

Nanokristalin Mg₂Ni Metallerarası Bileşiminin Mekanik Alaşımlandırma ve Mekanik Alaşımlandırma Sonrası Tavlama ile Üretilerek Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Özge Turgut

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2009

Comparison of Structural Properties of Nanocrystalline Mg₂Ni Intermetallic Compound
Producing by Mechanical Alloying and Mechanical Alloying Followed by Annealing

Özge Turgut

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical Engineering

February 2009

Nanokristalin Mg₂Ni Metallerarası Bileşiminin Mekanik Alaşımlandırma ve Mekanik Alaşımlandırma Sonrası Tavlama ile Üretilerek Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Özge Turgut

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ

Şubat 2009

ONAY

Metaller Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Özge TURGUT'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Nanokristalin Mg₂Ni Metallerarası Bileşiminin Mekanik Alaşımlandırma ve Mekanik Alaşımlandırma Sonrası Tavlama ile Üretilerek Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ

Üye : Prof. Dr. Orhan Şerif KOMAÇ

Üye : Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Üye : Doç. Dr. Mustafa ANIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Mg ve Ni' in ergime sıcaklıkları farkının yüksek olması nedeniyle, Mg₂Ni metallerearası bileşiminin geleneksel yöntemlerle üretilmesi güçtür. Mekanik alaşımlandırma ile Mg ve Ni tozlarından ergitme olmaksızın Mg₂Ni metallerearası bileşiği üretilir. Amorf yapının elde edildiği sürenin üzerinde gerçekleştirilen mekanik alaşımlandırma, amorf yapının Mg₂Ni kristalizasyonuna neden olmaktadır. Ancak bu yapı uzun süreli mekanik alaşımlandırma ile elde edilmektedir. Ayrıca, amorf yapının elde edildiği sürelerden sonra yapılan 1 saatlik tavlama sonucunda da Mg₂Ni metallerearası bileşiği elde edilebilmektedir. Deneysel çalışmalarda, Mg₂Ni metallerearası bileşiği, mekanik alaşımlandırma ile tavlamanın birlikte uygulanması ve sadece mekanik alaşımlandırma yöntemleri ile iki farklı şekilde üretilmiştir.

Farklı bilya/toz ağırlık oranlarında hazırlanan toz karışımlarının mekanik alaşımlandırma işlemi, paslanmaz çelik bilya ve kap kullanılarak, argon atmosferinde SPEX 8000D cihazında yapılmıştır. Amorf yapıların elde edilebilmesi için; saf Mg ve Ni tozları 5:1, 10:1 ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranları için sırasıyla 60, 10 ve 5 saat mekanik olarak alaşımlandırılmıştır. Elde edilen amorf alaşımın tavlama koşulları DSC analizi ile 400 °C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta tavlama işlemi 1 saat süreyle uygulanmıştır.

Mekanik alaşımlandırma yöntemi ile Mg₂Ni metallerearası bileşiği, 5:1, 10:1 ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranlarında sırasıyla 100, 20 ve 10 saat öğütme ile üretilmiştir. Mekanik alaşımlandırma ve mekanik alaşımlandırma sonrası tavlama yöntemi ile elde edilen Mg₂Ni metallerearası bileşiminin oluşumunun belirlenmesinde XRD, morfolojik incelemelerde SEM kullanılmıştır. En küçük Mg₂Ni kristalin boyutu 20:1 bilya/toz ağırlık oranında 10 saat mekanik alaşımlandırma işleminde (7.26 nm) elde edilmiştir. En küçük aglomere olmuş partikül boyutu 10:1 bilya/toz ağırlık oranında 20 saat mekanik alaşımlandırma koşullarında 53.2 µm olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amorf alaşımlar, Nanokristalin Mg₂Ni, mekanik alaşımlandırma.

SUMMARY

It's hard to produce intermetallic compound of Mg_2Ni by conventional methods due to the high difference of melting temperature of Mg and Ni. Intermetallic Mg_2Ni compound can be produced from Mg and Ni powders by mechanical alloying without melting. Mechanical alloying, which is achieved above the time that is obtained amorphous phase, causes crystallization of Mg_2Ni . However, this structure is obtained by long term mechanical alloying. Furthermore, intermetallic Mg_2Ni compound can be obtained by annealing for 1 hour after durations that is obtained the amorphous phase. In the experimental studies, intermetallic Mg_2Ni compound is produced by two different ways that involve applying mechanical alloying followed by annealing and only mechanical alloying.

Mechanical alloying of powder mixtures, which is prepared for different ball-to-powder weight ratios, is carried out using stainless steel ball and vial at argon atmosphere in SPEX 8000D. Pure Mg and Ni powders are mechanically alloyed to obtain the amorphous phase for 5:1, 10:1 and 20:1 ball-to-powder weight ratios, 60 hour, 10 hour and 5 hour respectively. Annealing conditions of amorphous alloys are determined 400 °C by DSC analysis and at this temperature annealing is applied for 1 hour .

Intermetallic Mg_2Ni compound is produced by mechanical alloying process for 5:1, 10:1 and 20:1 ball-to-powder weight ratios, 100 hour, 20 hour and 10 hour milling times respectively. XRD analysis is used for determine the formation of intermetallic Mg_2Ni compound which is obtained by mechanical alloying and to observe of morphological properties is used SEM. Minimum Mg_2Ni crystalline size is obtained as 7.26 nm at 20:1 ball/powder ratio and 10 hour mechanical alloying process. Minimum agglomerated particle size is obtained as 53. 2 μm at 10:1 ball/powder ratio and 20 hour mechanical alloying conditions.

Keywords: Amorphous alloys, Nanocrystalline Mg_2Ni , mechanical alloying.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle her konuda bana destek olan ve beni yönlendiren değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ' ye, çalışmalarım süresince verdiği fikirler ve tanıdığı imkanlardan dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Osman Nuri ÇELİK' e, tez çalışmalarımıyla beraber her konuda desteğini ve bilgisini esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Hakan Gaşan' a, teorik çalışmalarına bulunduğu katkılardan dolayı Araş. Gör. Kerem Aybar 'a, deneysel çalışmalarımda yardımlarından dolayı teknisyenimiz Sayın Akif Tutgun' a teşekkür ederim. Her konudaki destekleriyle yanımda olan, bana güç veren ve üniversite hayatımın son zamanlarını renklendiren sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Tuğba Ölçer ve Işın AKAY' a teşekkür ederim.

Her zaman her koşulda yanımda olan canım aileme sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

| | |
|--|------|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xiv |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| | |
| 2. METALİK CAMLAR | 2 |
| 2.1. Metalik Camların Özellikleri | 3 |
| 2.2. Metalik Camların Üretim Yöntemleri | 5 |
| 2.3. Metalik Camların Kristalizasyonu | 7 |
| 2.3.1. Kristalizasyon için kullanılan deneysel yöntemler | 7 |
| 2.3.2. Amorf alaşımlardaki kristalizasyon reaksiyonları | 9 |
| 2.3.2.1. Allotropik kristalizasyon | 10 |
| 2.3.2.2. Birincil kristalizasyon | 10 |
| 2.3.2.3. Ötektik kristalizasyon | 10 |

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

| | |
|---|----|
| 3. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA | 12 |
| 3.1. Mekanik Alaşımlandırmanın Gelişim Süreci | 14 |
| 3.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları | 17 |
| 3.3. Mekanik Alaşımlandırma İşlem Parametreleri | 19 |
| 3.3.1. Hammaddeler | 20 |
| 3.3.2. Öğütücü tipi | 20 |
| 3.3.2.1. Spex çalkalamalı öğütücü | 21 |
| 3.3.2.2. Planetary bilyalı öğütücü | 22 |
| 3.3.2.3. Attritör öğütücüler | 23 |
| 3.3.2.4. Ticari öğütücüler | 24 |
| 3.3.2.5. Yeni tasarımlar | 25 |
| 3.3.3. Öğütme kabı | 25 |
| 3.3.4. Öğütme hızı | 26 |
| 3.3.5. Öğütme süresi | 26 |
| 3.3.6. Öğütme ortamı | 27 |
| 3.3.7. Bilya/toz ağırlık oranı | 27 |
| 3.3.8. Öğütme kabı doluluk miktarı | 28 |
| 3.3.9. Öğütme atmosferi | 28 |
| 3.3.10. İşlem kontrol kimyasalı | 29 |
| 3.3.11. Öğütme sıcaklığı | 30 |
| 3.4. Mekanik Alaşımlandırma Mekanizması | 30 |
| 3.5. Mekanik Alaşımlandırma ile Elde Edilen Tozların Karakterizasyonu | 34 |
| 3.6. Mekanik Alaşımlandırma ile Amorf Yapıların Elde Edilmesi | 36 |
| 3.7. Mekanik Alaşımlandırmanın Avantajları | 38 |
| 3.8. Mekanik Alaşımlandırma İşleminde Görülen Problemler | 39 |
| 3.8.1. Toz kirliliği | 40 |
| 3.8.2. Sınırlı bilim içeriği | 40 |

İÇİNDEKİLER (devam)

| | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| 3.8.3. Sınırlı uygulamalar | 41 |
| 3.9. Mekanik Alaşımlandırma ile Elde Edilen Mg ₂ Ni Alaşımları | 42 |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 47 |
| 4.1. Deneyleerde Kullanılan Malzemeler | 47 |
| 4.2. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar | 47 |
| 4.3. Deneyleelerin Yapılışı | 49 |
| 5. DENEYSEL SONUÇLAR | 52 |
| 5.1. XRD Analiz Sonuçları | 52 |
| 5.2. DSC Analiz Sonuçları | 62 |
| 5.3. Ortalama Kristalin Boyutu Analiz Sonuçları | 64 |
| 5.4. SEM Sonuçları | 69 |
| 5.5. Partikül Boyutu Analiz Sonuçları | 72 |
| 6. GENEL SONUÇLAR | 75 |
| 7. ÖNERİLER | 77 |
| 8. KAYNAKLAR DİZİNİ | 78 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 2.1. (a) Uzun aralıklı düzene sahip kristalin yapı (b) Kısa aralıklı düzene sahip metalik cam yapısı | 2 |
| Şekil 2.2. Fe ₃₂ Ni ₃₆ Cr ₁₄ P ₁₄ B ₆ 'nın kristalizasyonu (a) Elektriksel özdirenç değişimi b) DSC diyagramı | 8 |
| Şekil 2.3. Amorf Fe-B alaşımında tipik kristalizasyon reaksiyonlarının şematik gösterilişi | 11 |
| Şekil 3.1. Denge dışı malzemelerin üretiminde, 'enerji verme ve su verme' temel anlayışı | 13 |
| Şekil 3.2. MA 754 INCONEL alaşımından üretilen bazı gaz türbin motor parçaları .. | 18 |
| Şekil 3.3. (a) SPEX 8000 öğütücü (b) Tungsten karbür öğütücü seti | 22 |
| Şekil 3.4. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı | 23 |
| Şekil 3.5. a) Model 1-S atritör b) Düşey atritör sistematik diyagramı | 24 |
| Şekil 3.6. Mekanik alaşımlanan başlangıç tozları ve bu tozların alaşımlama boyunca deformasyon karakteristikleri | 31 |
| Şekil 3.7. Mekanik alaşımlama esasında bilya-toz-bilya çarpışması | 31 |
| Şekil 3.8. Sabit durum koşullarında büyük partiküllerin kılımla ve küçük partiküllerin birbirine kaynama eğiliminin ortaya çıkardığı dar partikül boyut dağılımı | 33 |
| Şekil 3.9. Mg-Ni ikili denge diyagramı | 42 |
| Şekil 4.1. Argon atmosferi altında tozların hazırlanması için kullanılan kabin | 48 |
| Şekil 4.2. Paslanmaz çelik öğütme kabı ve bilyaları | 48 |
| Şekil 4.3. Mekanik alaşımlama işleminde kullanılan Spex 8000 D Mixer/ Mill cihazı. | 49 |
| Şekil 4.4. Mg-Ni sistemine ait Miedema Modeli..... | 50 |
| Şekil 5.1. 5:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşımın, (a) kristalin (b) 60 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapıları için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 53 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Şekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 5.2. 10:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşımın, (a) kristalin (b) 10 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 54 |
| Şekil 5.3. 20:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşımın, (a) kristalin (b) 5 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 55 |
| Şekil 5.4. 5:1 b:t oranında 60 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 56 |
| Şekil 5.5. 10:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 57 |
| Şekil 5.6. 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 58 |
| Şekil 5.7. 5:1 b:t oranında 100 saat mekanik alaşımlandırılmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 59 |
| Şekil 5.8. 10:1 b:t oranında 20 saat mekanik alaşımlandırılmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 60 |
| Şekil 5.9. 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları | 61 |
| Şekil 5.10. (a)5:1 b:t oranında 60 saat, (b)10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf yapılara ait 20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DSC diyagramları | 62 |
| Şekil 5.11. (a) 5:1 b:t oranında 60 saat, (b) 10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılara ait kristalin boyutu analiz sonuçları | 65 |
| Şekil 5.12. (a) 5:1 b:t oranında 100 saat, (b) 10:1 b:t oranında 20 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılara ait kristalin boyutu analiz sonuçları | 67 |
| Şekil 5.13. (a) Saf Mg' a ait SEM görüntüsü (b) Saf Ni' e ait SEM görüntüsü | 69 |

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

| <u>Sekil</u> | | <u>Sayfa</u> |
|--------------|--|--------------|
| Şekil 5.14. | (a) 5:1 b:t oranında 60 saat, (b) 10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılar için çekilmiş SEM görüntüleri | 70 |
| Şekil 5.15. | (a) 5:1 b:t oranında 100 saat, (b) 10:1 b:t oranında 20 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılar için çekilmiş SEM görüntüleri | 71 |
| Şekil 5.16. | (a) 5:1 b:t oranında 60 saat, (b) 10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılara ait partikül boyutu dağılımı | 72 |
| Şekil 5.17. | (a) 5:1 b:t oranında 100 saat, (b) 10:1 b:t oranında 20 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılara ait partikül boyutu dağılımı | 73 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1. Metalik camlar ile kristal yapılu malzemelerin karşılaştırılması | 3 |
| Çizelge 2.2. Bazı metalik camların mekanik özellikleri | 4 |
| Çizelge 2.3. Bazı metalik camların ve kristalin malzemelerin korozif özellikleri | 5 |
| Çizelge 2.4. Hızlı katılaştırma yöntemleri | 6 |
| Çizelge 3.1. Farklı denge dışı tekniklerden elde edilen denge durumundan sapmalar . | 13 |
| Çizelge 3.2. Mekanik alaşımlandırmanın gelişimindeki önemli dönüm noktaları | 18 |
| Çizelge 3.3. 20:1 b:t ağırlık oranında, öğütme süresine bağlı olarak ortalama kristalin boyutu ve partikülün boyutundaki değişim | 44 |
| Çizelge 3.4. Öğütme şartlarına bağlı olarak Mg:Ni (1:1) son yapısı | 45 |
| Çizelge 3.5. Farklı yazarlar tarafından amorf MgNi oluşumu için kullanılan öğütme parametreleri | 46 |
| Çizelge 4.1. Seçilen bilya:toz ağırlık oranlarına göre Mg ₅₀ Ni ₅₀ bileşimi için kullanılan toz miktarları..... | 51 |
| Çizelge 5.1. 5:1 b:t oranında 60 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri | 56 |
| Çizelge 5.2. 10:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri | 57 |
| Çizelge 5.3. 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri | 58 |
| Çizelge 5.4. 5:1 b:t oranında 100 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri | 59 |
| Çizelge 5.5. 10:1 b:t oranında 20 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri..... | 60 |
| Çizelge 5.6. 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri..... | 61 |
| Çizelge 5.7. Amorf alaşımlara DSC ile 20 °C/dk ısıtma hızında yapılan izotermal tavlama işlemlerinde oluşan 1. kristalizasyon piklerine ait sıcaklık ve entalpi değerleri | 64 |

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Çizelge****Sayfa**

| | |
|---|----|
| Çizelge 5.8. 1. grup ve 2. grup numunelere ait kristalin boyutu sonuçları | 68 |
| Çizelge 5.9. Ortalama partikül boyutları | 74 |

1. GİRİŞ

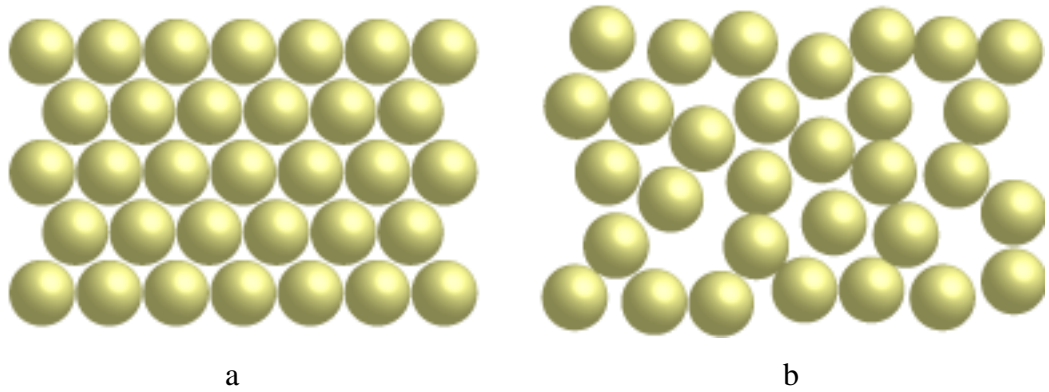
Metalik cam üretimi, oldukça yeni ve güncel sayılmasına rağmen bu konudaki çalışmalar 1930 yıllarına kadar uzanmaktadır. Bu tarihten sonra Kramer metalik cam üretimi konusunda çalışmalar yapmıştır (Şahingöz, 1996). 1960 yılında Duwez ve çalışma arkadaşları ergimiş metalden, hızlı soğutma yöntemi ile, amorf metalik alaşım elde etmeyi başarmışlardır. Sonraki yıllarda, birçok sayıda farklı alaşım metalik cam olarak üretilmiştir ve konuyla ilgili yayınlar yapılmıştır (Polk and Giessen, 1976).

Metalik cam üretiminde hızlı katılaştırma ve katı hal yöntemleri kullanılmaktadır. Benjamin ve arkadaşları tarafından geliştirilen, bir katı hal yöntemi olan, mekanik alaşımlandırma yöntemi, amorf yapı üretiminde önemli bir role sahiptir. Bu yöntem ilk olarak oksit dağılım sertleştirmeli Ni ve Fe esaslı süperalaşımları üretmek için geliştirilmiştir. Fakat bununla sınırlı kalmayarak, geleneksel yöntemlerle üretilmesi zor ya da imkansız alaşımları üretmek için de kullanılmaya başlanmıştır (Gilman and Benjamin, 1983). Mekanik alaşımlandırma, mikroyapısal incelme ve alaşım oluşumuna sebep olan, tekrarlanan kaynaklanma, kırılma ve yeniden kaynaklanma işlemlerini içeren, yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemidir (Polkin and Borzov, 1995).

Çalışmanın ikinci bölümünde metalik cam malzemenin tanımı ve özellikleri ile ilgili genel bilgiler verilmiştir. 3. bölümde ise mekanik alaşımlandırma detaylı olarak ele alınmış ve literatürde bu konuda yapılmış olan çalışmalardan örnekler sunulmuştur. 4. bölümde mekanik alaşımlandırma ve tavlamanın birlikte uygulanmasıyla, Mg₂Ni metallerarası bileşiğinin üretimi, sadece mekanik alaşımlama üretimiyle karşılaştırıldığında çok daha kısa sürede gerçekleştiği göz önüne alınarak, bu iki yöntemle üretilen malzemelerin karakteristik özellikleri karşılaştırılmıştır.

2. METALİK CAMLAR

Sürekli atomik dizilime sahip olmayan katı alaşımlar metalik cam ya da amorf alaşım olarak adlandırılmaktadır (Suryanarayana, 2001). Kristalin yapı, atom konumlarının periyodik tekrarlarıyla oluşmuştur fakat amorf yapıda periyodik yapı yoktur. Kristalin ve amorf katılar yoğunluk olarak veya birim hacimdeki ortalama atom sayıları bakımından benzerdirler (Şekil 2.1) fakat, atomların yerleşimi farklıdır (Yönet, 1997). Camlar, genellikle sıvı durumdan hızlı soğutma yöntemiyle üretilirler (Eckert, 1997).



Şekil 2.1. a) Uzun aralıklı düzene sahip kristalin yapı b) kısa aralıklı düzene sahip metalik cam yapısı (Aybar, 2004).

Metalik camların oluşması için, sıvı metal likidüs (sıvılaştırma) sıcaklığının üzerinden doğrudan doğruya kendine has cam sıcaklığının altına hızla soğutulur. Cam sıcaklığı kristalleşme sıcaklığının oldukça altındadır. Cam sıcaklığının (T_g) ergime sıcaklığına (T_m) oranına “Azalan cam sıcaklık oranı” ($T_{rg} = T_g/T_m$) denir. Bu oranın büyük olduğu alaşımlar cam olarak kolay katılaşırlar. Metalik alaşımların çoğunda bu oran 0,3 ile 0,6 arasında değişmektedir (Yönet, 1997).

Önceleri metalik camlar ergiyik durumdan 10^5 - 10^6 Ks⁻¹ hızlarında soğutma ile elde edilirken, son zamanlarda geliştirilen alaşımlarda 1-100 Ks⁻¹ veya daha az soğutma hızı yeterli olmaktadır. Bu tür malzemelerin boyutları, hızlı soğutmayla üretilen şeritlerle karşılaştırıldığında daha büyüktür ve 10x100 mm kalınlıklara kadar üretilmektedir. Bu yeni alaşımlar “kütle metalik camlar” (“Bulk metallic glasses”) olarak adlandırılır (Gaşan, 2003).

2.1. Metalik Camların Özellikleri

Kütle metalik camlar, sahip oldukları üstün mekanik özellikleri ile, mühendislik uygulamaları alanında, artan ilgiye sahiptir (Hu, et al, 2003; Chen et al., 2006). Pek çok araştırma metalik camların, kristalin alaşımlardan farklı, yeni bir atomik konfigürasyona sahip olduğunu açığa çıkarmaktadır (Eckert, 1997; Zhang, et al., 2007). Kristal yapılı malzemelere göre metalik camlar daha iyi manyetik, mekanik, korozif ve elektriksel özelliklere sahiptir (Şahingöz, 1996). Çizelge 2.1’ de kristal yapılı malzemeler ve metalik camlara ait özelliklerin karşılaştırması verilmiştir.

Çizelge 2.1. Metalik camlar ile kristal yapılı malzemelerin karşılaştırılması (Şahingöz, 1996)

| Özellik | Metalik cam | Kristal alaşım |
|----------------------|-------------|----------------|
| Yapı | Amorf | Kristal |
| Bağ | Metalik | Metalik |
| Akma dayanımı | Yüksek | Düşük |
| Sertlik | Yüksek | Düşük |
| Kırılma | Sünek | Sünek |
| Kırılma dayanımı | Yüksek | Yüksek |
| Korozyon direnci | Yüksek | Düşük |
| Elektrik iletkenliği | Yüksek | Yüksek |
| Manyetik özellik | Manyetik | Fero manyetik |

Metalik camların mekanik özelliklerine bakıldığında, mukavemet değerleri >125 kg/mm^2 , sertlik değerleri $800-1100$ kg/mm^2 , elastisite modülleri $10000-15000$ kg/mm^2 kadardır. Sürtünme katsayıları düşüktür ve aşınma özellikleri oldukça iyidir. Ayrıca Cr ilavesi ile aşınma direnci fazlasıyla geliştirilebilir (Greeneche, 1998). Seramik malzemelere göre daha tokurlar (Telford, 2004). Bu özellikleriyle metalik camlar birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Bazı metalik camların mekanik özellikleri Çizelge 2.2’ verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı metalik camların mekanik özellikleri (Yönet, 1997)

| Alaşım | Sertlik (HV) | Akma mukavemeti (kg/mm^2) | Elastisite modülü (kg/m^2) |
|--|--------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ | 1100 | 370 | 16900 |
| $\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$ | 835 | 249 | 13800 |
| $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$ | 792 | 243 | 13200 |
| $\text{Pd}_{64}\text{Ni}_{26}\text{P}_{20}$ | 452 | 158 | 9370 |

Metalik camlar, paslanmaz çeliklere kıyasla daha yüksek korozyon direncine sahiptir. Metalik camlar yüksek enerji seviyesine sahip olmasına rağmen korozyon direnci yüksek malzemelerdir. Yapısal hataların olmaması ve kimyasal homojenlik korozyon direncinin yüksek olmasını sağlayan etkenlerdir. Ayrıca camı yapıdaki malzeme, kristalin yapıya göre daha yüksek enerjiye sahip olması nedeniyle, camı yapının daha reaktif olması sonucu ile karşılaşılır. Bu sebeple yüzeyde hızla pasif bir film oluşur ve metalik camlar korozyondan korunur (Güngör, 2008). Bazı metalik camların ve kristalin malzemelerin korozif özellikleri Çizelge 2.3’ te verilmiştir (Yönet, 1997).

Çizelge 2.3. Bazı metalik camların ve kristalin malzemelerin korozif özellikleri (Yönet, 1997)

| Alaşım | Korozif etken | Korozyon hızı (mm/yıl) |
|------------------------------|---------------|------------------------|
| Kristal $Cu_{50}Zr_{50}$ | Molar HCl | 1.2 |
| Camsı $Cu_{50}Zr_{50}$ | Molar HCl | 0.15 |
| Kristalin paslanmaz çelik | % 10 $FeCl_3$ | 120 |
| Camsı $Fe_{72}Cr_8P_{13}C_7$ | % 10 $FeCl_3$ | < 0,0001 |

Metalik camlar üstün magnetik özelliklere sahiptir. Yapı tamamen üniform olduğu için kolay magnetize olabileceği yön yoktur, yani metalik camlar magnetik alan bakımından izotropdur (Yönet, 1997). Metalik camların magnetik özellikleri sadece alaşım bileşimine bağlı değildir; hazırlama yöntemi ve su verme hızı da magnetik özellikleri etkileyen faktörlerdendir (Prasad, et al., 1984).

2.2. Metalik Camların Üretim Yöntemleri

Metalik camların üretim yöntemleri hızlı katılaştırma ve katı hal yöntemleri olmak üzere iki grup altında incelenebilir. Hızlı katılaştırma yöntemiyle metalik cam oluşturmada önemli olan üretim koşulları; soğutma hızı ve sıvının aşırı soğuma derecesidir. Soğutma hızı kristal oluşumu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Metalik camlar için kristalleşmenin engellendiği soğutma hızı $10^5-10^{10} Ks^{-1}$ dir. Cam ısıtılırken kristalleşmenin kontrolü sağlanmalıdır. Her iki durumun gerçekleştiği kinetik şartlar farklıdır (Güngör, 2008).

Katı hal yöntemlerinde başlangıç malzemesi olarak katı fazdaki malzemeler kullanılmaktadır ve hal değişimi görülmemektedir. Bu yöntemler; basınçlı uygulamalar, iyon irradyasyonu, elektron irradyasyonu, nötron irradyasyonu, iyon

implantasyonu, intermetalik bileşiklerin hidrürasyonu, mekanik öğütme ve mekanik alaşımlandırmadır (Güngör, 2008).

Çizelge 2.4. Hızlı katılaştırma yöntemleri (Güngör, 2008)

| | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|---|---|
| Hızlı Katılaştırma Yöntemleri | Atomik Kondensasyon Yöntemleri | Elektrolizle çöktürme (Elektrodepolama) Buharla çöktürme (Fiziksel buhar depolama) Kimyasal çöktürme (Kimyasal buhar depolama) Plazma jeti ile çöktürme Parçalama soğutması | |
| | Sıvıdan Katılaştırma Yöntemleri | <i>Atomizasyon yöntemleri</i> | Püskürtme kaplaması |
| | | <i>Atomize olmayan yöntemler</i> | Ergiyik ekstrüzyonu Soğutucu blokta ergiyik döndürme Düzlemsel akış dökümü Ergiyikten lif çekme Ergiyik çıkarma |

Hızlı katılaştırma işlemleri ile üretilen amorf katılar, hızlı soğutulmuş sıvılardır ve amorf katının elde edilmesi iki ana faktöre bağlıdır;

- Katılma sıcaklığında, hızlı soğutulmuş sıvı faz ile daha kararlı katı fazlar arasındaki serbest enerji farkı çok küçük veya negatif olmalıdır.
- Seçilen alaşımda kristalin fazın oluşum hızı, amorf fazın oluşum hızından küçük olmalıdır (Gaşan, 2003).

2.3. Metalik Camların Kristalizasyonu

Metalik camların kristalizasyon çalışmaları, dengeden uzak faz dönüşümü mekanizmalarının ve kontrollü inceltilmiş mikroyapının üretiminin anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir (Wang, et al., 2007).

Herhangi bir yöntemle üretilen metalik camlar yapı olarak dengeden uzaktırlar, fakat düşük enerjili “ideal” yarı kararlı amorf hale doğru, homojen bir süreçle yavaşça gevşerler. Gevşeme, kısa aralık düzenlerindeki değişikliklerle meydana gelir. Kristalizasyona sebep olmayacak, düşük sıcaklıktaki tavlama ile fiziksel özelliklerde çeşitli değişiklikler (Curie sıcaklığı, elektriksel özdirenç, özgül ısı ve bazı alaşımlarda sünekliğin azalması gibi) belirlenmiştir. Bu değişimlerin gevşeme sürecinden dolayı oldukları varsayılır.

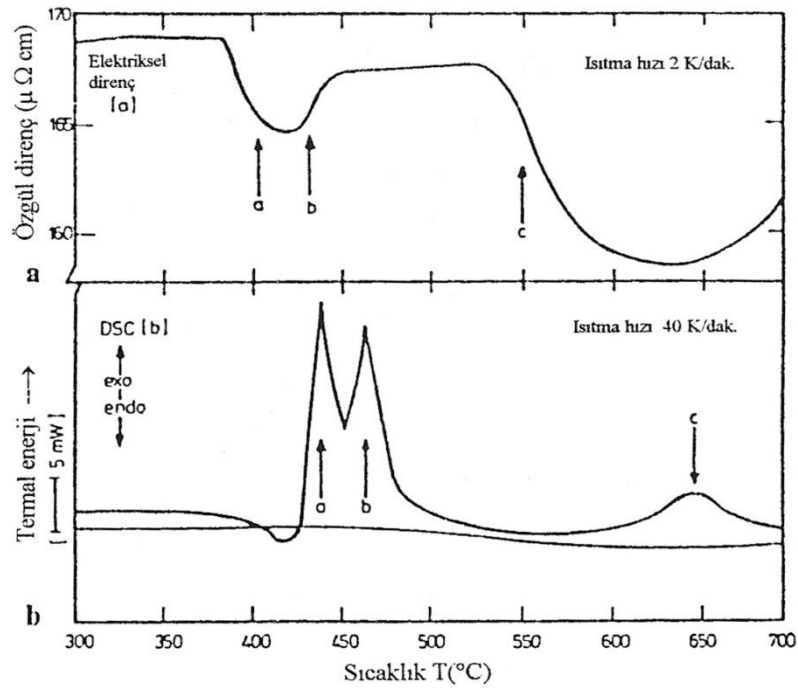
Amorf durum yarı kararlı bir hal olduğundan, daha kararlı kristal hale dönüşme olasılığına sahiptir. Metalik camların, manyetiklik, yüksek setlik ve mukavemetle birleşen süneklik ve korozyon direnci gibi mükemmel özelliklerinin kristalizasyon sırasında bozulduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple kristalizasyon mekanizmasının anlaşılması, kristalizasyonu engellemek ya da kontrol altına alabilmek için gereklidir. Ayrıca, kontrollü kristalizasyon, sıvı ya da kristal yapılardan elde edilemeyen kısmen ya da tamamen kristalleşmiş özel mikroyapılar elde etmek için kullanılır.

Kristalizasyon davranışı bilimsel olarak ilgi çeken bir konudur. Yapı, yoğunluk, öz ısı, korozyon direnci gibi özellikleri karşılaştırmak için aynı kompozisyonla sadece bir tek faza kristalleşen amorf alaşımları kullanmak önem taşımaktadır (Köster and Herold, 1981).

2.3.1. Kristalizasyon için kullanılan deneysel yöntemler

Metalik camlarda kristalizasyon süresince özelliklerde meydana gelen değişimler birçok araştırmada incelenmiştir. Elektriksel özdirenç, bir katının yapısına

bağlı hassas parametrelerden biridir. Kristalizasyon ya da diğer faz dönüşümleri, direnç-sıcaklık diyagramındaki değişimlerle gözlenebilir. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), sıcaklık ve ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak metalik camlarda oluşan faz değişimleri üzerinde kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon ısısı gibi bilgilerin elde edilmesinde kullanılır. Bu ölçümlerle elde edilen diyagramlara örnek olarak Şekil 2.2’ de $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (METGLASS 2826A)’ a ait, öz direnç-sıcaklık diyagramı ve DSC diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.2. $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ' nın kristalizasyonu (a) Elektriksel öz direnç değişimi (b) DSC diyagramı (Köster and Herold, 1981)

DSC diyagramındaki pikler kristalizasyonu gösterirler. Kristalizasyon sıcaklığı olarak tanımlanan pik sıcaklıkları, malzemeye ait ergime sıcaklığı kadar kesin tanımlanamazlar, sıcaklıkla birlikte şiddetli bir şekilde artan kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığını belirtirler. Bu sıcaklığı ölçmek basittir fakat amorf alaşımın kararlılığını karşılaştırmada yeterli bir yöntem değildir. Kristalizasyon reaksiyonlarının genellikle yüksek hızda meydana geldiği izokronal ısıtmaya ek olarak

kristalizasyon hızı; tavlama süresi karşısında, farklı fakat sabit sıcaklıklarda yapılan izotermal ısı uygulama deneyleriyle elde edilebilir. Kristalizasyon süreci karmaşık, fiziksel bir özellikteki süreksizlik ile malzemeye ait bir kristalizasyon reaksiyonu arasındaki ilişkinin belirlenmesi, x-ışını difraksiyonu ya da elektron difraksiyon teknikleriyle yapı analizi ile mümkündür.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), kristalizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları hakkında bilgi verir, fakat numuneye ait çok küçük bir parça incelenebileceğinden, bu yöntemin diğer yöntemlerle birleştirilerek metalik camların kristalizasyon analizinde kullanılması daha iyi sonuçlar verecektir (Köster and Herold, 1981).

2.3.2. Amorf alaşımlardaki kristalizasyon reaksiyonları

Kristalizasyonun genellikle çekirdeklenme ve büyüme süreçleriyle oluştuğu gözlenmiştir. Amorf bir alaşımın kristalizasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonların tam olarak anlaşılabilmesi için konsantrasyona bağlı olarak çizilen çeşitli fazlara ait serbest enerji diyagramı kullanılır. Kristalizasyon sıcaklığı ve reaksiyon türü alaşımın bileşimine bağlıdır.

Konsantrasyona bağlı olarak, yarı kararlı amorf fazın kristalin faza dönüşümü aşağıdaki reaksiyonlardan biri ile gerçekleşir (Köster and Herold, 1981).

- Allotropik kristalizasyon
- Birincil Kristalizasyon
- Ötektik Kristalizasyonu

2.3.2.1. Allotropik kristalizasyon

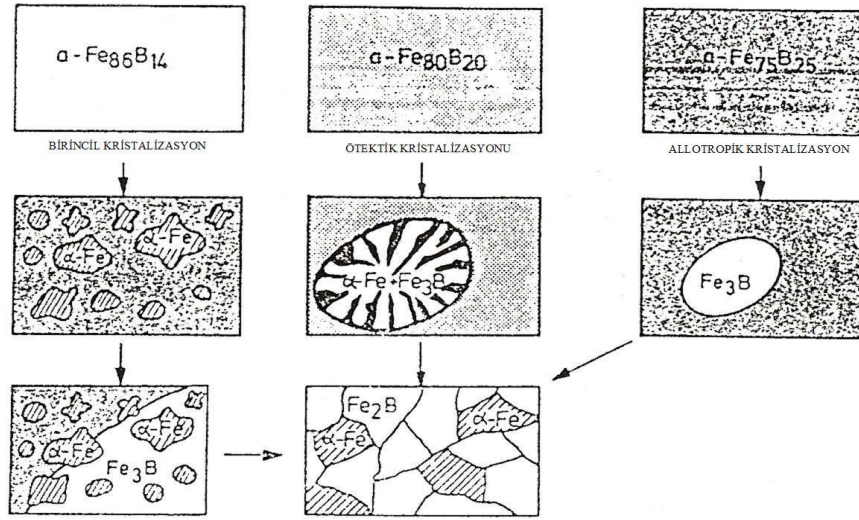
Allotropik kristalizasyon; amorf alaşımın, konsantrasyonda herhangi bir değişiklik olmadan, aşırı doymuş bir alaşıma ya da yarı kararlı veya kararlı kristalin bileşiğine dönüşmesidir. Bu reaksiyon sadece saf elementlere ya da bileşiklere yakın konsantrasyon aralıklarında meydana gelir. Aşırı doymuş fazlar bu reaksiyon sırasında kristaline dönüşürler, ardından çökme reaksiyonu ile ayrışır ve yarı kararlı bir bileşik, faz dönüşümü ile kararlı bir faza dönüşür (Köster and Herold, 1981).

2.3.2.2. Birincil kristalizasyon

Birincil kristalizasyon; fazlardan birinin ilk olarak kristalleşmesidir. Amorf matris daha sonra ya da daha yüksek sıcaklıklarda dönüşüme uğrar. Dağılmış birincil kristalize olmuş faz, amorf matrisin kristalizasyonu için tercih edilen çekirdeklenme görevini görebilir (Köster and Herold, 1981).

2.3.2.3. Ötektik kristalizasyonu

Ötektik kristalizasyon; iki kristalin fazın süresiz bir reaksiyon ile eşzamanlı olarak kristalizasyonudur. Bu reaksiyon iki kararlı faz arasındaki bütün konsantrasyon aralıklarında meydana gelebilir. Reaksiyon süresince konsantrasyonda herhangi bir değişiklik olmaz. Ancak ortak kristalize olan iki bileşen, iki faza ayrılmalıdır. Bu yüzden ötektik kristalizasyon, bileşenlerin ayrılmadığı allotropik kristalizasyona göre daha uzun sürede gerçekleşir. Bu tipik kristalizasyon reaksiyonları şematik olarak Şekil 2.3' te Fe-B metalik camı için gösterilmiştir.

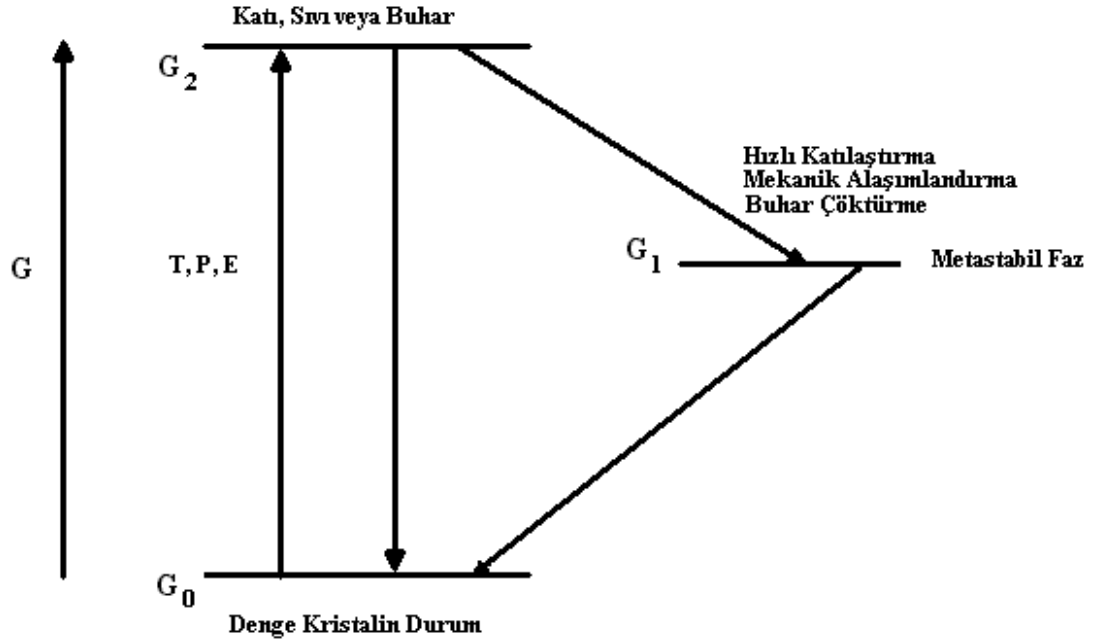


Şekil 2.3. Amorf Fe-B alaşımında tipik kristalizasyon reaksiyonlarının şematik gösterilişi (Köster and Herold, 1981).

3. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA

Malzeme bilimciler tarafından yapılan bilimsel araştırmalar, doğrudan malzeme özelliklerinin ve performansının geliştirilmesine yöneliktir. Malzemelerin mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki önemli gelişmeler, kimyasal modifikasyonlar ve geleneksel olarak ısı, mekanik ve termomekanik işlemler ile elde edilebilmektedir. Bununla birlikte, geleneksel malzemelerden daha “sert, güçlü, rijit ve hafif” malzemelere karşı artan talep, ileri (teknoloji) malzemelerin geliştirilmesi ve tasarlanmasına yol açmaktadır (Suryanarayana, 2001).

İleri teknoloji malzemelerinin yapı ve bileşimi, denge dışı koşullar altındaki işlemler ile çok daha iyi kontrol edilebilir. Bu işlemler arasında ticari amaçla kullanılanlar; hızlı katılaştırma, mekanik alaşımlandırma, plazma ve buhar çöktürme işlemleridir. Bu tekniklerin esası, malzemelerin denge dışı durumda “enerji verme ve su verme” ile üretilmesidir (Şekil 3.1). Enerji verme; ergitme, buharlaştırma, ışınlama, basınç uygulama veya plastik deformasyonla mekanik enerjinin depolanması gibi bazı dış güçler vasıtasıyla, malzemelerin oldukça yüksek denge dışı konuma getirilmesidir. Enerji verme genelde katı halden, sıvı veya gaz hale dönüşümü ifade edebilir. Malzeme daha sonra su verme ile katı duruma getirilir ve istenilen kimyasal bileşim ve mikroyapının elde edilmesi amacıyla, sonradan yapılacak olan ısı işlemler için ön malzeme olarak kullanılabilir. Bu işlemlerden geçirilerek hazırlanan malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, geleneksel katılaştırma işlemleri ile hazırlanan malzemeler ile karşılaştırıldığında daha üstündür (Suryanarayana, 2001).



Şekil 3.1. Denge dışı malzemelerin üretiminde, “enerji verme ve su verme” temel anlayışı (Suryanarayana, 2001).

Mekanik alaşımlandırma yöntemi, hızlı katılaştırma yöntemine kıyasla, malzemenin denge durumundan çok daha fazla uzaklaşmasını sağlar ve denge dışı malzemelerin geliştirilmesinde çok büyük bir potansiyele sahiptir. Çizelge 3.1’ de farklı işlemler için hesaplanmış olan denge durumundan sapmalar sunulmuştur (Suryanarayana, 2001).

Çizelge 3.1: Farklı denge dışı tekniklerden elde edilen denge durumundan sapmalar (Suryanarayana, 2001).

| Teknik | Etkili su verme hızı (K/s) | Dengeden maksimum sapma (kj/mol) |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Katı hal su verme | 10^3 | 16 |
| Hızlı katılaştırma | 10^5-10^8 | 24 |
| Mekanik alaşımlandırma | - | 30 |
| Mekanik soğuk işlem | - | 1 |
| Işınım/iyon implantasyon | 10^{12} | 30 |
| Buhardan kondansasyon | 10^{12} | 160 |

Mekanik alaşımlandırma, homojen dağılıma sahip, kontrollü ve oldukça ince tozlardan oluşan çoğunlukla bir katı hal reaksiyonu şeklinde gerçekteşen yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemidir. Başka bir ifadeyle, son derece homojen mikroyapılar üretmek için toz malzemelerin genellikle asal bir ortamda yoğun öğütme işlemi ile sürekli olarak kırılma, soğuk kaynaklanma ve yeniden kırılma ile yeniden kaynaklanmaya maruz bırakıldığı, düşük sıcaklıkta alaşım üretme yöntemine mekanik alaşımlandırma denilmektedir (Kılınç, 1999).

Son yıllarda, Suryanarayana tarafından yapılan yayınlarda da gösterildiği gibi, malzeme bilimi araştırmalarında mekanik alaşımlandırma ve öğütme önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Yüksek enerjili mekanik alaşımlandırma tekniği, bilya-toz-bilya çarpışmalarının sebep olduğu, tekrarlanan mekanik deşormasyonlar ile başlangıç toz karışımı bileşenleri arasındaki katı hal reaksiyonlarına dayanır. Elementlerin yapı içindeki yayınıminin artmasıyla çok sayıda yapısal kusur oluşur. Latis içerisinde gerilme meydana gelir ve sonuç olarak kristal daha küçük parçalara ayrılır. Bu tekniğe artan ilgi, mükemmel kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklere sahip malzemelerin, diğer tekniklere göre, daha kolay ve daha düşük maliyetle elde edilmesini sağlamasından dolaydır (Ruggeri, 2001).

3.1. Mekanik Alaşımlandırmanın Gelişim Süreci

Mekanik alaşımlandırma, 1966' da International Nickel Company (INCO) Paul D. Merica Research Laboratuvarında, John Benjamin ve meslektaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu teknik, gaz türbin uygulamaları için üretilen, nikel esaslı alaşımlarda oksit dağılımının yüksek sıcaklık mukavemetinin arttırılmasının amaçlandığı, uzun araştırmaların bir sonucudur (Suryanarayana, 2001).

1960' lı yılların başlarında INCO Paul D. Merica Research Laboratuvarında grafit alüminyum alaşımlarının üretilmesi için bir yöntem geliştirildi. Bu yöntemde püskürtme ile nikel kaplanmış grafit partikülleri argon gazı püskürtülerek bir ergiyik

alüminyum banyo içine daldırılarak üretilmiştir. Aynı teknik ince refrakter oksit partikülleriyle kaplanmış nikel dağılımıyla aşılana nikel esaslı alaşımlara denenmiştir. Ancak bu kaplamaların çok hassas olarak yapılan analizleri sonucu başarısız olduğu tespit edilmiştir. Bu konuyla ilgili diğer çalışmalarda başarısızlıkla sonuçlandığı için araştırmacılar ilgilerini bilyalı öğütme işlemine çevirmişlerdir (Suryanarayana, 2001).

Bilyalı öğütme kobaltın tungsten karbür ile kaplanmasında uygulanmıştır. Bu nedenle bilyalı öğütmeyle tungsten karbür gibi sert bileşiklerle kobalt ve nikel gibi yumuşak metallerin kaplanabileceği görülmüştür. Benjamin aşağıdaki bilgilerden faydalanarak bilyalı öğütme ile kompozit toz partikülleri üretmeyi başarmıştır:

- Soğuk kaynaklanmayı ve işlem süresini azaltmak için gerekli olan plastik deformasyonu yüksek enerjili bilyalı öğütme kullanarak sağlamak.

- İleri alaşım ve saf metal tozlarından oluşan bir karışım kullanarak elementin reaktivitesini azaltmak (çünkü bir metalin bileşik ya da alaşım içindeki reaktivitesi, saf halindeki reaktivitesinden daha azdır).

- Yüzey aktif elemanlarının (surface-active agents) katılmaması, tozların kirlenmesine ve havayla temaslar sonucunda da yanmış ince tozların oluşmasına neden olur.

- Bir toz ürünün ince bir iç yapıya sahip olması sürekli meydana gelen soğuk kaynak ve kırılma arasındaki etkileşime bağlıdır. Ancak parçacık boyutunun tümü nispeten iridir ve bu nedenle de kararlıdır. Mikro yapının saflığı genel olarak mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş tozların özelliklerine bağlıdır (Suryanarayana, 2001).

Kompozit toz üretimine imkan veren bu yöntem, tamamen farklı bir işlem ile thoria dağılımlı nikel'in özelliklerinin analiz edilmesiyle yeniden üretilmiştir. Bu başarı Benjamin ve çalışma arkadaşlarını cesaretlendirdi ve thoria dağılımlı bir nikel-krom-alüminyum ve titanyum alaşımı üretmek için deneylere başladılar ve bu alaşımı da üretmeyi başardılar. Önce deneyler küçük hızdaki çalkalayıcı (shaker) değirmende daha

sonra da 1 galonluk bilyalı değirmende karıştırarak yapılmıştır. Bu başarı, endüstriyel alanda oksit dispersiyon sertleştirmeli (ODS) alaşımlar üretmek için mekanik alaşımlandırma gibi bir yöntemin ortaya çıkmasını sağlamıştır (Suryanarayana, 2001).

Bu yöntem Benjamin tarafından geliştirilmiştir, fakat Ewan C. Mac Queen tarafından *mekanik alaşımlandırma* olarak tanımlanıp patenti alınmış ve literatürde bu terimle anılmaya başlanmıştır (Suryanarayana, 2001).

Mekanik alaşımlandırma, ticari öneme sahip ve bilimsel açıdan çekici birçok malzemenin üretilmesini sağlar. Mekanik öğütme ile Y-Co intermetalik bileşiğinden 1981' de, ve Ni-Nb sisteminde harmanlanmış elementer toz karışımlarından 1983' de, bilyalı öğütme ile amorf fazın oluşturulması ile, mekanik alaşımlandırma işlemi önemli bir denge dışı işlem tekniği olarak kabul edilmiştir. 1980' lerin ortalarından başlayarak, aşırı doymuş katı çözeltiler, kristalin ve yarı kristalin ara fazlar ve amorf alaşımları içeren çok farklı türde, kararlı ve kararsız fazların üretilmesi için çok sayıda inceleme ortaya konulmuştur (Suryanarayana, et. al, 2001). Bu basit ancak etkili mekanik alaşımlandırma tekniğini, metallere, seramiklere, polimerlere ve kompozit malzemelere uygulamak ve tekniğin esaslarını modelleme çalışmaları ile anlayabilmek için 1990' ların başından beri çalışmalar devam etmektedir. Aşağıda mekanik alaşımlandırmanın nitelikleri verilmiştir (Suryanarayana, 2001):

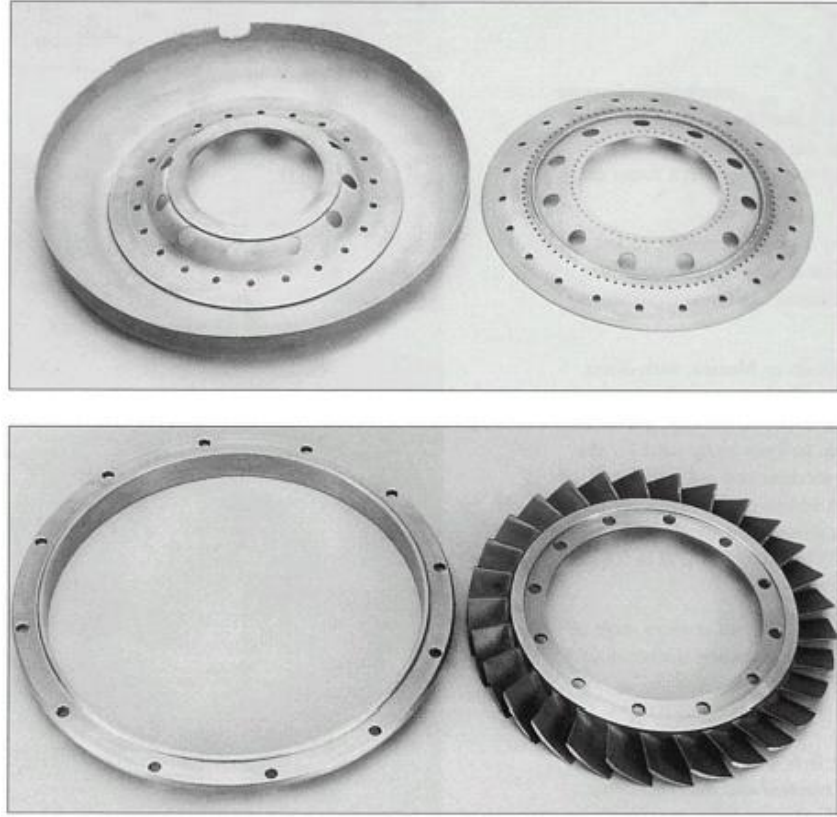
- İkinci faz (genellikle oksit) partiküllerinin ince dispersiyonunun üretilmesi,
- Katı çözünebilirlik limitinin genişletilmesi,
- Nanometre mertebesine tane boyutunun inceltilmesi,
- Yeni kristalin ve yarı kristalin fazların sentezi,
- Amorf (camsı) fazların geliştirilmesi,
- Düzenli intermetaliklerin düzensizleştirilmesi,
- Alaşımlandırılması güç elementleri alaşımlandırma imkanı,
- Düşük sıcaklıklarda kimyasal (yer değiştirme) reaksiyonlarının teşviki.

3.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları

1970'li yıllardan başlayarak önemli gelişmeler kaydeden bu üretim tekniği başlangıçta özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek performans göstermesi gereken parça üretimine yönelik olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntem kompozit parça üretimindeki ergime ve katılaşmadan kaynaklanan problemleri ortadan kaldırarak, oksit parçacıklarının matris içerisinde homojen olarak dağılımını mümkün kılmaktadır. MA ile üretilen kompozit malzemeler içerisinde homojen olarak dağılmış oksit parçacıklar ile kontrollü ve dengeli mikroyapı, malzemeye ergime derecesine yakın bir sıcaklığa kadar önemli ölçüde mukavemet kazandırmaktadır (Arık ve ark., 1999).

Mekanik olarak alaşımlandırılmış malzemeler endüstrinin birçok kolunda uygulama alanı bulmaktadır. Bu uygulamalar, ileri teknoloji malzemeleri (magnetik malzemeler, süper iletkenler, fonksiyonel seramikler), intermetalikler, nano kompozitler, katalistler, hidrojen depolama malzemeleri, gaz emiciler ve organik bileşiklerin çözünürlüğünün modifikasyonunu ile atık yönetimini kapsamaktadır. Fakat mekanik olarak alaşımlandırılmış malzemelerin başlıca endüstriyel uygulamaları, termal işlemler, cam işlemleri, enerji üretimi, havacılık ve diğer endüstri alanlarıdır (Suryanarayana, 2001).

1990' ların başlarında Al-Ti alaşımlarının geliştirilmesinden sonra genellikle farklı alaşımların geliştirilmesi yerine, işlem basamaklarının ve mekanik alaşımlandırma sonrası uygulanan işlemlerle yapısal değişiklikler sağlayan çalışmalara hız verilmiştir. Nano boyutlu tozların mekanik alaşımlandırma yöntemiyle üretimi sağlanmıştır. Buna paralel olarak Fe ve Ni bazlı alaşımların (MA 754-MA 956) üretimi de gerçekleştirilmiştir (Bostan, 2003). Şekil 3.2' de MA 754 INCONEL alaşımından üretilen bazı gaz türbin motor parçaları gösterilmiştir. Çizelge 3.2' de mekanik alaşımlandırmanın gelişimindeki önemli dönüm noktaları verilmiştir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 3.2. MA 754 INCONEL alaşımından üretilen bazı gaz türbin motor parçaları (Suryanarayana, 2001).

Çizelge 3.2. Mekanik alaşımlandırmanın gelişimindeki önemli dönüm noktaları (Suryanarayana, 2001).

| | |
|---------|---|
| 1966 | ODS nikel esaslı alaşımların geliştirilmesi |
| 1981 | İntermetaliklerin amorflaştırılması |
| 1982 | Düzenli bileşiklerin düzensiz hale getirilmesi |
| 1983 | Harmanlanmış elementer toz karışımlarının amorflaştırılması |
| 1987/88 | Nano kristalin fazların üretilmesi |
| 1989 | Yer değiştirme reaksiyonlarının meydana gelmesi |
| 1989 | Yarı kristalin fazların üretilmesi |

ABD' nin 1996' da düzenlediği Çöl Fırtınası Operasyonu sırasında geniş bir biçimde kullanılan, mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş MRE (Meal,Ready-toEat)

ısıtıcıları, bu basit işlemin ticarileşmesinin en güzel örneklerinden biridir. Bu ısıtıcılar, mekanik alaşımlandırma ile çok ince boyutta öğütülmüş Mg ve Fe tozlarını içermekte olup, su ile temas halinde ısı üretmektedirler. Son zamanlarda Alman Zoz ve Japon Fukuda Metal Foil and Powder şirketleri boyalar ve lehimler için günlük 600 kg (yıllık 200 ton) mekanik olarak alaşımlandırılmış malzeme üretmek için birleşmişlerdir. Tüm bu uygulamalarda mekanik alaşımlandırmanın en büyük avantajı, ürünün segregasyon içermeksizin çok yüksek oranda homojen olmasıdır (Gaşan, 2003).

3.3. Mekanik Alaşımlandırma İşlem Parametreleri

Geçerli bir mekanik alaşımlandırma işlemi, tozların doğru oranda karıştırılması ve toz karışımının çelik bilyalarla birlikte öğütücüye konmasıyla başlar. Bu karışım, her toz partikülünün bileşimi başlangıçla aynı olduğu kararlı duruma ulaşıncaya kadar belirlenmiş süre boyunca öğütülür. Öğütülen toz daha sonra birleştirilir ve istenen mikroyapı ve özellikleri sağlamak için ısıl işleme tabi tutulur. Bu yüzden mekanik alaşımlandırmanın en önemli parametreleri hammaddeler, öğütücü ve işlem parametreleridir (Suryanarayana, 2001). Tozun son yapısını etkileyen parametreler şunlardır :

- Öğütücü tipi
- Öğütme kabı
- Öğütme hızı
- Öğütme süresi
- Öğütme ortamı
- Bilya/toz ağırlık oranı
- Öğütme kabı doluluk miktarı
- Öğütme atmosferi

- İşlem kontrol kimyasalı
- Öğütme sıcaklığı.

Bütün bu parametreler birbirleri ile bağlantılı olduğundan doğru seçilmiş parametreler son ürün özelliklerinde olumlu sonuçlar verecektir.

3.3.1. Hammaddeler (Kullanılan tozlar)

Mekanik alaşımlandırma işleminde genellikle boyutları 1-200 µm arasında değişen ticari saflıkta tozlar kullanılır. Fakat toz partikül boyutu, öğütücü bilya boyutundan küçük olması haricinde çok kritik değildir. Bunun nedeni, zamanla gittikçe artan toz partikül boyutundaki düşüş ve sadece birkaç dakikalık öğütme sonrasında birkaç mikron değerine ulaşmasıdır. Kullanılan tozlar saf metal, esas alaşımlar, ön alaşımlandırmış tozlar ve refrakter bileşenleri olarak geniş bir sınıflandırmayla ayrılır. Mekanik alaşımlandırma işleminin ilk günlerinde toz karışımının hacimce en az % 15 i, alaşımlamayı sağlaması veya bağlayıcı görev yapması için, sıkıştırma ile deforme edilebilen sünek metal tozu içermesi gerektiği ileri sürülmüştü, bununla birlikte son yıllarda tamamen gevrek malzemeler başarılı bir şekilde öğütülerek alaşım oluşturulmuştur (Suryanarayana, 2001).

3.3.2. Öğütücü tipi

Mekanik alaşımlandırılmış tozların üretiminde farklı türlerde yüksek enerjili öğütme ekipmanları kullanılır. Bu ekipmanların kapasiteleri, öğütme verimlilikleri ve ısıtma, soğutma vb. sağlayan ilave düzenlemeleri birbirinden farklıdır (Suryanarayana, 2001). Öğütülecek toz miktarı, toz boyutunu ve özelliklerini etkileyen parametrelere bağlı olarak uygun bir öğütücü seçilebilir. Öğütücüler aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

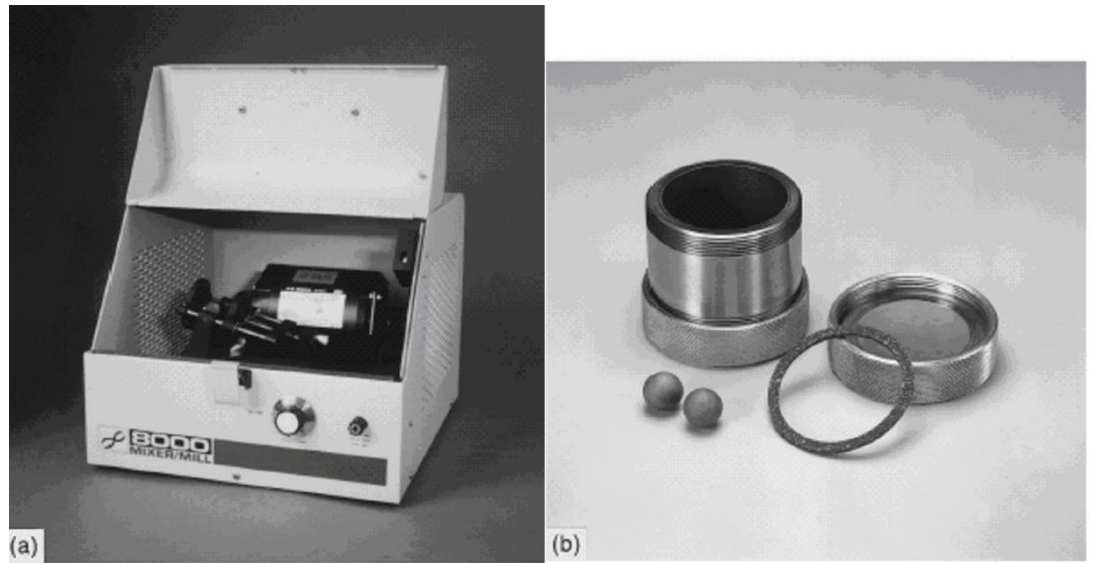
- Spex çalkalamalı öğütücüler
- Planetary bilyalı öğütücüler

- Atritör öğütücüler
- Ticari öğütücüler
- Yeni tasarımlar

3.3.2.1. Spex çalkalamalı öğütücü

Laboratuvar araştırmaları ve alaşım görüntüleme amaçları için çoğunlukla kullanılan bu tip öğütücüler, Spex öğütücüleri gibi, bir defada yaklaşık 10-20 g tozu öğütebilirler. Bu tip öğütücüler New Jersey’deki Spex CertPrep tarafından üretilmektedir. Yaygın kullanıma sahip bu öğütmede, içinde numune ve öğütücü bilyaların bulunduğu öğütme kabı dakikada birkaç bin kez geri-ileri salınım hareketine maruz kalır. Bu hareket vialin uç kısımlarındaki yatay hareketlerle birleştiğinde 8 ya da ∞ işareti şeklinde hareket eder. Vialin her hareketinde bilyalar numuneye çarpar ve vialin uç kısmında öğütme ve karıştırma bir arada olur. Çünkü genişlik (yaklaşık 5 cm) ve mengene hareketinin hızından (yaklaşık 1200 d/dk) dolayı bilyaların hızı yüksektir (yaklaşık 5 m/s) ve dolayısıyla darbe kuvveti çok yüksektir. Bu yüzden bu öğütme türü yüksek enerjili tür olarak adlandırılır.

Dizayn edilen en son öğütücülerde iki vial bulunmaktadır. Kullanılan vial, serleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silisyum nitür gibi farklı malzemelerden olabilir. şekil 3.3’te SPEX 8000 tipi öğütücü gösterilmektedir (Suryanarayana, 2001).



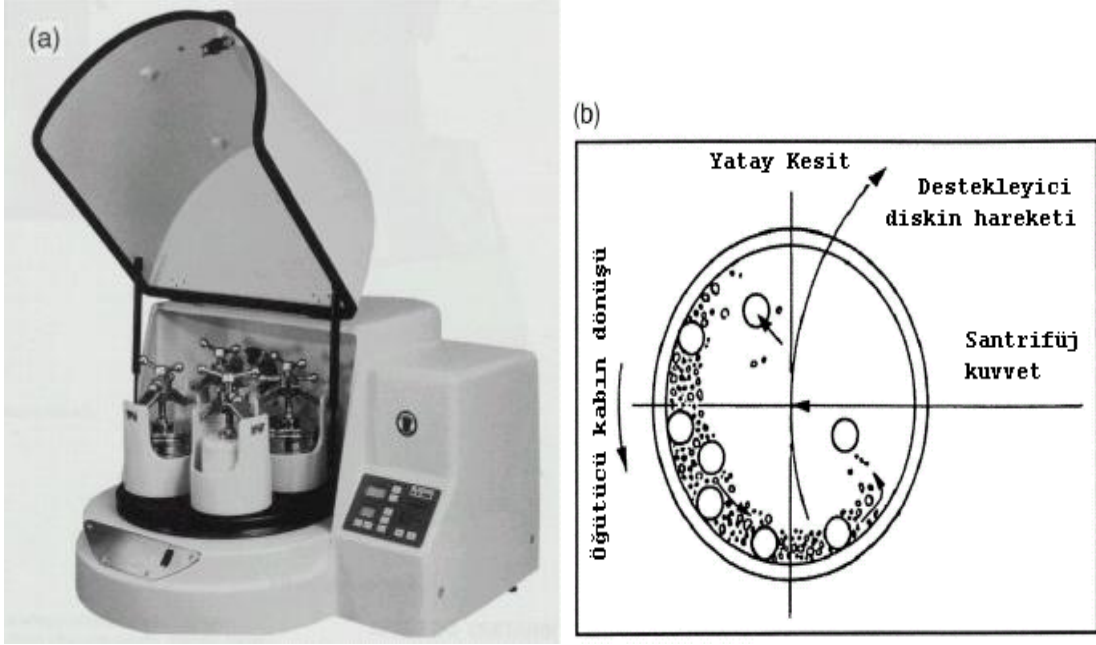
Şekil 3.3. a) SPEX 8000 öğütücü. b) Tungsten karbür öğütücü seti. SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ (Suryanarayana, 2001).

3.3.2.2. Planetary bilyalı öğütücü

Bir defada birkaç yüz gramlık toz öğütebilen bu tip öğütücü Almanya’ da Fritsch GmbH tarafından üretilmiştir. Vialler dönen bir taşıyıcı disk üzerine yerleştirilmiştir. Taşıyıcı disk ve vialin kendi ekseninde dönmesiyle oluşan merkezkaç kuvveti sebebiyle, malzeme ve bilyalarda hareket meydana gelir. Disk ve viallerin dönüş yönleri zıt olduğunda merkezkaç kuvvetler sırasıyla aynı yönde ve zıt yönde hareket ederler. Bu etkime, öğütücü bilyaların kabın iç cidarlarından aşağı doğru kaymasına sebep olur. Ardından bilyalar vialin iç cidarlarıyla çarpışarak darbe etkisi yaratır.

Disk ve vial dönüş hızları ilk modellerde bağımsız olarak kontrol edilemezken, yeni modellerde bu mümkündür. Bir öğütücüde iki (Pulverisette 5 ya da 7) ya da dört (Pulverisette 5) öğütme istasyonu olabilir. Öğütücü vialler ve bilyalar, agat, silisyum nitrür, krom çeliği, zirkonya, Cr-Ni çeliği, tungsten karbür ve plastik poliamid olarak sekiz farklı malzemeden üretilebilir. Bu tip öğütmede bilyaların lineer hızı Spex’ ten yüksek olmasına rağmen Spex öğütmede darbelerin frekansı çok daha yüksektir. Bu

yüzden Spex ile karşılaştırıldığında Fritsch Pulverisette daha düşük enerjili öğütme olarak değerlendirilir (Suryanarayana, 2001).



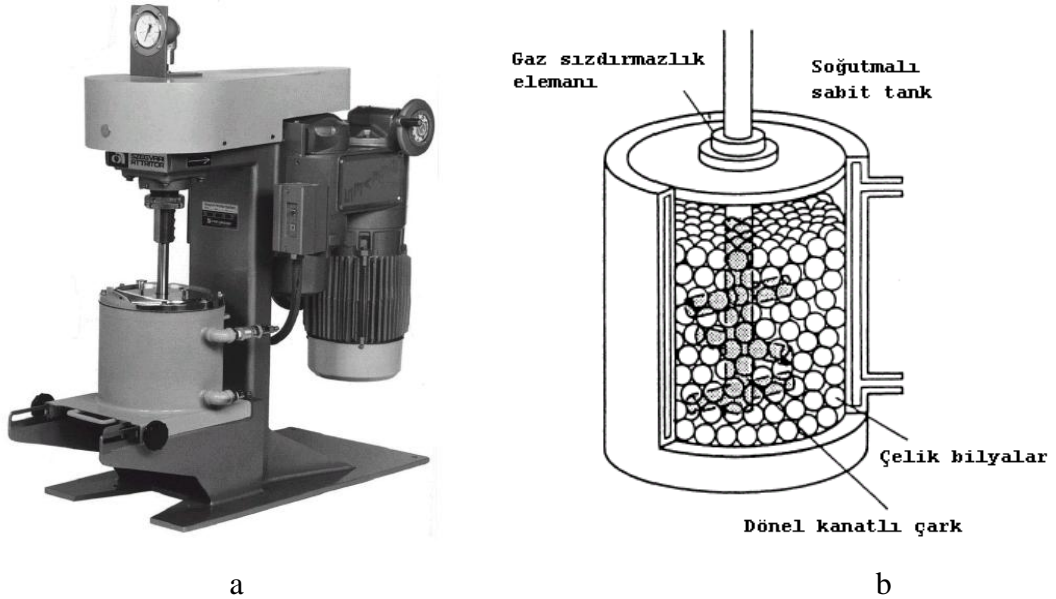
Şekil 3.4. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı. Gilson Company, Inc., Worthington, OH (Suryanarayana, 2001).

3.3.2.3. Atritör öğütücüler

Yarım doldurulmuş çelik bilyalarla, yatay dönen bir tamburdan oluşan geleneksel bir bilyalı öğütücüdür. Sürekli olarak dönen bilyalar metal tozlarının üzerine düşer ve böylece öğütme başlar. Dönme hızı ile birlikte öğütme hızı da artar. Yüksek hızlarda oluşan merkezkaç kuvveti toplar üzerindeki yerçekimi kuvvetinin etkisini azaltır ve bilyalar tamburun duvarına tutunurlar. Bu noktada öğütme hareketi durur. Daha yüksek enerjili bir atritör, içinde bir seri iticilerin bulunduğu dikey tamburdan oluşmaktadır. Birbirine göre uygun açılarda ilerleyecek şekilde kurulan iticiler bilyaları iterek enerji verirler. Bilyalar arası çarpışma, bilya ve kap duvarları arası çarpışma ve

bilya-şaft-itici arasındaki çarpışmalar toz partikül boyutunu azaltır. Güçlü bir motor tambur içindeki bilyaları hareket ettirmeye yarayan iticileri döndürmektedir.

Atritörler (Şekil 3.5) bir defada yüksek miktarlarda (0,5-40 kg arası) toz öğütebilirler. Öğütme ortamının hızı Fritsch ve Spex' ten çok düşüktür (yaklaşık 0.5 m/s). Farklı boyut ve kapasitelerde atritörler bulunmaktadır. Öğütme tankları ve kapları paslanmaz çelik ya da içerisi paslanmaz çelik kaplı alümina, silisyum karbür, silisyum nitrür, zirkonya, lastik ve poliüretandır. Öğütme araçları da cam, çakmak taşı, silisyum karbür, silisyum nitrür, zirkonya, karbon çeliği, krom çeliği, paslanmaz çelik ve tungsten karbür olabilir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 3.5. a) Model 1-S atritör b) Düşey atritör sistematik diyagramı. Union Process, Akron, OH (Suryanarayana, 2001).

3.3.2.4. Ticari öğütücüler

Ticari öğütücüler, diğer öğütücü tiplerine göre, çok daha geniş boyutlarda ve daha büyük kapasiteye sahiptirler. Ticari üretim kapasiteleri 1250 kg civarındadır.

Öğütme enerjisinin artmasıyla öğütme zamanı azalmaktadır. Spex ile yapılan 20 dakikalık öğütme, Invicta BX 920/2 tipi düşük enerjili öğütücüde 20 saatlik öğütmeye eşdeğerdir. Spex öğütücüyle birkaç dakika süren bir işlem, atritörde saatler, ticari öğütücüde günler sürebilir. Ancak farklı öğütme verimliliklerine bağlı olarak detaylar farklı olabilir (Suryanarayana, 2001).

3.3.2.5. Yeni tasarımlar

Son yıllarda özel amaçlar için yeni tasarımlar geliştirmiştir. Bunlar çubuklu öğütücü, titreşimli şase gibi ekipmanlar içerir (Suryanarayana, 2001).

3.3.3. Öğütme kabı

Öğütücü bilyaların kabın iç duvarına uyguladıkları darbelerle kap malzemesinin bir kısmını yüzeyden kopararak toza karıştırabileceği için, öğütme kabı olarak kullanılan malzemeler önemlidir. Bu durum, tozun kirlenmesine veya kimyasal bileşiminin değişmesine neden olabilir. Eğer öğütme kabı malzemesi tozdan farklı ise toz, öğütme kabı malzemesi ile kirlenmektedir. Diğer taraftan, eğer iki malzeme aynıysa, toz içine karışan ilave element miktarını karşılayacak uygun önlemler alınmadığı takdirde kimyasal olarak değişim söz konusu olur. Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co, WC-astarlı çelik ve yatak çeliği en yaygın kullanılan öğütme kabı malzemelerdir. Özel amaçlar için bazı özel malzemeler kullanılır. Bunlar, bakır, titanyum, sinterlenmiş korundum, yttria-stabilize zirkon, kısmi stabilize zirkon+yttria, safir, hamatit, sert porselen, Si₃Ni₄ ve Cu-Be gibi malzemelerdir. Öğütme kabının şekli de, özellikle kabın iç tasarımı olmak üzere önem taşır. Düz-uçlu ve yuvarlak uçlu Spex öğütme kabı kullanılmaktadır. Düz-uçlu öğütme kabında alaşımlandırmanın, yuvarlak-uçlu öğütme kabına göre belirgin olarak daha hızlı meydana geldiği tespit edilmiştir (Suryanarayana, 2001).

3.3.4. Öğütme hızı

Öğütme hızının artmasıyla, toza aktarılan enerji miktarında da artış olur. Fakat, öğütücünün tasarımına bağlı olarak, kullanılacak maksimum hız limitleri vardır. Örneğin, geleneksel bilyalı öğütücüde dönme hızının artması, bilyaların hareket hızını arttıracaktır. Kritik hızın üzerinde, bilyalar öğütme kabı duvarına yapışır ve herhangi bir darbe enerjisi üretmezler. Bu nedenle, maksimum çarpışma enerjisini üretmek için maksimum yükseklikten bilyaların düşüşünü sağlayan maksimum hız, kritik değerin altında olmalıdır (Koch, 1989).

Öğütme kabı sıcaklığının ulaşabileceği değer maksimum hızı sınırlayan bir başka faktördür. Sıcaklık artışı bazı durumlarda tozların alaşımlandırılması veya homojenleştirilmesini destekleyici difüzyon açısından avantaj olabilir. Fakat bazı durumlarda sıcaklık artışı dezavantaj olabilir, çünkü sıcaklık artışı dönüşüm işlemini hızlandırır ve öğütme esnasında oluşan aşırı doymuş katı çözeltilerin veya diğer stabil olmayan fazların bozulmasına sebep olabilir. Ayrıca yüksek sıcaklıklar tozların kirliliğinin artmasına neden olabilir. Nanokristalin oluşum boyunca, yüksek öğütme şiddetlerinde artan dinamik yeniden kristalleşme sebebiyle, ortalama kristal boyutunun arttığı ve kristallerde iç gerilmelerin azaldığı belirtilmiştir (Suryanarayana, 2001)

3.3.5. Öğütme süresi

Öğütme süresi en önemli parametredir. Normal şartlarda süre, toz partikülleri arasındaki kırılma ve soğuk kaynaklanma kararlı hale gelecek kadar seçilir. Gerekli olan süre, kullanılan öğütücü tipine, öğütmenin şiddetine, bilya/toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Bu sürelere her bir toz kombinasyonu için ayrı ayrı karar verilmelidir. Fakat, gerekenden daha uzun süreli öğütmelerin kirliliği arttıracığı ve bazı istenmeyen fazların oluşmasına yol açacağı göz önünde bulundurulmalıdır (Suryanarayana, 2001).

3.3.6. Öğütme ortamı

Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co ve yatak çeliği öğütme ortamı olarak en yaygın kullanılan malzemelerdir. Öğütülen tozun kirlenmesini önlemek için, mümkün olduğunca öğütme kabı ve elemanının aynı malzemedен seçilmesi gerekir. Aynı zamanda, öğütme elemanının boyutları, öğütmenin verimliliğine etki eder. Genellikle, büyük boyutlu bilyalar toz partiküllerine daha fazla darbe enerjisi transfer eder. Tozun son yapısı kullanılan bilya boyutuna bağlıdır. Bu konuyla ilgili olarak yapılan bir çalışmada, Ti-Al toz karışımının 5 ve 8 mm çapında bilyalar kullanılarak öğütüldüğünde amorf fazın oluştuğu; fakat 12 mm bilya kullanılarak öğütme yapıldığında amorf fazın oluşmadığı gözlemlenmiştir. Araştırmacıların birçoğunun genellikle, aynı boyutta öğütücü bilya kullanmasının yanı sıra farklı boyutlarda bilyaların kullanıldığı örneklerde mevcuttur (Suryanarayana, 2001).

3.3.7. Bilya/toz ağırlık oranı

Şarj oranı olarak da adlandırılan bilya/toz ağırlık oranı, öğütme işlemindeki önemli değişkenlerden biridir. Bu oran 1:1 değerinden 220:1 e kadar değişebilir. SPEX gibi düşük kapasiteli öğütücülerde genellikle bu oran 10:1 dir. Fakat atritör gibi büyük kapasiteli öğütücülerde 50:1 ya da 100:1 gibi yüksek oranlar kullanılır.

Bilya/toz ağırlık oranının istenilen fazın oluşumu için gerekli olan süre üzerinde önemli bir etkisi vardır. Yüksek bilya/toz ağırlık oranı gerekli olan süreyi kısaltır. Bu oranın artması birim zamandaki çarpışma sayısı arttırır ve toz partiküllerine daha fazla enerji transferi olacağından alaşımlandırma hızlanır (Suryanarayana, 2001).

3.3.8. Öğütme kabı doluluk miktarı

Bilyaların ve tozun öğütme kabı içerisinde serbestçe hareket edebilecekleri yeterli alan olması gerekir. Bilyaların ve tozun miktarı eğer çok küçükse, üretim hızı çok küçük olur. Diğer taraftan, miktar büyükse, bilyaların hareketi için yeterli alan olmayacak ve darbe enerjisi daha az olacaktır. Bu yüzden doluluk oranına dikkat edilmelidir, genellikle öğütme kabının yaklaşık % 50 si boş bırakılır (Suryanarayana, 2001).

3.3.9. Öğütme atmosferi

Öğütme atmosferi tozun kirliliğine etki ettiğinden, öğütme kabının havası boşaltılmalıdır ya da argon veya helyum gibi asal gazlarla doldurulmalıdır. Argon gazı tozun kirlenmesini ve oksitlenmesini engellemek için kullanılan en yaygın gazdır. Ayrıca oksitlenmenin azot atmosferinde minimize edildiği belirtilmiş; fakat titanyum ve alaşımları gibi reaktif tozların öğütülmesinde bu durum görülmemiştir.

Normalde tozların öğütme kabına doldurulması ve boşaltılması atmosfer kontrollü kabin (glove box) içinde yapılır.

Özel amaçlar için öğütme süresince farklı atmosferler kullanılmıştır. Nitrür oluşturmak için azot ya da amonyak atmosferleri, hidrid oluşturmak için hidrojen atmosferi kullanılmıştır. Öğütme kabında havanın varlığıyla, özellikle eğer tozlar doğal reaktifse, tozda oksit ve nitrür oluşumu görülmüştür. Bu nedenle öğütme boyunca inert atmosfer kullanılmasına dikkat edilmelidir.

Atmosfer türünün tozun son yapısına etki ettiği görülmüştür. Örneğin farklı atmosferlerde öğütülen Cr-Fe toz karışımının son yapıları arasında farklılıklar gözlemlenmiştir. Öğütmede argon atmosferi kullanıldığında amorf faz oluşmamış ve X-ışın difraksiyon modelinde Cr pikleri görülmüştür. Diğer taraftan argon ya da azot

atmosferinde yapılan öğütme sonucunda, toz tamamen amorflaşmıştır (Suryanarayana, 2001).

3.3.10. İşlem kontrol kimyasalı

İşlem kontrol elemanları öğütme işlemi esnasında toz partiküllerin yüzeyine tutunarak partiküller arasındaki soğuk kaynamayı en aza indirir ve tozların bir araya gelerek topaklaşmasını önlerler. Metal toz parçacıkların yüzeyinde emilen bu kimyasallar soğuk kaynamayı engeller ve katı malzemenin yüzey gerilimini düşürür (Koch, 1989).

Toz partikülleri, özellikle süneklerse, öğütme süresince plastik deformasyondan dolayı birbirleriyle soğuk kaynarlar. Fakat toz partikülleri arasında doğru alaşımlandırma, partiküller arasındaki soğuk kaynaklanma ve kırılma arasında denge sağlandığı zaman meydana gelir. İşlem kontrol kimyasalı, öğütme süresince soğuk kaynaklanmanın etkisini azaltmak için toz karışımına ilave edilir (Suryanarayana, 2001). İlave edilen kimyasallar genellikle kırılmayı hızlandırırken, yağ türevleri tozlar tarafından emilebilir. Genelde ilave edilen miktar % 1,5 civarındadır. İlave edilen kimyasal, yapı içerisinde kalabildiği gibi, işlem sonrası sinterleme gibi ilave işlemlerde bünyeden atılabilir. Bazı kimyasallar bileşikler oluşturup (hidrokarbonlar, karbonhidratlar, oksitler, karbürler) matris içerisinde homojen ya da heterojen olarak dağılırlar. Oluşan bu ince parçalar dayanım ve sertliği olumlu yönde etkilerler (Bostan, 2003).

Kullanılan kimyasal, alaşımlandırma sonrası elde edilecek tozun saflık derecesini doğrudan etkiler. Bu etki olumsuz sonuçlara neden olmuyorsa kimyasalın kullanımı işlem süresini kısaltır ve işlem süresinin kısalması da kirlenme miktarını azaltır (Bostan, 2003).

İşlem kontrol kimyasalının oranı partikül boyutunu etkiler. Örneğin işlem kontrol kimyasalı olarak %1 stearik asit kullanıldığında 5 saat öğütülmüş alüminyumun partikül

boyutunun yaklaşık 500 μm , fakat % 3 stearik asit kullanıldığında partikül boyutunun sadece 10 μm olduğunu Lu ve Lai tarafından yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Suryanarayana, 2001).

3.3.11. Öğütme sıcaklığı

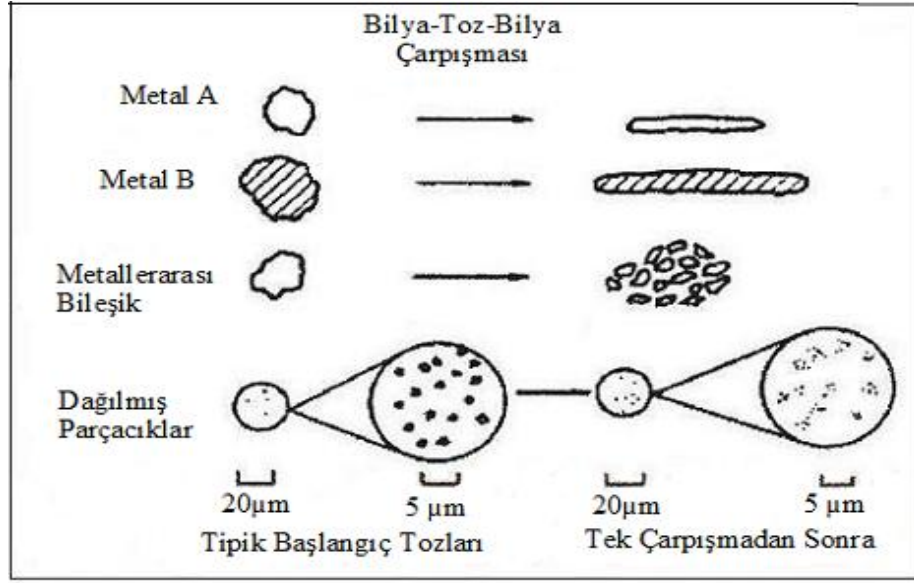
Öğütme sıcaklığı, toz yapısını etkileyen bir başka önemli parametredir. Üretilen son fazın katı çözeltili, intermetalik, nanoyapı veya amorf faz olmasında, bağımsız olarak alaşım fazlarının oluşmasında, difüzyon işlemi etkin olduğundan, öğütme sıcaklığı önemli bir etkiye sahiptir.

Öğütme sıcaklığının bilerek değiştirildiğini rapor eden sadece birkaç araştırmacı vardır. Bu işlem öğütme kabına sıvı azot damlatılıp sıcaklığı düşürülerek ya da öğütme haznesinin sıcaklığı elektrikle artırılarak yapılmıştır. Bu araştırmalar, öğütme sıcaklığının katı çözeltili seviyesindeki değişimi incelemek ya da farklı sıcaklıklarda amorf fazın veya nanokristal yapının oluşumunu belirlemek için yapılmıştır (Suryanarayana, 2001).

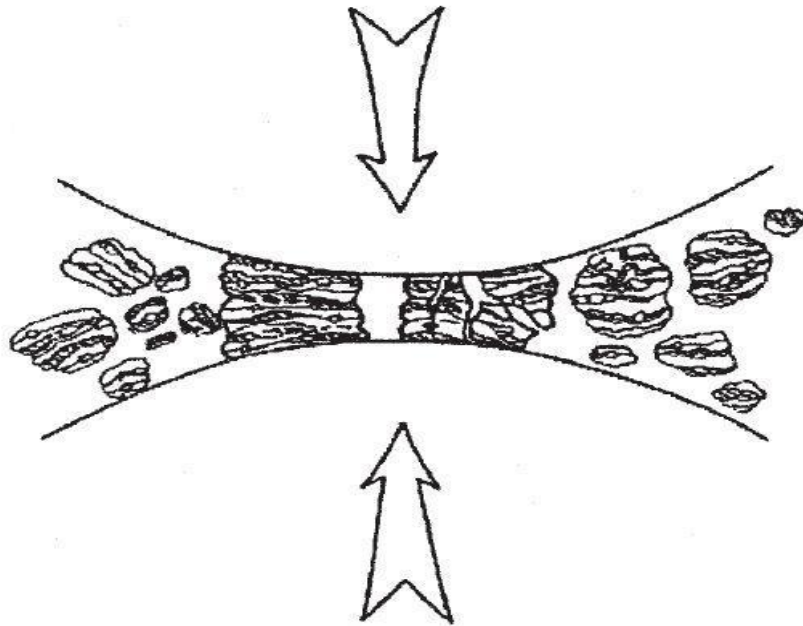
3.4. Mekanik Alaşımlandırma Mekanizması

Çoğunlukla katı hal alaşımlaması olarak isimlendirilen mekanik alaşımlandırma yöntemi, kontrollü mikroyapıya sahip ve tane boyutu oldukça ince tozlardan oluşan kompozit ve metal alaşım tozları üretiminde kullanılan kuru ve yüksek enerjili bir öğütme işlemidir (Aslanoğlu, 1994; Benjamin and Bomford, 1977). Mekanik alaşımlama işleminde kullanılacak tozlardan en az bir tanesi kaynaklanmayı kolaylaştırmak amacıyla yumuşak olmalıdır. Şekil 3.6' da mekanik alaşımlanan başlangıç tozları ve bu tozların alaşımlama boyunca deformasyon karakteristikleri gösterilmiştir. Öğütme işlemi sırasında bilyaların birbirleriyle çarpışması sırasında bilyaların merkezleri doğrultusunda arada kalan tozlar, darbe etkisiyle plastik deformasyona maruz kalırlar. Bunun sonucunda tozlarda ezilme olur ve tozlar

lamelleşirler (Evin, 2003). Mekanik alaşımlama esnasında bilya-toz-bilya çarpışması Şekil 3.7' de gösterilmiştir.

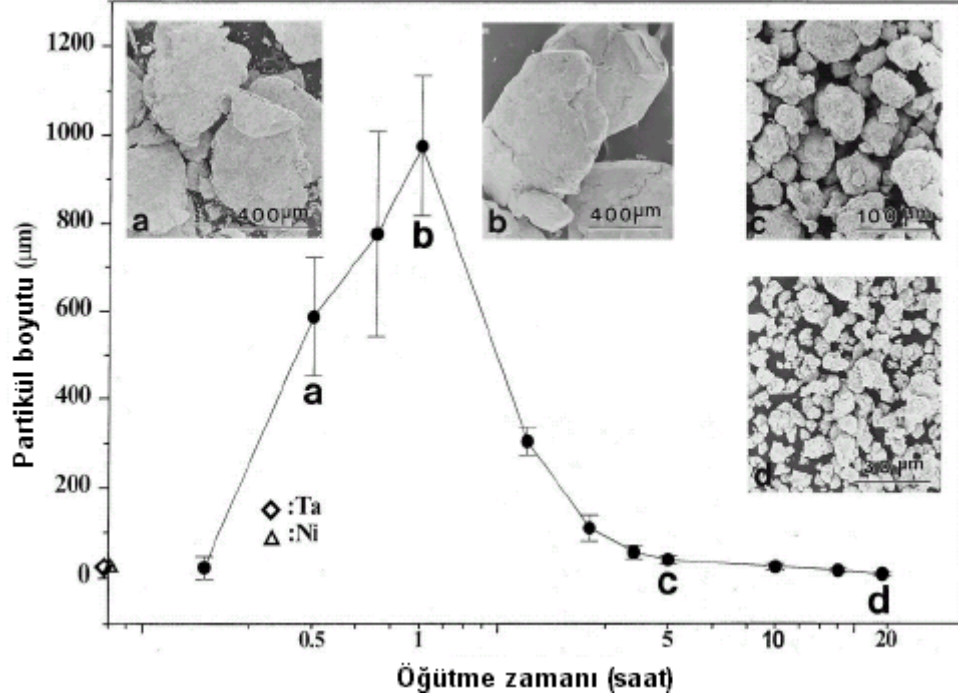


Şekil 3.6. Mekanik alaşımlanan başlangıç tozları ve bu tozların alaşımlama boyunca deformasyon karakteristikleri (Suryanarayana, 2001).



Şekil 3.7. Mekanik alaşımlama esnasında bilya-toz-bilya çarpışması (Suryanarayana, 2001)

Bu çarpışmalar sırasında arada kalan tozlara bir miktar darbe enerjisi yüklenir. Genellikle arada kalan bu toz miktarı her bir çarpışma esnasında yaklaşık 0.2 mg ağırlığında olan 1000 adet toz parçacığdır. Yüklenen darbe enerjisi sebebiyle toz parçacıkları levhalaşır, birbirleriyle kaynaklanır, kırılır ve tekrar kaynaklanır. Bu darbe kuvveti toz partiküllerinin deformasyona uğrayarak sertleşmelerine ve kırılmalarına sebep olur. Öğütmenin ilk aşamalarında toz partikülleri yumuşaktır (eğer sünek-sünek veya sünek-gevrek toz karışımları kullanılıyorsa) ve birbirleriyle kaynaklanarak büyük toz partikülleri oluşturmaları eğilimleri yüksektir. Bu aşamada partikül boyutu büyüyerek başlangıç parçacık boyutunun 115 katına ulaşabilir. Bu durumu kontrol etmek için karışıma işlem kontrol kimyasalı ilave edilebilir. Öğütmenin bu aşamasında kompozit parçacıklar başlangıç toz karışımının çeşitli kombinasyonlarını içeren tabakalaşmış bir yapıya sahiptir. Devam eden deformasyonlarla birlikte, bir yorulma mekanizmasıyla ve/veya kırılma levhalaşmış toz partiküllerinin tekrar kırılmasıyla sertleşme devam eder. Güçlü aglomerasyon kuvvetlerinin olmaması durumunda bu mekanizmanın oluşturduğu toz partiküllerinin boyutu azalmaya devam eder. Öğütücü bilyaların devam eden darbe etkisinden dolayı, partiküllerin yapısı kararlı ve başlangıç kompozisyonu açısından homojen bir hale dönüşür. Fakat partikül boyutu aynı kalmaya devam eder. Sonuçta, her bir toz partikülü içerisinde bulunan alaşım tabakalarının sayısı artar (Evin, 2003). Şekil 3.8' de Sabit-durum koşullarında büyük partiküllerin kırılma ve küçük partiküllerin birbirine kaynama eğiliminin ortaya çıkardığı dar partikül boyut dağılımı gösterilmiştir. Belirli bir süre öğütmenin ardından, ortalama partikül boyutunu arttıran kaynaklanma ve ortalama partikül boyutunu azaltan kırılma miktarları arasında dengeye ulaşıldığında kararlı hal durumuna ulaşılır.



Şekil 3.8. Sabit-durum koşullarında büyük partiküllerin kırılma ve küçük partiküllerin birbirine kaynama eğiliminin ortaya çıkardığı dar partikül boyut dağılımı (Suryanarayana, 2001).

Kararlı aşamaya gelinceye kadar mekanik alaşımlama sırasında toz partikülleri ağır bir deformasyona maruz kalırlar. Toz partiküllerindeki dislokasyonlar, boşluklar ve tane sınırlarındaki artış gibi pek çok kristal hatalarının varlığı bu durumu açıklamaktadır. Bu kusurların varlığı bir katı hal çözeltilisini oluşturacak olan element veya elementlerin matris içerisine difüzyonunu arttırır. Devam eden mekanik alaşımlandırmayla beraber, homojen ve incelen mikroyapı sebebiyle difüzyon mesafeleri azalır. Bununla beraber, öğütme sırasındaki az miktar bir sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur ve sonuçta bileşenler arasında gerçek alaşımlama ortaya çıkar (Güler, 2006).

3.5. Mekanik Alaşımlandırma ile Elde Edilen Tozların Karakterizasyonu

Mekanik alaşımlandırmadan sonra elde edilen tozların boyut, şekil, yüzey alanı, faz yapısı ve mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyona ihtiyaç duyulur. Ayrıca, mekanik alaşımlandırılmış tozlarla, bu tozlara uygulanan ısı işlem sonucunda meydana gelen faz dönüşüm davranışları da belirlenebilir. Mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş tozlarda, dönüşüm özellikleri ve faz bileşimi kritik olarak, kristal kafes gerilimine ve kristal boyutuna bağlı olduğundan, bu değerlerin bilinmesi önemlidir.

Prencip olarak, geleneksel tozların karakterizasyonunda kullanılan yöntemler, mekanik alaşımlandırılmış tozların karakterizasyonu için de kullanılabilir. Bu teknikler literatürde ve toz metalurjisi kitaplarında detaylı olarak anlatılmaktadır.

Toz partiküllerinin şekil ve boyutu, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak doğrudan belirlenebilir. Eğer tozlar küresel şekildeyse, toz boyutu partikül çapı olarak ifade edilir; fakat mekanik alaşımlandırma ile üretilen tozların küresel şekle sahip olması çok nadirdir. Öğütmenin ilk aşamasında (bazı durumlarda son aşamada) tozlar yassı biçimdedir. Bazı durumlarda eşdeğer küresel çap; hacim, yüzey alanı, veya çökeltme oranı ölçümleri ile belirlenebilir. Örneğin; eğer ölçülen hacim V ise, eşdeğer küresel yüzey çapı D_v şu şekilde verilir:

$$D_v = (6V / \pi)^{1/3} \quad (3.1)$$

Alternatif olarak, ölçülmüş bir yüzey alanı S için, eşdeğer küresel yüzey çapı D_s basitçe şu şekilde olur:

$$D_s = (S / \pi)^{1/2} \quad (3.2)$$

Partiküller bazı durumlarda küresel şekilde olmayabilir. Bu durumda, tasarlanan eşdeğer küresel çap D_A , bir daire alanı A , hesabı yardımıyla bulunabilir.

$$D_A = (4A / \pi)^{1/2} \quad (3.3)$$

Partikül boyutu dağılımı, eleme yöntemi ile uygun bir şekilde bulunabilir. Toz karışımı ince eleklerden geçirilir. Elekler mesh ölçüsü ile tanımlanır ve eleklerdeki telin birim uzunluğundaki sayı mesh numarasını belirler. Mesh numarası büyüdükçe elek gözenekleri arasındaki boşluklar küçülür. Yani ters bir orantı vardır. Örneğin; tozlar 325 mesh' den geçerse bu tozlar -325 mesh boyutunda veya partikül boyutu <45µm olarak ifade edilir.

Mekaniksel öğütme ile üretilen tozlarda genellikle topaklanma olduğundan kesin olarak toz boyutlarını belirleyebilmek için daha fazla çalışma yapılması önemlidir. Bir toz partikülü birkaç partikülden meydana gelebilir. Daha sonra uygun ışın difraksiyonuyla tek toz partikülünün kristal boyutu belirlenebilir. Normalde mikroskopik incelemeler de toz boyutunu belirleyebilir. Ayrıca, difraksiyon teknikleri de (X- ışını gibi) kristal boyutunu verir.

Toz partiküllerinin kafes gerilimi ve kristal boyutu X- ışını pik genişliği teknikleri kullanılarak belirlenebilir. X- ışını difraksiyon pikleri numunelerdeki küçük partikül boyutu ve kafes gerilimi sebebiyle genişler. Kristal boyutu en yaygın olarak Scherrer formülü kullanılarak ve maksimum yoğunluğun yarısı kadar genişlikte Bragg pik ölçümleriyle belirlenir.

$$d = (0.9\lambda / B \cos\theta) \quad (3.4)$$

Burada d kristalin boyutu, λ kullanılan X- ışınının dalga boyu, B maksimum yoğunluğun yarısı kadarki pik genişliği, ve θ Bragg açısıdır. X- ışını pik genişliği küçük kristalin boyutundan dolayı $\cos\theta$ ile ters orantılı, kafes genişlemesinden dolayı $\tan\theta$ ya doğru orantılıdır. Bu yüzden, bu iki eşitliği birleştirerek toplam genişleme için yeni bir formül elde edilir.

$$B = (0.9\lambda) / (d \cos\theta) + \eta \tan\theta \quad (3.5)$$

Burada η gerilmedir ve eşitlik düzenlerse:

$$B \cos\theta = (0.9\lambda / d) + \eta \sin\theta \quad (3.6)$$

şeklini alır. Bu yüzden, $\sin\theta$ ya karşı $B \cos\theta$ grafiği çizildiğinde, eğimi η ve $0.9\lambda / d$ noktasıyla kesişen bir doğru elde edilir. Buradan kristalin boyutu, d ve kafes gerilmesi, η hesaplanabilir (Suryanarayana, 2001).

Diferansiyel termal analiz (DTA) incelemeleri sırasında bir camsı geçiş sıcaklığının görünmesi açık ve belirli şekilde amorf faz varlığının göstergesi olmaktadır. Fakat bir camsı geçiş sıcaklığının kristalizasyon başlangıcında anlaşılması güç olabilir (camsı geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları birçok metalik sistemlerde birbirlerine çok yakındır). Bununla beraber DTA analizlerinde, ısı altındaki numunede bir ekzotermik pik varlığının görülmesi, amorf fazın kristalize olduğunu gösterir. Başlangıçta numune küçük taneli bir yapıya sahipken sonra, tane sınırlarındaki serbest enerji azalmasıyla tane büyümesi meydana gelir. Bu durum alaşımların yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla olur. Böylece mikroskop, difraksiyon ve termal analizler gibi teknikler birleştirilerek mekanik öğütme ile üretilen amorf ve mikro yapıları kristal numuneler arasındaki farklılıklar anlaşılabilir (Suryanarayana, 2001; Özyürek, 2002).

3.6. Mekanik Alaşımlandırma İle Amorf Yapı Elde Edilmesi

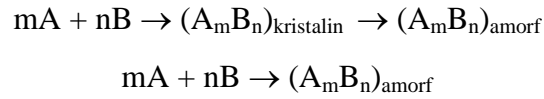
Amorf alaşımlar ilk defa, 1960 lı yıllarda Duwez ve çalışma arkadaşları tarafından Au-Si ikili alaşımından hızlı katılaştırma tekniği ile elde edilmiştir. Au-Si alaşımının faz diyagramına bakıldığında derin ötektik bölgeye sahip olduğu görülmektedir ki bunun anlamı, alaşımın derin ötektik bölgedeki bileşenin amorf olarak elde edilebilir olmasıdır. 1980 yıllarına kadar amorf alaşımlar üzerine çalışmalar devam etmiş fakat elde edilen amorf alaşımlar çok kırılabilir ve geometrik yapısı ince şeritler halinde olduğu için bu alaşımlar fazla uygulama alanı bulamamıştır. Daha sonraki yıllarda ilk defa üçlü

Al-Ni-Si alaşımı amorf olarak elde edilmiş ve bu alaşımların çok iyi mekaniksel özelliklere sahip olması bu konuya olan ilginin çok daha artmasına neden olmuştur. 1990 yıllarında ise birçok ikili, üçlü ve çoklu alaşım grupları amorf olarak elde edilmiştir (Ayar, 2007).

Amorf fazın mekanik alaşımlandırma veya mekanik öğütme ile elde edilmesinde başlangıç malzemesi olarak;

- Harmanlanmış elementer toz karışımları,
- n alaşımlandırma yapılmış tozlar ve/veya intermetalikler,
- İntermetalik karışımlar,
- İntermetalik ve elementer tozların karışımı

kullanılmaktadır. Amorf fazlar, toz karışımlarından (A ve B) mekanik alaşımlandırma ile ve intermetalik bileşiklerden (A_mB_n) mekanik öğütme ile elde edilebilir. Aradaki farkı gösteren iki reaksiyon;



şeklinindedir (Suryanarayana, et. al., 2001).

Başlangıç malzemesi olarak elementel toz karışımı kullanıldığında, alaşımlandırma için ek sreye ihtiyaç vardır ve sonrasında sadece amorf faz oluşur. Diğer taraftan, başlangıç malzemesi olarak intermetalik karışım kullanılıyorsa, alaşımlandırmaya gerek kalmadan amorfleşma gerçekleşir. Bu nedenle, mekanik öğütmede amorfleştırma süresi daha kısadır (Suryanarayana, 2001).

Düzenli alaşımlarda amorfleşma aşağıdaki sırayı izlemektedir:

Düzenli faz \rightarrow düzensiz faz (uzun aralıklı atom dizilişinin kaybolması)
 \rightarrow ince taneli (nanokristal) faz \rightarrow amorf faz

Bazı durumlarda uzun mesafeli atom diziliş düzeni kaybolmadan, intermetaliklerin düzensizleştirilmesinde olduğu gibi, amorf faz meydana gelmektedir.

Her alaşım uygun şartlar altında amorf yapılabilir gibi görünse de bunu söylemek doğru değildir. Bunun sebebi son ürün yapısını etkileyen, öğütme enerjisi, öğütme sıcaklığı ve kirlilik gibi birçok etkenin olmasıdır (Suryanarayana, 2001).

3.7. Mekanik Alaşımlandırma İşleminin Avantajları

Deneysel ve üretim süreçleri olarak mekanik alaşımlandırma yöntemi, ikili ve çoklu sistemlere kolaylıkla uygulanabilmektedir. Bu yüzden mekanik alaşımlandırma üretim ve ticari olarak bazı avantajlar sunar (Erdem, 2007). Bu avantajları sıralayacak olursak;

- Mekanik alaşımlandırma işlemi, gelişmiş malzemelerin tasarlanmasını sağlayan yeni işlem tekniklerinden biridir.
- Bu yöntemler bir katı hal işlemi olduğundan, normal ergitme teknikleriyle üretilmesi zor veya imkansız olan bileşenler (WC-Co gibi) üretilebilir.
- Birbiri içerisinde sıvı fazda (Cu-Pb) veya katı fazda (Fe-Cu) çözünemeyen elementler alaşımlandırılabilir.
- ODS malzemeler, türbin palelerini üretmek için geliştirilen malzemelerdir. Bu malzemelerin üretimi, mekanik alaşımlandırma ile yeni malzeme üretiminde kullanılan özel bir metottur.
- Oldukça farklı ergime sıcaklığına sahip malzemelerden intermetalikler üretilebilir.
- Mekanik alaşımlandırma işlemi bir katı hal difüzyon işlemi olduğundan alaşımlar sıvı halde bulunmayan karışımlardan elde edilebilirler.
- Mekanik alaşımlandırmada dayanım için en önemli rolü, matris içerisinde homojen olarak dağılmış oksit parçacıklar üstlenmektedir. Bu parçacıklar; dislokasyon hareketleri için önemli bir bariyer teşkil etmektedir. Yeterli dayanım elde edebilmek için oksit parçacıklarının çok küçük (5-50 nm) ve

birbirine oldukça yakın (100-150 nm) dağılmış olması gerekir. Mekanik alaşımlandırma ile bunu sağlamak mümkündür.

- Matris içerisine homojen olarak dağılmış oksit parçacıklar, toparlanmayı ve yeniden kristalleşmeyi engeller veya yavaşlatır, böylece bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta kararlı bir yapıda olmalarını sağlar.
- Mekanik alaşımlandırma işleminden sonraki termomekanik işlemler neticesinde oldukça iri, uzun ve birbirine geçmiş taneler elde etmek mümkündür. İri tane yapısı, ikinci yeniden kristalleştirme işleminden sonra ortaya çıkmakta ve malzemenin yüksek sıcaklıkta tane sınırı kaymasını engellemektedir.
- Mekanik alaşımlandırma ile elde edilen tozların yapısı tamamen homojen olarak elde edilebilir, böylece segregasyon problemi ortadan kaldırılmış olur.
- Dış etkilere karşı dayanıklı malzeme üretmek mümkündür.
- Fabrikasyonu kolaydır.
- Endüstriyel uygulamalar için karmaşık şekilli ve hassas toleranslar dahilinde malzeme üretimi mümkündür. 0,1 mm et kalınlığında sac levha ve 0,4 mm kalınlığında boru malzeme üretilmektedir.
- Nanokristalin malzeme üretimine elverişlidir.
- Bir seferde oldukça fazla miktarda toz üretmek ve alaşımlamak mümkündür.
- Performans/birim fiyat dikkate alındığında ucuz malzeme üretimini mümkün kılmaktadır.

3.8. Mekanik Alaşımlandırma İşleminde Görülen Problemler

Mekanik alaşımlandırmanın yukarıda sözü edilen avantajları ve kolaylığına rağmen, teknik bazı problemlerden zarar görür. Bunlar üç grup altında tartışılabilir; toz kirlenmesi, sınırlandırılmış bilim içeriği ve sınırlı uygulamalardır (Suryanarayana, et al., 2001).

3.8.1. Toz kirliliği

Mekanik alaşımlandırma işlemi süresince tozların kirlenmesi temel bir problemdir. Toz partiküllerinin küçük boyutları, geniş yüzey alanının uygunluğu, ve öğütme esnasında yeni yüzeylerin oluşumu gibi etkenler tozun kirlenmesine katkıda bulunur. Ek olarak, öğütme koşulları (öğütme ortamı, öğütme kabı, öğütme süresi, öğütme hızı vb.) ve tozun öğütüldüğü atmosfer de kirlenme seviyesine katkıda bulunur. Pek çok durumda, özellikle titanyum ve zirkonyum gibi reaktif metaller öğütüldüğünde, kirlenme seviyesi yüksek ve kabul edilemez olur. Bu seviyeler öğütme süresiyle beraber artar ve en yüksek seviyeler; Al-%6 Ti tozunda %44,8 oksijen, Ti- %50 Al tozunda %26 azot, ve W- %5 Ni alaşım tozunda %60 demir olarak bildirilmiştir. Toz kirlenme seviyesini en aza indirmek/azaltmak için birkaç yöntem önerilmesine rağmen en etkili olanlar;

- Yüksek saflıkta metaller kullanmak,
- Yüksek saflıkta atmosfer kullanmak,
- Öğütme için aynı malzemedan yapılmış bilya ve kap kullanmak,
- Öğütülmüş malzeme ile bilyaların kendinden kaplanması ve
- Kısa öğütme sürelerine izin verilmesi gibi görünmektedir (Suryanarayana, et al., 2001).

3.8.2. Sınırlı bilim içeriği

Daha önce belirtildiği gibi, mekanik alaşımlandırmanın bilimsel temelleri şu ana kadar eksik kalmaktadır. Bu teknolojinin kullanımının kolay ve çalışılabilir olmasına rağmen nasıl ve neden çalışıldığı ise henüz tam olarak kesinleştirilememiştir. Bunun sebebi, mekanik alaşımlandırmanın karışık bir rastsal sistemden oluşması ve içerdiği değişken miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, öğütme tipi, boyut, şekil ve ince öğütmenin ağırlığı yanı sıra; hız,

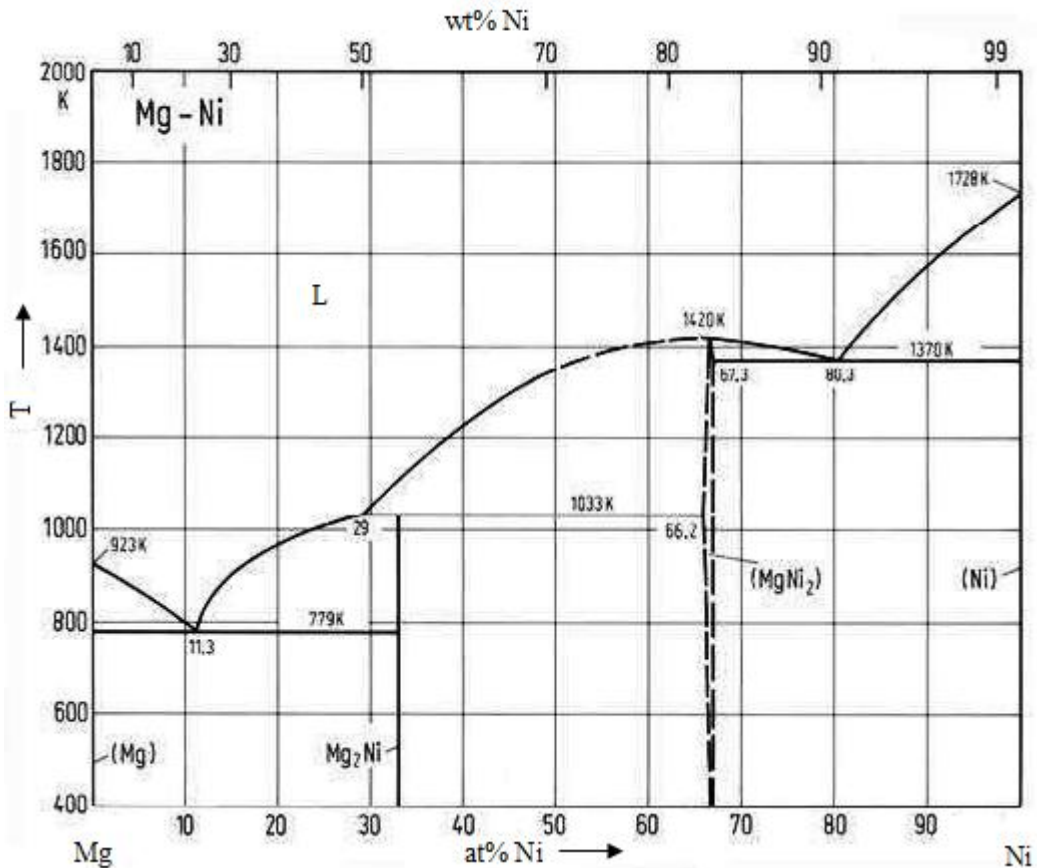
ortam etkilerinin frekansı ve açısı; ağırlıkça bilya/toz oranı; öğütme atmosfer; toz partiküllerinin boyutu, şekli ve sertliği, öğütme süresi, öğütme sıcaklığı etkilidir. Karmaşık olmasına rağmen, bazı denemeler ve mekanik alaşımlandırma işleminin modellemesi sınırlı başarıya ulaşılabilmektedir. Örneğin; işlem parametrelerinin bazıları ve elde edilen deneysel faz yapılarının arasındaki ilişkiyi belirlemeyi mümkün kılmıştır. Fakat, öğütme koşullarının verilen durumları için, sonuçta elde edilen kimyasal yapının tahmin edilmesi henüz mümkün değildir. Bazı deneyler, aynı aşamada alaşımlandırma programının değerlendirilmesi için, kontrollü durum altında tozların haddelenmesi ya da metallerin ince levha halinde kullanılması, atritör ya da çalkalamalı öğütücü içinde öğütülmüş tozların yerine, düzenli mekanik alaşımlandırma deneylerini yönlendirmek için kullanılmıştır. Bu durum hala mekanik alaşımlandırma prosesinin anlaşılabilmesini kolaylaştırmada çok faydalı olamamıştır (Suryanarayana, et al., 2001).

3.8.3. Sınırlı uygulamalar

Mekanik alaşımlandırmanın sanayi uygulamaları henüz çok azdır. Önemli uygulamaların pek çoğunun, yılda hedeflenenin yaklaşık 350 tonunun ODS malzemeler, 200 tonunun lehim alaşımları ve 5 tonunun PVD olduğu görülmektedir. Diğer potansiyel uygulamalarda başarılı olmasına rağmen, bunların çoğu, sanayi uygulaması olamamaktadır. Saf metallerin, alaşımların ve bileşiklerin üretilmesinde, dişli dolgu alaşımları, katalizör malzemeleri, inorganik pigmentler, gübrelerin mekanokimyasal reaksiyonların uygulaması, şimdiye kadar bazı durumlarda görülmüştür, fakat daha ileriye gidebilmek için geliştirilmesi gerekmektedir. Mekanik alaşımlandırma ürünleri için, bazı özgün uygulamalarının tanımlaması, bu alanda büyüme hızını arttırabilmeyi mümkün kılacaktır (Suryanarayana, et al., 2001).

3.9. Mekanik Alaşımlandırma İle Elde Edilen Mg₂Ni Alaşımları

Nanokristalin ve nanokristalin+amorfl MgNi alaşımları yüksek hidrojen depolama özelliklerinden dolayı ilgi çeken malzemelerdir (Spasov, et al., 2003). Mg-Ni sistemine bakıldığında (Şekil 3.9) iki kararlı intermetalik, Mg₂Ni ve MgNi₂, görülür. MgNi₂ hidrojen depolama özelliğine sahip değildir (Gennari, et al., 2007). Mg-Ni karışımı hidrojen atmosferinde öğütüldüğünde, Mg hidrojen ile reaksiyona girer ve önce MgH₂ oluşturur, daha sonra MgH₂ ve Ni' den Mg₂NiH₄ oluşur (Wang, et al., 2000). Bu hidrid MgH₂ den daha düşük depolama kapasitesine sahiptir (%3.6) fakat hidrür oluşturma kinetiği daha yüksektir (Gennari, et al., 2007).



Şekil 3.9. Mg-Ni ikili denge diyagramı (Aybar, 2004)

Malzeme üretimi konusunda, Mg ve Ni' in ergime noktaları ve buhar basınçları arasında büyük farklar olmasından dolayı, Mg₂Ni'in geleneksel yöntemlerle üretilmesi zordur (Rojas et al., 2004). Mekanik alaşımlandırma ile kristalin Mg₂Ni'in üretimi uzun öğütme süreleri gerektirir; bu sebeple, kısa süreli öğütmeyi takip eden ısıl işleme mekanik alaşımlandırma ilgi çekmektedir (Ordenez, 2003).

Son yıllarda, hidrojen depolama malzemeleri alanında, mekanik alaşımlandırma ile elde edilen bazı amorf Mg esaslı alaşımların, oda sıcaklığında, benzer bileşimdeki kristalin alaşımlarla karşılaştırıldığında daha yüksek miktarda hidrojen depolayabildiği ve geri bırakabildiği bulunmuştur. Örneğin, bilyalı öğütme ile hazırlanmış amorf MgNi alaşımı, kristalin alaşımdan 10 kat daha fazla desarj kapasitesine sahiptir (Ruggeri et al., 2002).

Liang ve arkadaşları, Mg-Ni sisteminde mekanik alaşımlandırma ve hidrojen depolama özelliklerini incelemiştir. Öğütme işlemi SPEX 8000 yüksek enerjili bilyalı öğütücüde yapılmıştır. Öğütme sonrasında, $x > 66.67$ bileşim aralığında Mg_xNi_{100-x} için Mg ve Mg₂Ni karışımı, ve $x = 66.67$ bileşiminde yalnız Mg₂Ni fazı bulunmuştur. Öğütülmüş durumda Mg ve Mg₂Ni' in kristalin boyutları, sırasıyla, 20 ve 10 nm olarak ölçülmüştür (Liang, et al., 1998).

Ebrahimi ve arkadaşları, yüksek enerjili bilyalı öğütücü kullanarak, saf Mg ve Ni tozlarından nanokristalin Mg₂Ni intermetalik bileşimini oluşturmuşlardır. Ortalama Mg₂Ni kristalin boyutu artan öğütme süresiyle azalma göstermiştir ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranında 60 saat öğütme sonrasında 10 nm olarak bulunmuştur. 5 saat öğütülmüş ürünün, 400 °C de bir saat tavlama Mg₂Ni intermetalik bileşiği oluşumuna sebep olmuştur ve bu durum, yüksek enerjili bilyalı öğütme ve sonrasındaki tavlamanın, Mg₂Ni intermetalik bileşimini oluşturmak için gerekli olan öğütme süresinin azaldığını göstermiştir. Öğütülmüş ve tavlama numunelerde birbirine yakın ortalama kristalin boyutları hesaplanmıştır. Çizelge 3.3' te öğütme süresindeki artışla, numunelerin ortalama kristal boyutu ve partikül boyutundaki değişim verilmiştir (Ebrahimi, et al., 2007).

Çizelge 3.3. 20:1 b:t ağırlık oranında, öğütme süresine bağlı olarak ortalama kristalin boyutu ve partikül boyutundaki değişim (Ebrahimi, et al., 2007).

| Öğütme süresi | Bilya/toz ağırlık oranı | Ortalama kristalin boyutu (nm) | Ortalama partikül boyutu (μm) |
|---------------|-------------------------|--------------------------------|--|
| 5 | 20/1 | 37.5 | 10 |
| 10 | 20/1 | 39.5 | 9 |
| 11 | 20/1 | 26.6 | 8 |
| 12.5 | 20/1 | 25.9 | 6 |
| 14 | 20/1 | 15.2 | 4.5 |
| 15 | 20/1 | 13.2 | 4 |
| 20 | 20/1 | 10.2 | 1.5 |
| 30 | 20/1 | 10.9 | 1 |
| 60 | 20/1 | 9.7 | 1 |

Rongeat ve Roue, üç kısım partikül boyut aralığında ($>75 \mu\text{m}$, $20-75 \mu\text{m}$ ve $<20 \mu\text{m}$) amorf MgNi ' i inceleyerek, partikül boyutunun elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerini araştırmışlardır. Atomik olarak 1:1 oranında karıştırılan Mg-Ni tozları, 10:1 bilya/toz ağırlık oranında, SPEX 8000 titreşimli öğütücü kullanılarak 10 saat öğütülmüştür (Rongeat and Roue, 2004).

Muthukumar ve arkadaşları, farklı bileşimlerde Mg-Ni tozlarından, 15:1 bilya/toz ağırlık oranında, 8 saat öğütme ve 480°C de tavlama yaparak elde ettikleri Mg_2Ni 'in hidrojen depolama özelliklerini incelemiştir (Muthukumar, et al., 2008).

Aymard ve arkadaşları, mekanik alaşımlandırma ve tavlama ile Mg_2Ni kristalin alaşımının oluşumu üzerine çalışmışlardır. Mekanik alaşımlandırma işlemi, 10/1 bilya/toz ağırlık oranında, vakum altında, düşük enerjili titreşimli öğütücü kullanılarak; tavlama ise 300°C de vakum altında yapılmıştır (Aymard, et al., 1997).

Bystrzycki ve arkadaşları, Mg₂Ni alaşımını iki farklı öğütücüde, SPEX ve Fritsch, 20 saat öğütme ile elde etmiş ve öğütme sonunda partikül boyutunu 7 nm olarak bulmuşlardır. Her iki yöntemde de, aynı süre öğütülmüş tozların mikroyapıları arasında çok fark görülmemiştir (Bystrzycki, et al., 2003) .

Rojas ve arkadaşları, Mg ve Ni'in mekanik alaşımlandırma süresince mikroyapısal değişimini incelemişlerdir. Belirlenen bileşimdeki Mg-Ni tozlarına (%50 Mg-%50Ni) 10:1 ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranında, SPEX 8000D cihazı kullanılarak 3 saat ve 8 saat öğütme işlemi uygulanmıştır. 10:1 ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranlarında, 3 saat öğütülen numunelerin her ikisinde de, yaklaşık 100 µm boyutunda büyük topaklanmalar ve 10-20 µm arası ağır deforme olmuş küçük partiküllerden meydana gelen boyut dağılımına sahip olduğu görülebilir (Rojas, et al., 2005).

Ruggeri ve arkadaşları, SPEX 8000 cihazında, 10:1 bilya/toz ağırlık oranında Mg:Ni (1:1) tozunu 10 saat öğüterek amorf hale getirmişlerdir. Yapılan çalışmaya ait deney sonuçlarının bir kısmı Çizelge 3.4' te verilmiştir (Ruggeri, et al., 2002).

Çizelge 3.4. Öğütme şartlarına bağlı olarak Mg:Ni (1:1) son yapısı

| Öğütme şartları (süre, sıcaklık, öğütme modu) | Son ürün yapısı |
|---|---|
| 7 s, 60 °C, sürekli | n-Mg+n-Ni+ε n-Mg ₂ Ni |
| 10 s, 60 °C, sürekli | a-MgNi |
| 13 s, 60 °C, sürekli | n-Mg ₂ Ni+n-MgNi ₂ +a-MgNi |
| 20 s, 60 °C, sürekli | n-Mg ₂ Ni+n-MgNi ₂ + ε a-MgNi |
| 40 s, 60 °C, sürekli | n-Mg ₂ Ni+n-MgNi ₂ + ε a-MgNi |
| 80 s, 60 °C, sürekli | n-Mg ₂ Ni+n-MgNi ₂ + ε a-MgNi |
| 10 s, 20 °C, sürekli | a-MgNi |
| 10 s, 100 °C, sürekli | a-MgNi+ ε n-Mg ₂ Ni+ ε n-MgNi ₂ |

* Nanokristalin faz (n-), amorf faz (a-), ikincil faz (ε).

Amorf MgNi alaşımının oluşumuyla ilgili çeşitli yayınlar bulunmaktadır. Bütün bu çalışmalar, bilyalı oğütme ile elde edilmiş katı hal yapısının amorf yapı olduğu düşüncesindedir. Çizelge 3.5' te amorf MgNi oluşumu için farklı araştırmacıların kullandığı bilyalı oğütme parametreleri verilmiştir.

Çizelge 3.5. Farklı yazarlar tarafından amorf MgNi oluşumu için kullanılan oğütme parametreleri (Ruggeri, 2002).

| Başlangıç malzemesi | Öğütücü | B/T ağırlık oranı | Süre (saat) | Kararlı hal yapısı | Araştırma grubu |
|---------------------|--------------------------------|-------------------|-------------|----------------------|--------------------|
| Mg+Ni | Planetary oğütücü (Fritsch P7) | | 168 | a-MgNi | Iwakura et al. |
| Mg+Ni | Planetary oğütücü (Fritsch P7) | 15:1 | 120 | a-MgNi | Zhang et al. |
| Mg+Ni | Titreşimli oğütücü (Spex 8000) | 14:1 | 80 | a-MgNi | Tarascon et al. |
| Mg+Ni | Titreşimli oğütücü (Spex 8000) | 2:1, 10:1 | 30, 60 | a-MgNi | Strom-Olsen et al. |
| Mg+Ni | Titreşimli oğütücü (Spex 8000) | 10:1 | 80 | n-Mg ₂ Ni | Ruggeri et al. |
| Mg+Ni | Atritör (Zoz CM01) | | 100 | a-MgNi | Lee et al. |
| Mg+Ni | Atritör (Zoz CM01) | 50:1 | 100 | a-MgNi | Gazik et al. |

*Nanokristalin faz (n-), amorf faz (a-)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Aydınbeyli ve arkadaşları (2006) ,SPEX 8000D Mixer/Mill cihazında $Mg_{50}Ni_{50}$ alaşımında, amorf yapının elde edildiği sürenin (5:1 bilya/toz ağırlık oranında 60 saat, 10:1 bilya/toz ağırlık oranında 10 saat ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranında 5 saat) üzerinde gerçekleştirilen mekanik alaşımlamanın, amorf yapının Mg_2Ni kristalizasyonuna neden olduğunu göstermişlerdir. Ancak bu yapı uzun süreli mekanik alaşımlama ile elde edilmektedir. Literatür çalışmalarında, amorf yapının elde edildiği öğütme işleminden sonra yapılan tavlama sonucunda da Mg_2Ni metallerearası bileşiğinin elde edilebildiği görülmüştür (Rojas, 2005; Ebrahimi, et al., 2007; Aymard, et al., 1997). Deneysel çalışmalarda, Mg_2Ni metallerearası bileşiği, Aydınbeyli ve arkadaşlarının (2006) çalışmaları kriter alınarak, mekanik alaşımlandırma+tavlamanın birlikte uygulanması ve sadece mekanik alaşımlandırma yöntemleri ile iki farklı şekilde üretilmiştir. Elde edilen amorf alaşımın tavlama koşulları DSC analizi ile belirlenmiştir. Mg_2Ni metallerearası bileşiğinin oluşumunun belirlenmesinde XRD, morfolojik incelemelerde SEM kullanılmıştır.

4.1. Deneyslerde Kullanılan Malzemeler

Deneyslerde Alfa Aesar tarafından üretilmiş, saflığı ve boyutları garanti edilmiş olan, -325 meş tane boyutu ve % 99,8 saflıkta magnezyum tozu ile -300 meş tane boyutu ve % 99,9 saflıkta nikel tozu kullanılmıştır.

4.2. Deneyslerde Kullanılan Cihazlar

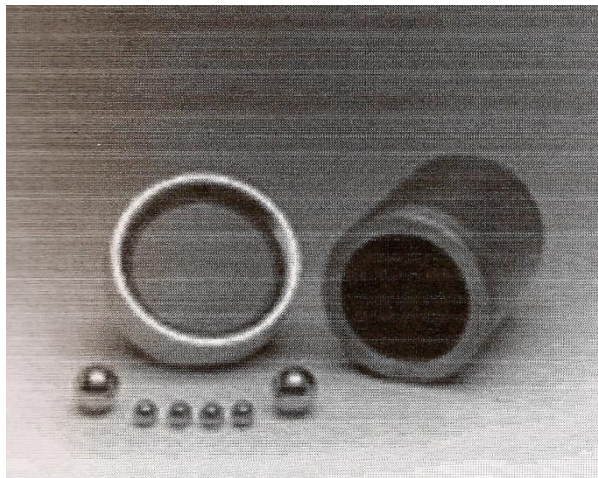
Mekanik alaşımlandırma işlemine tabi tutulan magnezyum ve nikel tozlarının öğütme kabına yerleştirilmesi işlemi, vakum ve koruyucu argon atmosferindeki kabinde (glove-box) yapılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Argon atmosferi altında tozların hazırlanması için kullanılan kabin.

Kullanılacak tozların tartılmasında, kabin içerisine yerleştirilen 0,0001 gr hassasiyetle ölçüm yapabilen Sartorius CP 324S hassas terazi kullanılmıştır.

Öğütme kabı ve bilyaları paslanmaz çelik malzemedendir. Kullanılan bilyalar, 4 adet $\frac{1}{4}$ " ve 2 adet $\frac{1}{2}$ " çapındadır ve toplam ağırlığı 20,06 gr' dır (Şekil 4.2). Öğütme kabı kapağı, sızdırmazlığı sağlayacak şekilde O-ring içermektedir.



Şekil 4.2. Paslanmaz çelik öğütme kabı ve bilyalar.

Mekanik alaşımlandırmada, 999 dakikaya kadar programlanabilen, hava soğutma sistemli, 1450 d/dk' da çalışabilen yüksek enerjili Spex 8000D Mixer/Mill cihazı kullanılmıştır (şekil 4.3).



şekil 4.3. Mekanik alaşımlandırma işleminde kullanılan Spex 8000D Mixer/Mill cihazı.

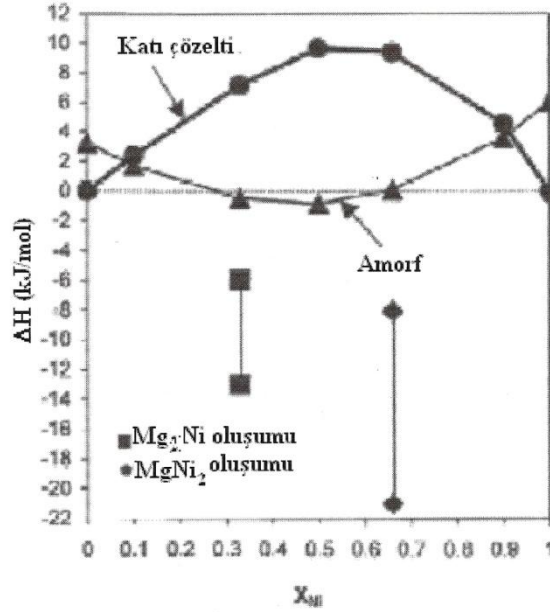
Farklı sürelerde mekanik alaşımlandırma uygulanan tozların karakterizasyonunda Shimadzu XRD-600 marka X-ışın difraksiyon cihazı kullanılmıştır.

DSC analizi Setaram DSC 131 cihazında yapılmıştır. SEM fotoğrafları, Jeol JSM 6335f model elektron mikroskopunda alınmıştır.

4.3. Deneylerin Yapılışı

Deneylerde kullanılan alaşımının bileşimini belirlemek amacıyla, Varin ve arkadaşlarının (2003) farklı bileşimlerde mekanik alaşımlandırma ile hazırlanan Mg-Ni

alaşımı için oluşturulmuş Miedema modeli kullanılmıştır. Bu diyagramda belirlenen en düşük entalpi (- 0.78 kJ/mol) $Mg_{50}Ni_{50}$ bileşiminde olduğundan deneylerde bu bileşim kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Mg-Ni sistemine ait Miedema Modeli. Düşey çizgiler Mg_2Ni ve $MgNi_2$ metallerarası bileşiklerinin oluşum entalpileri aralıklarını göstermektedir (Varin, et al., 2003)

Mekanik alaşımlandırma işlemine tabi tutulan tozlar ve öğütücü bilyalar, vakuma alınmış ve daha sonra argon gazı gönderilmiş kabin içerisinde, çalışılan alaşımın bileşimini sağlayacak şekilde tartıldıktan sonra paslanmaz çelik öğütme kabına yerleştirilmiş ve öğütme kabı sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra öğütme kabı kabinden alınarak Spex 8000D Mixer/Mill cihazına yerleştirilmiştir. Bu işlemler her numune için tekrarlanmıştır. $Mg_{50}Ni_{50}$ bileşimi için seçilen bilya/toz ağırlık oranlarına göre kullanılan toz miktarları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Seçilen bilya/toz ağırlık oranlarına göre, $Mg_{50}Ni_{50}$ bileşimi için kullanılan toz miktarları

| Bilya/toz ağırlık oranı | Magnezyum (gr) | Nikel (gr) |
|-------------------------|----------------|------------|
| 5:1 | 1,1747 | 2.8372 |
| 10:1 | 0.5873 | 1.4186 |
| 20:1 | 0.2936 | 0.7093 |

Amorf yapının elde edilmesi için, Aydınbeyli ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmalar dikkate alınarak, saf Mg ve Ni tozları 5:1, 10:1 ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranlarında sırasıyla 60, 10 ve 5 saat sürelerde mekanik olarak alaşımlandırılmış ve XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen amorf alaşıma uygulanacak tavlama şartları DSC analizi ile 400 °C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta numuneler 1 saat tavlama tabi tutulmuşlardır. Mekanik alaşımlama yöntemi ile Mg_2Ni metallerarası bileşiğinin üretimi, amorf yapının elde edildiği 5:1, 10:1 ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranları için tespit edilen 60, 10 ve 5 saat öğütme sürelerinin üzerinde, sırasıyla 100, 20, 10 saat öğütme ile yapılmıştır.

Her iki yöntemle elde edilen Mg_2Ni metallerarası bileşiğinin oluşumunun belirlenmesinde XRD, morfolojik incelemelerinde SEM kullanılmıştır. Clemex görüntü analiz sisteminde partikül boyutu; X Powder X-ışın difraksiyonu analizi programında kristalin boyutu hesaplamaları yapılmıştır. Sonuç olarak mekanik alaşımlama ve mekanik alaşımlama + tavlama sonucunda elde edilen Mg_2Ni metallerarası bileşiğinin yapısal özellikleri karşılaştırılmıştır.

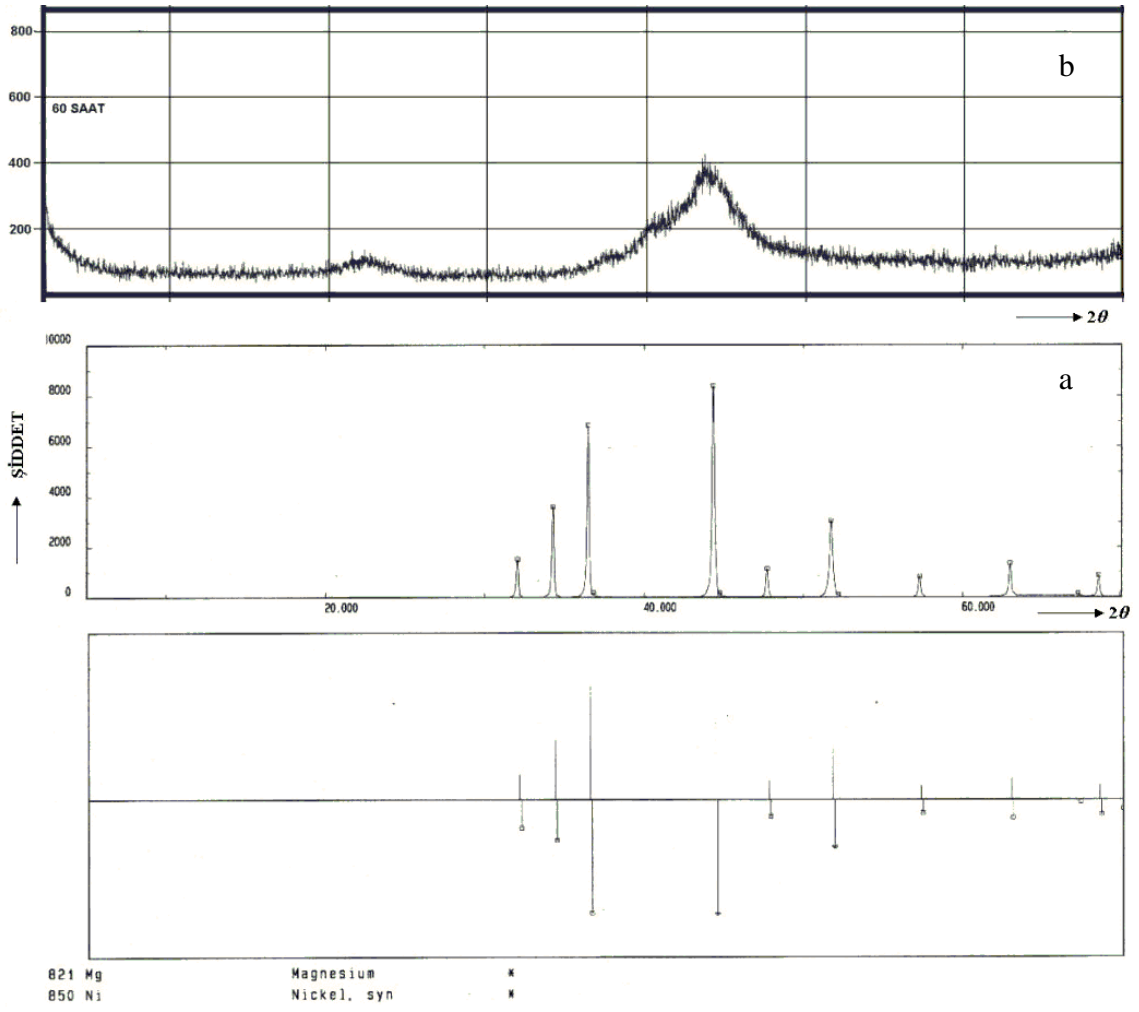
5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. XRD Analiz Sonuçları

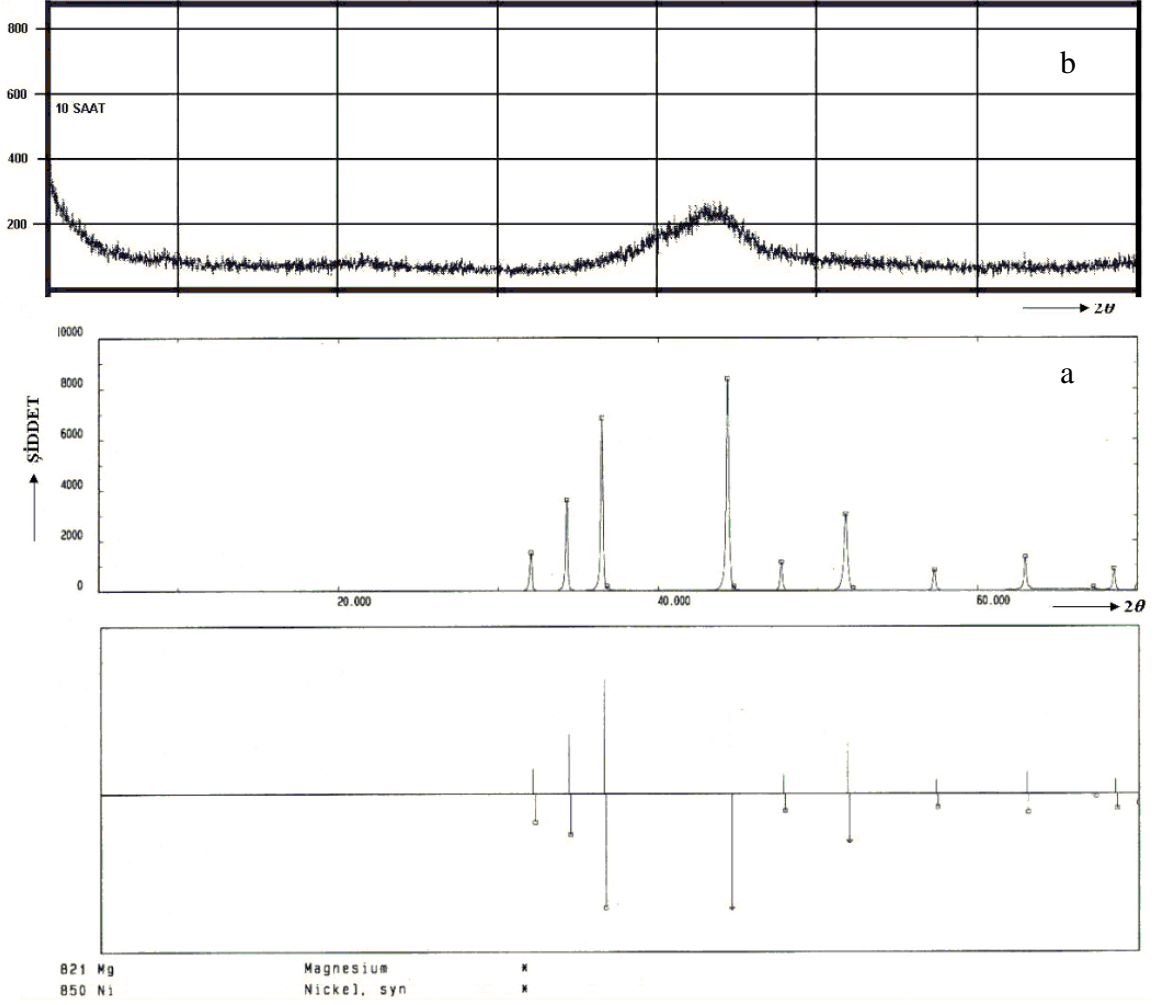
Şekil 5.1' de 5:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşıma ait kristalin ve 60 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları verilmiştir.

Şekil 5.2' de 10:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşıma ait kristalin ve 10 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları verilmiştir.

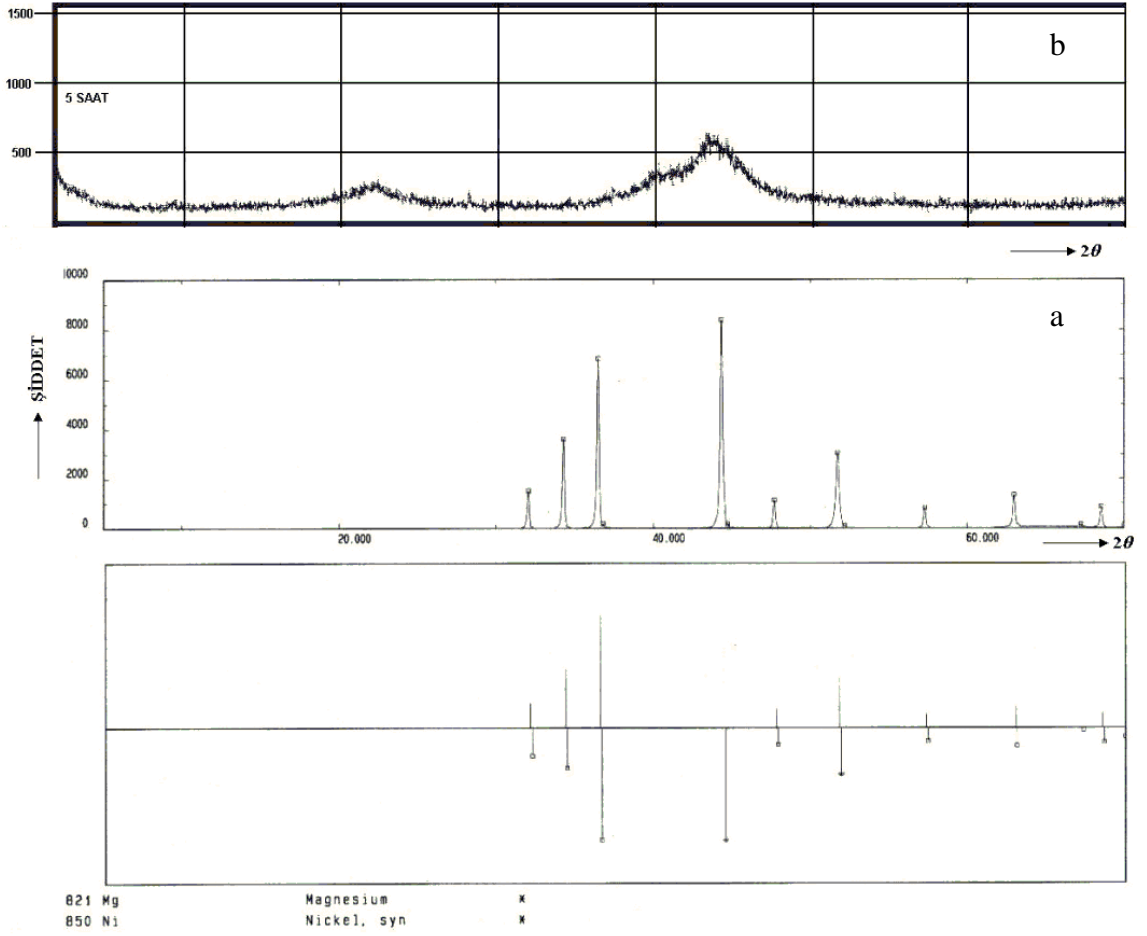
Şekil 5.3' de 20:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşıma ait kristalin ve 5 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları verilmiştir.



Şekil 5.1. 5:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşımın, (a) kristalin (b) 60 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapıları için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.



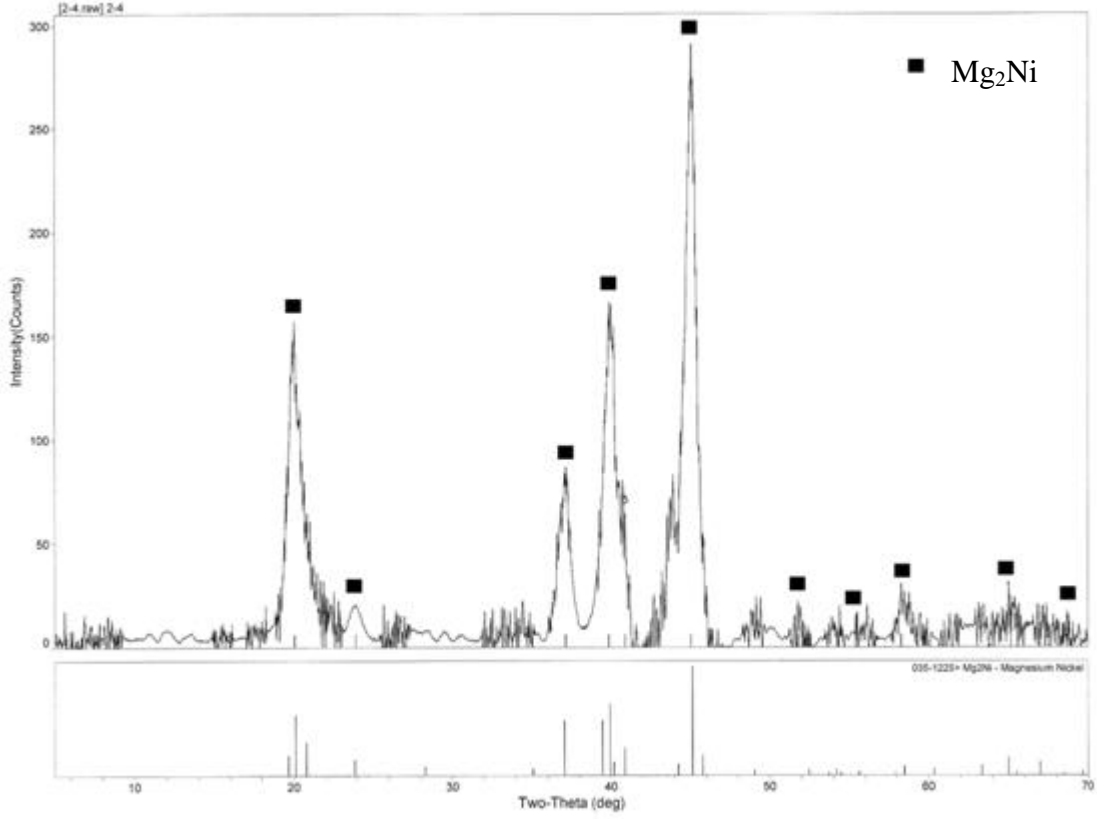
Şekil 5.2. 10:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşımın, (a) kristalin (b) 10 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.



Şekil 5.3. 20:1 bilya/toz ağırlık oranında hazırlanan alaşımın, (a) kristalin (b) 5 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrası yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.

Şekil 5.4-6' da sırasıyla 5:1 b:t oranında 60 saat, 10:1 b:t oranında 10 saat ve 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları verilmiştir.

Şekil 5.7-10' de sırasıyla 5:1 b:t oranında 100 saat, 10:1 b:t oranında 20 saat ve 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılar için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları verilmiştir.

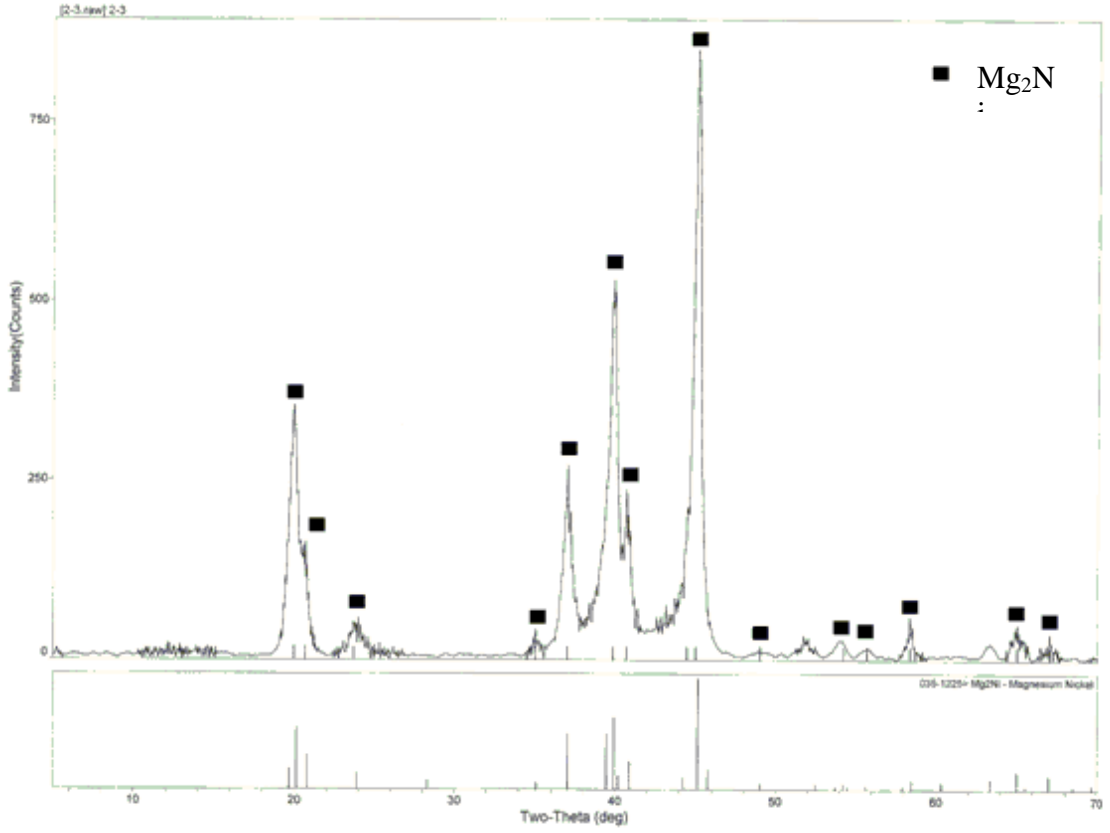


Şekil 5.4. 5:1 b:t oranında 60 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.

Çizelge 5.1' de 5:1 b:t oranında 60 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. 5:1 b:t oranında 60 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal verileri.

| 2θ (Derece) | Düzlemler Arası Mesafe (Å) | Düzlem |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| 45.020 | 2.0080 | 2 0 3 |
| 39.860 | 2.2560 | 2 0 0 |
| 20.059 | 4.4100 | 0 0 3 |

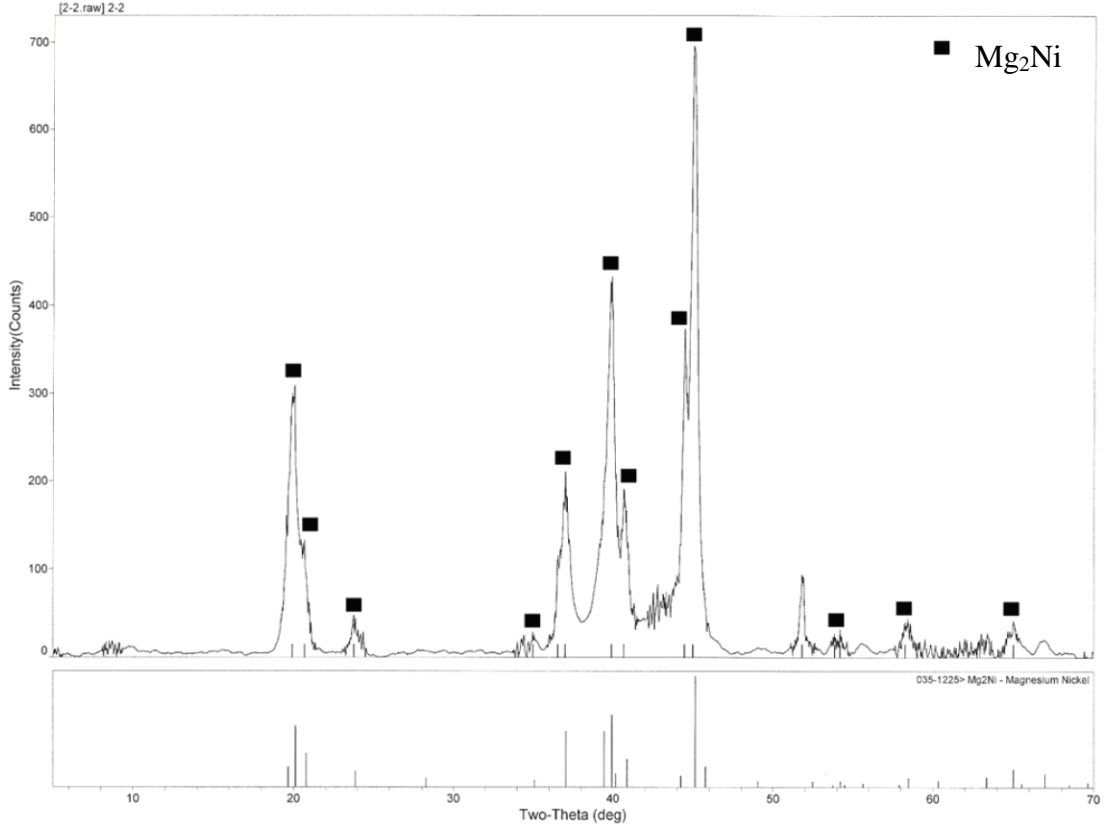


Şekil 5.5. 10:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.

Çizelge 5.2' de 10:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.2. 10:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal verileri.

| 2θ (Derece) | Düzlemler Arası Mesafe (Å) | Düzlem |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| 44.980 | 2.0080 | 2 0 3 |
| 39.840 | 2.2560 | 2 0 0 |
| 19.959 | 4.4100 | 1 0 0 |

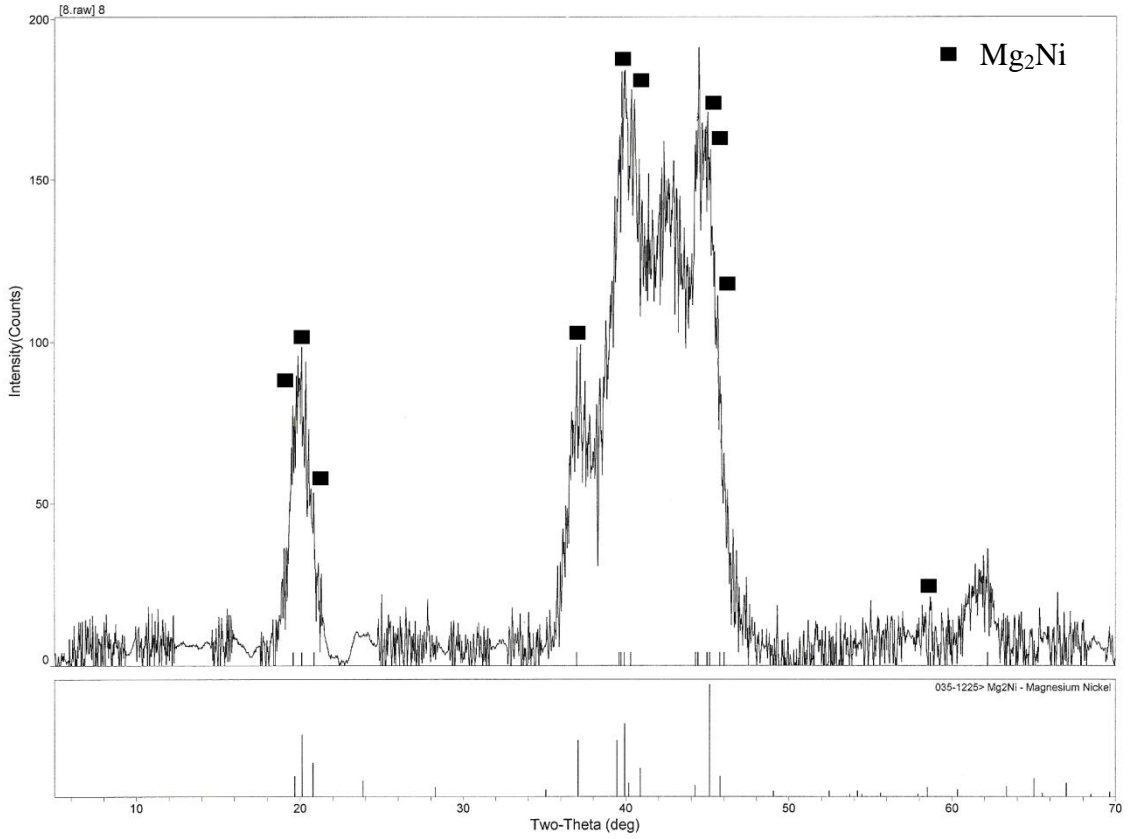


Şekil 5.6. 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.

Çizelge 5.3' de 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.3. 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal verileri.

| 2θ (Derece) | Düzlemler Arası Mesafe (Å) | Düzlem |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| 44.960 | 2.0080 | 2 0 3 |
| 39.879 | 2.2560 | 2 0 0 |
| 19.900 | 4.4100 | 1 0 0 |

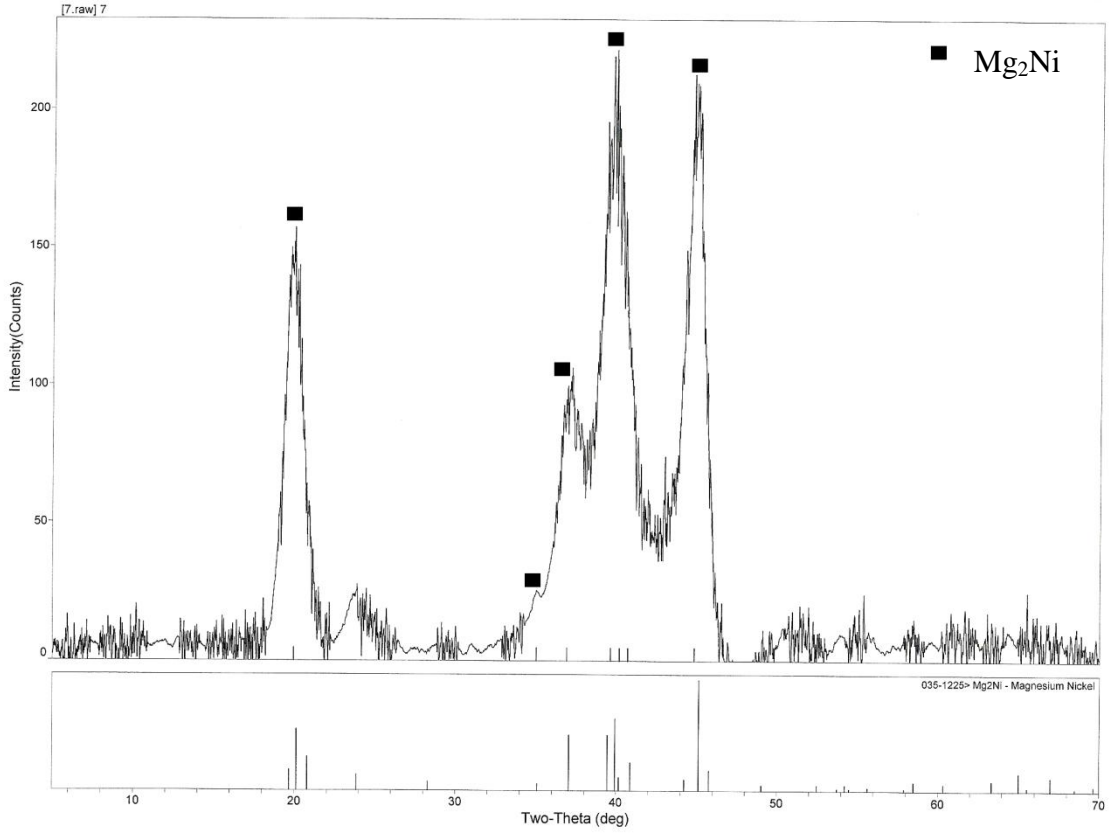


Şekil 5.7. 5:1 b:t oranında 100 saat mekanik alaşımlandırılmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.

Çizelge 5.4' de 5:1 b:t oranında 100 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.4. 5:1 b:t oranında 100 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal verileri.

| 2θ (Derece) | Düzlemler Arası Mesafe (Å) | Düzlem |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| 45.119 | 2.0080 | 2 0 3 |
| 39.700 | 2.2820 | 1 0 5 |
| 19.581 | 4.5100 | 1 0 0 |

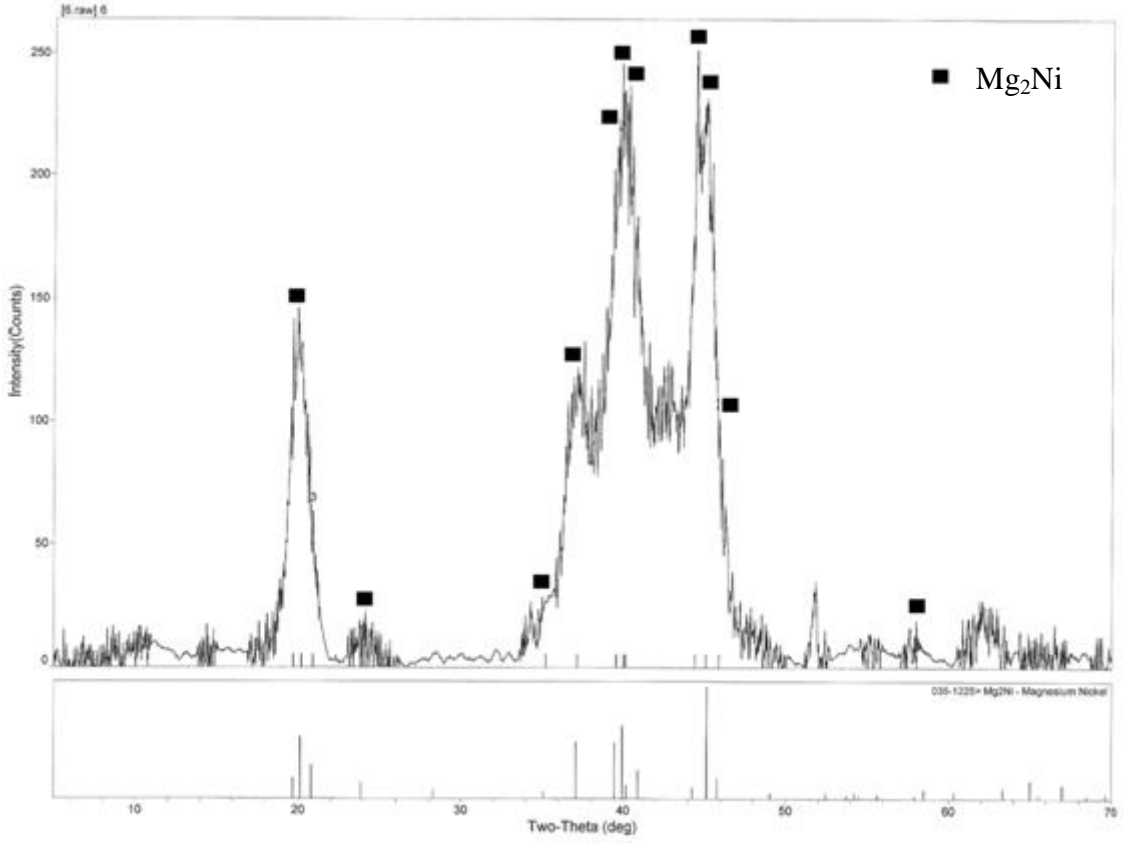


Şekil 5.8. 10:1 b:t oranında 20 saat mekanik alaşımlandırılmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.

Çizelge 5.5' de 10:1 b:t oranında 20 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.5. 10:1 b:t oranında 20 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal verileri.

| 2θ (Derece) | Düzlemler Arası Mesafe (Å) | Düzlem |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| 36.621 | 2.2820 | 1 0 5 |
| 44.821 | 2.0080 | 2 0 3 |
| 40.182 | 2.2430 | 1 1 3 |



Şekil 5.9. 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapı için çekilmiş X-ışın difraksiyon diyagramları.

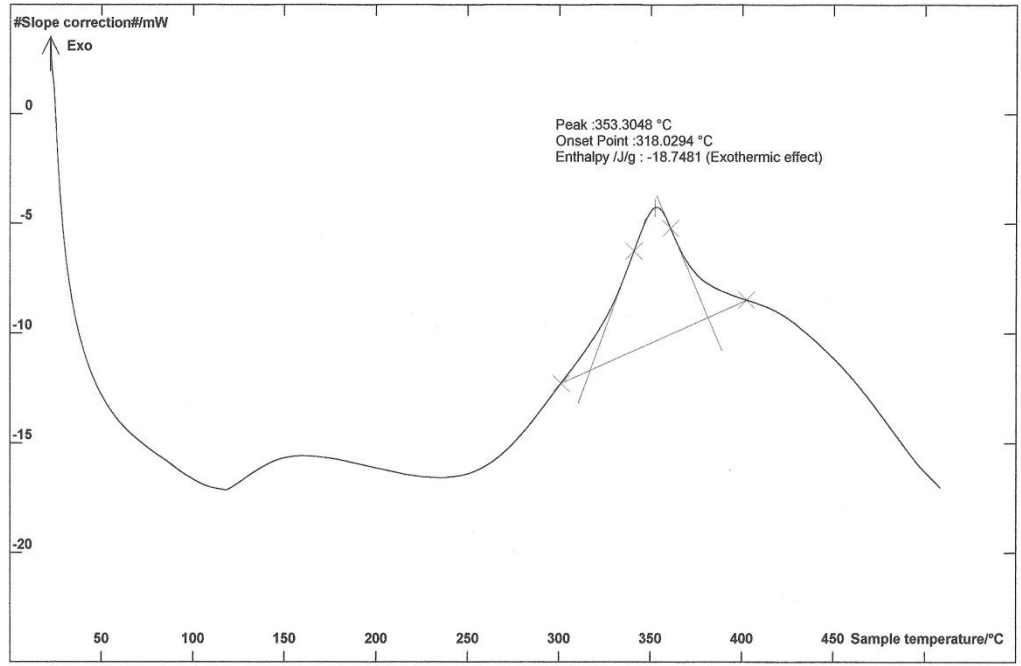
Çizelge 5.6' da 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.6. 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıya ait X-ışın difraksiyonu sayısal verileri.

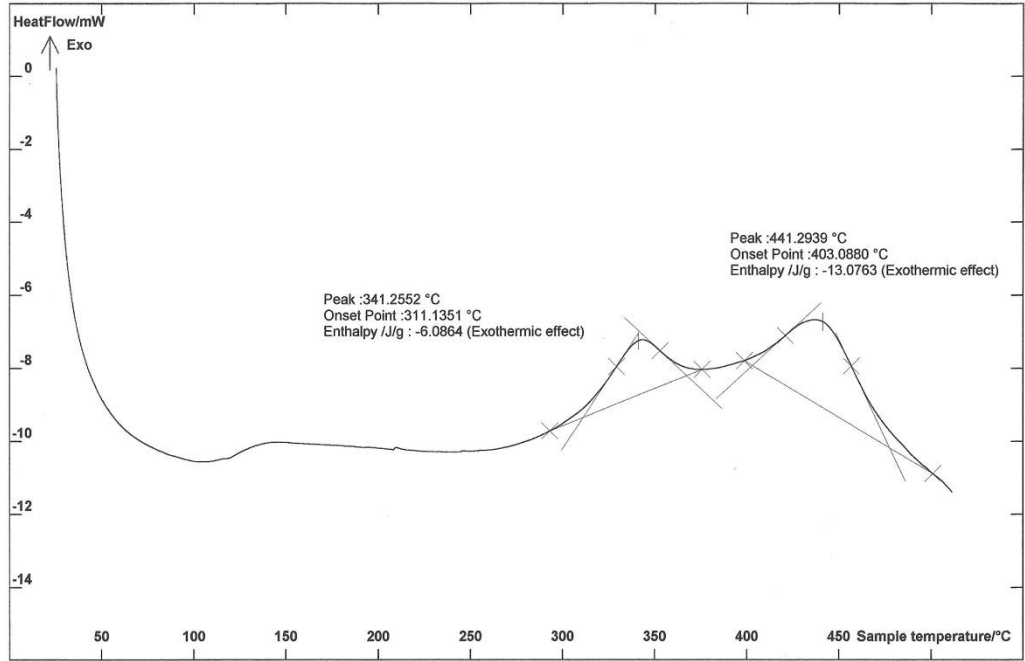
| 2θ (Derece) | Düzlemler Arası Mesafe (Å) | Düzlem |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| 45.040 | 2.0080 | 2 0 3 |
| 39.978 | 2.2560 | 2 0 0 |
| 20.179 | 4.4100 | 0 0 3 |

5.2. DSC Analizi Sonuçları

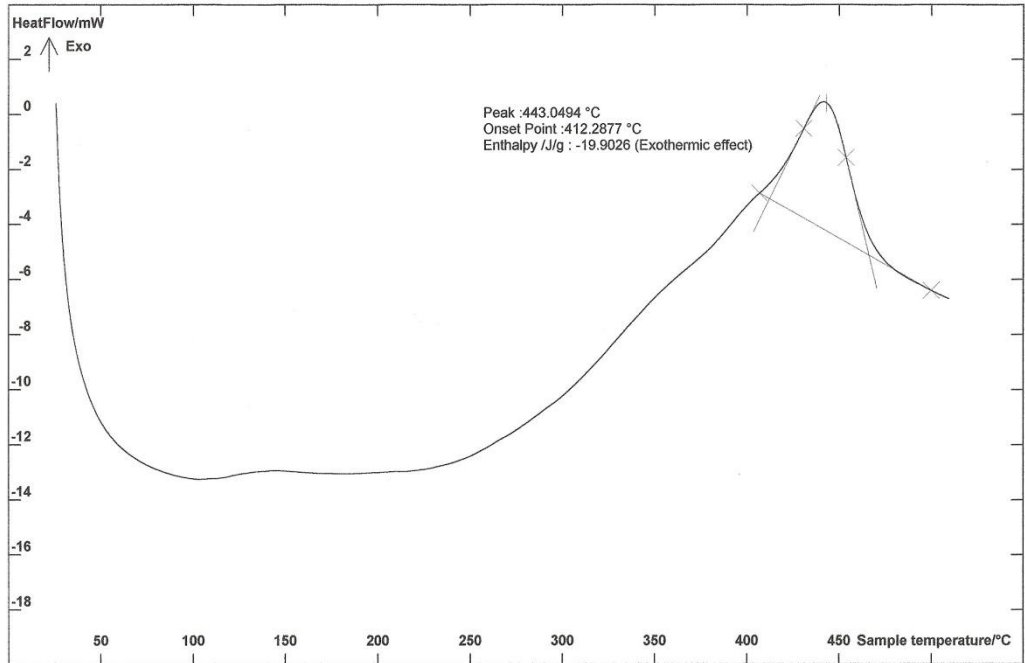
Şekil 5.10' da 5:1 b:t oranında 60 saat, 10:1 b:t oranında 10 saat ve 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf yapılar için 20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DSC diyagramları verilmiştir.



a



b



c

Şekil 5.10. (a) 5:1 b:t oranında 60 saat (b) 10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf yapılara ait 20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DSC diyagramları.

Çizelge 5.7' de amorf alaşımlara DSC ile 20 °C/dk ısıtma hızında yapılan izotermal tavlama işlemlerinde oluşan 1. kristalizasyon piklerine ait sıcaklık ve entalpi değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.7. 5:1 b:t oranında 60 saat, 10:1 b:t oranında 10 saat ve 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış amorf yapılara ait 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen 1. kristalizasyon piklerine ait sıcaklık ve entalpi değerleri

| Isıtma Hızı (°C/dk) | Başlangıç Noktası (°C) | *Pik Değeri (°C) | Bitiş Noktası (°C) | Entalpi (J/g) |
|--|---------------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| Bilya/toz oranı 5:1 olan 60 saat öğütülmüş numune | | | | |
| 20 | 318 | 353 | 382 | -18,75 |
| Bilya/toz oranı 10:1 olan 10 saat öğütülmüş numune | | | | |
| 20 | 311 | 341 | 369 | -6,09 |
| Bilya/toz oranı 20:1 olan 5 saat öğütülmüş numune | | | | |
| 20 | 387 | 398 | 410 | - |

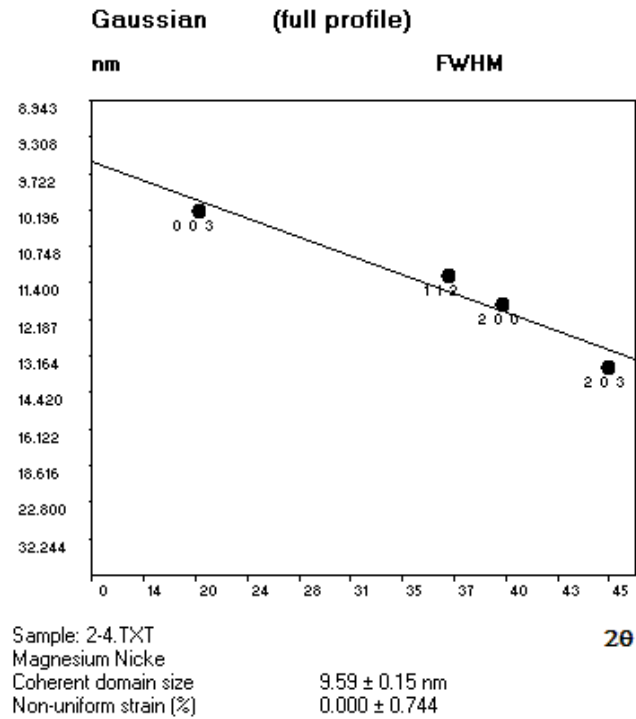
* Dönüşüm üst sıcaklık değeri

5.3. Ortalama Kristalin Boyutu Analiz Sonuçları

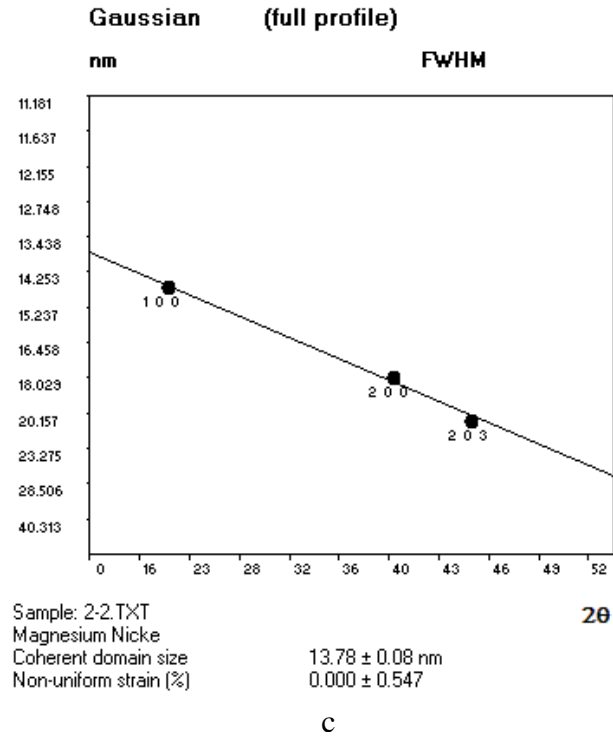
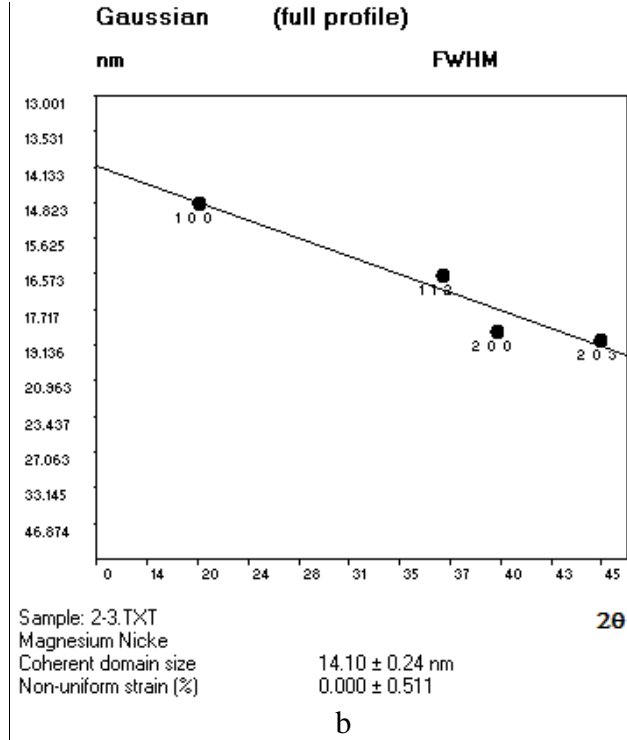
Öğütme sürelerine bağlı olarak Mg₂Ni nanokristalin fazının kristalin boyutu X-Powder programı ve Williamson-Hall Plot yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. İlk olarak Mg₂Ni fazına ait pikler belirlenmiş, bu piklerin yüksekliklerinin yarısının genişliği (FWHM: full width half maximum) ve θ değeri alınarak Cauchy/Gaussian yaklaşımıyla, lineer regresyon doğruları Williamson-Hall yöntemi ile çizilmiştir. Elde edilen doğrulardan kristalin boyutu hesaplanmıştır.

Şekil 5.11' de 5:1 b:t oranında 60 saat, 10:1 b:t oranında 10 saat ve 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılara ait, X-Powder programında Williamson-Hall Plot yöntemine göre hesaplanmış kristalin boyutu analiz sonuçları verilmiştir.

Şekil 5.12' de 5:1 b:t oranında 100 saat, 10:1 b:t oranında 20 saat ve 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılara ait, X-Powder programında Williamson-Hall Plot yöntemine göre hesaplanmış kristalin boyutu analiz sonuçları verilmiştir.

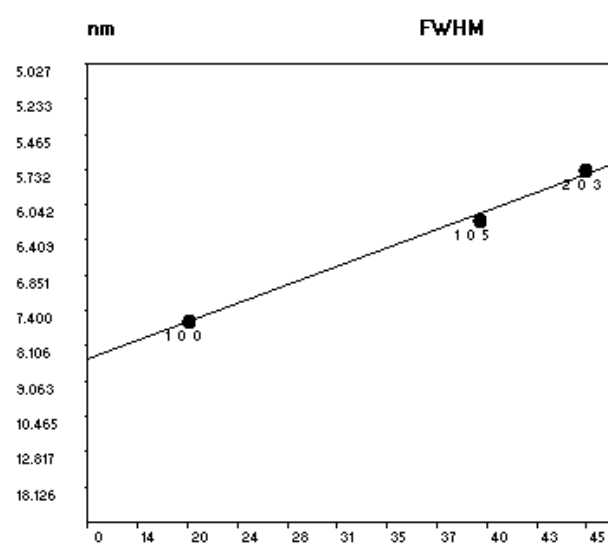


a



Şekil 5.11. (a) 5:1 b:t oranında 60 saat, (b) 10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlanmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılara ait kristalin boyutu analiz sonuçları.

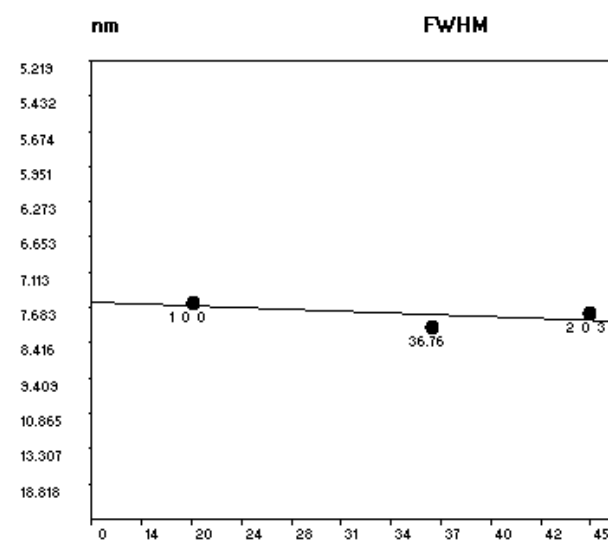
Gaussian (full profile)



Sample: 8.TXT 20
 Magnesium Nicke
 Coherent domain size 8.45 ± 0.11 nm
 Non-uniform strain (%) 1.273 ± 0.022
 Correlation coefficient 0.998

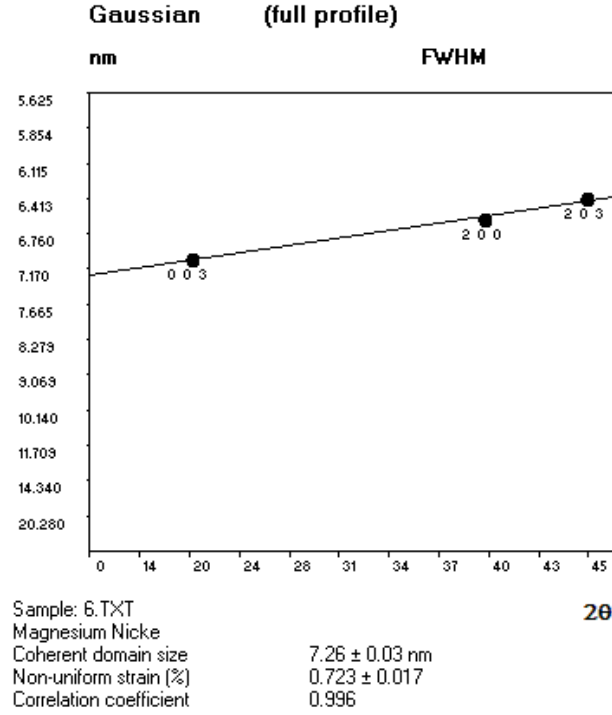
a

Gaussian (full profile)



Sample: 7.TXT 20
 Magnesium Nicke
 Coherent domain size 7.60 ± 0.14 nm
 Non-uniform strain (%) 0.000 ± 0.500

b



c

Şekil 5.12. (a) 5:1 b:t oranında 100 saat, (b) 10:1 b:t oranında 20 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılara ait kristalin boyutu analiz sonuçları.

Çizelge 5.8' de 5:1 b:t oranında 60 saat, 10:1 b:t oranında 10 saat ve 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılara ait; 5:1 b:t oranında 100 saat, 10:1 b:t oranında 20 saat ve 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılara ait X-Powder programında Williamson-Hall Plot yöntemine göre hesaplanmış kristalin boyutu analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.8. M.A.+ T¹ ve M.A² ile elde edilen numunelere ait kristalin boyutu sonuçları.

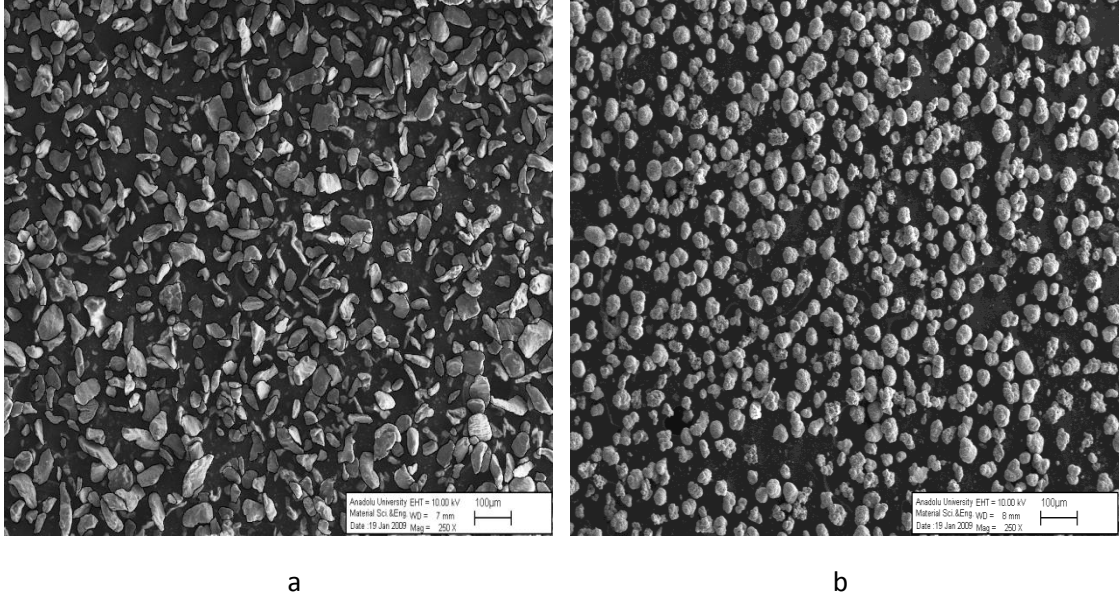
| M.A.+ T | | M.A. | | | |
|-----------|-----------|-----------------------|-----------|-----------|-----------------------|
| Numune | | Kristalin boyutu (nm) | Numune | | Kristalin boyutu (nm) |
| b:t oranı | Süre (sa) | | b:t oranı | Süre (sa) | |
| 5:1 | 60 | 9.77 | 5:1 | 100 | 8.45 |
| 10:1 | 10 | 14.10 | 10:1 | 20 | 7.60 |
| 20:1 | 5 | 13.78 | 20:1 | 10 | 7.26 |

¹Mekanik alaşımlandırma+400 °C 1 saat tavlama ile üretilen numuneler

²Mekanik alaşımlandırma ile üretilen numuneler

5.4. SEM Sonuçları

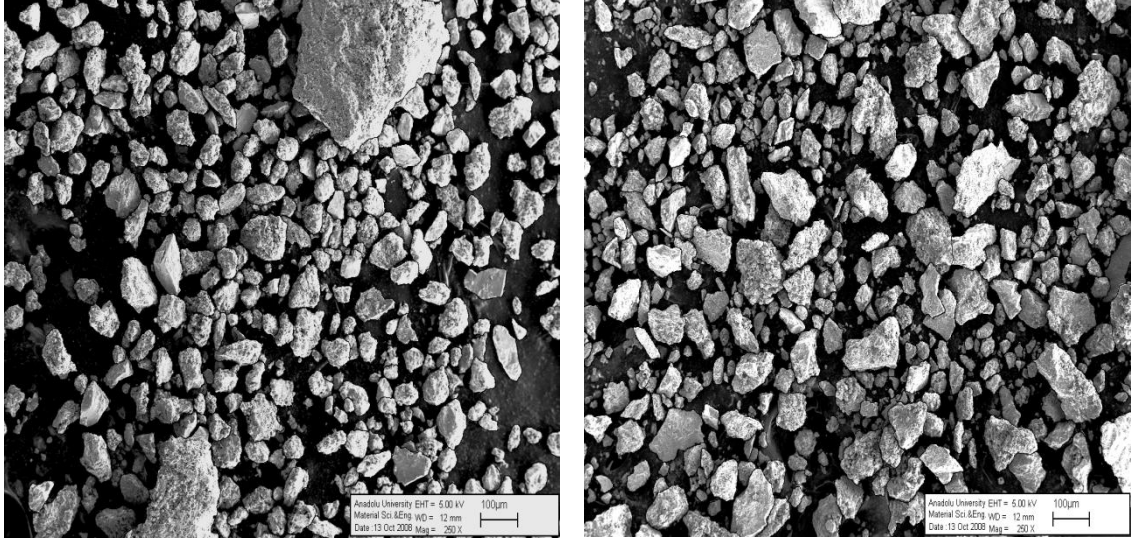
Şekil 5.13' de Saf Mg ve Ni' e ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.13. (a) Saf Mg' a ait SEM görüntüsü (b) Saf Ni' e ait SEM görüntüsü.

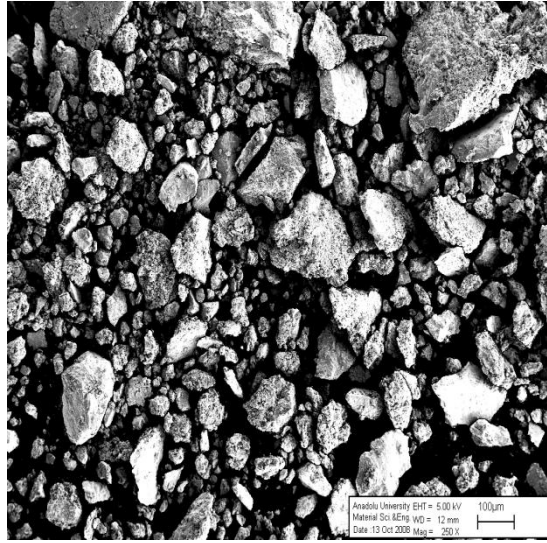
Şekil 5.14 ' de 5:1 b:t oranında 60 saat, 10:1 b:t oranında 10 saat ve 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılar için çekilmiş SEM görüntüleri verilmiştir.

Şekil 5.15' de 5:1 b:t oranında 100 saat, 10:1 b:t oranında 20 saat, 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



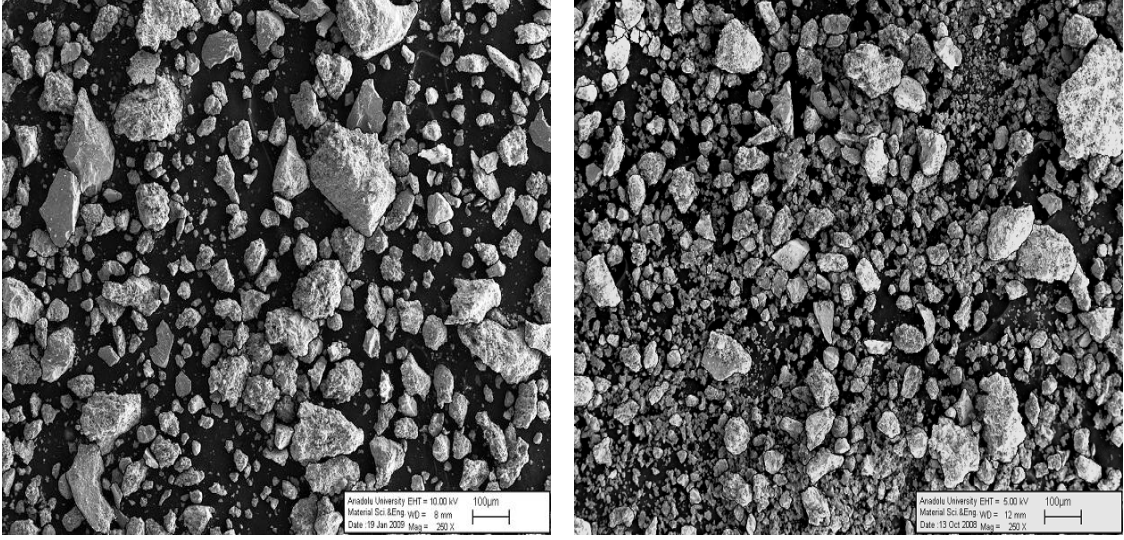
a

b



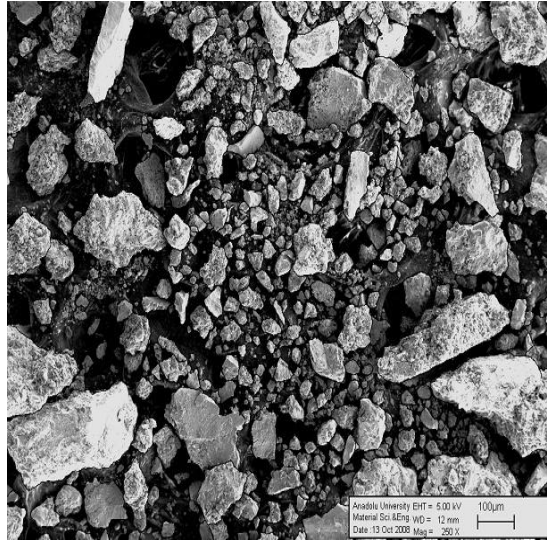
c

Şekil 5.14. (a) 5:1 b:t oranında 60 saat, (b) 10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavllanmış yapılar için çekilmiş SEM görüntüleri.



a

b



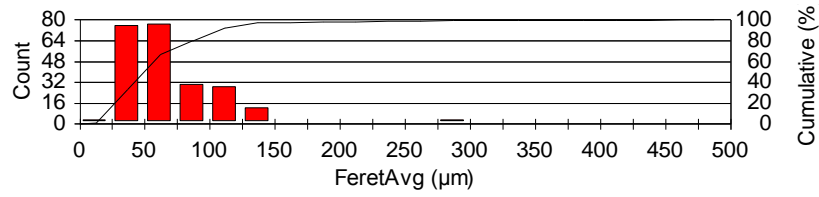
c

Şekil 5.15. (a) 5:1 b:t oranında 100 saat, (b) 10:1 b:t oranında 20 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapılar için çekilmiş SEM görüntüleri.

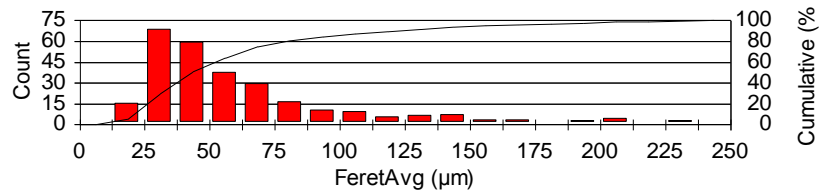
5.5. Partikül Boyutu Analiz Sonuçları

Şekil 5.16' da 5:1 b:t oranında 60 saat, 10:1 b:t oranında 10 saat ve 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400 °C de 1 saat tavlanmış yapıların Clemex görüntü analizöründe hesaplanan aglomera olmuş yapıya ait partikül boyutu sonuçları verilmiştir.

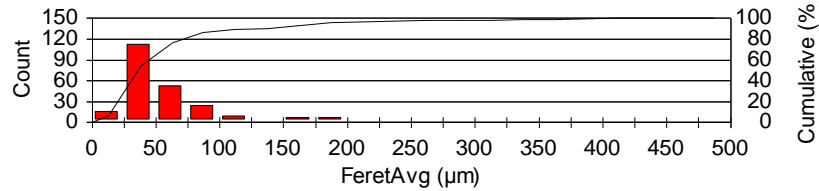
Şekil 5.17' de 5:1 b:t oranında 100 saat, 10:1 b:t oranında 20 saat ve 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış yapıların Clemex görüntü analizöründe hesaplanan aglomera olmuş yapıya ait partikül boyutu sonuçları verilmiştir.



a

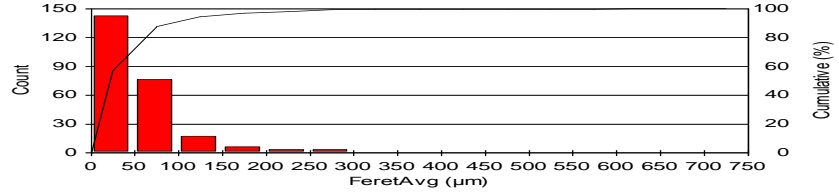


b

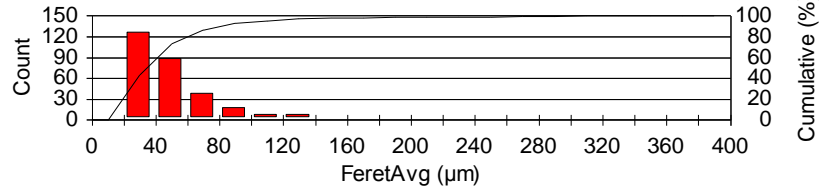


c

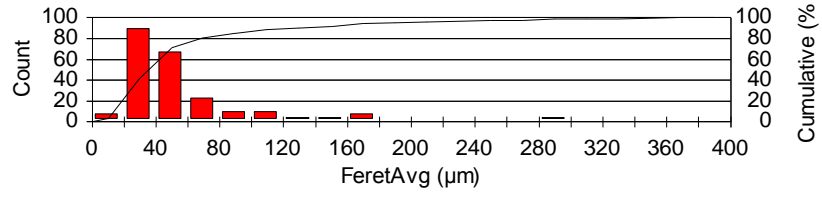
Şekil 5.16. (a) 5:1 b:t oranında 60 saat, (b) 10:1 b:t oranında 10 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 5 saat mekanik alaşımlandırılmış aglomera olmuş yapılara ait partikül boyutu dağılımı.



a



b



c

Şekil 5.17. (a) 5:1 b:t oranında 100 saat, (b) 10:1 b:t oranında 20 saat ve (c) 20:1 b:t oranında 10 saat mekanik alaşımlandırılmış aglomera olmuş yapılara ait partikül boyutu dağılımı.

Çizelge 5.9' da Clemex görüntü analizinde hesaplanan aglomera olmuş yapılara ait ortalama partikül boyutları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.9. Aglomera olmuş yapılara ait ortalama partikül boyutları.

| | b:t ağırlık oranı | M.A. süresi (saat) | Partikül boyutu (μm) |
|-----------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| ¹ M.A. + T | 5:1 | 60 | 72.3 |
| | 10:1 | 10 | 64.1 |
| | 20:1 | 5 | 68.0 |
| ² M.A. | 5:1 | 100 | 62.6 |
| | 10:1 | 20 | 53.2 |
| | 20:1 | 10 | 60.2 |

¹Mekanik alaşımlandırma + 400 °C 1 saat tavlama ile üretilen numuneler

²Mekanik alaşımlandırma ile üretilen numuneler

6. GENEL SONUÇLAR

1. $Mg_{50}Ni_{50}$ bileşimindeki toz karışımı, SPEX 8000D Mixer/Mill cihazında 5:1, 10:1 ve 20:1 bilya/toz ağırlık oranlarında sırasıyla 60 saat, 10 saat ve 5 saat mekanik alaşımlandırma ile amorf yapıda üretilmiştir.
2. Bilya/toz ağırlık oranı düşük seçildiğinde, öğütme kabına ve bilyalara daha çok toz sıvanması olduğu ve topaklanmanın arttığı görülmüştür.
3. Amorf $Mg_{50}Ni_{50}$ yapılarının $20\text{ }^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında yapılan DSC analizlerinde iki egzotermik kristalizasyon piki görülmüştür. 1. kristalizasyon pik sıcaklıkları 5:1, 10:1 ve 20:1 b:t ağırlık oranları için sırasıyla $353\text{ }^{\circ}C$, $341\text{ }^{\circ}C$ ve $398\text{ }^{\circ}C$ olarak belirlenmiş ve tavlama işlemi için $400\text{ }^{\circ}C$ seçilmiştir.
4. Mekanik alaşımlandırma ile amorf yapı üretimi+tavlama ($400\text{ }^{\circ}C$ ' de) yöntemiyle kristalin Mg_2Ni yapı üretilmiştir.
5. Mekanik alaşımlandırma ile üretilen amorf $Mg_{50}Ni_{50}$, amorf yapının elde edildiği işlem sürelerinin üzerinde, 5:1, 10:1 ve 20:1 b:t ağırlık oranları için sırasıyla 100 saat, 20 saat ve 10 saat süreyle öğütülmeye devam edildiğinde Mg_2Ni kristalin yapısına dönüşmüştür.
6. Mekanik alaşımlandırma ile elde edilen Mg_2Ni ' in kristalin boyutları, mekanik alaşımlandırma+tavlama yöntemi ile elde edilen Mg_2Ni kristalin boyutlarından daha küçüktür.

7. En küçük Mg₂Ni kristalin boyutu, öğütme esnasında meydana gelen çarpışmaların ortaya çıkardığı yüksek deformasyon sebebiyle (Krasnowski, et al., 2006), 20:1 bilya/toz ağırlık oranında 10 saat mekanik alaşımlandırma işleminde (7.26 nm) elde edilmiştir.
8. Mekanik alaşımlandırma ile üretilen Mg₂Ni' in aglomera olmuş partikül boyutları, aynı bilya/toz ağırlık oranlarında, mekanik alaşımlandırma+400 °C' de 1 saat tavlama ile elde edilen Mg₂Ni' in aglomera olmuş partikül boyutlarından, difüzyon nedeniyle, daha küçük olduğu görülmüştür. En küçük aglomera olmuş partikül boyutu 10:1 b:t ağırlık oranında 20 saat mekanik alaşımlandırma koşullarında 53.2 µm olarak elde edilmiştir.

Mg ve Ni' in ergime sıcaklıkları farkının yüksek olması nedeniyle, Mg₂Ni metallerarası bileşiğinin geleneksel yöntemlerle üretilmesi güçtür. Mekanik alaşımlama ile Mg ve Ni tozlarından ergitme olmaksızın Mg₂Ni metallerarası bileşiği üretilebilir. Bu çalışmada uzun süreli mekanik alaşımlama ve amorf yapının elde edildiği sürelerden sonra yapılan 1 saatlik tavlama yöntemleriyle Mg₂Ni metallerarası bileşiğinin üretilebilirliği gösterilmiştir.

7. ÖNERİLER

1. Mekanik alaşımlandırma ve tavlamanın birlikte uygulanmasıyla, Mg_2Ni metallerarası bileşiğinin üretimi, sadece mekanik alaşımlandırma üretimiyle karşılaştırıldığında çok daha kısa sürede gerçekleştiğinden, amaç kristalin Mg_2Ni metallerarası bileşiğinin üretimi olduğunda mekanik alaşımlandırma+tavlama yöntemi araştırmacılara önerilir. Mekanik öğütme işleminin süresi partiküllerin topaklaşmasını önleyecek, en düşük partikül boyutu ve en yüksek yüzey alanının elde edildiği sürelerle sınırlandırılmalıdır. Öğütme süresinin sınırlandırılması, gereksiz yapılacak yüksek süreli öğütmenin getireceği yüksek işlem maliyetini de ortadan kaldıracaktır.
2. Mg-esaslı alaşımlar içinde Mg_2Ni metallerarası bileşiği, saf Mg ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek ($\sim 3.6\%H_2$) hidrojen depolama kapasitesinin yüksek olması nedeniyle en fazla ilgi çekmektedir. Üretim şartlarına bağlı olarak hidrojen depolayıcı malzemelerin hidrojen depolama kapasitesi ve kinetiği değişmektedir. Hidrojen geri bırakım sıcaklığının tozların partikül boyutunun azalması ve özgül yüzey alanının artması ile düştüğü, fakat kristalin boyutunun hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisinin olmadığı veya çok az olduğu bulunmuştur (Gaşan, 2008). Partikül boyutunun hidrojen depolama özelliklerine olan etkisi göz önüne alındığında, en küçük partikül boyutlu (53.2 μm) Mg_2Ni metallerarası bileşiğinin elde edildiği 10:1 b:t ağırlık oranında 20 saat mekanik alaşımlandırma ile üretim yöntemi önerilir.

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Arık, A., Türker, M. ve Sarıtaş, S., 1999, Mekanik Alaşımlama ile Al Matrisli Alüminyumkarbür (Al_4C_3) Kompozit Malzeme Üretimi, 2. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı, 433-440
- Aslanoğlu, Z., 1994, Demir-Karbon Sisteminin Mekanik Alaşımlama Tekniği ile Üretim Süreçlerinin İncelenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi
- Ayar, B., 2007, Al-Cu-Fe Kuasikristal Alaşımların Mekaniksel Öğütme, Normal Katılaştırma ve Hızlı Katılaştırma ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Aydınbeyli, N., Çelik, O. N., Gaşan, H. ve Aybar, K., 2006, Effect of the heating rate on crystallization behaviour of mechanically alloyed $Mg_{50}Ni_{50}$ amorphous alloy, International Journal of Hydrogen Energy, 31, 2266-2273 p.
- Aymard, L., Ichitsubo, M., Uchida, K., Sekreta, E. and Ikazaki, F., 1997, Preparation of Mg_2Ni base alloy by the combination of mechanical alloying and heat treatment at low temperature, 259, L5-L8 p.
- Benjamin, J. S. and Bomford, M. J., 1977, Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying, Metallurgical and Materials Transaction, A 8, 1301-1305 p.
- Bostan, B., 2003, Alüminyum-Karbon Tozlarından Mekanik Alaşımlama ve Sonrası İşlemlerle Al_4C_3 Sentezlenmesi, Doktora Tezi
- Bystrzycki, J., Czujko, T., Varin, R. A, Oleszag, D., Durejko, T., Darlewski, W., Bojar, Z. and Przetakiewicz, W., 2003, Nanocrystalline hydrogen absorbing Mg-Ni alloy processed by mechanical (ball) milling, 5, 450-454 p.

- Chen, Q., Liu, L., and Chan, K. C., 2006, Crystallization kinetics of the $Zr_{55.9}Cu_{18.6}Ta_8Al_{7.5}Ni_{10}$ bulk metallic glass matrix composite under isothermal conditions, *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 71-75 p.
- Ebrahimi-Purkani, A. and Kashani-Bozorg, S. F., 2007, Nanocrystalline Mg_2Ni -based powders produced by high-energy ball milling and subsequent annealing.
- Eckert, J., 1997, Mechanical alloying of highly processable glassy alloys, *Materials Science and Engineering*, 364-373, 226-228 p.
- Erdem, M., 2007, Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Ni Esaslı Bir Süperalaşımın Üretilmesi ve Mikroyapı, Mekanik ve Oksitlenme Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi.
- Evin, E., 2003, Nikel esaslı bir süperalaşımın mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilmesi ve mikroyapı-oksitlenme özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi.
- Gaşan, H., 2003, Mekanik Alaşımlandırma ile $Al_{89.2}Fe_{10.8}$ Üretimi ve Amorf Yapısının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi
- Gaşan, 2008, Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi, Doktora Tezi.
- Gennari, F. C. and Esquivel, M. R., 2007, Structural characterization and hydrogen sorption properties of nanocrystalline Mg_2Ni , *Journal of Alloy and Compund*.
- Gilman, P. S. and Benjamin, J., S., 1983, Mechanical Alloying, *Annual Review of Materials Science*, 13, 279-300 p.
- Greneche, J. M., 1998, Metallic glasses Mössbauer contribution physical properties and applications, *Hyperfine Interactions*, 11, 261-268 p.

- Güler, Ö., 2006, Oksit Takviyeli Bakır Kompozirin Mekanik Alaşım Yöntemi ile Üretilmesi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Güngör, G. L., 2008, Al₅₀Fe₅₀ Alaşımının Amorflaşma Davranışı ve SiC İlavesinin Termal Kararlılığa ve Alaşım Sertliğine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi
- Hu, X., Ng, S. C., Feng, Y. P. and Li, Y., 2003, Glass forming ability and in-situ composite formation in Pd based bulk metallic glasses, *Acta Materialia*, 51, 561–572 p.
- Kılınç, Y., 1999, Demir Bazlı Süperalaşımın Mekanik Alaşım Yöntemi ile Üretilmesi ve Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi
- Koch, C. C., 1989, Materials synthesis by mechanical alloying, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19, 121-143
- Köster, U. and Herold, U., 1981, Crystallization of metallic glasses, *Glassy Metals* 1, 225-229 p.
- Krasnowski, M., Grabias, A. and Kulik, T., 2006, Phase transformations during mechanical alloying of Fe–50% Al and subsequent heating of the milling product, *Journal of Alloys and Compounds*, 424, 119–127
- Liang, G., Boily, S., Huot, J., Van Neste, A. and Schulz, R., 1998, Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg-Ni system, *Journal of Alloy and Compound*, 267, 302-306 p.
- Muthukumar, P., Prakash Maiya, M., Srinivasa Murthy, S., Vijay, R. and Sundaresan, R., 2008, Tests on mechanically alloyed Mg₂Ni for hydrogen storage, 452, 456-461 p.

- Ordenez, S., Rojas, P., Martinez, V., 2003, Crystalline Mg₂Ni obtained from Mg-Ni amorphous precursor produced by mechanical alloying, *Journal of Materials Science*, 22, 717-720 p.
- Özyürek, D., 2002, Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Titanyum Bazlı Metal Matris Kompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi
- Polk, D. E. and Giessen, B. E., 1976, Overview of principles and applications, *Metallic Glasses ASM*, 1-35
- Polkin, I. S. and Borzov, A.B., 1995, New materials produced by mechanical alloying, *Advanced Performance Materials*, 2, 99-109 p.
- Prasad, B. B., Bhatnagar, A. K., Venkataraman, S. and Chandrasekharaiah, M. N., 1984, *Bull. Mater. Sci.*, 6, 21-25 p.
- Rojas, P., Ordenez, S., Serafini, D., Zuniga, A. and Lavernia, E., 2005, Microstructural evolution during mechanical alloying of Mg and Ni, *Journal of Alloy and Compound*, 391, 267-276 p.
- Rongeat, C. and Roue, L., 2004, Effect of particle size on the electrode performance of MgNi hydrogen storage alloy, 132, 302-308 p.
- Ruggeri, S., Lenain, C., Roue, L., Liang, G., Huot, J. and Schultz R., 2002, Mechanically driven crystallization of amorphous MgNi alloy during prolonged milling: applications in Ni-MH batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 339, 195-201 p.
- Spasov, T., Solsona, P., Surinach, S. and Baro, M. D., 2003, Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and

- nanocrystalline Mg₂Ni-based alloys, *Journal of Alloy and Compund*, 349, 242-254 p.
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev, V.V., 2001, The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, A304–306, 151–158 p.
- Şahingöz, R., 1996, Metalik Cam Üretimi, Elektrik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi
- Telford, M., 2004, The case for Bulk Metallic Glass, *Materials Today*
- Varin, R. A., Czujko, T. and Mizera, J., 2003, Microstructural evolution during controlled ball milling of (Mg₂Ni+MgNi₂) intermetallic alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 350, 332–339 p.
- Wang, A. M., Ding, B. Z., Zhang H. F. and Hu, Q., 2000, Mechanical alloying of Mg-33at % Ni under hydrogen atmosphere, *Journal of Materials Science*, 19, 1089-10091 p.
- Wang, W. H., Dong, C., and Shek, C. H., 2004, Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering*, 45-89 p
- Yönet, A., 1997, Metalik Camların Kristalizasyonu, Yüksek Lisans Tezi
- Zhang, Q. S., Zhang, W., Xie G. Q., Nakayama, K. S., Kimura, H. and Inoue, A., 2007, Formation of bulk metallic glass *in situ* composites in Cu₅₀Zr₄₅Ti₅ alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 431, 236–240 p.