda latis distorsiyonu fenomeni doğrudan kanıtlanmıştır. Son yıllarda, bazı araştırmacılar CoCrFeNiCu YEA [18,29] üzerine ilgili araştırmalar yürütmüşlerdir. Örneğin, Zhang ve ark. [29], CoCrFeNiCu alaşımının kaplama malzemesi olarak mükemmel bir termal stabilizeye sahip olduğunu ve 1000 °C'ye kadar herhangi bir faz dönüşümü olmadığını bulmuşlardır, ancak ilgili mekanik özellikler rapor edilmemiştir. Şekil 5'de CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu yüksek entropili alaşımlara ait mekanik özellikler verilmiştir. Her iki alaşım için oluşturulan gerilme-gerinim eğrileri, mikroyapıda ana bir katı bir çözelti fazın yanında ikinci bir katı çözelti fazın oluşturulmasının mekanik özellikler etkisini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Gerilme-%uzama eğrisinden elde edilen akma dayanımı, çekme mukavemeti gibi mekanik özellikler Tablo 3'de gösterilmiştir. Her iki alaşıma ait gerilme-gerinim eğrileri incelendiğinde hem gerilme hem de gerinim özelliklerinde Mn yerine eklenen Cu YEA'nın maksimum çekme gerilmesinde önemli bir değişime yol açmazken alaşımın akma ve gerinim değerlerinde önemli değişiklikler gerçekleşmiştir. CoCrFeNiMn alaşımının maksimum çekme gerilmesi 501 MPa iken CoCrFeNiCu alaşımının maksimum çekme gerilmesi 491 MPa olarak

bulunmuştur. Her iki alaşımın akma dayanımları karşılaştırıldığında Mn'lı CoCrFeNiMn alaşım için 212 MPa, Cu'lı CoCrFeNiCu alaşım için 290 MPa olarak hesaplanmıştır. Mn yerine eklenen Cu ile akma dayanımındaki bu artışın temel sebebi olarak alaşımın mikroyapısı gösterilebilir. Cu'lı alaşımın mikroyapıda görülen Cu'ca zengin ikinci bir YMK fazın oluşması akma dayanımının yükseltmesine neden olmuştur. Her iki alaşımın gerinimleri karşılaştırıldığında Mn ve Cu yer değiştirmesiyle birlikte azaldığı görülmektedir. CoCrFeNiMn için ölçülen %56,67 gerinimi CoCrFeNiCu alaşımında %43,97'ye azalmıştır. CoCrFeNiCu alaşımını CoCrFeNiMn alaşımının mikroyapısıyla karşılaştırıldığında iki faz içerir. Bunlar, CoCrFeNiCu YMK fazı ve bakırca zengin YMK fazıdır. Bu mikroyapı oluşumu mekanik özelliklerin değişmesine neden olur. Söyleki, CoCrFeNiCu YEA faz oluşumu sırasında bakırın karışım entalpisi etkisi ve bakırın diğer elementlere göre daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması iki fazlı mikroyapının oluşmasına neden olmuştur. Cu ve diğer elementler Co, Cr, Fe ve Ni arasındaki karıştırma entalpileri sırasıyla +6, +12, +13 ve +4 kJ/mol'dur [33] Bu, Cu'nun diğer elementlerle termodinamik olarak karışmasının zor olacağı anlamına gelir ve bu nedenle mikroyapıda Cu'nun segregasyon olmasına neden olur [30]. Cu'nun difüzyon katsayısının diğer elementlerden daha yüksek olduğu literatürdeki diğer çalışmalarda rapor edilmiştir, bu sıvı alaşımda solidifikasyon sırasında Cu'nun ikinci bir faz olarak mikroyapıda oluşumuna neden olur [8,31]. Mikroyapıda meydana gelen bu ikinci faz alaşımın akma dayanımını yükseltirken gerinimin azalmasına neden olmuştur.



Şekil 5. CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu YEA'ların çekme gerilme-gerinim eğrileri (Tensile stress-strain curves of CoCrFeNiMn and CoCrFeNiCu YEA's)

Tablo 2. Farklı atomların kimyasal karışım entalpisi değerleri (Chemical mixing enthalpy values of different atoms)

Element	Co	Cr	Fe	Ni
Cu	6	12	13	4
Co	-	-4	-1	0
Cr	-	-	-1	-7
Fe	-	-	-	-2

Tablo 3. CoCrFeNiMn ve CoCrFeNiCu YEA'ların mekanik özellikleri (Mechanical properties of CoCrFeNiMn and CoCrFeNiCu YEA's)

Alaşım	Maksimum çekme gerilmesi	Akma Gerilmesi	Çekme Uzaması
	MPa	MPa	%
CoCrFeNiMn	501	212	56,67
CoCrFeNiCu	491	290	43,97

4. CONCLUSIONS (SONUÇLAR)

Cantor yüksek entropili alaşımında (YEA) bulunan mangan elementinin neden olduğu yavaş difüzyon etkisini azaltarak mikroyapıda farklı katı çözeltilerini oluşturmak amacıyla Mn yerine Cu elementi eklenen CoCrFeNiCu YEA vakum ark ergitme yöntemiyle başarıyla üretilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde

elde edilen önemli bulgular aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Bakırın diğer elementler içerisindeki difüzyon oranının daha yüksek olması mangan içeren yüksek entropili alaşıma göre daha stabil bir yapının olmasını sağlamıştır.
- Cantor alaşımın bileşiminde bulunan mangan metali yerine eş atomik oranda bakır eklenmesi yapıda YMK yapılı ikinci bir katı çözeltilerini oluşturmuştur. Bununla birlikte Mn ve Cu difüzyon oranlarının birbirinden farklı olmasından dolayı dentritik yapı görülmüştür.
- Mangan yerine eklenen bakır metali pozitif karışım entalpisine sahip olduğundan mikroyapıda bakırca zengin katı çözeltilerini oluşturmuştur.
- Mangan yerine bakır metali eklenmesi akma dayanımı yükseltirken gerinim değerinin düşmesine neden olmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP) birimi tarafından FYL-2020-9238 proje numarasıyla desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı KTÜ-BAP birimine yazarlar olarak teşekkürlerimizi sunuyoruz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

The author of this article declares that the materials and methods they use in their work do not require ethical committee approval and/or legal-specific permission.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Kürşat İÇİN: Deneyleeri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve maklenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

He conducted the experiments, analyzed the results and performed the writing process

Sefa Emre SÜN BÜL: Deneyleeri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve maklenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

He conducted the experiments, analyzed the results and performed the writing process

Ataberk YILDIZ: Deneyleeri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve maklenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

He conducted the experiments, analyzed the results and performed the writing process

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

There is no conflict of interest in this study.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

[1] Yang, X. and Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. 132(2): 233-238.

[2] Du, L.M., et al., Effects of temperature on the tribological behavior of Al_{0.25}CoCrFeNi high-entropy alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019. 35(5): 917-925.

[3] Zhang, H., et al., Application Prospects and Microstructural Features in Laser-Induced Rapidly Solidified High-Entropy Alloys. *JOM*, 2014. 66(10): 2057-2066.

[4] Zhang, C., et al., Strong and ductile FeNiCoAl-based high-entropy alloys for cryogenic to elevated temperature multifunctional applications. *Acta Materialia*, 2023. 242: 118449.

[5] Gao, T., et al., Molecular dynamics simulations of tensile response for FeNiCrCoCu high-entropy alloy with voids. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023. 237: 107800.

[6] Andrade, G., et al., Crystal structure and hydrogen storage properties of AB-type TiZrNbCrFeNi high-entropy alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.

[7] Xiao, G., et al., Superconductivity with large upper critical field in noncentrosymmetric Cr-bearing high-entropy alloys. *Scripta Materialia*, 2023. 223: 115099.

[8] Meng, C., et al., Effect of Cu content on microstructure and properties of CoCrFeNiCux high-entropy alloy coatings prepared by induction cladding. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. 934: 167896.

[9] Xiong, W., et al., Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023. 142: 196-215.

[10] Otto, F., et al., The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 2013. 61(15): 5743-5755.

[11] Öztürk, S., et al., Effect of titanium addition on the corrosion behavior of CoCuFeNiMn high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022. 903: 163867.

[12] Shahmir, H., et al., Effect of annealing on mechanical properties of a nanocrystalline CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, 2016. 676: 294-303.

[13] Xing, Y., et al., Revealing strengthening contribution of grain refinement and phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloy prepared from different powders. *Materials Science and Engineering: A*, 2022. 860: 144297.

[14] Liu, B., et al., Effect of cold working and annealing on microstructure and properties of powder metallurgy high entropy alloy. *Science China Technological Sciences*, 2018. 61(2): 197-203.

[15] Šebesta, J., K. Carva, and D. Legut, Evolution of the Curie temperature for a substituted Cantor alloy. *Physical Review B*, 2021. 103(6): 064407.

- [16] Cantor, B., Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Progress in Materials Science*, 2021. 120: 100754.
- [17] Erdogan, A., et al., Microstructure, wear and oxidation behavior of AlCrFeNiX (X = Cu, Si, Co) high entropy alloys produced by powder metallurgy. *Vacuum*, 2021. 187: 110143.
- [18] Oh, S.M. and S.I. Hong, Microstructure and Mechanical Properties of Equitomic CoCrFeCuNi High Entropy Alloy. *Key Engineering Materials*, 2018. 765: 149-154.
- [19] Qin, G., et al., Microstructures and mechanical properties of Nb-alloyed CoCrCuFeNi high-entropy alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018. 34(2): 365-369.
- [20] Sünbül, S.E., et al., Determination of structural, tribological, isothermal oxidation and corrosion properties of Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti-Cu high-entropy alloy. *Vacuum*, 2021. 187: 110072.
- [21] Li, Z., Interstitial equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloys: carbon content, microstructure, and compositional homogeneity effects on deformation behavior. *Acta Materialia*, 2019. 164: 400-412.
- [22] Miracle, D.B. and O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017. 122: 448-511.
- [23] Anand, G., R. Goodall, and C.L. Freeman, Role of configurational entropy in body-centred cubic or face-centred cubic phase formation in high entropy alloys. *Scripta Materialia*, 2016. 124: 90-94.
- [24] Praveen, S., B.S. Murty, and R.S. Kottada, Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2012. 534: 83-89.
- [25] Manzoni, A., et al., Investigation of phases in Al₂₃Co₁₅Cr₂₃Cu₈Fe₁₅Ni₁₆ and Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ high entropy alloys and comparison with equilibrium phases predicted by Thermo-Calc. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 552: 430-436.
- [26] Choi, W.-M., et al., Design of new face-centered cubic high entropy alloys by thermodynamic calculation. *Metals and Materials International*, 2017. 23(5): 839-847.
- [27] Veerappan, G., et al., Effect of Copper on Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Powder Metallurgy Processed Ni-Co-Cr-Fe-Mn-Cu_x High Entropy Alloy. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022.
- [28] Takeuchi, A. and A. Inoue, Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys. *Journal of Materials Transactions*, 2000. 41(11): 1372-1378.
- [29] Zhang, H., et al., Thermally stable laser clad CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. 600: 210-214.
- [30] Thangaraju, S., T.E. Bouzy, and A. Hazotte, Phase Stability of a Mechanically Alloyed CoCrCuFeNi High Entropy Alloy. *Advanced Engineering Materials*, 2017. 19(8).
- [31] Zhang, D., C. Kenel, and D.C. Dunand, Microstructure and mechanical properties of 3D ink-extruded CoCrCuFeNi microlattices. *Acta Materialia*, 2022. 238: 118187.