Teknik yazı

FeNiCoCu YÜKSEK ENTROPİ ALAŞIM NANO PARTİKÜLLERİN AERESOL TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ

Burak KÜÇÜKELYAS İstanbul Teknik Üniversitesi
Bursa Teknik Üniversitesi
Şerzat SAFALTIN Bursa Teknik Üniversitesi
Sebahattin Gürmen İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

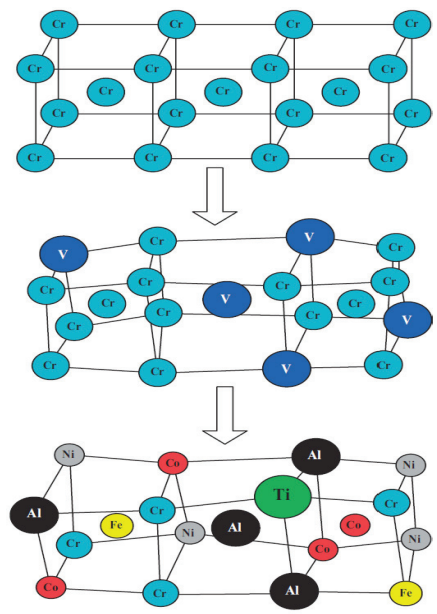
Geleneksel alaşım üretim yaklaşımının dışına çıkan Yüksek Entropi Alaşımları'nın (High Entropy Alloys) üretimi üzerine olan ilgi giderek artmaktadır. Bu alaşımlar, yüksek entropi konsepti ile, tek bir metale dayanan geleneksel alaşımlama yaklaşımı çerçevesinde elde edilemeyecek özellikteki alaşımların geliştirilmesinin önünü açmıştır. Bu çalışmada, "Ultrasonik Sprey Piroliz - Hidrojen Redüksiyonu (USP-HR) üretim tekniğinin FeNiCoCu yüksek entropi alaşım nanopartikülleri üretiminde kullanımı araştırılmıştır. FeNiCoCu nitrat başlangıç çözeltilerinden (0,1-0,2-0,4 M) 800 °C redüksiyon sıcaklıklığında üretilmiş FeNiCoCu yüksek entropi alaşım nanopartikülleri, X-ışınları (XRD), taramalı elektron mikroskobu (FEG SEM-EDS) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri ile karakterize edilmiştir. Başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun partikül boyut ve morfolojisine etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına göre, FeNiCoCu alaşım partiküllerinin küresel morfolojide, eş boyut dağılımında ve bileşim açısından da birbirine yakın elementel kompozisyonda olduğu belirlenmiştir.

ABSTRACT

High entropy alloys are considerably new field in materials science. High entropy alloys are taking attentions with their unique properties and there are several production routes for these alloys. In this study, we propose a novel method for production of high entropy alloys. The study focuses on production of crystalline quaternary FeNiCoCu high entropy alloy nanoparticles. FeNiCoCu particles were produced by hydrogen reduction with ultrasonic spray pyrolysis (USP) method. Production have performed at 800 °C using 0.1 M, 0.2 M and 0.4 M nitrate salts as precursors. The microstructural characteristics of the particles were investigated through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) studies. The effect of the concentration on the morphology and particle size are investigated. The particle characterization studies show that FeNiCoCu alloy nanoparticles have a great morphology in terms of spherical shape, narrow size distribution, and non-aggregation characteristics.

1. GİRİŞ

Yüksek entropi alaşımları; farklı kompozisyonları, farklı mikroyapıları ve çarpıcı fonksiyonel özellikleri ile son yıllarda yoğun olarak çalışılmakta ve dikkatleri üzerine çekmektedir [1-3]. Yüksek entropi alaşımlarının geliştirilmesi ve üretimi üzerine gerçekleştirilen çalışmalar çok daha öncelere dayansa da [4], 2004 yılında yapılan yayınlar ile [5-9] "Yüksek Entropi Alaşımları" (High Entropy Alloys) ve "Multi Ana Bileşenli Alaşımlar" (Multi-Principal Element Alloys) terimleri literatüre kazandırılmış ve bu alaşımlar üzerine yepyeni bir araştırma alanı ortaya çıkmıştır [10]. Alışagelmiş alaşım türleri, ana alaşım elementinin yanına göreceli olarak ana elementten daha az miktardaki diğer alaşım elementlerinin, alaşımdan beklenen özellikleri geliştirmek amacıyla eklenmesi ile elde edilirken, yüksek entropi alaşımları birçok birincil elementin eşit veya eşite yakın bir atomik yüzdelerde bir araya gelerek oluşturdukları alaşımlar olarak ifade edilmektedirler [2-4]. Şekil 1'de mükemmel kafes düzeni (üstte), tek alaşım elementi eklenmiş kafes düzeni (ortada) ve yüksek entropi alaşımına ait (en altta) kafes düzeni görülmektedir [3].

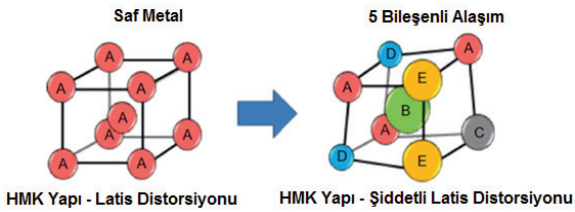


Şekil 1: Yüksek entropi alaşımlarında kafes yapısının şematik gösterimi [3].

Yüksek entropi alaşımları için farklı tanımlar geliştirilmiş olmakla birlikte [3,11], bileşimleri baz alınarak yapılan tanıma göre; yüksek entropi alaşımları genellikle 4 veya daha fazla elementin eşit veya eşite yakın atomik yüzdelerde birleşerek oluşturdukları alaşım türü olarak tanımlanmaktadır. Bu grup alaşımlardaki yüksek entropi terimi ise, geleneksel alaşımlara oranla çok daha yüksek karışım entropisine sahip olmaları olarak açıklamaktadır. Bu alaşımların konfigürasyon entropileri genellikle 1,61R değerinden daha yüksektir (R=Gaz Sabiti) ve bu durum Boltzman eşitliği ile de desteklenmektedir [3,11-13]. Yüksek entropi alaşımlarında, mikroyapı ve özelliklerinin eşsiz olmasını sağlayan 4 temel etken, sırasıyla yüksek entropi etkisi, latis distorsiyonu etkisi, yavaş difüzyon etkisi ve karışım etkisidir [4,12-14]. Şekil 2'de bu etkenler şematik olarak görülmektedir.

Şekil 2: Yüksek entropi alaşımlarında 4 temel etken.

Alaşım oluşumundaki yüksek karışım entropisi katı çözeltilerin oluşumunu desteklerken [12], farklı boyutlardaki atomların aynı kafes içerisinde yer alması ile latis distorsiyonun artması ve atomlar arasındaki bağ enerjilerinde değişim beklenmektedir. Yüksek entropi alaşımlarında çok daha fazla olan bu distorsiyon etkisi, katı çözelti mukavetlendirmesini, dolayısıyla sertlik ve mukavemet değerlerinde etkin bir artışa neden olmaktadır [4,15,16]. Şekil 3'te latis distorsiyonu etkisinin şematik görünümü verilmektedir [4]. Yüksek entropi alaşımlarındaki difüzyon etkisi, mikroyapının ve mekanik özelliklerin yüksek sıcaklıklarda dahi kararlığını korumasının sebebi olarak açıklanmaktadır [17,18].



Şekil 3: Saf metal ve beş bileşenli bir yüksek entropi alaşımının şematik latis görünümü [4].

Yüksek entropi alaşımlarının güncel ve gelecekteki muhtemel kullanım alanları; Tablo 1'de verilmektedir [4,17].

Tablo 1: Yüksek entropi alaşımlarının potansiyel kullanım alanları ve özellikleri [4,17]

Potansiyel Kullanım Alanı	Kullanım Özelliği
Motor Blokları	Yüksek sıcaklıklarda mukavemet, korozyon ve sürünme dayanımı.
Nükleer Malzemeler	Gelişmiş yüksek sıcaklık mukavemeti, tokluk.
Takım Malzemeleri	Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda mukavemet ve tokluk, aşınma, darbe ve korozyon dayanımı.
Kimyasal Prosesler	Üstün korozyon dayanımı, pompa ve karıştırıcı sistemlerinde kavitasyona karşı dayanıklılık.
Yangına Karşı Dayanıklı Yapılar	Çok katlı yapılar için yüksek sıcaklık dayanımı ve mukavemet.
Hafif Taşıt Malzemeleri	Gelişmiş özgül mukavemet, tokluk, yorulma ve sürünme dayanımı.
Atık Kontrol/Uzaklaştırma	Yüksek sıcaklık dayanımı, aşınma dayanımı ve korozyon dayanımı.
Denizel Ortam Malzemeleri	Yüksek korozyon ve aşınma mukavemeti.
Yüksek Frekanslı İletişim Malzemeleri	Yüksek elektriksel dayanım ve 3 GHz frekanslar üzerinde manyetik geçirgenlik.
Fonksiyonel Kaplamalar	Daha iyi aşınma ve korozyon dayanımı, yapışmamazlık, parmak izi tutmama ve antibakteriyel özellik, tokluk ve düşük sürtünme katsayısı.
Süperiletkenler	Daha yüksek kritik sıcaklıklar.
Elektrik ve Manyetik Malzemeler	Stabil termal özdirenç katsayısı, hassas elektrikli ve elektronik cihazlar için daha geniş sıcaklık aralıklarında stabil manyetizma.
Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Alaşımlar	Yüksek oksidasyon ve sürünme direnci, düşük termal genleşme katsayısı.

Yüksek entropi alaşımlarının üretim teknikleri katı, sıvı ve gaz faz temelli); katı (mekanik alaşımlama), sıvı (Ark Ergitme, Lazer Kaplama) ve gaz (Püskürtme, Atomik Katman Biriktirme) fazdan olmak üzere üç temel grupta toplanmaktadır [13]. Bu tekniklerin yanında, elektrokimyasal yöntem ile üretilmiş yüksek entropili alaşım çalışmaları da mevcuttur [4,10,13]. USP-HR tekniği, küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu tozların tek adımda üretilmesine imkan veren aşağıdan yukarı yaklaşımı içinde tanımlanan çok yönlü bir yöntemdir. Ayrıca metalik ve intermetalik bileşikler ile seramik malzemelerin hazırlanmasında da USP yöntemi kullanılmaktadır [19]. Yapılan detaylı literatür araştırmasının sonucunda; USP-HR tekniği ile FeNiCoCu dörtlü alaşım nanopartiküllerinin üretimi üzerine herhangi bir yayına rastlanmamıştır.

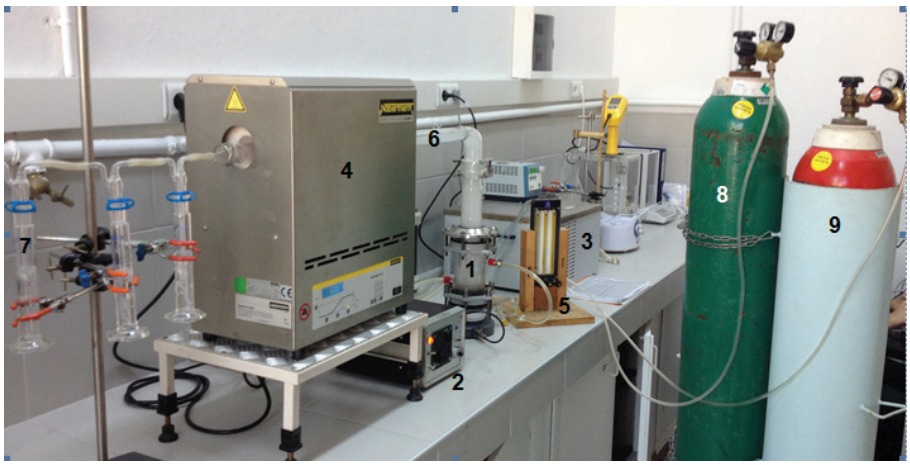
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. FeNiCoCu Yüksek Entropi Alaşım Nanopartiküllerinin Üretimi

FeNiCoCu yüksek entropi alaşım nanopartikülleri, yüksek safiyetteki $Fe(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ tuzlarının saf su içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanmış başlangıç çözeltilerinden, Tablo 2'de tanımlanmış deneysel çalışma koşullarında USP-HR tekniği ile üretilmiştir. Deneysel çalışmalar, 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,1-0,2-0,4 M başlangıç çözeltilerinden Şekil 4'te verilen deney düzeneği ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2: FeNiCoCu alaşım nanopartiküllerinin USP-HR tekniği ile üretim koşulları.

Çözelti Konsantrasyonu (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (Dak)	H_2 Gaz Akış Debisi (L/dak.)	Ultrasonik Frekans (MHz)
0,1	800	135	1	1,3
0,2				
0,4				



Şekil 4: USP-HR deney düzeneğinin genel görünümü 1) Atomizör 2) Atomizör güç kaynağı 3) Soğutma sistemi 4) Fırın 5) Akış ölçer 6) Kuvars tüp 7) Toz toplama şişesi 8) Azot gazı 9) Hidrojen gazı

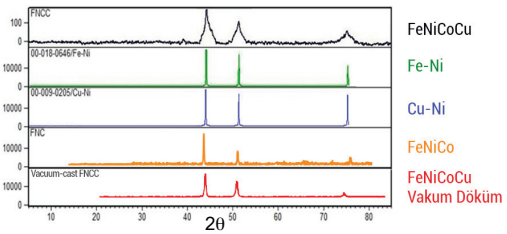
USP-HR deney düzeneğinde; fırın sıcaklığı termal parçalanma/redüksiyon sıcaklığına ulaşıncaya kadar öncelikle sistemden Azot (0,1 L/dak. N_2) gazı geçirilmiş olup, sonraki adımda başlangıç çözeltisinin ultrasonik atomizörde atomizasyonu ile oluşan aerosol, yüksek saflıkta hidrojen gazı ile fırın ortamına taşındıktan sonra saniyelerle ifade edilen sürelerde termal parçalanma/redüksiyona uğramıştır. Oluşan aerosol damlacıklarının atomizörden fırına, fırından da toplama şişelerine taşınması için 700 mm uzunlukta ve 20 mm çapında kuvars tüp ve çeşitli bağlantı ekipmanlarından faydalanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sabit gaz debisi ve sabit ultrasonik frekans değeri ile çalışılmıştır. Yapılan tüm deneylerde, deney düzeneğinden 1 L/dak. debi ile hidrojen (H_2) gazı geçirilmiş ve redüktif ortam oluşturulmuştur.

Termal parçalanma/redüksiyon reaksiyon sonucu oluşan FeNiCoCu alaşım partikülleri gaz yıkama şişelerinde Merck kalite % 99,9 safiyette etil alkol (C_2H_5OH) içinde toplanmıştır. USP- HR tekniği ile üretilmiş FeNiCoCu alaşım nanopartiküllerinin yapısal karakterizasyon çalışmaları kapsamında, X-Işını difraktometresi (Rigaku), taramalı elektron mikroskobu (Jeol FEG – SEM) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (Thermo Scientific K-Alpha XPS) kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR

3.1. FeNiCoCu Yüksek Entropi Alaşım Nanopartiküllerinin X-Işınları Faz Analizi

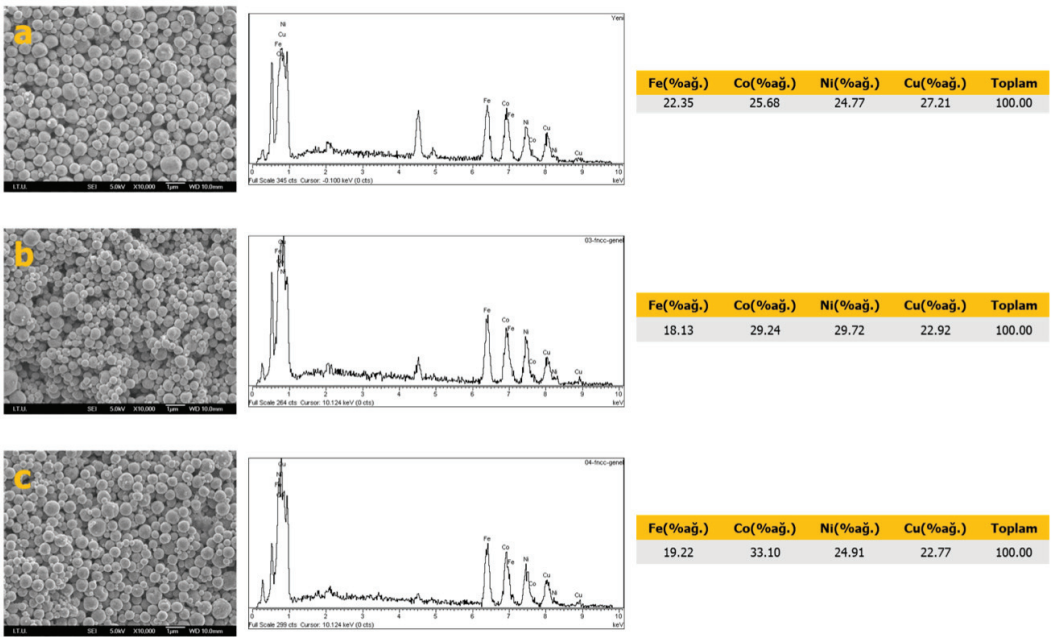
USP-HR tekniği ile FeNiCoCu nanopartiküllerinin üretiminde; başlangıç çözeltisi konsantrasyonu değişiminin partikül morfolojisi, partikül boyutu ve boyut dağılımı üzerine etkileri, deneylerin gerçekleştirildiği 800 ^{0}C redüksiyon sıcaklığında incelenmiştir. X-ışınları difraktometresi ile FeNiCoCu partiküllerinin faz analizi gerçekleştirilmiş olup, 800 °C redüksiyon sıcaklığında 0,1 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden üretilmiş FeNiCoCu nanopartiküllerinin XRD paternleri Şekil 5'te verilmiştir. Farklı yöntemlerle üretilmiş Fe-Ni, Cu-Ni, FeNiCo, FeNiCoCu alaşımının X-ışınları paternleri, USP tekniği ile üretilmiş FeNiCoCu dörtlü alaşım nanopartiküllerinin X-ışınları paternleri ile karşılaştırılmış olup, farklı çalışmalarla tanımlanmış paternlerin UPS-HR tekniği ile üretilmiş FeNiCoCu dörtlü alaşım nanopartiküllerinin X-ışınları paternleri ile örtüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 5: 800 °C redüksiyon sıcaklığında 0,1 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden üretilmiş FeNiCoCu nanopartiküllerinin XRD paternleri [20].

3.2. FeNiCoCu Yüksek Entropi Alaşım Nanopartiküllerinin SEM-EDS Analizi

USP-HR yönteminde başlangıç çözelti konsantrasyonu, partikül boyut ve morfolojisini etkileyen önemli bir parametredir. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun artışı ile ortalama aerosol damlacık çapının artması sonucunda partikül boyutunun artması beklenmektedir. Şekil 6'da, artan başlangıç çözeltisi konsantrasyonu değerlerine göre, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiş küresel yapıdaki partikül morfolojileri ve elementel bileşim (EDS Analizi, % Ağ.) verilmiştir.



Fe(%ağ.)	Co(%ağ.)	Ni(%ağ.)	Cu(%ağ.)	Toplam
22.35	25.68	24.77	27.21	100.00

Fe(%ağ.)	Co(%ağ.)	Ni(%ağ.)	Cu(%ağ.)	Toplam
18.13	29.24	29.72	22.92	100.00

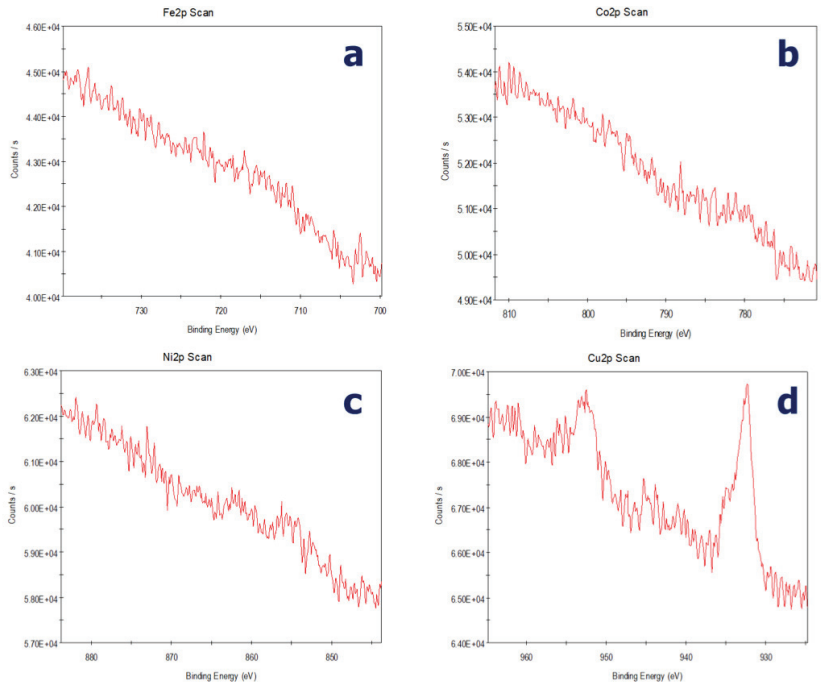
Fe(%ağ.)	Co(%ağ.)	Ni(%ağ.)	Cu(%ağ.)	Toplam
19.22	33.10	24.91	22.77	100.00

Şekil 6: a) 0,1 M, b) 0,2 M ve c) 0,4 M başlangıç çözeltisinden üretilen FeNiCoCu nanopartiküllerinin SEM-EDS analiz sonuçları .

Şekil 6'da verilen SEM-EDS analiz sonuçlarına göre, küresel morfolijideki dörtlü alaşım nanopartiküllerinin başlangıç konsantrasyon miktarının artışı ile tane boyutunda da artış gözlenmiştir.

3.3. FeNiCoCu Yüksek Entropi Alaşım Nanopartiküllerinin XPS Analizi

USP-HR tekniği ile üretilen dörtlü alaşım nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önünde bulundurularak, ileriye dönük olası uygulama alanlarının araştırılması için, malzemenin yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla X-ışını fotoelektron sprektroskopisi analizi ile 0,1 M başlangıç çözeltisinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında üretilen numunelerin yüzeyindeki Fe, Ni, Co ve Cu elementlerinin dağılım sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. FeNiCoCu alaşım partiküllerinin yüzeyinde Cu elementi bulunmakta olup, yüzey bileşimine göre yapının hidrojen ve oksijen ile redoks reaksiyon süreçlerinde katalist malzeme olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.



Şekil 7: 800°C redüksiyon sıcaklığında 0,1M başlangıç çözeltisinden üretilmiş FeNiCoCu dörtlü alaşım nanopartikülünün XPS analizi, a)Fe, b)Ni, c)Co, d)Cu.

GENEL SONUÇLAR

USP-HR tekniği ile farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerden (0,1-0,2-0,4 M FeNiCoCu-nitrat) 800 ^{0}C redüksiyon sıcaklığında FeNiCoCu dörtlü yüksek entropi alaşım nanopartikülleri üretilmiştir. XRD, SEM-EDS ve XPS yapısal karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına göre, dörtlü alaşım yapısının küresel morfolojide homojen partikül boyut dağılımı sergilediği, Fe, Ni, Co ve Cu fazlarından oluştuğu ve bileşim açısından da eş dağılımda kompozisyona sahip olduğu belirlenmiştir. FeNiCoCu alaşım partiküllerinin yüzeyinde Cu'ın tanımlanmasıyla, dörtlü alaşım partiküllerinin düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde alternatif katalist malzemesi olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Karakterizasyon çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Gültekin Göller, Dr. Burcu Selen Çağlayan ve Teknisyen Hüseyin Sezer'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

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

[2]https://mme.iitm.ac.in/murty/hea, Son Erişim Tarihi: 28.05.2017.

[3] Zhang, Y., Zuo, T.T., Tang, Z., Gao, M.C., Dahmen, K.A., Liaw, P.K., Lu, Z.P. (2014). Progress in Materials Science Microstructures and properties of high-entropy alloys, Progress in Materials Science, 61, 1–93.

[4] Murty, B.S., Yeh, J.W., Ranganathan, S. (2014). High Entropy Alloys (1. Baskı) Londra: Butterworth-Heinemann.

[5] 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, Adv. Eng. Mater., 6, 299-303.

[6] Chen, T.K., Shun, T.T., Yeh, J.W., Wong, M.S., (2004). Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering, Surf. Coat. Technol., 188-189, 193-200.

[7] Hsu, C.Y., Yeh, J.W., Chen, S.K., Shun, T.T. (2004). Wear resistance and high temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl0.5Fe alloy with boron addition, Metall. Mater. Trans. A, 35, 1465-1469.

[8] Huang, P.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., Chen, S.K. (2004). Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating, Advanced Engineering Materials, 6(1-2), 74-78.

[9] Yeh, J.W., Chen, S.K., Gan, J.W., Lin, S.J., Chin, T.S., Shun, T.T., Tsau, C.H., Chang, S.Y. (2004). Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, Metall. Mater. Trans., 35A, 2533-2536.

[10] Pickering, E.J., Jones, N.G. (2016). High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects, Int. Mater. Rev., 61, 183-202.

[11] Miracle D. B., Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Materialia, 122, 448–511.

[12] Tsai M., Yeh, J.W. (2014). High-Entropy Alloys : A Critical Review, Materials Research Letters, 2, 107-123.

[13] Gao, M. C., Yeh, J.W., Liaw, P. K., Zhang, Y. (2016). High-Entropy Alloys : Fundamentals and Applications,. Springer, İsviçre.

[14] Lu, Z.P., Wang, H., Chen, M.W., Baker, I., Yeh, J.W., Nieh, T.G. (2015). An assessment on the future development of high-entropy alloys : Summary from a recent workshop, Intermetallics, 66, 67-76.

[15] Yeh, J.W., Chang, S.Y., Hong, Y.D., Chen, S.K., Lin, S.J. (2007). Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements, Mater. Chem. Phys., 103(1), 41-46.

[16] Yeh, J.W. (2013). Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys, JOM, 65(12), 1759-1771.

[17] Yeh, J.W. "Recent Progress in High Entropy Alloys", Ann. Chim. Sci. Mat., 2006, 31, 633-648.

[18] Tsai, K.Y., Tsai, M.H., Yeh, J.W. "Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni highentropy alloys", Acta Mater., 2013, 61, 4887-4897.

[19] Yeşiltepe, D., Koç, İ., Gürmen, S. "NiO/ZnO ve N/ZnO Nanokompozit Partiküllerinin Üretimi", Metalurji Dergisi, 2016, 182, 26-31.

[20] Liu, L., Zhu, J.B., Zhang, C., Li, J.C., Jiang, Q. "Microstructure and the properties of FeCoCuNiSnx high entropy alloys", Materials Science and Engineering A, 2012, 548, 64-68.