

Nanokristalin Alüminyum ve Gümüşün Çözünen Eklenmesiyle Stabilizasyonu

Işın Akay Erdoğan

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım 2020

Stabilization of Nanocrystalline Aluminium and Silver by Solute Addition

Işın Akay Erdoğan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Metallurgical and Materials Engineering

November 2020

Nanokristalin Alüminyum ve Gümüşün Çözünen Eklenmesiyle Stabilizasyonu

Işın Akay Erdoğan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Hakan Gaşan

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından
“201837A212” no’lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Kasım 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Hakan Gaşan danışmanlığında hazırlamış olduğum “Nanokristalin Alüminyum ve Gümüşün Çözünen Eklenmesiyle Stabilizasyonu” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 25/11/2020

Işın Akay Erdoğan

İmza

ÖZET

Nanokristalin malzemelerin tane büyümesinden dolayı mukavemetlerindeki düşüş nedeniyle özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanımları uygun olmamaktadır. Saf nanokristalin metallerde, fazla tane sınırı serbest enerjisi, düşük sıcaklıklarda dahi tane büyümesi için oldukça büyük bir itici güç sağlar. Tane büyümesi, nanokristalin tanelerin kabalaşmasına ve böylece mukavemetin düşmesine yol açar. Çözünen eklenmesiyle tane boyutunun kararlılığı sağlanabilmektedir. Bunun için iki ana yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi, kinetik mekanizma diğeri ise termodinamik mekanizmadır. Mekanik alaşımlandırma ile geleneksel alaşımlandırma tekniklerindeki sınırlamaların çoğu ortadan kaldırıldığından oldukça dikkat çekici bir yöntemdir. Bu çalışmada Al-%(x)Sb (x=0,5, 1, 2)-%1,5 Stearik Asit; Al-%(x)Zr (x=0,5, 1, 2)-%1,5 Stearik Asit; Al-%(x)W (x=0,5, 1, 2)-%1,5 Stearik Asit; Al-%(x)Ni (x=0,5, 1, 2)-%1,5 Stearik Asit ve Ag-%2Zr-%1,5 Stearik Asit; Ag-%1W-%1,5 Stearik Asit numuneleri mekanik alaşımlandırma yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen toz numuneler preslenerek pelet haline getirilmiş ve cam tüplere konularak Ar atmosferinde farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Numunelerin, mikrosertlikleri ve X-ışını kırınımı ile tane boyutu ve faz analizleri hem ısıl işlem öncesi hem de sonrasında incelenmiştir. Zr miktarı arttıkça kristalit boyutta azalma görülmektedir. %1 ve 2 Zr içeren numuneler benzer değerler göstermiş olsa da hem sertlik düşüş yüzdesi hem de kristalit boyut göz önünde bulundurulduğunda 600°C’de en iyi performansı %2 Zr içeren numune sergilemektedir. W ve Ni, alüminyuma göre daha sert olduğundan bu katkı elementleri ile mekanik alaşımlandırma sonrası sertlik artmıştır; ancak kristalit boyut ve sertlik düşüş yüzdesi açısından diğer katkı elementlerine göre W ve Ni’in yeterince etkili olmadıkları gözlemlenmiştir. Al grubunda en kötü etkiyi gösteren katkı elementi Ni olmuştur. Sb ve Zr birbirine çok yakın değerler sergilemişlerdir. 600°C’de 1 saat ısıl işlem sonunda Zr katkısının etkisi Sb katkısına göre daha etkili olmuştur. Isıl işlemler sonrasında, mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesinin sertlik değeri düşerken hem Zr hem de W katkısı Ag numunesinin sertlik değerleri artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mekanik alaşımlandırma, ısıl kararlılık, nanokristalin Al alaşımları, Miedema’nın yarı-deneyssel modeli, tane büyümesi.

SUMMARY

Nanocrystalline materials are not suitable for use at particularly high temperatures because of the decrease in strength due to grain growth. In pure nanocrystalline metals, excess grain boundary free energy provides a considerable driving force for grain growth at relatively low temperatures. Grain growth causes the coarsening of the nanocrystalline grains and thus reduces strength. Grain size can be achieved by adding solute. There are two main approaches for this. The first one is the kinetic mechanism and the other is the thermodynamic mechanism. Mechanical alloying is quite remarkable because most of the limitations of conventional alloying techniques have been removed with this method. In this study Al-(x)Sb (x=0,5, 1, 2)-%1,5 S.A.; Al-(x)Zr (x=0,5, 1, 2)-%1,5 S.A.; Al-(x)W (x=0,5, 1, 2)-%1,5 S.A.; Al-(x)Ni (x=0,5, 1, 2)-%1,5 S.A ve Ag-%2Zr-%1,5 S.A; Ag-%1W-%1,5 S.A samples were produced by mechanical alloying method. The as-milled powder samples were pressed into pellets and then they were put in glass tubes and subjected to heat treatment at different temperatures under Ar atmosphere. The grain size and phase analysis by X-ray diffraction, micro hardness of the samples were examined both before and after the heat treatment. As the amount of Zr increases, crystallite size decreases. Although samples containing 1% and 2% Zr showed similar values, the sample with 2%Zr indicates the best performance at 600°C considering both the decrease in hardness and the crystallite size. Since W and Ni are harder than aluminum, the hardness has increased after mechanical alloying with these additives; however, considering the crystallite size and the decrease in hardness, it was observed that W and Ni were not effective enough compared to other additives. The additive element showing the worst effect in the Al group was Ni. Sb and Zr additives showed very close values. After 1 hour heat treatment at 600°C, the effect of Zr additive was more effective than Sb additive. After the heat treatments, while the hardness value of the non-mechanically alloyed Ag sample decreased, hardness values increased with both Zr and W additives.

Keywords: Mechanical alloying, thermal stabilization, nanocrystalline Al alloys, Miedema's semi-empirical model, grain growth.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. MATRİS MALZEMELERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ATOM	
YARIÇAPLARI	3
2.1. Gümüşün Genel Özellikleri	3
2.2. Alüminyumun Genel Özellikleri	3
2.3. Kullanılan Malzemelerin Atom Yarıçapları	4
3. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA	5
3.1. Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen Malzemeler	6
3.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları	7
3.3. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar	8
3.3.1. SPEX çalkalayıcı öğütücüler	8
3.3.2. Geleneksel yatay bilyeli öğütücü	9
3.3.3. Atritör öğütücü	10
3.3.4. Gezegenel bilyeli öğütücü	10
3.3.5. Üç boyutlu bilyeli öğütücüler	10
3.4. İşlem Parametreleri	11
3.5. Alaşımlandırma Mekanizması	12
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	14
5. MATERYAL VE YÖNTEM	26
5.1. Kullanılan Malzemeler	26
5.2. Numune Hazırlama	26
5.2.1. İnert atmosfer kabini	27

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2.2. Öğütme cihazı	27
5.2.3. Soğuk pres cihazı	28
5.2.4. Isıl işlem	28
5.3. Karakterizasyon	29
5.3.1. X-ışını kırınım (XRD) incelemeleri	29
5.3.2. Mikro yapı incelemeleri	29
5.4. Mikro Sertlik İncelemeleri	29
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
6.1 Kinetik ve Termodinamik Kararlılık	30
6.1.1. Kinetik kararlılık	31
6.1.2. Termodinamik kararlılık	33
6.2. Deneysel Çalışmalar	41
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR DİZİNİ	110
ÖZGEÇMİŞ	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Mekanik alaşımlandırma yöntemiyle üretilebilen malzemeler	7
3.2. a) SPEX 8000 öğütücü. b) Tungsten karbür öğütücü seti. SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ	9
3.3. Üç boyutlu bilyeli öğütücünün şematik görünümü	11
3.4. Tozun bilyeler arasında sıkışma şekli	12
3.5. a) Mekanik alaşımlandırmada başlangıç tozlarının temsili bileşenlerinin deformasyon özellikleri. Sünek metal tozlarının (metaller A ve B) düzleşirken, kırılğan intermetalikler ve dağılmış partiküller daha küçük partiküllere bölünür. b) Mekanik alaşımlandırma sırasında bilye – toz – bilye çarpışması	13
5.1. İnert atmosfer kabini	27
5.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan, a) Titreşimli öğütücü ve b) çelik kaplar ve bilyeler	27
5.3. Numune hazırlamada kullanılan soğuk pres cihazı	28
5.4. Pelet numunelerin argon atmosferinde kuvars cam içine konulması için hazırlanmış düzenek	28
6.1. Mekanik alaşımlandırılmamış Al numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	42
6.2. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 500°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	42
6.3. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	43
6.4. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	45
6.5. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	45
6.6. 4.5 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	46
6.7. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	46
6.8. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	47
6.9. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	47
6.10. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.11. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	49
6.12. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	50
6.13. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	51
6.14. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	52
6.15. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	52
6.16. Farklı miktarda Sb katkıları içeren numunelerin sertlik değerleri	54
6.17. Farklı miktarda Sb katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değerleri	54
6.18. Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüsü	55
6.19. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	55
6.20. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	56
6.21. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	56
6.22. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	57
6.23. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	57
6.24. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	59
6.25. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrası 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	60
6.26. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrası 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	60
6.27. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.28. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	62
6.29. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	63
6.30. Farklı miktarda Zr katkıları içeren numunelerin sertlik değeri	65
6.31. Farklı miktarda Zr katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değeri	65
6.32. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüsü	66
6.33. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. numunesinin elektron mikroskobu ile görüntü ve EDS analizi	66
6.34. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	67
6.35. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	67
6.36. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	68
6.37. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	69
6.38. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	69
6.39. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)W-%1,5(ağ.)Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	71
6.40. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	71
6.41. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	72
6.42. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5(ağ.)Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	73
6.43. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	74
6.44. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği	74
6.45. Farklı miktarda W katkıları içeren numunelerin sertlik değeri	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.46. Farklı miktarda W katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değerleri	76
6.47. 3 saat öğütülmüş Al-%2(at.)W-%1,5S.A. numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri	77
6.48. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	77
6.49. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	78
6.50. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	78
6.51. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	79
6.52. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	79
6.53. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	80
6.54. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	81
6.55. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	82
6.56. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	82
6.57. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği	84
6.58. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	84
6.59. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	85
6.60. Farklı miktarda Ni katkıları içeren numunelerin sertlik değerleri	87
6.61. Farklı miktarda Ni katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değerleri	87
6.62. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri	88
6.63. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait elektron mikroskopuyla elde edilmiş EDS analizi	88

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.64. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	89
6.65. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	90
6.66. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	90
6.67. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	91
6.68. 9 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	91
6.69. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 400°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Ag numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	92
6.70. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Ag numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	93
6.71. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	94
6.72. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	95
6.73. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	95
6.74. 9 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	96
6.75. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	97
6.76. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği	97
6.77. 3 saat öğütülmüş Ag-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri	99
6.78. 3 saat öğütülmüş Ag-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A numunesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri ve EDS analizi	99
6.79. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin X-ışını kırınım grafiği	100
6.80. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin X-ışını kırınım grafiği	100

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.81. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin X-ışını kırınım grafiği	101
6.82. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin X-ışını kırınım grafiği	101
6.83. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin X-ışını kırınım grafiği	102
6.84. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin X-ışını kırınım grafiği	102
6.85. 3 saat öğütülmüş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri	104
6.86. 3 saat öğütülmüş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri ve EDS analizi	104
6.87. Ag grubu numunelerinin karşılaştırmalı sertlik değerleri grafiği	105
6.88. Ag grubu numunelerinin karşılaştırmalı kristalit boyut değerleri grafiği	106
6.89. Al grubu numunelere ait karşılaştırmalı sertlik değerleri	106
6.90. Al grubu numunelere ait karşılaştırmalı kristalit boyut değerleri	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çalışmada kullanılan elementlerin atomik yarıçapları	4
6.1. Çalışmada kullanılan elementlerin K ve G değerleri	34
6.2. A-B ikili sistemlerinde R değerlerinin (aslında R/P oranının V^2 biriminde) hesaplanması için geçiş metallere ve geçiş metali olmayan metallere R_i ($i=A$ veya B) değerlerinin tanımlanmasında kullanılan sınıflandırma	36
6.3. Φ (Volt), n_{ws} (yoğunluk birimleri) (density units), V (cm^3) model parametrelerinin değerleri	37
6.4. Hesaplanan $\Delta H_{elastik}$ değerleri	38
6.5. Hesaplanan $\Delta H_{kimyasal}$ değerleri	39
6.6. Toplam oluşum entalpisi (ΔH^m) değerleri	40
6.7. Gibbs serbest enerjideki değişim (ΔG^m) değerleri	41
6.8. Mekanik alaşımlandırılmamış ve $500^\circ C$ ve $600^\circ C$ 'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al numunesinin sertlik değerleri	43
6.9. Mekanik alaşımlandırılmamış ve $500^\circ C$ ve $600^\circ C$ 'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al numunesinin kristalit boyut değerleri	44
6.10. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin sertlik değerleri	48
6.11. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin kristalit boyut değerleri	48
6.12. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin sertlik değerleri	50
6.13. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin kristalit boyut değerleri	51
6.14. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin sertlik değerleri	53
6.15. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin kristalit boyut değerleri	53
6.16. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri	58
6.17. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri	58
6.18. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.19. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri	61
6.20. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri	63
6.21. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri	64
6.22. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5 Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri	70
6.23. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5 Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri	70
6.24. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)W-%1,5 Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri	72
6.25. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)W-%1,5 Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri	73
6.26. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5 Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri	75
6.27. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5 Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri	75
6.28. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5 S.A. numunelerine ait sertlik değerleri	80
6.29. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5 S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri	81
6.30. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Ni-%1,5 S.A. numunelerine ait sertlik değerleri	83
6.31. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Ni-%1,5 S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri	83
6.32. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Ni-%1,5 S.A. numunelerine ait sertlik değerleri	85
6.33. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Ni-%1,5 S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri	86
6.34. Mekanik alaşımlandırılmamış ve farklı saatlerde mekanik alaşımlandırılmış Ag numunesine ait FWHM ve kristalit boyut değerleri	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.35. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş olan numunelerin sertlik değerleri	93
6.36. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş olan numunelerin kristalit boyut değerleri	94
6.37. Farklı saatlerde mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5 S.A. numunesine ait kristalit boyut değerleri	96
6.38. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5 S.A. numunesinin mekanik alaşımlandırmadan sonra, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonraki sertlik değerleri	98
6.39. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5 S.A. numunesinin mekanik alaşımlandırmadan sonra, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonraki kristalit boyut değerleri	98
6.40. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.) S.A numunesinin mekanik alaşımlandırma ve ısıtılma işlemler sonrasında sertlik değerleri	103
6.41. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.) S.A numunesinin mekanik alaşımlandırma ve ısıtılma işlemler sonrasında kristalit boyut değerleri	103

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**Simge**

Å

Hv

nm

mm

Açıklama

Angstrom

Mikro sertlik değeri

Nanometre

Milimetre

Kısaltmalar

AFM

Ağ.

At.

EDS

FWHM

MA

MÖ

S.A.

SEM

TEM

Vial

XRD

Açıklama

Atomik kuvvet mikroskobu

Ağırlıkça

Atomca

Enerji dağılım spektrometresi

Maksimum yarısı tam genişlik

Mekanik alaşımlandırma

Mekanik öğütme

Stearik asit

Taramalı elektron mikroskobu

Geçirimli elektron mikroskobu

Öğütme kabı

X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Metaller genelde tane boyutu azaldıkça artan mukavemet gösterirler ve tane boyutu nano mertebelere yaklaştıkça bu artış oldukça çarpıcı hale gelir. Mukavemetteki bu artışla beraber sinsi bir yan etki de ortaya çıkar: mikroyapısal dengesizlik. Tane boyutuna bağlı mukavemet artışı bir enerji yaptırımı da taşır. Tane sınırlarının büyük yüzdesi, kendileri ile ilişkili bir enerjiye sahiptirler ve bu enerji tanenin büyümesi ile daha uygun, tercih edilebilir seviyelere düşürülebilir. Bu süreci tetikleyen kuvvet, sınırın enerji ve alanı ile orantılıdır ve saf nanokristal metallerde oldukça büyüktür. Bu, tane büyümesinin çok düşük sıcaklıklarda oluşmasına yol açar. Eğer dikkate alınmazsa, bu yüksek sıcaklıklardaki dengesizlik bir nanokristal malzemeyi hizmet/kullanım açısından uygunsuz hale getirir. Bu çalışmanın amacı, söz konusu duruma müdahale edilebileceği üzerinedir. Aslında, tane büyümesi yüksek sıcaklıklarda dahi mantıklı bir şekilde küçük alaşımlandırıcı elementlerin katkısı ile büyük ölçüde kontrol altına alınabilir (Atwater, 2012).

Tane boyutunu nano mertebelere indirmek özel bir süreç gerektirmektedir. Bu çalışmada kullanılacak olan metot yüksek enerjili bilyeli öğütme ile sağlanan ciddi plastik deformasyondur. Bu metot ile sadece tane boyutu düşürülmez, aynı zamanda dengede olmayan alaşımlar da mekanik alaşımlandırma (MA) ile elde edilebilmektedir. Mekanik alaşımlandırma, mekanik enerjiyi depolayarak toz karışımlarının yüksek enerji duruma (30kj/mol) enerjilendirilmesini içeren yüksek enerjili, denge dışı bir süreçtir. Nanokristalin tane sınırları, bu nedenle tane büyümesi için güçlü bir itici güç nedeniyle doğası gereği kararsızdır (Roy vd., 2020).

Nanokristal metalleri kararlı hale getirmek için uygulanan genel reçete; atom boyutları arasında büyük farklılık olan ve ana fazda düşük çözünürlüğü olan (tane sınırlarına ayrışmayı (segregasyonu) teşvik etmek açısından) bir element eklemektir. Tane sınır kararlılığına yönelik olarak bu yapının amacı ya tane sınır enerjisini ya da hareketliliği (mobility) düşürmektir. Bunlardan ilki termodinamik mekanizma olarak bilinir, ikincisi ise kinetik mekanizmadır (Atwater, 2012; Darling vd, 2013).

Nanokristal malzemeler, mevcut malzemelerin yeni uygulamaları için bir umut taşımaktadır ve süreç teknikleri de geleneksel, denge süreçleri ile elde edilemeyecek yeni alaşımların üretilmesinde kullanılabilirler. Bu malzemelerin içerdiği, kendilerine özgü özellikleri kullanmak için aşılması gereken bariyerler hala mevcuttur; ancak en önemli önsezilerden biri, düşük sıcaklıkta tane büyümesi, çözünen kararlılığı ile başarılı şekilde sağlanabilir (Atwater, 2012). Bu çalışmada da Al ve Ag elementel tozlarına Sb, Zr, W ve Ni katkı elementleri eklenerek mekanik alaşımlandırma yöntemi ile ürün eldesi sağlanmış ve farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanarak çözünen kararlılığı incelenmiştir.

2. MATRİS MALZEMELERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ATOM YARIÇAPLARI

2.1. Gümüşün Genel Özellikleri

Gümüş, beyaz, parlak, değerli bir metalik elementtir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Ergime noktası 961,9°C, özgül ağırlığı da 10,5 g/cm³tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerlidir. Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, sünek bir metaldir. Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet sergiler. Bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Saf gümüş kolay paslanmaz. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Fakat çok yumuşak olup, mekanik kuvvete karşı direnci azdır. Ayrıca atmosferde parlaklığını kaybederek donuklaşır. Bu sebepten daha sert diğer metallerle alaşımlar halinde kullanılır. Gümüşün kadmiyum ve çinko ile yaptığı alaşımlar, parlaklığını çok daha yavaş kaybeder. Buna antimon ve kalay ilave edilirse, parlaklık ve dayanıklılık daha da artar. Gümüşün diğer metallerle yaptığı olduğu daha birçok alaşımları vardır. Bunlar endüstride saf gümüşten çok daha fazla kullanılır, çok pahalı olması bunun en büyük nedenlerindedir. Gümüşün tüketildiği alanları sıralayacak olursak; fotoğraf sanayii, elektronik, para imali, süs eşyası ve takı yapımı, alaşımlar, dişçiliktir. Ayrıca, yapay yağmur yağdırmakta, ayna sırlarının yapımında, bilgisayar röle kontaklarında, pil yapımında da kullanılmaktadır. Elektriği çok iyi geçirdiğinden ve kolayca tel haline geldiğinden, elektrik teli olarak kullanılan gümüş, nadir bulunması ve maliyeti dolayısıyla, artık bu amaçla kullanılmamaktadır. Bugün daha ziyade süs eşyası üretiminde, ayna yapımında, fotoğrafçılıkta, bazı ilaçlar ve alaşımların hazırlanmasında kullanılmaktadır (Altuner, 2013).

2.2. Alüminyumun Genel Özellikleri

Alüminyum tabiatta en çok bulunan elementlerden biridir ve mühendislik yapılarında çelikten sonra en çok kullanılan metaldir. Alüminyumun yoğunluğu (2,71 g/cm³) çeliğin yoğunluğunun (7,83 g/cm³) üçte biri kadardır. Alüminyum alaşımları bu özelliklerinden dolayı, özellikle hafiflik istenen uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Alüminyumun elektrik ve ısı iletkenliği, bakıra göre daha azdır. Fakat spesifik elektrik iletkenliği (elektrik iletkenliği/yoğunluk) ve spesifik ısı iletkenliği (ısı iletkenliği/yoğunluk) değerleri

karşılaştırıldığında bakırdan daha iyi olduğu görülür. Dolayısıyla, hava elektrik hatlarında alüminyum alaşımları kullanılır. Korozif ortamlarda alüminyumun yüzeyi bir oksit tabakası ile kaplanarak, alüminyumun korozyona (yenime) dayanımı sağlanır. Bu özelliğinden dolayı alüminyum pek çok korozif ortamda kullanılabilir. Alüminyum alaşımlarının içindeki diğer elementler alüminyum ile galvanik pil oluşturmaya uygun olduklarından, korozyon açısından alüminyumun mümkün olduğu kadar saf halde kullanılması tavsiye edilir. Fakat mekanik özelliklerindeki dayanımın düşük olması yüzünden uygulamalarda saf Al kullanımı yaygın değildir. Alüminyumun, sıcak ve soğuk şekillendirilebilme kabiliyeti iyidir.

Alüminyum, dünya üzerinde en çok bulunan 3. elementtir. Günden güne kaynakları azalmakta olan dünyada %8 oranında bulunan alüminyum, yapısal özellikleri de dikkate alınarak alüminyum alaşımları halinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde ortalama bir otomobil çok çeşitli alüminyum parçalar içermektedir. Bunların başında döküm yöntemiyle üretilen silindir kafaları, dişli kutuları, jantları; levha ve ekstrüzyon yöntemiyle imal edilen radyatörler, tamponlar, koltuk rayları, yan çarpma çubukları vs. gelmektedir (Akdoğan Eker, 2008).

2.3. Kullanılan Malzemelerin Atom Yarıçapları

Giriş ve amaç bölümünde de bahsedildiği gibi nanokristal metalleri kararlı hale getirmek için uygulanan genel reçete; atom boyutları arasında büyük farklılık olan ve ana fazda düşük çözünürlüğü olan bir element eklemektir (Atwater, 2012). Bu çalışmada kullanılan elementlerin atom yarıçapları Çizelge 2.1'de verilmektedir (Clementi vd., 1967).

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan elementlerin atomik yarıçapları (Clementi vd., 1967).

	Atomik yarıçap (Å)
Al	1,18
Ag	1,65
Sb	1,33
Zr	2,06
W	1,93
Ni	1,49

3. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA

Malzemelerin elde edilmesi için denge koşullarının kullanılmadığı süreçlerle üretimde, geleneksel üretim yöntemlerine göre daha gelişmiş malzemeler üretilmektedir. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanlardan bir tanesi, toz metalurjisi süreçlerinden biri olan mekanik alaşımlandırmadır. Mekanik alaşımlandırmanın gerçekleştirilmesi için toz taneleri bilyeli değirmene konulur. MA, yüksek enerjili bilyeli toz değirmenindeki toz parçacıklarının tekrarlanan soğuk kaynaklama, kırma ve yeniden kaynaklanmasını içeren bir katı hal toz işleme tekniğidir (Suryanarayana, 2019). MA, kolay ve çok yönlü olmasının yanında aynı zamanda ekonomik olarak uygulanabilir bir metottur (Suryanarayana vd., 2001).

Aslen, havacılık ve yüksek sıcaklık uygulamaları için oksit dispersiyonu ile güçlendirilmiş Ni ve Fe bazlı süper alaşımların üretilmesi için 50 yıl önce geliştirilmiştir. Artık yaygın uygulamalar için yarı kararlı ve yüksek potansiyelli gelişmiş malzemelerin sentezlenmesinde önemli bir teknik olarak kabul edilmektedir (Suryanarayana, 2019).

Termodinamik olarak itici güçler sayesinde kaynaşamayan elementlerin alaşım yapabilmesi için mekanik deformasyon gereklidir; bu da tozların MA gibi yöntemlerle üretilmesi ile sağlanabilmektedir (Akay, 2010). MA gibi tekniklerde mekanik deformasyon meydana gelir, böylece termodinamik olarak itici güçler sayesinde kaynaşamayan elementlerin alaşım oluşturmaya olanak sağlanmaktadır. Bu şekilde yüksek sıcaklıklarda bileşik oluşturamayan pek çok alaşım üretilmektedir. Aşırı doymuş ve dengede katı çözeltiler, kristalin, yarı-kristalin ve nanokristalin yapılar ile amorf veya camsı fazlar MA ile üretilen fazlar arasındadır. MA ile oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda saf metaller de üretilmektedir. Mesela bakır oksit ve kalsiyum tozları oda sıcaklığında mekanik alaşımlandırmaya tabii tutularak saf bakır metali elde edilebilmektedir (Suryanarayana,2001).

Son elli yılda, bilyeli öğütme, esas olarak tane boyutunu küçültme ve toz karıştırma için kullanılan mineral zenginleştirme ve toz metalurjisinde standart bir teknik olmaktan çıkıp artırılmış fiziksel ve mekanik özellikleriyle aslında yeni fazlar ve yeni mühendislik

malzemeleri için her iki malzemenin de hazırlanmasında önemli bir yöntem olarak değişip gelişmiştir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımla geniş bir yelpazede nanokristalin, nanopartiküller ve nanokompozit malzemelerin hazırlanması için en güçlü nanoteknoloji araçlarından biridir (El-Eskandarany, 2015).

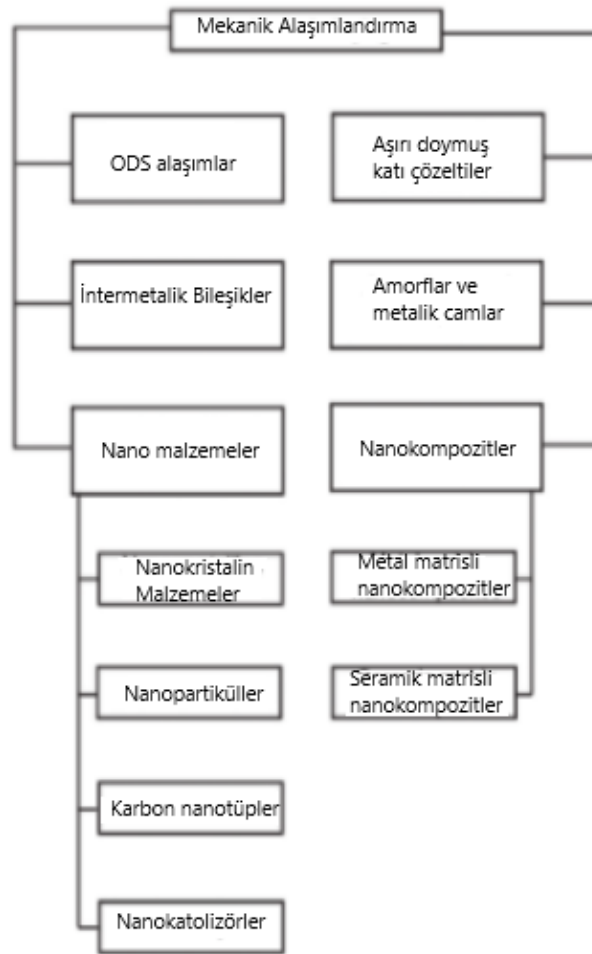
Elementel toz karışımları, önceden alaşımlandırılmış tozlar ve/veya intermetalikler, intermetaliklerin karışımı, intermetalik ve elementel toz karışımları mekanik alaşımlandırma yönteminde başlangıç materyali olarak kullanılan malzemelerdir (Gaşan, 2008).

Mekanik alaşımlandırma (MA) ve mekanik öğütme (MÖ) şeklinde kullanılan terimlerin farklı olduğunun altını çizmek gerekir. MA'da toz karışımları (yani farklı metaller ya da alaşımlar/bileşikler) bilyeli değirmende birlikte öğütülmektedir. Homojen alaşıma ulaşmak için malzeme transferini gerektirmektedir. MÖ'de ise üniform bileşimdeki tozların (saf metaller, intermetalikler ve ön alaşımlandırma uygulanmış tozlar) öğütülmesidir. MÖ'de homojenleştirme için malzeme transferi gerekmez. MA kavramını, mekanik alaşımlandırma ve mekanik öğütme terimlerinin her ikisini de içeren genel bir kavram olarak kullanan araştırmacılar bulunmaktadır (Gaşan, 2003).

MA yöntemi, tüm bu söz konusu getirileri yanında bazı problemleri de içermektedir. Bunlar; toz kirlenmesi, sınırlı bilimsel yaklaşım ve sınırlı endüstriyel uygulama olarak gruplandırılarak incelenebilir. Toz parçacıklarının boyutlarının küçük olması nedeniyle yüzey alanları fazla olduğu için toz kirlenmesi görülebilmektedir. Öğütme ortamında bulunan safsızlıkların toza bulaşması oldukça kolaydır (Suryanarayana,2001).

3.1. Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen Malzemeler

MA ile üretilen malzemeler, genel olarak çok üstün mekanik özelliklere sahiptir. Geleneksel üretim tekniklerinde ortaya çıkan sınırlamaların çoğunu bertaraf etmesi, aynı zamanda diğer denge-dışı üretim tekniklerine alternatif bir metot olması MA yöntemini malzeme tasarımcılar için çekici kılmaktadır. MA ile çok farklı türdeki malzemelerin üretimi mümkündür. MA ile genişletilmiş katı çözeltiler, oksit dağılım sertleştirmeli alaşımlar, intermetalikler, kompozit malzemeler, yarı kristaller, nano malzemeler ve amorf (camsı) malzemeler üretilmektedir (Wang, 2000).



Şekil 3.1. Mekanik alaşımlandırma yöntemiyle üretilen malzemeler (El-Eskandarany, 2015).

MA, oda sıcaklığında çok çeşitli gelişmiş malzemelerin hazırlanmasında öncü bir süreçtir. Oksit dağılımı ile güçlendirilmiş alaşımların, intermetalik bileşiklerin ve amorflar ve metalik camsı alaşımlarının yanı sıra oda sıcaklığında nanokristalin ve nanokompozit malzemelerin endüstriyel ölçekte imalatı bu işlemin bazı avantajlarıdır (Şekil 3.1) (El-Eskandarany, 2015).

3.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları

MA ile elde edilmiş malzemeler endüstrinin pek çok alanında uygulama alanı bulmaktadır. Bunlar, ileri teknoloji malzemeleri (manyetik malzemeler, süper iletkenler, fonksiyonel seramikler), nanokompozitler, intermetalikler, yiyecek ısıtıcılar, hidrojen

depolama malzemeleri, organik bileşiklerin çözünürlüğünün modifikasyonu ile atık yöntemi uygulamalarını içermektedir (Akay, 2010).

3.3. Mekanik Alaşımlandırılmada Kullanılan Ekipmanlar

MA yönteminde, toz, kontrollü ya da inert atmosfer altında öğütme kabı olarak isimlendirilen (vial, bowl, jar) kabın içerisine öğütücü bilyelerle beraber konulmaktadır. Sertleştirilmiş çelik bilyeler, paslanmaz çelik bilyeler ve seramik bilyeler en çok tercih edilen öğütücü bilyelerdir. Öğütücü bilyelerle beraber toz karışımının bulunduğu öğütme kabı (vial), bilyeli öğütme cihazına yerleştirilerek mekanik alaşımlandırma işlemi başlatılır (Wang, 2000).

MA yönteminde farklı öğütme cihazı türleri bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılanlar şunlardır; atritör öğütücü (attritor mill), geleneksel yatay bilyeli öğütücü (conventional horizontal ball mill), titreşimli bilyeli öğütücü (vibratory ball mill), gezegen bilyeli öğütücü (planetary ball mill). Çubuklu öğütücü (rod mill), modifiye edilmiş çubuklu öğütücü ve disk öğütücü (discus mill) olarak adlandırılan öğütücüler de kullanılan öğütme cihazları arasındadır (Wang, 2000). Bu öğütücü tiplerinin yanında bir de ticari öğütücüler mevcuttur. Ticari öğütücülerin boyutları çok daha büyük ve kapasiteleri yüksektir. Ticari üretim kapasiteleri yaklaşık olarak 1250 kg'dır (Suryanarayana 2001).

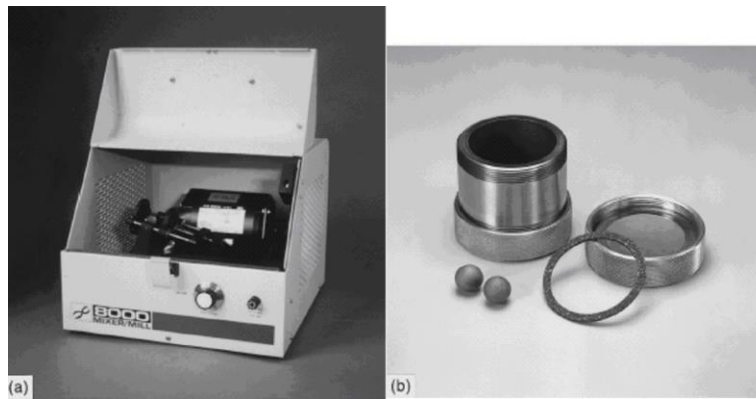
Mekanik alaşımlandırılmış tozları üretmek için, farklı yüksek enerji öğütme ekipmanı türleri kullanılmaktadır. Bunlar kapasiteleri, öğütme verimliliği, ısıtma ve soğutma için ek düzenlemeleri içermeleri vb. bakımından farklılık göstermektedirler (Suryanarayana 2001).

3.3.1. Spex çalkalayıcı öğütücüler

Spex gibi çalkalayıcı değirmenler özellikle toz kapasiteleri nedeniyle laboratuvar araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu değirmenler Spex CertPrep, Metuchen NJ tarafından üretilmektedir. Bu değirmenin en yaygın çeşidinde, numuneyi ve öğütme bilyelerini içeren, kelepçe ile sabitlenmiş bir öğütme kabı vardır ve bu kap dakikada birkaç bin kez enerjik olarak ileri geri sallanmaktadır. İleri-geri sallama hareketi, vialin uçlarının

yanal hareketleri ile birleştirilir, böylece vial hareket ederken bir 8 şekli veya sonsuzluk işaretini tasvir ediyor gibi görünür. Vialin her salınımıyla, bilyeler numuneye ve vialin yüzeylerine çarparak numuneyi hem öğütür hem de karıştırır. Kelepçe hareketinin genliği (yaklaşık 5cm) ve hızı (yaklaşık 1200 dev/dk) nedeniyle bilyelerin hızları yüksektir (5 m/s düzeyinde) ve sonuç olarak bilyelerin çarpma kuvveti alışılmadık derecede büyüktür. Bu nedenle bu değirmenler yüksek enerjili bir çeşit olarak kabul edilmektedir.

Değirmenlerin en yeni tasarımı, verimi arttırmak için tozu iki vial içinde eş zamanlı olarak öğütmeyi sağlar. Bu makine, uzun öğütme sürelerine izin vermek için zorunlu soğutma içerir. Spex değirmenleri için çeşitli vial malzemeleri mevcuttur ve bunlar arasında sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silikon nitrid, akik, plastik ve metakrilat bulunmaktadır. Şekil 3.2’de SPEX 8000 öğütücü ve tungsten karbür öğütücü seti (vial, conta ve bilyeleri) gösterilmektedir. Mekanik alaşımlandırmanın temel yönleriyle ilgili araştırmaların çoğu Spex değirmenlerinin bazı versiyonları kullanarak gerçekleştirilmiştir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 3.2. a) SPEX 8000 öğütücü. b) Tungsten karbür öğütücü seti. SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ. (Suryanarayana, 2001).

3.3.2. Geleneksel yatay bilyeli öğütücü

Bu öğütücü tipinde öğütme elemanları çapı 1 metreden daha büyük olan varil içerisine yerleştirilmektedir. Boyutlarından dolayı endüstriyel uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. Viallerin yatay olarak dönüyor olması sayesinde, bilyelerin iç çeperde hareketsiz kalmalarının önüne geçmek için hızın düşük olması gerekmektedir. Bu durum,

öğütme şiddetinin düşük ve öğütme süresinin uzun olmasına neden olmaktadır. İşlem süreleri günler sürmektedir (Gaşan, 2008).

3.3.3. Atritör öğütücü

Atritör öğütücüler düşey öğütücülerdir. İçerisindeki bilyeler pervaneler yardımıyla karıştırılır ve böylece bilyeler ve toz arasında yüksek enerjili çarpışmalar meydana gelir. Bilyelerle öğütme kabı ve merkez mil arasında meydana gelen sürtünmeler, toz kirliliğine sebebiyet vermektedir. Kirliliği engelleyebilmek için öğütücü elemanlar öğütülen malzeme ile aynı tür materyallerle kaplanarak kullanılmalıdır. Öğütme kabı düşey olduğu için, yer çekimi nedeniyle ölü kısımlara sebep olmaktadır. Fakat öğütme kabı hareketsiz olduğu için soğutulması basittir (Gaşan, 2008).

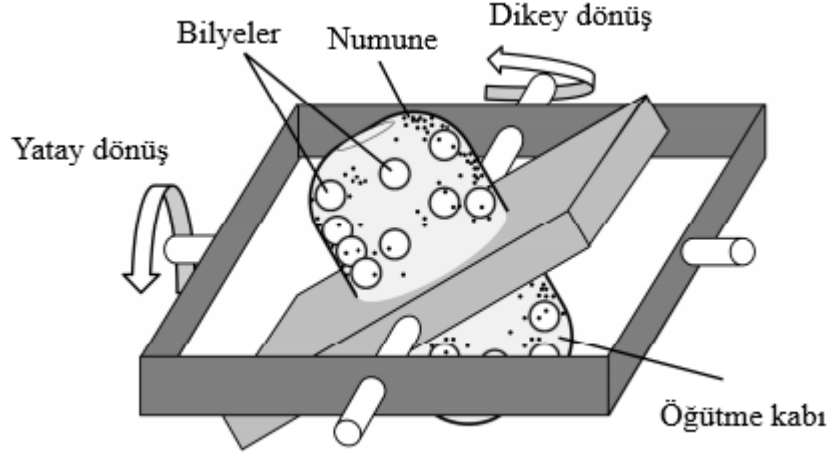
3.3.4. Gezegenel bilyeli öğütücü

Az miktarlarla gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarında oldukça çok kullanılmaktadır. Viallerin yerleştirildiği disk, kendi merkezi etrafında dönerken vialler de kendi eksenleri etrafında ters tarafa dönmektedir. Diskin dönme hızı ayarlanabilir böylece bilyelerin yarattığı darbe enerjisi değiştirilerek MA için gerekli süre belirlenebilmektedir (Gaşan, 2008).

3.3.5. Üç boyutlu bilyeli öğütücüler

Bu, yeni geliştirilmiş bir öğütücü tipidir. Yatay ve dikey olmak üzere iki eksene sahiptir. Aynı anda bu iki eksen etrafında ayrı ayrı dönerek malzemelerin rastgele homojen bir şekilde öğütülmesine ve diğer öğütme tekniklerine göre daha geniş karıştırma gerçekleştirmeye olanak tanımaktadır. Şekil 3.3'te üç boyutlu öğütücünün şematik görünümü sunulmaktadır (Yi vd., 2017). Gezegenel bilyeli öğütücü ile karşılaştırıldığında oldukça homojen öğütme, karıştırma ve dispersiyon mümkündür. Üç boyutlu bilyeli öğütücüler düşük ısı üretimi, yüksek homojenlik ve topaklanmama ile öne çıkmaktadırlar. Yeni geliştirilmiş olan bu öğütücü tipi ile farklı özgül ağırlık ve viskoziteye sahip malzemeler karıştırılabilmektedir. Diğer öğütücüler yer çekiminden etkilenerek özgül ağırlıkları yüksek olan ince malzemelerin dipte toplanmalarına neden olurken, üç boyutlu

öğütücü öğütme kabının iç duvar yüzeylerinden tam olarak yararlandığı için bu malzemelerle öğütmede dahi topaklanmaya yol açmaz (Anonim, 2020).



Şekil 3.3. Üç boyutlu bilyeli öğütücünün şematik görünümü (Yi vd.,2017).

3.4. İşlem Parametreleri

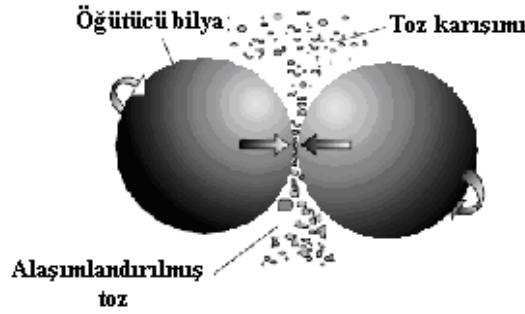
MA sonucunda elde edilmesi istenilen fazların üretilebilmesi için pek çok değişkenin optimizasyonu gereklidir. Tozların son bileşimini etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir (Gaşan, 2008);

- Öğütücü türü,
- Öğütme kabı,
- Öğütme hızı,
- Öğütme elemanının tür, boyut ve tane dağılımı,
- Bilye-toz ağırlık oranı,
- Öğütme kabının doluluk derecesi,
- Öğütme atmosferi,
- İşlem kontrol etkenleri,
- Öğütme sıcaklığı.

Bu değişkenler birbirinden bağımsız düşünülemez. Mesela, optimum öğütme zamanı, öğütücü türü, öğütülen kütlenin boyutu, öğütme sıcaklığı ve bilye-toz ağırlık oranına bağlıdır (Wang,2000; Akay, 2010).

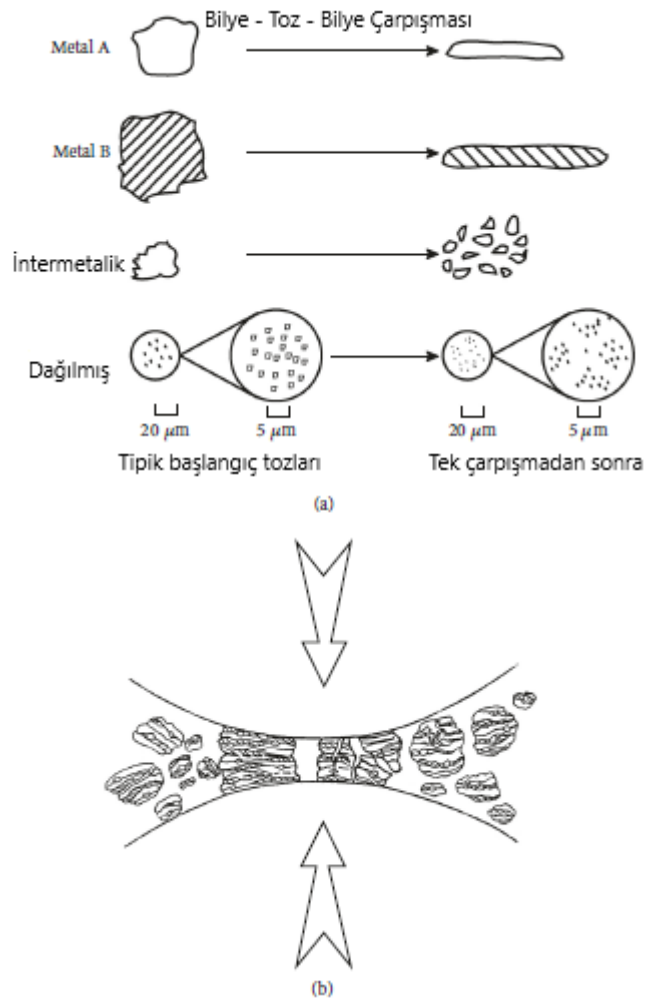
3.5. Alaşımlandırma Mekanizması

MA esnasında gerçekleşen yüksek enerjili öğütme esnasında toz tanecikleri tekrarlı şekilde düzleşirler, soğuk işlem ile birbirlerine bağlanırlar, kırılırlar ve sonra yeniden kaynarlar. İki öğütme bilyesi çarpıştığına, öğütülmekte olan tozun küçük bir miktarı aralarına sıkışır (Şekil 3.4 ve 3.5) (Suryanarayana,2001, 2019; Akay, 2010). Meydana gelen darbe kuvveti sayesinde toz tanecikleri plastik deformasyona maruz kalır, sertleşir ve kırılır. Oluşan yeni yüzeyler sayesinde tanecikler birbirine kaynar ve bu nedenle tane boyutu artar. Başlangıçta taneler yumuşaktır ve toprak oluşumuna meyillidirler. Toz boyutu başlangıçtakinden 3 kat daha fazla olabilir ve tanelerin boyut dağılım aralıkları geniştir. Bu etapta taneler tabakalı yapıya sahiptir. Deformasyonun artmasıyla taneler sertleşmeye başlar ve yorulma kırılması mekanizması sayesinde parçalara ayrılır (Suryanarayana,2001).



Şekil 3.4 Tozun bilyeler arasında sıkışma şekli (Akay, 2010).

Tek bir çarpışmanın her bir bileşen toz parçacığı üzerindeki etkileri Şekil 3.5 (a)'da gösterilmektedir. Öğütme bilyesinin ilk etkisi sünek metal tozlarının düzleşmesine ve sertleşmesine neden olur. Şiddetli plastik deformasyon, partiküllerin yüzey – hacim oranını artırır ve adsorbe edilmiş kirleticilerin yüzey filmlerini kırar. Gevrek metaller arası toz parçacıkları kırılır ve boyutları inceltir. Oksit dağılmış partikülleri daha şiddetli şekilde ufalanır. İki öğütme bilyesi çarpıştığına, öğütülmekte olan tozun küçük bir miktarı aralarına sıkışır (Şekil 3.5 (b)) (Suryanarayana,2019).



Şekil 3.5. a) Mekanik alaşımlandırmada başlangıç tozlarının temsili bileşenlerinin deformasyon özellikleri. Sünek metal tozları (metaller A ve B) düzleşirken, kırılgan intermetalikler ve dağılmış parçacıklar daha küçük parçacıklara bölünür. b) Mekanik alaşımlandırma sırasında bilye - toz - bilye çarpışması (Suryanarayana,2019).

Kısaca, mekanik alaşımlandırma toz taneciklerine deformasyon uygulanan bir işlemdir. Bu deformasyon beraberinde dislokasyonlar, istiflenme hataları, boşluk hataları gibi kristal hataları ile tane sınırlarında artış meydana getirir. Meydana gelen bu yapı hataları sayesinde çözünen element matrisin içine difüze olur. İşlem esnasında sıcaklık artışı olması difüzyonun gerçekleşmesine yardımcı olur ve böylece netice alaşımlandırma sağlanır (Suryanarayana,2001).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Atwater nanokristalin bakır ve pirincin tane boyutunun kararlılığı için saf haldeki elementlere farklı bileşimlerde sistematik olarak zirkonyum (Zr), antimon (Sb) ve tungsten (W) ekleyerek etkilerini incelemiştir. Genel olarak, nanokristalin metallerin kararlılığı için atom boyut farkı fazla olan ve tane sınırlarında ayrışmayı sağlamak için ana fazda düşük çözünürlüklü elementler eklenmektedir. Bunun amacı, tane sınırı enerjisini veya hareketliliği azaltmaktır. Bunlardan ilki termodinamik mekanizma, ikincisi ise kinetik mekanizmadır. Atwater yapmış olduğu çalışmada bakır ve pirincin, sadece 1 at% Zr'nin eklenmesiyle tane boyutu kararlılığında bir artış gösterdiğini rapor etmiştir. Bakırın, büyümedeki artış için başlangıçtan, yaklaşık 300°C'den 1000°C'ye kadar önemli bir yarar görmüş olduğunu; pirincin safken daha kararlı olduğunu, 600°C'ye kadar nano boyutta tane boyutunu koruduğunu, 800°C'ye kadar da Zr katkısı ile bunu sürdürmeyi başardığını rapor etmiştir. Antimon ise kötü bir kararlılık performansı sergilemiştir: ne bakır ne pirinç büyüme başlangıç sıcaklığında kayda değer bir artış sağlayabilmiştir. Pirincin ilginç bir şekilde Sb eklendiğinde daha dengesiz davrandığını görmüştür. Bu kötü performans, Sb'nin tavlama aralığı süresince bakır içerisindeki dikkate değer çözünebilirliğine bağlanmıştır. Tungsten bakıra eklenmiştir; fakat daha uzun öğütme sürelerine rağmen tungstenin tane boyutlarını düşürmek zor olmuştur, bu da W parçacıklarının büyük boyutlarda dağılımına sebep olmuştur (yaklaşık 10-5000 nm). W ve bakır sıvıyken dahi tamamen karışmayan özellikte oldukları için, W ayrı parçacıklar halinde kalmıştır ve kinetik bir tavır sergilemiştir. Kararlılığa yönelik bu metot, oldukça küçük ölçüde parçacık ölçüleri gerektirmektedir ve böylesine geniş boyutlardaki parçacık dağılımı, sadece W'nin bir kısmının işe yarar boyutlara düşürülmesini sağlamıştır. Atwater, kararlılığın 10 at.% W eklenmesiyle 600°C'ye kadar çıkarıldığını rapor etmiştir (Atwater, 2012; Atwater vd., 2012)

Muthaiah ve Mula (2016), Al-x%Zr(x=1-10 at.%) bileşimlerini mekanik alaşımlandırma ile hazırlayıp Zr'un Al içindeki katı çözünürlüğünün genişletilebilirliğini ve ısı kararlılığını araştırmışlardır. Numuneleri hazırlamak için SPEX 8000 M yüksek enerjili bilyeli öğütücü ve bilye/toz oranını 10:1 olarak kullanmışlardır. Mekanik alaşımlandırmayı oda sıcaklığında ve 8 saat gerçekleştirmişlerdir. Mekanik alaşımlandırma sonrasında toz numuneleri hidrolik preste 300 MPa basınçta pelet haline getirmişlerdir. Pelet halindeki

numuneleri toplu olarak (Ar + 2%H₂) atmosferinde 150°C'den 550°C'ye kadar değişen sıcaklıklarda 1 saat tavlamışlardır. Ortalama tane boyutu hesaplamalarını, X-ışını kırınım (XRD) grafiklerindeki üç ana piki kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Al bazlı alaşımların kesin kafes parametresini (a_{Al}) yine üç ana X-ışını kırınım piklerinden $\cos\theta=0$ 'ın ekstrapolasyonundan sonra a_{Al} ve $(\cos^2\theta/\sin^2\theta)$ grafiğinden hesaplamışlardır. X-ışını kırınım grafiklerinde herhangi bir bileşimde Zr piki elde etmediklerini not etmektedirler. XRD verilerinde sadece Al piklerinin elde edilmesinin (%1Zr alaşımında herhangi bir seyreltik miktarda intermetalik faz oluşmuşsa) sebebi olarak ikincil faz için sınırlı tespit edilebilirlikten dolayı XRD tekniği ile belirlemenin mümkün olmadığını belirtmektedirler (Muthaiah ve Mula, 2016).

%1 Zr ötesinde, Al₃Zr ve Al_{9.83}Zr_{0.17} gibi intermetalik fazların oluşma olasılığının Zr konsantrasyonu (2-10% Zr alaşımlarında) arttıkça artacağını ifade etmektedirler. Bu durumun, intermetalik fazların oluşumundan dolayı (2-10%Zr alaşımlarının X-ışını kırınım grafiklerinden de tespit edildiği üzere) Al'da Zr katı çözünürlüğünün at.%1'in ötesinde arttırılamayacağını göstergesi olduğunu belirtmektedirler. Zr içeriğinin artmasıyla, özellikle yüksek açılı piklerde, pik şiddetinin yavaş yavaş azaldığını ve FWHM'da (maksimum yarısı tam genişlik) pik genişliğinin arttığını söylemektedirler. Bunun nedeni olarak, kalıntı gerilmedeki artış ve daha ince kristalit boyutun kombine etkisini göstermektedirler. Başlangıçta a_{Al} 'nin 4,0495 Å'dan (saf Al) Al-1%Zr alaşımında 4,0592 Å'a hafifçe arttığını not etmektedirler. Bundan sonra, daha fazla Zr eklendikten sonra bile a_{Al} 'de neredeyse önemli bir değişim olmadığını ifade etmektedirler. Bunun, MA'nın aynı koşullarında Al'da Zr'un daha fazla çözünmediğinin göstergesi olduğunu belirtmektedirler. a_{Al} 'de başlangıçtaki artışın, Al'un kafesinin içinde (atomik yarıçapı = 0,143 nm) daha büyük boyutlu Zr atomlarının (atomik yarıçapı = 0,158 nm) çözündüğünü işaret ettiğini rapor etmektedirler. Bundan sonra, XRD verilerinde de görüldüğü gibi eklenen Zr 'un çoğunlukla intermetalik faza dönüştüğünü söylemektedirler. Öğütme esnasında artan sıcaklığın muhtemelen, özellikle yüksek istifleme kusur enerjili Al alaşımlarında, intermetalik bileşiklerin oluşumuna yol açan önemli bir rol oynadığını ifade etmektedirler. Matris fazın kafes parametresinin değişiminde intermetalik fazlar oluşturan alaşımlandırma elementlerinin bir rol oynamadığını; sadece çözenin kafes parametresinde çözünen alaşımlandırma içeriklerinin çözenin kafes parametresini değiştirebileceğinin iyi bilindiğini not etmektedirler (Muthaiah ve Mula, 2016).

Artan Zr konsantrasyonu ile kristalit boyutun azaldığını rapor etmektedirler. Saf Al'un ortalama kristal boyutu 97 nm iken, %1 Zr içeren öğütülmüş alaşımının ise 41 nm'ye düştüğünü belirtmektedirler. Artan Zr içeriği ile kristalit boyuttaki azalmanın limitli olduğunu ve en düşük kristalit boyut değerinin öğütülmüş Al-10%Zr numunesinde ≈ 30 nm olarak elde edildiğini ifade etmektedirler. Kristalit boyuttaki kademeli azalışı, MA sırasında toz partiküllerinin yoğun plastik deformasyon, tekrar edilen kırılma ve soğuk kaynamasına bağlamaktadırlar. Kafes mikro geriniminin, saf Al'da %0,156'dan Al-1%Zr için %0,218 arttığını rapor etmektedirler. Öğütülmüş Al-10%Zr numunesinde ise %0,3442 yükseldiğini söylemektedirler. MA esnasında dislokasyon yoğunluğundaki artıştan dolayı sertleştirme oranının arttığını (work hardening rate) ve bunun ince tanelerin oluşumuna yol açtığını ifade etmektedirler. AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ile yaptıkları çalışmalarda, üniform dağılmış tanelerin mevcudiyetinin Al-1%Zr ve Al-10%Zr alaşımlarının her ikisi için de MA ile nanokristalin yapıların geliştirildiğini gösterdiğini belirtmektedirler (Muthaiah ve Mula, 2016).

Al içinde Zr'un yarı kararlı aşırı doymuş katı çözeltilsinin oluşması için gerekli Gibbs serbest enerjisi değişimini Miedema'nın yarı deneysel modeline göre hesapladıklarını not etmektedirler. Al-Zr katı çözeltilsinin oluşumu için elastik ve kimyasal entalpilerin baskın olarak katkıları olduğunu belirtmektedirler. Entalpinin elastik katkısının başlıca, çözen Al (0,143 nm) ve çözünen Zr (0,158 nm) atomları arasındaki atomik boyut farkından dolayı olduğunu; diğer taraftan entalpinin kimyasal katkısının elektron yoğunluğunun büyük farkından ve A ve B elementleri arasında iş fonksiyonundaki oldukça küçük farkından dolayı olduğunu ifade etmektedirler. Al-Zr sisteminde katı çözelti oluşumu için Gibbs serbest enerji değişiminin, öğütülmüş üründe aşırı enerji depolanmasıyla şu iki yolla başarılabileceğini söylemektedirler: (i) kristalit boyut küçülmesinden dolayı yüzey enerjisinin oluşumu (ii) dislokasyon yoğunluğundaki artıştan dolayı kafes mikro gerinim enerjisi. %2 – 10 Zr alaşımları için termodinamik hesaplamaların düzensiz katı çözeltilsinin oluşumu için toplam deneysel Gibbs serbest enerji değişiminin gerekli teorik seviyeye ulaşmadığını gösterdiğini rapor etmektedirler. Bunun böyle olduğunu çünkü intermetalik bileşik oluşumu için alaşımlama içeriğinin, katı çözeltilsinin kristalit boyutunu azaltmadığını ifade etmektedirler. Öğütme esnasında üretilen ısı (entalpi) arttıkça toz malzemelerin düzensizliğinin (entropi) arttığını belirtmektedirler (Muthaiah ve Mula, 2016).

Öğütülmüş numuneleri grup halinde 150, 250, 350, 450 ve 550°C'de yüksek saflıktaki atmosfer altında (Ar + 2% H₂) 1 saat tavllanmışlardır ve sonra tüm numuneler için XRD verilerini kaydetmişlerdir. Tavllanmış numunelerin mikro sertlik değerlerini incelemişlerdir ve bunları tavllanmış numunelerin ısıl kararlılıklarını değerlendirmek için faz değişimi ve kristalit boyut ile ilişkilendirmişlerdir. Faz analizinin, artan tavlama sıcaklığı ile Al₃Zr ve Al_{9,83}Zr_{0,17} gibi intermetalik fazların oluşumunu arttırdığını ortaya çıkardığını belirtmektedirler. XRD analizlerinin, tavlama sıcaklığı artarken pik şiddetindeki artış ile piklerin genişliklerinin (FWHM) azaldığını açıkça ortaya koyduğunu ifade etmektedirler. Özellikle Al-%10Zr numunesinin XRD verilerinde Al₃Zr ve Al_{9,83}Zr_{0,17} ile ilgili olarak daha fazla sayıda pik (daha az şiddet) görüldüğünü not etmektedirler. Bu intermetalik fazların, yüksek sıcaklıklarda Zener sabitlemesi ile matris tanelerinin kararlılığında makul bir şekilde önemli bir rol oynadığını rapor etmektedirler. Nanokristalin Al-Zr alaşımlarının ısıl kararlılığının, intermetalik bileşiklerin mevcudiyetinde saptanıldığını not etmektedirler. 150°C'de tavllanmış Al-%1Zr numunesinin kristalit boyutunu ≈95nm ve aynı koşullarda tavllanmış Al-%10Zr numunesininki ≈44nm olarak bulduklarını rapor etmektedirler. 550°C'de tavlama sonrası Al-%10 Zr numunesinin kristalit boyutu 58 nm'de kalırken Al-%1Zr numunesi 165 nm'ye yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Saf Al için aynı şekilde 200nm'den fazla olduğunu değerlendirmektedirler. Sabit bir tavlama sıcaklığında Zr konsantrasyonundaki azalma ile kristalit boyutta artış olduğunun açıkça görüldüğünü belirtmektedirler. Zr konsantrasyonundaki artışın yüksek sıcaklıkta tane büyümesini baskılamasının, intermetalik bileşiklerin oluşumundan dolayı olmasının yanında muhtemelen Zr atomlarının ayrışmasından da kaynaklandığını ifade etmektedirler. Yüksek sıcaklıkta dislokasyon hareketinin engellenmesi ve tane büyümesinin baskılanması için termodinamik mekanizmanın yanında kinetiğin de önemli rol oynadığını öne sürmektedirler. Fazla tane sınırı serbest enerjisi, tane sınırları boyunca çözünenin ayrışması tarafından neredeyse sıfıra indirilebildiği için tane boyutu kararlılığında termodinamik mekanizmanın daha etkili olarak bilindiğinden bahsetmektedirler. AFM verilerinin, yüksek sıcaklıklarda tane büyümesinin kinetik (intermetalik çökeltiler tarafından Zener sabitleme (pinning)) ve termodinamik (matris tane sınırı boyunca Zr atomlarının ayrışması) mekanizmalarla sınırlandırıldığını açıkça gösterdiğini belirtmektedirler. TEM (geçirimli elektron mikroskobu) görüntülerinin, nanokristal tanelerin çoğunlukla 100 nm altında olduğu gösterdiğini ifade etmektedirler. TEM analizi ile elde edilen tane boyutunun daha önce AFM ile elde edilen tane boyutu (65 nm) ve XRD kristalit boyutu (58 nm) ile tutarlı olduğunu

rapor etmektedirler. TEM analizlerinde de daha önce XRD verilerinde tanımlanan intermetalik fazların mevcut olduğunu gözlemlemişlerdir. İntermetalik bileşiklerin, Al – Zr alaşımlarının mukavemetini arttırdığını ve aynı zamanda matris tanelerini yüksek sıcaklıkta çoğunlukla nanometre seviyesinin altında kararlı kıldığını ifade etmektedirler (Muthaiah ve Mula, 2016).

Al-%1Zr alaşımının öğütülmüş numunesi için mikro sertlik değerini 1,57 GPa ve aynı şekilde Al-%10Zr alaşımı için 2,35 GPa olarak elde ettiklerini rapor etmektedirler. İlk sertlik değerinin 150°C'ye kadar yükseldiğini, sonra düşme eğiliminde olduğunu not etmenin önemini vurgulamaktadırlar. En yüksek sertlik değerini Al-%10Zr alaşımının 150°C'de tavllanmış numunesinde 2,56 GPa olarak ölçtüklerini belirtmektedirler. Tavlama esnasında bir miktar tane irileşmesi gerçekleştiğini ve aynı bileşimin öğütülmüş numunesinin kristalit boyutunun 30 nm iken 45 nm'ye yükseldiğini not etmektedirler. Bu nedenle, daha yüksek sertlik değerinin ana nedenini, düşük sıcaklıkta (150°C) tavlama esnasında daha sert intermetalik bileşiklerin daha fazla oluşmuş olmasına bağlamaktadırlar. Dahası, tane sınırları boyunca Zr atomlarının ayrışması da matris atomlarının kararlı olmasını sağladığını ve bunun da sertliği koruduğunu ifade etmektedirler. Al-%1Zr alaşımının mikro sertliğini 0,75 GPa ve Al-%10Zr alaşımının ise 1,65 GPa olarak rapor etmektedirler. Sertlik değerinin özellikle Al-%10Zr alaşımı için artan tavlama sıcaklıklarında yavaşça düştüğünü not etmektedirler. Sertlikteki bu önemsiz düşüşü matris tanelerinin irileşmesine bağlamaktadırlar. Böylesine yüksek ısıl kararlılık elde etmek için ikincil faz parçacıkları tarafından Zener sabitlemesi ile kinetik mekanizma yanında tane sınırları boyunca çözünenin ayrışması ile termodinamik mekanizmanın da sorumlu olduğunu belirtmektedirler. Yüksek sıcaklıklardaki tavlamalarda (350°C'nin üzerinde) sertlikteki hızlı düşüşü, intermetalik çökeltilerin yanında matris tanelerinin irileşmesine bağladıklarını ifade etmektedirler (Muthaiah ve Mula, 2016).

Saber vd. (2012) ise nanokristalin Fe-Cr alaşımlarının Zr eklenerek ısıl kararlılığını çalışmışlardır. Mekanik alaşımlandırılmış %10 ve %18 (at.) Cr içeren nanokristalin Fe-Cr alaşımlarına %1-4 (at.) Zr eklenmesinin ısıl kararlılığı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 900°C'ye kadar verimli tane boyutu kararlılığını sağlamışlardır. Sertlik değerlerinin 7 GPa civarında korunduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun, yeni yüksek mukavemetli ısıl olarak kararlı nanokristalin ferritik alaşımların geliştirilmesi için bir fırsat sağlayacağını rapor

etmişlerdir. Yüksek sıcaklıktaki kararlılık tane sınırlarının $Zr(Fe_xCr_{1-x})$ intermetalik çökeltileri ile Zener sabitlemenin (kinetik mekanizma) bir sonucu ya da Zr'nin tane sınırlarına ayrışmasının (termodinamik mekanizma) bir sonucu olarak kabul edilmektedir. $900^{\circ}C$ 'de tavlanan Fe-10Cr-2at.%Zr için Hall-Petch tane boyutu mukavemetlendiricisi ve Orowan parçacık mukavemetlendiricisine dayanan analiz 20 nm ortalama tane boyutu olan intermetalik parçacıkların hacimsel oranlarının ayrıştırılmasında kullanılmıştır. Kararlı hale getirilmiş hacmin ortalama tane boyutu 82 nm'dir, bunun yanında Zener sabitleme modeli 168 nm ölçüsünde bir tane tahmininde bulunmaktadır. Ek kararlılık, termodinamik mekanizmaya atfedilmektedir. Bu çalışmada Zr tane sınır kararlılığına dair direkt bir kanıt elde edilmemiştir. Yazarlar tarafından geliştirilen yeni bir model, Fe-10CR-2 at%Zr alaşımı için termodinamik mekanizma ile sağlanan ek kararlılığın tutarlı, mantıklı olduğunu göstermektedir (Saber vd., 2012).

Kumar vd. (2017), mekanik alaşımlandırma ile nanokristalin Al- ağ. % 4,5 Cu – % 1 at. X (X = Nb, Y, Zr) katı çözeltilisinin oluşumunda (Al içinde düşük denge katı çözünlüğüne sahip olan) Nb, Y ve Zr'un etkilerini ve ısı kararlılıklarını araştırmışlardır. Numuneleri mekanik alaşımlandırma ile hazırladıktan sonra, gruplar halinde 1 saat boyunca $150-550^{\circ}C$ arasındaki farklı sıcaklıklarda tavlamışlardır. Isıl kararlılık, XRD faz analizi vasıtasıyla ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mikro sertlik ile çalışılmıştır. 8 saate kadar olan mekanik alaşımlandırma süresinde Al- ağ. % 4,5 Cu katı çözeltilisinde at. %1 Y ve at. %1 Nb'nin çözünemediğini görmüşlerdir. Kendiliğinden oluşan Al- ağ. % 4,5 Cu – Y, Al- ağ. % 4,5 Cu – Nb ve Al- ağ. % 4,5 Cu – Zr katı çözeltileri, Miedema'nın ve Toop'un (modifiye edilmiş Miedema modeli) modelleriyle Gibbs serbest enerji değişimi ile açıklanmıştır. Kristalit boyutundaki azalmanın ve dislokasyon yoğunluğunun birikiminden kaynaklanan toplam enerjinin Al- ağ. % 4,5 Cu – Y, Al- ağ. % 4,5 Cu – Nb düzensiz katı çözeltilerinin oluşumu için gerekli teorik enerji bariyerini aştığı gösterilmektedir. $550^{\circ}C$ 'deki tavlamadan sonra dahi tane boyutlarının 100 nm'den küçük kaldığını bulmuşlardır. Bu, Al – Cu – Zr alaşımlarında $Cu_{10}Zr_7$, Al_3Zr ve Cu_5Zr ; Al – Cu – Y alaşımlarında Al_3Y ve Al_3Y_5 ; Al – Cu – Nb alaşımlarında Al_3Nb gibi intermetalik çökeltiler tarafından Zener sabitlemesi ve/veya tane sınırları boyunca büyük boyutlu çözünen atomların (Nb, Y ve Zr) segregasyonu tarafından yarı kararlı tanelerin stabilizasyonuna bağlanmaktadır. En yüksek sertlik değerleri $150^{\circ}C$ 'de tavllanmış numunelerde elde edilmiştir ve kararlılık katkı maddesi olmadan (Nb, Y, Zr) Al- ağ. % 4,5 Cu alaşımı için 2,12 GPa iken;

Nb, Y, Zr eklenmiş alaşımlar için sırasıyla 2,76, 2,74 ve 2,61 GPa olarak bulunmuştur. Sertlik değerlerinin 150°C'de tavlama kadar, başlangıçta yükseldiğini ancak daha sonra artan tavlama sıcaklığı ile düşme eğilimi gösterdiğini not etmişlerdir. Sertlikteki bu artışın iki ana nedenden kaynaklandığını ve bunların; ince intermetalik fazların oluşması yüzünden çökeltme sertleşmesi yoluyla ve nanometre seviyesinde matris tanelerinin ayrışması ile kararlılığı tarafından ve/veya intermetalik fazlar tarafından Zener sabitlemesi yoluyla gerçekleştiğini belirtmektedirler. Daha yüksek sıcaklıklarda sertlikteki düşüşün matris tanelerinin yanında çökeltilerin de irileşmesi nedeniyle olduğunu not etmektedirler. Sertlik değerlerinin değişimi ve tane boyutu analizlerinin doğrudan Hall-Petch bağıntısına göre ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Nanometre aralığındaki (< 100 nm) matris tanelerinin kararlılığında, ikincil faz partikülleri tarafından gerçekleştirilen Zener sabitlemesi ile kinetik mekanizmanın yanında tane sınırları boyunca büyük boyutlu çözünenlerin (Nb, Y, Zr) ayrışması ile termodinamik mekanizmanın da önemli bir rol oynadığından bahsetmektedirler. Bu nedenlerle, oda sıcaklığında Al içinde katı çözünebilirliği düşük olan Nb, Y, Zr gibi çözünen katkıları eklenerek, yüksek mukavemetli uygulamalar için kararlı hale gelmiş nanokristal Al – Cu alaşımlarının üretilebileceğini söylemektedirler. Al alaşımlarında ağırlıkça %4,5 Cu ve atomca %1 X elementi (Nb, Y, Zr) eklenmesi nedeniyle XRD analizlerine göre Al piklerinin şiddetinin gitgide azaldığını ve piklerin genişliklerinin (FWHM) arttığını gözlemlemişlerdir. Pik şiddetindeki bu azalma ve pik genişliğindeki artışın, kafes mikro gerinimindeki (microstrain) artıştan ve kristalit boyuttaki azalmadan kaynaklandığını rapor etmektedirler. Alüminyum bazlı alaşımların kafes parametresini (a_{Al}), ağırlıkça %4,5 Cu ve Nb, Y, Zr'un her birinin atomca %1 eklendiği alüminyum matriste çözünebilirlik limitini doğrulamak için beş ana XRD pikinden hesaplamışlardır. a_{Al} değerini, a_{Al} 'ye karşı $\cos^2\theta/\sin\theta$ eğrisinden $\cos\theta=0$ 'dan ekstrapolasyon yaparak tahmin etmişlerdir. Elde ettikleri alaşımlar için kafes parametresindeki maksimum artışın Y ve Nb gibi tamamen çözünen katkı elementleri içeren alaşımlarda olduğunu belirtmektedirler. Diğer yandan, Zr eklenen alaşımın intermetalik bileşik oluşumundan dolayı kafes parametresindeki artışın daha az olduğundan bahsetmektedirler (Kumar vd., 2017).

Chakravarty vd. (2017) nanokristalin Cu - at.%14 Al alaşımını kriyojenik öğütme ile sentezlemişlerdir ve sonrasında bu tozları $T/T_m=0,87$ sıcaklığına kadar tavlamışlar ve tane boyutundaki (X-ışını pik genişleme analizi ile) ve sertlik değerlerindeki değişimleri kaydetmişlerdir. Kriyojenik olarak öğütülen tozları 200, 400, 600, 700, 800 ve 900°C'de 1

saat tavllanmışlardır. Karşılaştırma yapabilmek için elementel saf bakırı da aynı işlemlere tabi tutmuşlardır. $T/T_m=0,87$ sıcaklığında tavlama sonrası öğütülmüş tozun sertliğinin (3,28 GPa) sadece %17 (2,73 GPa) düştüğünü belirtmişlerdir. Tavlama sıcaklığı 900°C'ye yükseldiğinde saf bakırın sertlik değerinin ($\approx\%89$) sert bir biçimde düştüğünü gözlemlemişlerdir. Tavlama sıcaklığındaki artış ile birlikte, Cu - at.%14 Al alaşımının sertliğindeki görece azalmayı, tane boyutundaki artış (tane boyutu Hall-Petch mukavemetlendirmesine bağlıdır) ve Orowan mukavemetlendirmesi (tane sınırlarının intermetalik sabitlemesi) ile ilişkilendirmişlerdir. Saf bakır durumunda, toplam sertliğin tane sınırı katkısından geldiğini öne sürmektedirler. Hall-Petch bağıntısına göre, artan tane boyutu ile sertliğin azaldığını ifade etmektedirler. Saf bakırın sertliğindeki bu hızlı düşüşü, tavlama sıcaklığındaki artışla birlikte aşırı tane irileşmesine bağlamaktadırlar. Diğer yandan, Cu - at.%14 Al alaşımı için sınır katkısının ve Orowan mukavemetlendirmesinin (intermetalik parçacıklar tarafından tane sınırı sabitlemesi ile tane boyutu kararlılığı) sinerjik olarak toplam sertliğe katkıda bulunduğunu ve sertliğin hafifçe azaldığını (sadece $\approx\%17$) ifade etmektedirler. Dağılmış intermetalik parçacıkların, metal matrisin sertliğini etkili bir şekilde arttırdığını belirtmektedirler. XRD verilerinde sadece Cu piklerinin mevcut olduğunu görmüşlerdir. Herhangi bir ayırt edilebilir Al pikinin mevcut olmayışının kriyojenik mekanik alaşımlandırma sonrasında Cu matriste tam bir çözünürlüğü işaret ettiğini ifade etmişlerdir. XRD pik konumundan (2θ) hesaplanan kafes parametresinin, ana kafes içindeki çözünen içeriğini analiz etmek için uygun bir yöntem olduğunu söylemektedirler. Artan tavlama sıcaklığı ile pik genişliklerinin azaldığını ve şiddetin arttığını gözlemlemişlerdir. Saf Cu ve Cu - at.%14 Al alaşımının 8 saat kriyojenik öğütmeden sonraki tane boyutlarının yaklaşık olarak benzer olduklarını ifade etmişlerdir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla saf bakırın tane boyutunun hızlıca arttığını, aksine Cu - at.%14 Al alaşımının ise 900°C'deki ($0,87T_m$, T_m Kelvin cinsinden ergime sıcaklığıdır) tavlama sonrası bile nano ölçek boyutlarında kaldığını söylemektedirler. Tavlama numunelerinin gelişmiş ısıl kararlılıklarını, TEM incelemeleri sonucunda nano ölçekli intermetalik $CuAl_2$ fazının dağılımına bağladıklarını ifade etmektedirler. Bu intermetalik fazın, tane sınırını sabitleyerek çoğalmasını geciktirdiğini ve böylece tane büyümesini engellediğini öne sürmektedirler. Hall-Petch mukavemetlendirmesinin, daha yüksek tavlama sıcaklıklarında baskın mukavemetlendirme mekanizması olduğunu gözlemlemişlerdir. Yaptıkları araştırmanın, nano ölçekteki bakıra çözünmeyen elementlerin (örneğin Cu içine W) eklenmesiyle veya ayrışma entalpisinin daha yüksek olması için

yüksek boyut uyumsuzluğuna sahip ilave elementlerin (örneğin Cu içine Zr, Cu içine Y, Cu içine Ta gibi) eklenmesiyle ısıl olarak kararlı hale getirilebileceğini öne sürmüşlerdir (Chakravarty vd., 2017).

Mula vd. (2015) yapmış olduğu çalışmada bakır bazlı düzensiz katı çözeltiler mekanik alaşımlandırma ile üretilmiştir. Cu-1% Y (at.%), Cu-3% Y (at.%), Cu-5% Y (at.%) and Cu-7,5% Y (at.%) bileşimleri 8 saat bilyeli öğütücüde öğütülmüş ve sonrasında yüksek saflıktaki argon + hacimce %2 H₂ atmosferinde farklı sıcaklıklarda (200-800°C) farklı sürelerde (1-5 saat) tavlannmıştır. X-ışını kırınım analizinin ve Gibbs serbest enerji değişimi hesaplamasının, Cu içinde Y'nin (%7,5 Y'ye kadar) oda sıcaklığında 8 saat öğütmeden sonra düzensiz katı çözelti oluşumunu onayladığını ifade etmektedirler. XRD tane boyutunun %7,5 Y için 7 nm ve %1 Y alaşımını için 22 nm olacak kadar küçük hesaplandığından söz etmektedirler. 800°C'de 1 saat tavlama sonrası bile tane boyutunun 35 nm'de tutulduğunu rapor etmektedirler. TEM ile yaptıkları analizlerin öğütmeden sonra ultra ince taneli nanoyapıların oluşumunu doğruladığını ifade etmektedirler. Öğütülmüş numunelerin sertlik değerlerinin (3,0 – 4,75 GPa), saf Cu ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğunu rapor etmektedirler. %3 – 7,5 Y içeren alaşımları için tavlama sıcaklığı arttıkça 400°C'ye kadar sertlik değerlerinin arttığını ve daha sonra azalma eğilimine girdiğini belirtmektedirler. Tavlama sonrası sertlikteki artışını, nanokristalin tanelerde homojen olarak dağılmış ultra ince intermetalik fazların oluşumuna bağlamaktadırlar. Kararlılık etkisinin, intermetalik fazların çökmesinden dolayı dislokasyon hareketinin engellenmesi ve Y'nin ayrışması nedeniyle tane sınırı enerjisinin sıfıra indirilmesiyle başarıldığını öne sürmektedirler. Mukavemetlendirme etkisinin, tane boyutu inceltmesi, katı çözelti mukavemetlendirmesi ve gerinim sertleştirilmesi ışığında tartışıldığını belirtmişlerdir. Cu alaşımlarının kristalit boyutlarının, oda sıcaklığında Spex 8000 M değirmende 10:1 bilye toz ağırlık oranında 8 saat öğütüldükten sonra hemen hemen sabit hale geldiğini söylemektedirler. XRD analizlerinde, Cu bazlı katı çözeltilerin Y içeriğindeki artış ile pik yoğunluğunun azaldığını ve pik genişliğinin arttığının gözlemlenebileceğinden bahsetmektedirler. Bunun çoğunlukla iki nedenden kaynaklandığını ifade etmektedirler: (i) depolanan enerjideki artıştan dolayı kafes geriniminin artması ve (ii) Y içeriğindeki artış ile birlikte kristalit boyutun azalması. Cu içinde Y atomlarının çözünmesinin dislokasyon yoğunluğu gibi yoğunluk kusurlarını ve kafes gerinimini arttırdığından söz etmektedirler. Sonuç olarak, kristalit boyutun, piklerin genişlemesine yansıyan minimum seviyeye düştüğünü söylemektedirler. Denge işlemleri

tarafından faz gelişimine zıt olarak XRD verilerinde herhangi bir intermetalik faz tespit edilmediğini rapor etmektedirler. Mekanik alaşımlandırma sırasında herhangi bir intermetalik fazın oluşmadığını varsayarak, gerekli $\Delta G_{\text{Miedema}}$, dislokasyon yoğunluğundaki artıştan dolayı gerininin enerjisi cinsinden ve kristalit boyuttaki azalmadan dolayı yüzey serbest enerjisi cinsinden kolayca depolanabileceğini ifade etmektedirler. XRD verilerine göre, kristalit boyutu, %5 Y için 8,5 nm, %3 Y için 12 nm ve %1 Y için 22 nm olarak bulduklarını rapor etmektedirler. 400°C’de 1 saat tavlama sonrasında bile %7,5 Y alaşımının kristalit boyutunun 10 nm altında kaldığını, 600°C’de 15,8 nm’ye ve 800°C’de 33,8 nm’ye yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Cu – %1 Y alaşımının 600°C’de tavllanmış numunesinin ortalama tane boyutunu XRD analizine göre ≈ 37 nm olarak elde ederken, TEM analizine göre ≈ 55 nm olarak elde ettiklerini rapor etmektedirler. 800°C’de tavlanan numunelerde bu farkın çok daha büyük olacağını söylemektedirler. Bu nedenle, XRD verilerinin tane boyutu değişiminin eğilimlerini verdiğinin açık olduğunu, fakat bu değerlerin çok yaklaşık olduğunu ve karşılaştırma analizleri için kullanılabileceğini belirtmektedirler. Öğütülmüş %7,5 - 3 - 1 Y içeren numunelerin sertlik değerlerinin sırasıyla 4,73, 4,53, 4,04 ve 3,07 olarak rapor etmektedirler. %7,5’a kadar Y içeren alaşımları kapsayan yarı kararlı katı çözeltilerin 8 saat mekanik alaşımlandırma ile oluştuğunu bildirmektedirler. Ayrıca, düzensiz katı çözeltilerin hesaplanmış kristalit boyutunun artan Y içeriği ile azaldığını da söylemektedirler. Artan alaşım içeriği ile kafes mikro gerininin de arttığını öne sürmektedirler. Böylece, öğütülmüş numunelerin sertliğindeki artışın, gerinin sertleşmesi, tane boyutu inceltmesi ve katı çözeltili mukavemetlendirmesinin kombine bir etkisinden kaynaklandığını belirtmektedirler (Mula vd., 2015).

%3 – 7,5 Y içeren alaşımlar için 400°C’ye kadar olan artan tavlama sıcaklıkları ile sertlik değerlerinin arttığını ve bundan sonra düşme eğiliminde olduklarını ifade etmektedirler. En yüksek sertliğin Cu - %7,5 Y alaşımında 400°C’de 1 saat tavlama sonucunda 5,28 GPa olarak elde edildiğini rapor etmektedirler. 600°C’ye kadar olan tavlama esnasında, sadece öğütülmüş numunelerle karşılaştırıldığında %3 – 7,5 Y içeren alaşımların kristalit boyutunda küçük bir artış olduğunu gözlemlediklerinden bahsetmektedirler. Hall-Petch kuralına göre, tane boyutundaki artış ile sertlik değerlerinin azaldığının düşünüldüğünü söylemektedirler. Bu nedenle, 400°C’ye kadar sertlikteki artışın, çok ince sert intermetalik fazlarının oluşumundan kaynaklandığını öne sürmektedirler. Kristalit boyuttaki marjinal artıştan kaynaklanan sertlikteki düşüşün, çok ince sert intermetalik

fazlardan dolayı sertlikteki artış tarafından makul bir şekilde telafi edildiğini ifade etmektedirler. Yüksek sıcaklıkta tavlama esnasında matris tanelerinin yanında çökeltilerinde irileşmesinden dolayı sertliğin düştüğünü rapor etmektedirler. Fakat 400°C'ye kadar olan tavlamaların ilk 1 saati boyunca kristalit boyuttaki marjinal artış olmasına rağmen sertlik değerlerinin arttığını gözlemlediklerinden bahsetmektedirler. Bunun temel sebebi olarak, kristal boyuttaki marjinal artıştan dolayı sertlikteki düşüşü muhtemelen telafi eden, çok ince sert intermetalik fazların oluşumunu göstermektedirler. Çok ince sert intermetalik çökeltilerin, Orowan mekanizmasına göre dislokasyon hareketini engelleyerek matris tanelerinin kararlılığına da yardım ettiklerini ifade etmektedirler. 400°C'ye kadar, 5 saatlik genişletilmiş tavlama Cu – Y nanoyapılarının yüksek sertlik göstererek oldukça kararlı kaldıklarını belirtmektedirler. Kristalit boyutta marjinal bir artış olmasına rağmen, çok ince intermetalik çökeltilerin oluşumundan dolayı daha uzun tavlama sürelerinden sonra bile sertlik değerlerinin arttığını rapor etmektedirler. 600°C'de tavllanmış numunelerin ince intermetalik bileşiklerin çökmesinden dolayı başlangıçta sertliklerinde artış gösterdiklerini gözlemlemiştir. Bundan sonra, 600°C'de uzun süre tavlama maruz kalmalarından dolayı matris tanelerinin ve çökeltilerin irileşmesi nedeniyle sertlik değerlerinin düştüğünü ifade etmektedirler (Mula vd., 2015).

Miedema'nın modeline göre Cu ve Y arasındaki kimyasal entalpi değişiminin ($\Delta H_{kimyasal}$) negatif olduğunu ve böylece denge koşulları altında Cu-Y intermetalik bileşiklerinin kolayca oluşabileceğini öne sürmektedirler. Mekanik alaşımlandırma esnasında yarı kararlı katı çözeltiler oluşmasına rağmen, malzemenin tavlama esnasında aktive edildiğini, kimyasal tepkime tarafından intermetalik fazların kolayca oluşabileceğini belirtmektedirler. Bu durumun büyük miktarda depolanmış olan enerjiden (yüzey ve gerinim enerjisi formunda) dolayı nanokristalin malzemelerde çok daha düşük sıcaklıklarda mümkün olabileceğini söylemektedirler. 1 saat tavllanmış olan numunelerde (özellikle 600 ve 800°C'de) XRD profillerinin faz analizinin CuY, Cu₂Y ve Cu₄Y intermetalik fazlarının oluştuğunu ortaya çıkardığını ifade etmektedirler. Düşük sıcaklıklarda tavlama ve kısa sürelerde tavlama (<5 saat) düşük Y içeriğindeki alaşımların çok ince çökeltiler gibi oluşumların varlığını XRD verilerine göre saptanamadığını ve bunun XRD'nin kısıtlı olmasından kaynakladığını belirtmektedirler. İnce intermetalik fazların çökmesinin, Zener sabitleme ile tane sınırı serbest enerjisini azaltarak tane büyümesini engelleyebileceğinden bahsetmektedirler. Zener sabitlemenin, sabitleme dağılımlarının direnç basıncı ile tane

eğriliğinden dolayı tane büyümesi için itici gücü dengeleyerek kinetik bir kısıtlama olduğunu ifade etmektedirler. Bu nedenle, Orowan mukavemetlendirmesine göre sabitlemeden dolayı bu çok ince parçacıkların matris tanelerinin irileşmesi engellemesini beklediklerini söylemektedirler. Çok ince intermetalik bileşiklerin oluşumunun ve böylece matris tanelerinin kararlılığının, alaşımların yüksek mukavemetinin başarılmasının anahtar faktörleri olduğunu öne sürmektedirler (Mula vd., 2015).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Al - % 1,5 (ağ.) Stearik asit, Al - %x (at.) Sb (x=0,5, 1, 2) - %1,5 (ağ.) Stearik asit, Al - %x (at.) Zr (x=0,5, 1, 2) - %1,5 (ağ.) Stearik asit ve Al - %x (at.) W (x=0,5, 1, 2) - %1,5 (ağ.) Stearik asit, Al - %x (at.) Ni (x=0,5, 1, 2) - %1,5 (ağ.) Stearik asit, Ag - %1,5 (ağ.) Stearik asit, Ag - %2 (at.)Zr - %1,5 (ağ.) Stearik asit, Ag - %1(at.)W %1,5 (ağ.) Stearik asit bileşimleri mekanik alaşımlandırma ile sentezlenmiş, preslenerek pelet haline getirilmiştir. Elde edilen peletlere XRD uygulanarak ortaya çıkan fazlar, kristalit boyutu araştırılmıştır ve numunelerin sertliklerini belirlemek için mikro sertlik testi uygulanmıştır. Al grubu pelet numuneler mekanik alaşımlandırmadan sonra 500°C ve 600°C'deki; Ag grubu numuneler ise 400°C ve 500°C'deki fırınlara konularak 1 saat boyunca bekletilmiştir. Isıl işlem sonrası çıkarılan numunelere tekrar XRD uygulanarak elde edilen fazlar ve kristalit boyutları incelenmiştir. Numunelerin sertliklerini belirlemek için mikro sertlik testleri uygulanmıştır.

5.1. Kullanılan Malzemeler

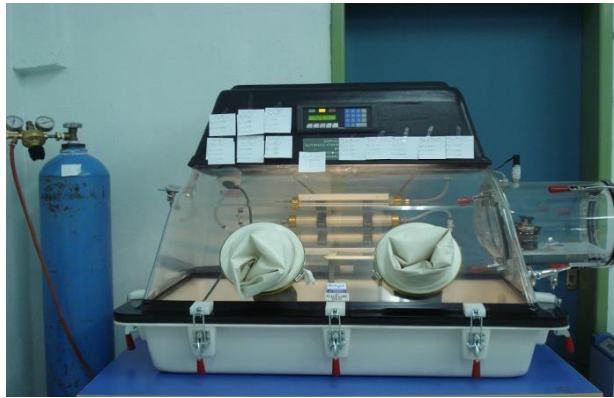
En az %99,9 saflıkta, boyutları, Al ve Sb -325 mesh, Zr 2-3 mikron, W 800 nm, Ag 0,7-1,3 mikron olan elementel tozlar ve stearik asit kullanılmıştır. İlk yapılan denemelerde Sb ve W içeren numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde Sb ve W katkılarının boyutları büyük kaldığı için homojen dağılmadıkları gözlemlenmiştir. Bu nedenle Sb tozu 6 saat ön öğütülerek, W tozu ise 3 saat ön öğütülerek kullanılmıştır.

5.2. Numune Hazırlama

Numune hazırlamada; inert atmosfer kabini, öğütme cihazı (Spex 8000D) ve soğuk pres cihazları kullanılmıştır. Tavlamayı gerçekleştirmek için, kuvars cam tüplere konulan numunelerin argon atmosferinin sağlanması için hazırlanan bir düzenek ve fırın haznesi 20x20x40 olan maksimum 1300°C sıcaklığa çıkabilen, programlanabilir bir ısıl işlem fırını kullanılmıştır.

5.2.1. İnerit atmosfer kabini

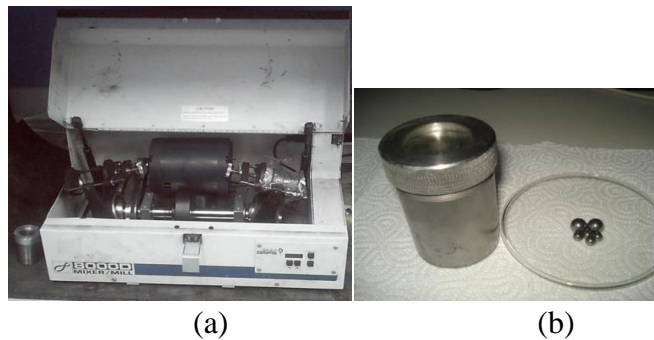
Tozlar, oksitlenmeyi engellemek amacıyla Şekil 5.1’de gösterilen inert atmosfer kabini (Plas-Labs Simplicity 855) içinde yüksek saflıkta argon atmosferi altında tartılarak, çeşitli bileşimlerde karıştırılmıştır.



Şekil 5.1. İnerit atmosfer kabini.

5.2.2. Öğütme cihazı

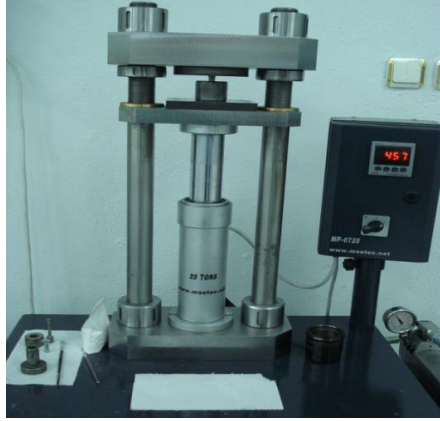
Çeşitli bileşimlerde inert atmosfer kabininde karıştırılan tozlar paslanmaz çelik viallere konulmuştur. Mekanik alaşımlandırma titreşimli öğütücü (çalkalayıcı öğütücü) ile gerçekleştirilmiştir (Spex 8000D). Şekil 5.2’de kullanılan öğütme cihazı, çelik kaplar ve bilyeler gösterilmektedir. Paslanmaz çelik kaplara çapları 12 mm ve 6 mm olan paslanmaz çelik bilyelerden sırasıyla 2 ve 4 adet eklenerek kullanılmıştır. Bilye/toz oranı 10:1 olarak seçilmiştir. Öğütme hızı 1080 dev/dak’dır. Öğütme süresi her grup için farklı saatlerde gerçekleştirilmiştir ve o gruba ait bileşimler için ayrı öğütme süreleri belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan: a) Titreşimli öğütücü ve b) Çelik kaplar ve bilyeler.

5.2.3. Soğuk pres cihazı

Tavlamada kullanılacak numuneler için, 0,8 g alaşım tozu 200 bar basınç altında 20 dakika soğuk preslenerek 7 mm çapında pelet halinde numune elde edilmiştir. Preslemede kullanılan cihaz şekil 5.3'te gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Numune hazırlamada kullanılan soğuk pres cihazı.

5.2.4. Isıl işlem

Pelet haline getirilen numuneler kuvars cam tüp içine konulmuş ve şekil 5.4'te verilen düzenek yardımıyla önce vakumlanmış ardından argon gazı verilmiştir. İçerisinde argon gazı bulunan kuvars cam tüpler oksji-asetilen kaynağı yardımıyla ısıtılarak ağızlarının kapatılması sağlanmıştır. Kuvars cam tüp içerisindeki numune farklı sıcaklıklardaki fırınlara konulmuştur ve 1 saat bekletilmiştir.



Şekil 5.4. Pelet numunelerin argon atmosferinde kuvars cam içine konulması için hazırlanmış düzenek.

5.3. Karakterizasyon

Deneyleerde kullanılan tozların karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazları kullanılmıştır.

5.3.1. X-ışını kırınım (XRD) incelemeleri

Alaşım tozlarının faz yapısı Cu K α radyasyonu kullanılarak Panalytical Empyrean X- ışınları difraktometresiyle belirlenmiştir. Kristalit boyut, malzemede her bir kırınım piki için uyumlu hacme karşılık gelmektedir (Bishnoi vd., 2017). Kristalit boyut hesaplanmasında, High Score programı ile 'Line Profile Analysis' kullanılmıştır. Kristalit boyut hesaplanırken ilk üç ana pik değerlerinin ortalaması alınmıştır.

5.3.2. Mikro yapı incelemeleri

Toz morfolojileri Hitachi Regulus 8230 marka taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir.

5.4. Mikro Sertlik İncelemeleri

Mikro sertlik incelemeleri 10 gram yük altında 15 saniye gerçekleştirilmiştir. Her numuneden 10 adet sertlik değeri verisi alındıktan sonra bu değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Aynı numune grubunun (örneğin Al-%2(at.)Sb-1,5S.A. için) 500°C ve 600°C'de ısıl işleme tabi tutulan iki ayrı numunesinden ayrı ayrı 10 adet sertlik değeri alınmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçları bölümünde tablolarda verilen değerlerde, MA sonrası sertlik değerleri, bu iki numunenin sertlik değerinin ortalaması alınarak belirtilmiştir. Ancak sertlik düşüş yüzdeleri hesaplanırken MA sonrası sertlik değerleri her numune için ayrı olarak 10 adet sertlik değeri ortalamasına göre belirlenmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Kinetik ve Termodinamik Kararlılık

Nanokristalin metaller, tane büyümesi yoluyla azaltılabilen fazla sistem enerjisi (excess system energy) nedeniyle doğal olarak kararsızdır. Gibbs serbest enerjisindeki değişim (G), denklem (6.1)'de gösterildiği gibi tane sınırı alanına (A) göre, tane sınırı enerjisi (γ) ile orantılıdır (Atwater, 2012).

$$dG \propto \gamma dA \quad (6.1)$$

Tane boyutu azalırken tane sınırı alanı artar. Bu artış sınır (yüzey) alanının hacme oranının hızla yükseldiği çok küçük tane boyutlarında oldukça önemli hale gelir. Serbest enerji termodinamik olarak olumsuzdur ve tane büyümesi için itici güç sağlar (Atwater, 2012).

Tane büyümesinin azaltılabileceği iki ana yol mevcuttur. Bunlardan ilki kinetik diğeri ise termodinamik yaklaşımdır. Kinetik yaklaşım, tane sınırı hareketliliğini çeşitli yollarla azaltarak tane sınırlarını sabitlenmeyi içermektedir. Termodinamik yaklaşım ise, tane sınırı enerjisini azaltarak tane büyümesi için itici gücü düşürmeyi kapsamaktadır (Koch vd., 2008; Koch vd., 2013). Bu kavramların Humphreys ve Hatherly tarafından geliştirilmesinin ardından, tane büyümesi, v hızına sahip tane sınırlarının hareketi ile ilerler. Bu v hızı, şu şekilde tanımlanmaktadır (Atwater, 2012).

$$v = MP \quad (6.2)$$

Burada tanenin uyguladığı basınç (P), sabit bir orantılılık ile, hareketlilik olarak tanımlanan M ve hız ile ilişkilidir. Eğrilik yarıçapından (R) dolayı tane sınırındaki basınç şöyle verilmektedir (Atwater, 2012).

$$P = \frac{2\gamma}{R} \quad (6.3)$$

Eğrilik yarıçapı, tane boyutundaki azalma ile düşer, böylece nanokristalin olduğunda, tane büyümesi ile genişleme için önemli bir basıncı vardır. Kararlılık kavramı, denklem 6.1'e göre, R'yi sabit tutarken hareketliliği veya basıncı ortadan kaldırmayı gerektiren bir sıfır hız durumu gerektirir. İki kararlılık tekniğinin ayrıldığı yer burasıdır. Kinetik rota hareketliliği azaltmaya başvururken termodinamik rota yüzey enerjisini (itici gücü) azaltarak basıncı düşürmenin yollarını aramaktadır.

Nanokristalin mikroyapılardaki tane sınırları, sistemin toplam serbest enerjisinde önemli bir artışa neden olur (Saber vd., 2013). Saf nanokristalin metallerde fazla tane sınırı serbest enerjisi nispeten düşük sıcaklıklarda dahi tane büyümesi için büyük bir itici güç sağlamaktadır (Muthaiah ve Mula, 2016). Tane boyutu kararsızlığının ele alınabileceği iki ana yol, termodinamik ve kinetik kararlılıktır (Atwater, 2012). Termodinamik ve kinetik kararlılık, nano ölçekli bir tane boyutunun kararlılığının alaşımlarda yüksek sıcaklıklarda dahi muhafaza edilebildiği iki temel mekanizmadır (Saber vd., 2012). Kinetik kararlılık; çözünen direnciyle, ikincil faz partiküllerinin çökmesiyle (Zener pinning) ve kimyasal dizilmesiyle tane sınırlarının hareketliliğinin sınırlandırılmasını kapsamaktadır (Muthaiah ve Mula, 2016; Saber vd., 2013; Atwater, 2012; Saber vd., 2012).

Termodinamik kararlılık ise yarı kararlı malzemelerin fazla tane sınırı enerjisini azaltmayı içermektedir. Bu da, tane sınırlarına ayrışma eğilimi yüksek bir çözünen eklenmesiyle tane büyümesi için itici gücün azaltılması ile gerçekleştirilebilmektedir.

6.1.1. Kinetik kararlılık

Kinetik mekanizma hareketliliği azaltarak tane boyutu kararlılığını içermektedir. Bunu başarabilmek için, çözünen direnci (solute drag), porozite sabitlemesi (porosity pinning), kimyasal dizilim ve ikincil faz sabitlemesi (Zener pinning) gibi birkaç yol bulunmaktadır. Burada en etkili olanlar çözünen direnci ve Zener sabitlemesidir. Çözünen direnci olması durumunda, tane sınırlarına yakın yüksek konsantrasyon olduğunda, çözünenler, hareketliliği büyük ölçüde düşürerek, hareketlilik üzerinde oldukça önemli bir etki gösterebilirler. Çözünenin sadece miktarı değil aynı zamanda çözünen tipi de önemlidir. Yüksek sınır hızlarında daha hızlı difüze olan çözünenler daha büyük bir direnç üretirken, yavaş hareket eden sınırlar için bunun tam tersi doğrudur. Nanokristalin sistemlerde

çözünenin miktarı üniform kabul edilmemelidir. Alaşım sistemlerinin çoğunun güçlü bir şekilde ayrışan çözünenin seyreltilmiş miktarlarını kullanmasından dolayı sınırların güçlendirilmesi beklenir ve tane sınırı konsantrasyonu yığın (bulk) konsantrasyonundan daha büyük olacaktır. Safsızlıkların (impüritelerin) tane sınırlarına çekildiği yerlerde hareketlilik azalır (Atwater, 2012).

Zener sabitlemesine gelince, bu durumda çözünen madde katı bir çözelti olarak homojen bir şekilde dağıtılmaz, aksine ayrı bir ikinci faz olarak bulunur. İkinci faz, matrisse girmeye zorlanan bir çökelti veya bir kompozit malzeme olabilir. İkinci faz sabitlemesi çözünen direncine göre sıcaklığa daha az duyarlıdır, fakat büyük ölçüde parçacık boyutu ve dağılımına bağlıdır. Etkiyi tanımlamak için genel denklem şöyledir:

$$P_z = \frac{3F\gamma}{2r} \quad (6.4)$$

Denklem 6.4'te, (P_z); sınırda spesifik enerji (γ) ile (r) çapındaki parçacıkların hacim oranı (F) tarafından uygulanan sabitleme basıncıdır. Parçacıkların küresel oldukları düşünülmektedir. Denklem 6.4'ten anlaşılacağı gibi artan hacim oranı ve azalan parçacık boyutu kararlılık kapasitesini geliştirmektedir. Denklem 6.3'e göre, basınç ve boyut arasında direkt bir ilişki vardır. Çok küçük taneler, tane büyümesi için büyük bir baskı uygulayacaktır, bu da sadece, daha küçük parçacıkların dağılımı ile yeteri kadar engellenebilir (ikincil fazın seyreltik bir çözeltisini varsayarak). Sınırlayıcı tane çapı, D , şöyle ifade edilebilir:

$$D = \frac{4r\alpha}{3F} \quad (6.5)$$

Denklem 6.5.'te α neredeyse 1'e eşit olan bir sabittir. Bu denklemle de yine hacim oranı ve tane boyutunun çok önemli olduğunu görebiliriz. Minimum kararlı tane boyutu, hacim oranı ile ters ve parçacık boyutu ile doğru orantılıdır. Parçacık boyutu, tane boyutuna ne kadar yakınsa onu kararlı hale getirmek için hacim oranı o kadar yüksek olmalıdır.

Kinetik rotanın termodinamik rotadan ayrıldığı bir diğer yer, hareketlilik bir Arrhenius sıcaklık ilişkisine sahiptir:

$$M = M_0 \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (6.6)$$

Burada M_0 üstel öncesi (preeksponansiyel) sabit, Q tane büyümesi için aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Bu hareketlilik bağıntısı nedeniyle, yüksek sıcaklıkta kinetik kararlılık önünde sonunda aşılabacaktır (Atwater, 2012). Tane sınırı hareketliliğinin Arrhenius sıcaklık ilişkisinden dolayı, nano ölçekli tanelerin kararlılığında kinetik kararlılığın termodinamik kararlılığa göre daha az etkili olduğu düşünülmektedir. çözünenin direnci, yüksek sıcaklıklarda tane büyümesini tam olarak önleyememesine rağmen; Zener sabitlemesi olarak bilinen ikincil faz partiküllerinin sabitlemesi ısı kararlılığı arttırmada başarılı bulunmuştur (Atwater vd., 2013).

6.1.2. Termodinamik kararlılık

Daha öncede bahsedildiği gibi, termodinamik kararlılık, enerjinin azaltılmasını kapsamaktadır. Bunun için tane sınırlarına ayrışma eğilimi yüksek olan bir çözünen eklenerek tane büyümesi engellenebilir. Bu çalışmada Miedama'nın yarı deneysel modeli kullanılarak yarı kararlı aşırı doymuş katı çözelti oluşumu için gerekli Gibbs serbest enerji değişimi hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerjisindeki değişimi (ΔG^m) hesaplamak için şu formül kullanılmaktadır (Muthaiah ve Mula, 2016);

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \quad (6.7)$$

ΔH^m ve ΔS^m çözünen ve çözen saf atomların karışımından düzensiz katı çözeltinin oluşumu için karışım entalpisi ve entropisidir. T , katı çözelti formunun olduğu sıcaklıktır (Muthaiah ve Mula, 2016). Bu çalışma oda sıcaklığında yapıldığı için $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ olarak kullanılmıştır.

Miedema'nın yarı-deneysel modeline göre, katı çözeltinin oluşumu için entalpi şu bağıntıdan elde edilebilir (Muthaiah ve Mula, 2016; Zhang vd., 2016):

$$\Delta H^m = \Delta H_{elastik} + \Delta H_{kimyasal} + \Delta H_{yapısal} \quad (6.8)$$

$\Delta H_{elastik}$; atomik boyut uyumsuzluğundan elastik katkıdır. Entalpinin elastik kısmı şöyle ifade edilebilir (Muthaiah ve Mula, 2016):

$$\Delta H_{elastik} = X_A X_B (X_A \Delta E_{AinB} + X_B \Delta E_{BinA}) \quad (6.9)$$

ΔE_{AinB} ; element B'de element A'nın çözünmesinden ve ΔE_{BinA} ; element A'da element B'nin çözünmesinden dolayı elastik enerjideki değişimdir ve şu denklemlerden elde edilebilir (Saber vd., 2013; Zhang vd., 2016; Muthaiah ve Mula, 2016):

$$\Delta E_{AinB} = \frac{2K_A G_B (\Delta V)^2}{3K_A V_B + 4G_B V_A} \quad (6.10)$$

$$\Delta E_{BinA} = \frac{2K_B G_A (\Delta V)^2}{3K_B V_A + 4G_A V_B} \quad (6.11)$$

K ve G; esneklik (bulk) ve kayma (shear) modülleridir. Bu çalışmada kullanılan elementlerin K ve G değerleri MiedemaCalc 4.3. programından alınmıştır ve Çizelge 6.1'de verilmektedir (Bakker, 1998; Miedema vd., 1989; Zhang ve Liu, 2002; Zhang vd., 2007; Zhang ve Rajan, 2014).

Çizelge 6.1. Çalışmada kullanılan elementlerin K ve G değerleri.

	K (GPa)	G (GPa)
Al	72,18	26,59
Ag	100,7	28,65
Sb	38,29	20,01
Ni	186,4	75,05
W	323,3	153
Zr	83,34	34,14

$\Delta H_{kimyasal}$; atomik bağların oluşumu ve kopmasının kimyasal katkısıdır. Entalpiye kimyasal katkı ise şu şekilde gösterilebilir (Miedema vd., 1980; Muthaiah ve Mula, 2016):

$$\Delta H_{kimyasal} = \frac{2pf(c^S) (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3})}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}} \left[-(\Delta\phi)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (6.12)$$

A-B alaşımı için C_A ve C_B 'nin atomik konsantrasyon, V_A ve V_B 'nin molar hacim olduğu düşünülürse, C_A^S yüzey konsantrasyonları şöyle belirlenir (Muthaiah ve Mula, 2016):

$$C_A^S = \frac{C_A V_A^{2/3}}{C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}} \quad (6.13)$$

$$C_B^S = \frac{C_B V_B^{2/3}}{C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}} \quad (6.14)$$

Düzenli sıvı veya katı çözeltiler için konsantrasyon fonksiyonu şu şekilde ifade edilebilir (Miedema vd., 1980; Kumar vd., 2017; Arzpeyma, 2011);

$$f_B^A = f(c^S) = C_A^S \cdot C_B^S \quad (6.15)$$

Miedema'nın teorisine göre, entalpi (enerji) etkisi, bir alaşımda A ve B oluştuğunda A – B ara yüzeyinde gerçekleşir. Bu da üç kritik parametre ile değerlendirilebilir. Bunlar; elektronegatiflik farkı $\Delta\phi$, elektron-yoğunluk süreksizliği $\Delta n_{ws}^{1/3}$ ve geçiş ve geçiş olmayan metallerin kombinasyonu için ek hibritleme katkı parametresi R'dir. İki bileşen metalin iş fonksiyonunun ikinci dereceden farkı ile ifade edilen iki bileşen metal arasındaki elektronegatiflik farkı $\Delta\phi$, oluşum entalpisine negatif katkıdan sorumludur. $\Delta n_{ws}^{1/3}$ olarak tanımlanan benzer olmayan Wigner – Seitz (WS) hücrelerinin sınırlarında elektron yoğunluğunun süreksizliği, oluşum entalpisine pozitif bir katkı sağlamaktadır. Geçiş ve geçiş metali olmayan metaller alaşımlandırılırken belirli kristal yapının Brillouin bölgelerinin doldurulmasından dolayı ek bir R terimi eklenmektedir (Zhang vd., 2016).

Elektronegatiflik farkı olarak tanımlanan $\Delta\phi$ şöyle hesaplanabilir (Zhang vd., 2016);

$$(\Delta\phi) = \phi_A - \phi_B \quad (6.16)$$

Elektron-yoğunluk süreksizliği olarak ifade edilen $\Delta n_{ws}^{1/3}$ ise şöyle ifade edilmektedir (Zhang vd., 2016);

$$\Delta n_{ws}^{1/3} = (n_{ws}^A)^{1/3} - (n_{ws}^B)^{1/3} \quad (6.17)$$

P, Q, R ampirik sabitlerdir. Oluşum entalpisinin sayısal olarak hesaplanmasında; iki geçiş metalinin alaşımları için, geçiş metali olmayan iki metalin alaşımları için, bir geçiş metali ile bir geçiş metali olmayan metalin alaşımları için sırasıyla P = 14,1, 10,6, 12,3 kJ/V²cm olarak kabul edilmektedir (Miedema vd., 1980).

R'nin belirlenmesiyle ilgili olarak, eğer alaşım iki geçiş metalinden veya geçiş metali olmayan iki metalden oluşuyorsa R=0'dır. Ancak, alaşım bir geçiş metali ve bir geçiş metali olmayan metal içeriyorsa R değeri, katı faz için, geçiş metallerinin bloğundaki değer (örneğin R_A) ve geçiş metali olmayan metallerin bloğundaki değer (örneğin R_B) çarpılarak elde edilebilir (R = R_A x R_B) (Miedema vd., 1980; Zhang vd., 2016). Çizelge 6.2'de geçiş metali ve geçiş metali olmayan metallerin R değerlerinin hesaplanmasında kullanılan sınıflandırma verilmektedir.

Çizelge 6.2. A-B ikili sistemlerinde R değerinin (aslında R/P oranının V² biriminde) hesaplanması için geçiş metallerinin ve geçiş metali olmayan metallerin R_i (i = A veya B) değerlerinin tanımlanmasında kullanılan sınıflandırma (Miedema vd., 1980; Zhang vd., 2016).

Geçiş Metalleri				Geçiş Metali Olmayan Metaller	
Ni	Zr	Ag	W	Al	Sb
1,0	1,0	0,15	1,0	1,9	2,3

Q/P oranı 9,4eV²/(d.u.)^{2/3} olarak belirlenmiştir (Zhang vd., 2016; Debski vd., 2014)

$\Delta H_{yapısal}$; çözen ve çözünen atomların kristal yapısından ve valans elektron farkından meydana gelen yapısal değişimlerden dolayı katkıdır. Her bir atomun valans elektronlarının sayısı ile alakalı olan çok küçük bir değerdir ve ΔH^m tahmininde ihmal edilebilir (Muthaiah ve Mula, 2016).

Karışımın konfigürasyonel entropisi ΔS^m ise aşağıdaki formülden hesaplanabilir (Muthaiah ve Mula, 2016):

$$\Delta S^m = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (6.18)$$

R ; üniversal gaz sabitidir ve 8,314 J/molK'dir. X_A ve X_B ise sırasıyla A ve B elementlerinin mol kesridir (Muthaiah ve Mula, 2016).

Yarı kararlı aşırı doymuş katı çözelti oluşumu için gerekli Gibbs serbest enerji değişimi Çizelge 6.3'de verilen parametreler kullanılarak Miedama'nın yarı deneysel modeline göre hesaplanmıştır. Hesaplamalar aynı zamanda MiedemaCalc 4.3 programı ile de hesaplanarak karşılaştırılması yapılmıştır (Bakker, 1998; Miedema vd., 1989; Zhang ve Liu, 2002; Zhang vd., 2007; Zhang ve Rajan, 2014; Debski vd.,2014).

Çizelge 6.3. Φ (Volt), n_{ws} (yoğunluk birimleri) (density units), V (cm³) model parametrelerinin değerleri (Bakker, 1998; Miedema vd., 1989; Zhang ve Liu, 2002; Zhang vd., 2007; Zhang ve Rajan, 2014; Debski vd.,2014; Zhang vd., 2016; Miedema vd., 1980).

	Al	Ni	Zr	Ag	Sb	W
Φ (Volt)	4,20	5,20	3,45	4,35	4,40	4,80
n_{ws} (yoğunluk birimleri)	2,70	5,36	2,80	2,52	2,00	5,93
V (cm ³)	10,00	6,60	14,00	10,25	16,95	9,55

Çizelge 6.1'deki değerler kullanılarak el ile hesaplanan $\Delta H_{elastik}$ değerleri Çizelge 6.4'te verilmektedir.

Çizelge 6.4. Hesaplanan $\Delta H_{elastik}$ değerleri.

Alaşım	$\Delta H_{elastik}$ (Hesaplanan) (kJ/mol)	$\Delta H_{elastik}$ (MiedemaCalc 4.3 Programı kullanılarak hesaplanan) (kJ/mol)
Al - %2 (at.)Zr	0,35	0,42
Al - %1 (at.)Zr	0,18	0,21
Al - %0.5 (at.)Zr	0,09	0,11
Al - %2 (at.)Ni	0,57	0,47
Al - %1 (at.)Ni	0,29	0,24
Al - %0.5 (at.)Ni	0,15	0,12
Al - %2 (at.)W	0,01	0,03
Al - %1 (at.)W	0,006	0,017
Al - %0.5 (at.)W	0,003	0,009
Al - %2 (at.)Sb	0,62	0,66
Al - %1 (at.)Sb	0,31	0,33
Al - %0.5 (at.)Sb	0,16	0,17
Ag - %2 (at.)Zr	0,33	0,42
Ag - %1 (at.)W	0,017	0,024

Çizelge 6.2 ve 6.3’de verilen değerler kullanılarak el ile hesaplanan ve MiedemaCalc programı ile hesaplanan $\Delta H_{kimyasal}$ değerleri karşılaştırılarak Çizelge 6.5’te verilmektedir. Mula vd. (2015) yaptıkları çalışmada Miedema’nın modeline göre kimyasal entalpi değişiminin ($\Delta H_{kimyasal}$) negatif olduğunu ve böylece denge koşulları altında intermetalik bileşiklerin kolayca oluşabileceğini belirtmektedirler. MA esnasında yarı kararlı katı çözeltili oluşmasına rağmen malzemenin tavlama esnasında aktive edildiğini, kimyasal tepkime tarafından intermetalik fazların kolayca oluşabildiğini ifade etmektedirler. Al – Zr, Al – Ni, Al – W sistemlerinin de $\Delta H_{kimyasal}$ değerleri negatif olarak elde edilmiştir ve yapılan deneysel çalışmalarda ısı işlemler sonucu intermetalik fazların oluşumu meydana gelmiştir.

Çizelge 6.5. Hesaplanan $\Delta H_{kimyasal}$ değerleri.

Alaşım	$\Delta H_{kimyasal}$ (Hesaplanan) (kJ/mol)	$\Delta H_{kimyasal}$ (MiedemaCalc 4.3 Programı kullanılarak hesaplanan) (kJ/mol)
Al - %2 (at.)Zr	-4,62	-4,68
Al - %1 (at.)Zr	-2,32	-2,37
Al - %0.5 (at.)Zr	-1,16	-1,19
Al - %2 (at.)Ni	-2,22	-2,34
Al - %1 (at.)Ni	-1,12	-1,18
Al - %0.5 (at.)Ni	-0,595	-0,59
Al - %2 (at.)W	-1,06	-1,09
Al - %1 (at.)W	-0,54	-0,55
Al - %0.5 (at.)W	-0,27	-0,28
Al - %2 (at.)Sb	0,22	0,23
Al - %1 (at.)Sb	0,11	0,12
Al - %0.5 (at.)Sb	0,055	0,058
Ag - %2 (at.)Zr	-1,74	-1,695
Ag - %1 (at.)W	1,659	1,696

Denklem (6.8) kullanılarak toplam oluşum entalpisi (ΔH^m) değerleri, el ile ve MiedemaCalc 4.3 programı vasıtasıyla hesaplanarak Çizelge 6.6'da verilmektedir.

Çizelge 6.6. Toplam oluşum entalpisi (ΔH^m) değerleri.

Alaşım	ΔH^m (Hesaplanan) (kJ/mol)	ΔH^m (MiedemaCalc 4.3 Programı kullanılarak hesaplanan) (kJ/mol)
Al - %2 (at.)Zr	-4,15	-4,27
Al - %1 (at.)Zr	-2,10	-2,16
Al - %0.5 (at.)Zr	-1,07	-1,09
Al - %2 (at.)Ni	-1,65	-1,88
Al - %1 (at.)Ni	-0,82	-0,94
Al - %0.5 (at.)Ni	-0,41	-0,47
Al - %2 (at.)W	-1,02	-1,06
Al - %1 (at.)W	-0,51	-0,53
Al - %0.5 (at.)W	-0,26	-0,27
Al - %2 (at.)Sb	0,84	0,89
Al - %1 (at.)Sb	0,42	0,45
Al - %0.5 (at.)Sb	0,22	0,23
Ag - %2 (at.)Zr	-1,41	-2,36
Ag - %1 (at.)W	1,68	0,79

Denklem (6.18) kullanılarak ΔS^m değerleri hesaplanmıştır. Deneyle oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinden $T=298$ K olarak alınmış ve $-T \Delta S^m$ hesaplanmıştır. Bu değerler; %0.5 katkı elementi içeren alaşımlar için -0,077992; %1 katkı elementi içeren alaşımlar için -0,1387488 ; %2 katkı elementi içeren alaşımlar için -0,2428998 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Denklemler vasıtasıyla el ile hesaplanan değerler ve MiedemaCalc4.3 programı kullanılarak hesaplanan değerler karşılaştırıldığında genel olarak değerlerin birbirine yakın ve hesaplamaların tutarlı olduğu görülmektedir.

Hesaplanan ΔH^m ve $T\Delta S^m$ değerleri kullanılarak denklem (6.7) vasıtasıyla elde edilen ΔG^m değerleri Çizelge 6.7'de gösterilmektedir.

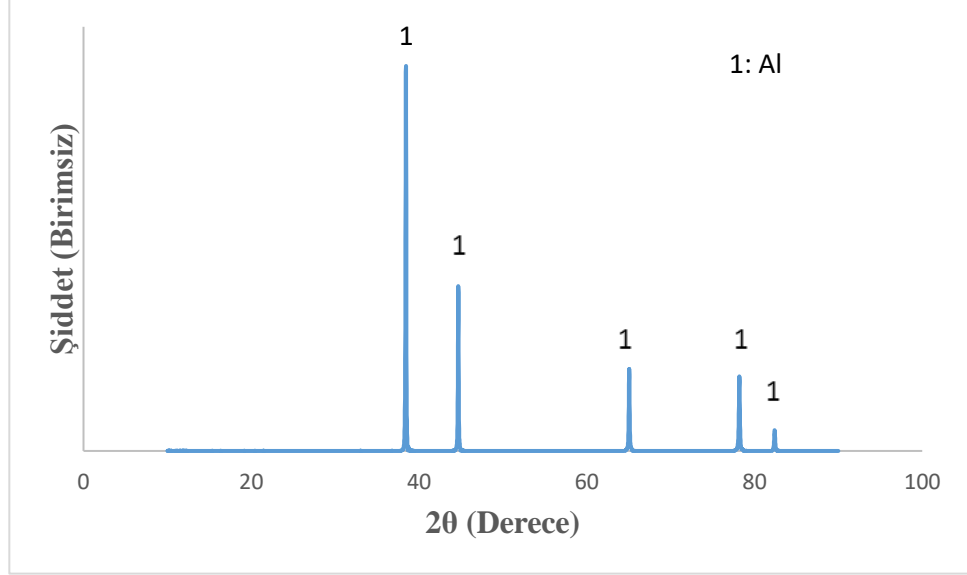
Çizelge 6.7. Gibbs serbest enerjideki değişim (ΔG^m) değerleri.

Alaşım	ΔG^m (kJ/mol)
Al - %2(at.)Zr	-4,39
Al - %1(at.)Zr	-2,24
Al - %0.5(at.)Zr	-1,15
Al -%2 (at.)Ni	-1,89
Al -%1 (at.)Ni	-0,96
Al -%0.5 (at.)Ni	-0,49
Al -%2 (at.)W	-0,77
Al -%1 (at.)W	-0,65
Al -%0.5 (at.)W	-0,34
Al -%2 (at.)Sb	0,6
Al -%1 (at.)Sb	0,28
Al -%0.5 (at.)Sb	0,14
Ag -%2 (at.)Zr	-1,65
Ag -%1 (at.)W	1,54

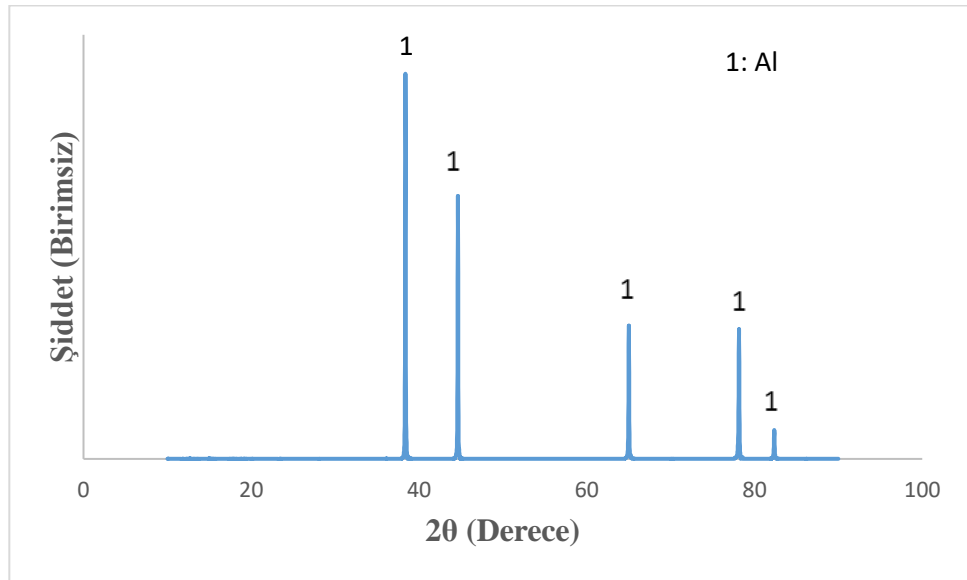
6.2. Deneysel Çalışmalar

Katkı elementlerinin etkisini görmek ve karşılaştırma yapabilmek için mekanik alaşımlandırılmamış Al preslenerek 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuştur. Şekil 6.1’de mekanik alaşımlandırılmamış Al numunesinin X-ışını kırınım grafiği verilmektedir. Şekil 6.2 ve 6.3’te sırasıyla mekanik alaşımlandırılmamış 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al numunesine ait X-ışını kırınım grafikleri mevcuttur. Tüm X-ışını kırınım grafiklerinde sadece Al piki vardır. Mekanik alaşımlandırılmamış Al numunesinin pik şiddeti en yüksektir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça pik şiddeti azalmış ve pik genişliği artmıştır. Muthaiah ve Mula (2016), Al – Zr sisteminde yaptıkları çalışmalarda, XRD analizlerinin, tavlama sıcaklığı artarken pik şiddetindeki artış ile piklerin genişliklerinin (FWHM) azaldığını ifade etmektedirler. Özellikle Al-%10Zr numunesinin XRD verilerinde Al_3Zr ve $Al_{9,83}Zr_{0,17}$ ile ilgili olarak daha fazla sayıda pik (daha az şiddet) görüldüğünü not etmektedirler. Bu intermetalik fazların, yüksek sıcaklıklarda Zener sabitlemesi ile matris tanelerinin kararlılığında makul bir şekilde önemli bir rol oynadığını rapor etmektedirler (Muthaiah ve Mula, 2016). Mekanik alaşımlandırılmamış saf Al’de

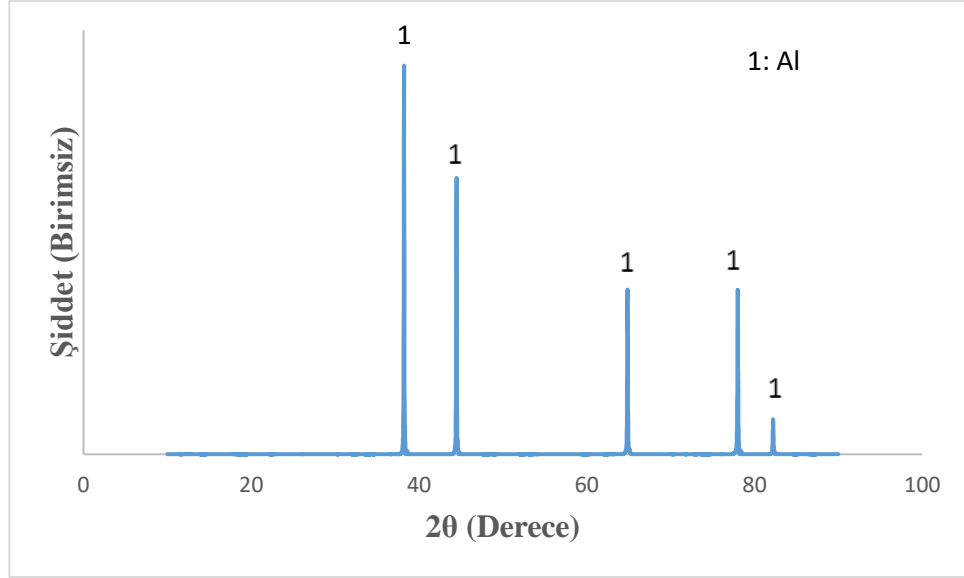
herhangi bir intermetalik faz oluşumu meydana gelmediğinden bu durumun tersi gözlenmektedir.



Şekil 6.1. Mekanik alaşımlandırılmamış Al numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.2. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.3. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.8’de mekanik alaşımlandırılmamış, 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrasında sertlik değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırılmamış Al numunesinin ortalama sertlik değeri 46 Hv’dir. 500°C’de %41,28 düşüş ile 28 Hv’dir. 600°C’de ise %41,98 ile 26 Hv’dir.

Çizelge 6.8. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al numunesinin sertlik değerleri.

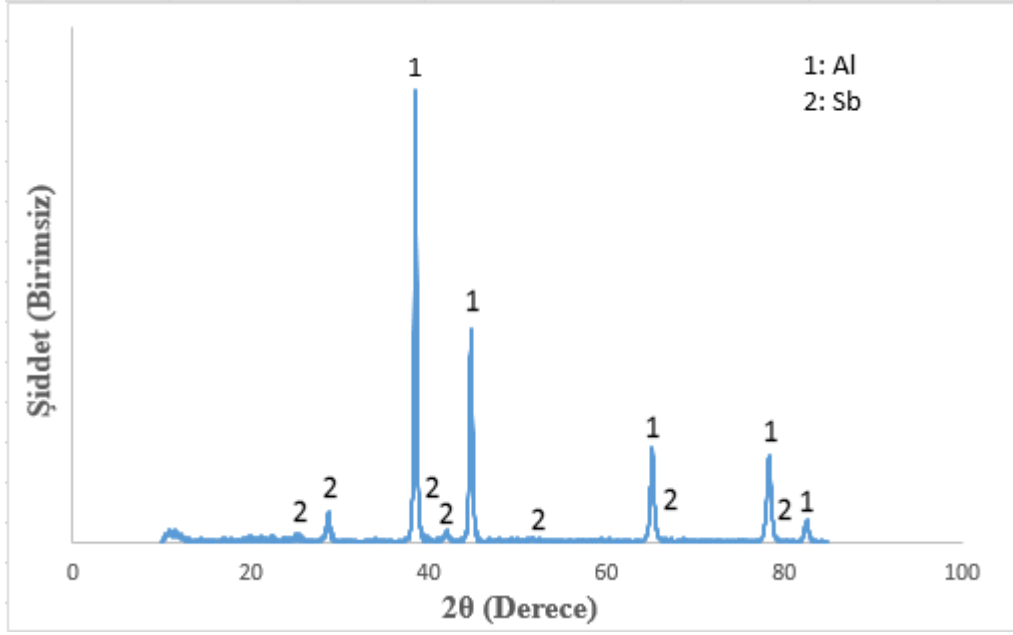
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik Alaşımlandırılmamış	46		
500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası	28		41,28
600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası		26	41,98

Çizelge 6.9’da mekanik alaşımlandırılmamış, 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrasında kristalit boyut değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırılmamış Al numunesinin kristalit boyutu 340,98 nm iken 500°C’de 7,21 kat artarak 2457,31 nm olmuştur. 600°C’de ise 9,27 kat artış ile 3160,35 nm’dir. Çözünen eklenmediği için kristalit boyuttaki artış ve sertlikteki düşüş oldukça yüksektir.

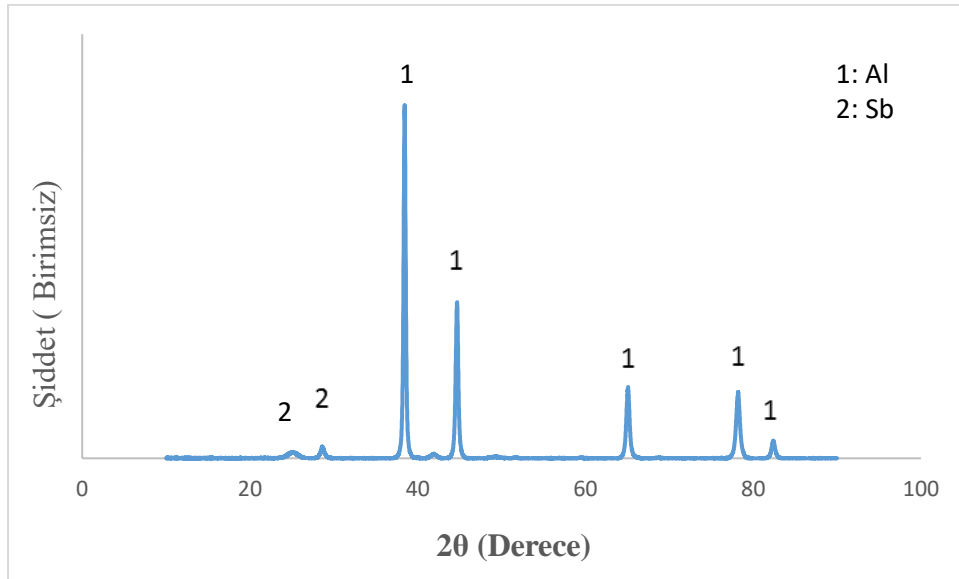
Çizelge 6.9. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Mekanik Alaşımlandırılmamış Al	Mekanik Alaşımlandırılmamış Al, 500°C’de 1 saat ısıtılma sonrası	Mekanik Alaşımlandırılmamış Al, 600°C’de 1 saat ısıtılma sonrası
Kristalit boyut (nm)	340,98	2457,31	3160,35
Artış oranı		7,21	9,27

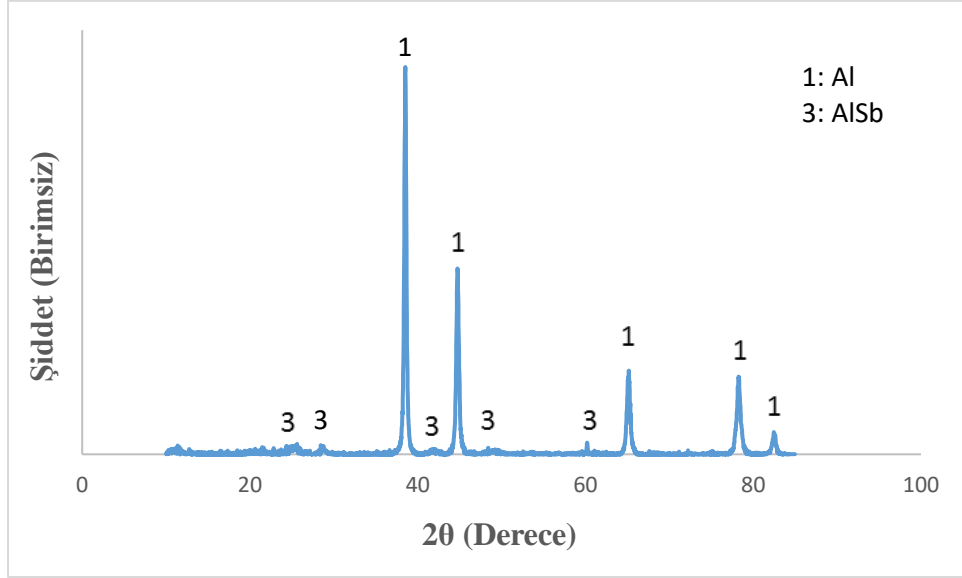
Farklı saatlerde öğütmenin etkisini gözlemleyebilmek için Al-%2(at.)Sb-%1.5S.A. numunesi 3, 4, 4,5 ve 6 saat mekanik alaşımlandırılmıştır. Şekil 6.4 - 7’de sırasıyla farklı saatlerde mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafikleri verilmektedir. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında Al ve Sb pikleri görülmektedir. 4 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra Al ve Sb pikleri görülmekle birlikte 3 saate göre Sb pik şiddetlerinde ve sayısında azalma görülmektedir. 6 saat mekanik alaşımlandırma sonrası Al ve AlSb pikleri görülmektedir. İntermetalik fazın hangi sürede oluştuğunu gözlemlemek için MA 4,5 saat gerçekleştirilmiştir. 4,5 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında da Al ve AlSb fazlarına ait pikler görülmüştür. Al – Sb faz diyagramına göre gerçekleştirilecek olan ısıtılma işlemleri sonrasında AlSb fazının oluşumu beklenmektedir. Bu sebeple AlSb fazının henüz oluşmadığı 4 saat mekanik alaşımlandırma süresi tercih edilmiştir.



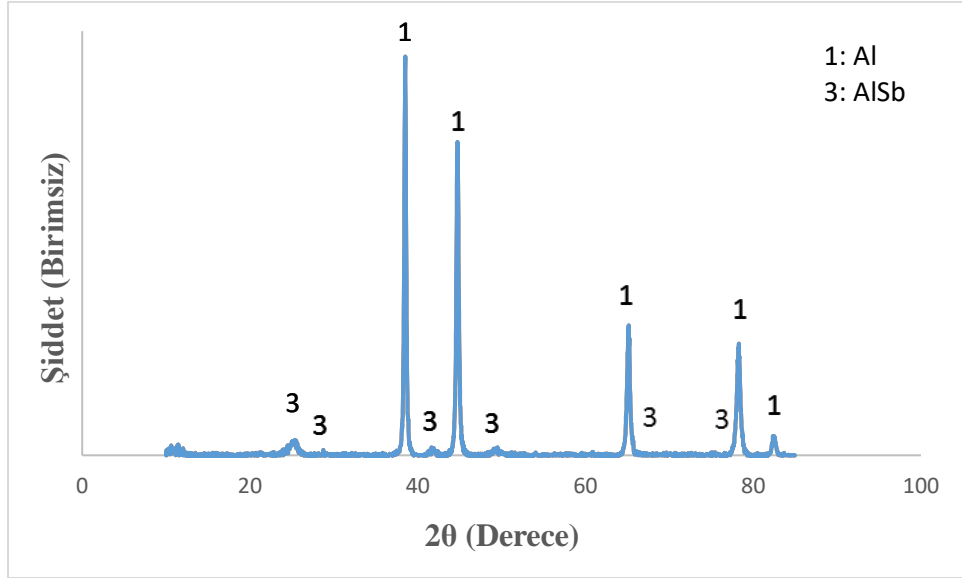
Şekil 6.4. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.5. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



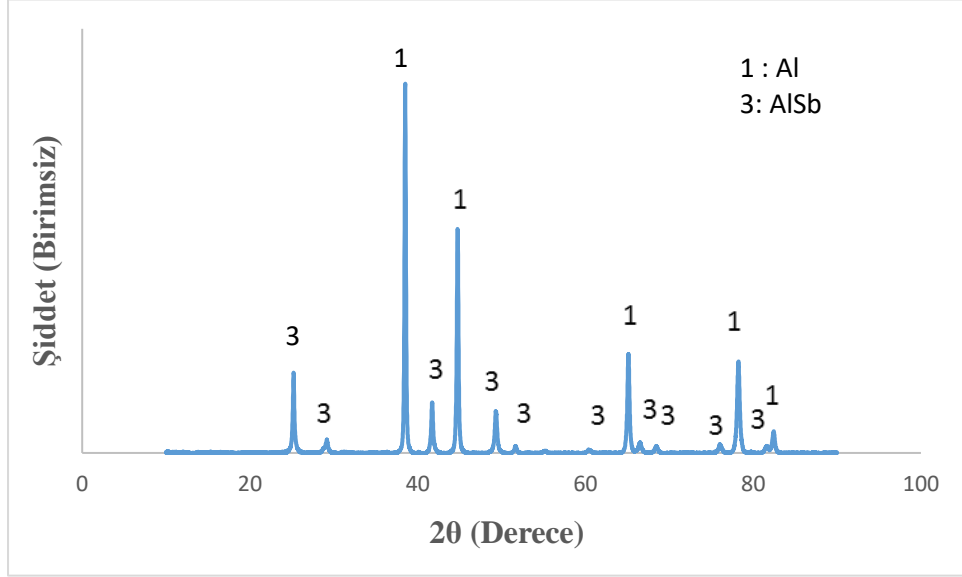
Şekil 6.6. 4,5 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



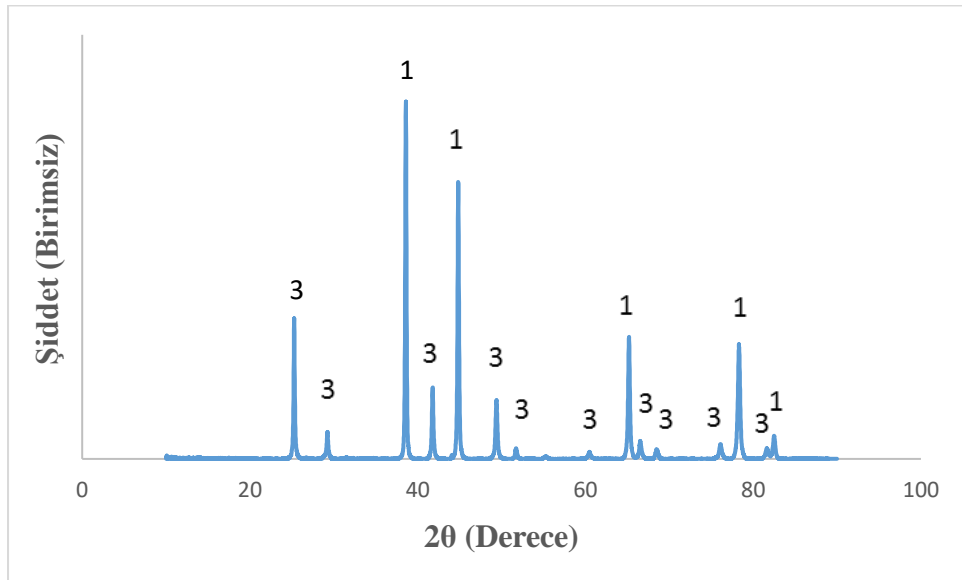
Şekil 6.7. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Şekil 6.8 ve 6.9'da sırasıyla 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıl işlem sonrasında X-ışını kırınım grafikleri verilmektedir. 500°C ve 600°C'deki ısıl işlemlerden sonra Al ve faz diyagramında bu sıcaklıkta oluşması beklenen AlSb intermetalik fazına ait pikler mevcuttur. 600°C'de AlSb piklerinin şiddeti 500°C'dekine göre daha yüksektir. Bu durumda 600°C'de daha fazla

AlSb fazının oluştuğu ve bu intermetalik fazın fazlalığından dolayı 600°C'deki sertlikteki düşüşün çok keskin olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 6.8. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.9. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.10'da 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait sertlik değerleri mevcuttur. 4 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında ortalama sertlik 95 Hv'dir. 500°C'de 1 saat ısıl işlem

sonrası %11,54 düşüş ile 89 Hv olmuştur. 600°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonra ise %15,38 düşüş ile 76 Hv’dir.

Çizelge 6.10. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin sertlik değerleri.

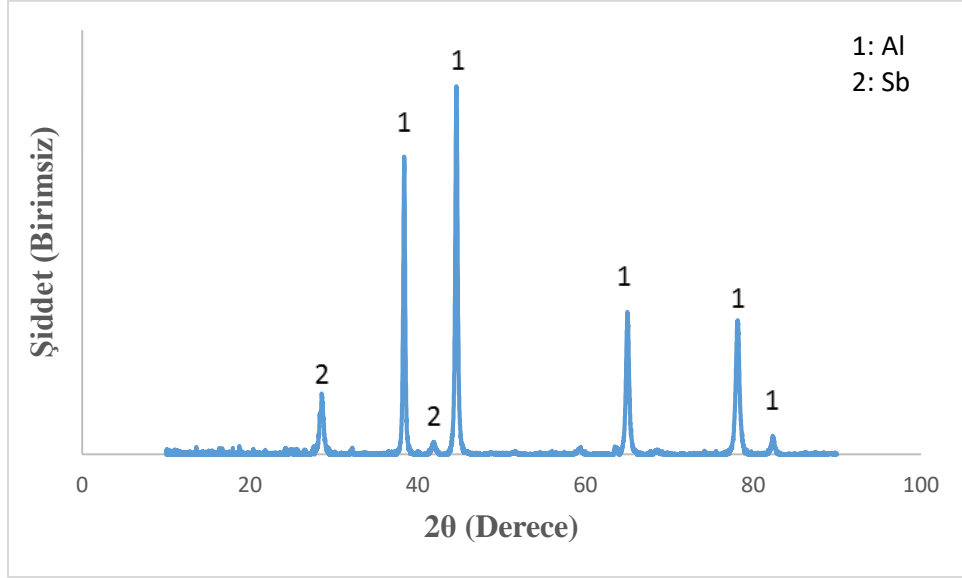
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	95		
500°C’de 1 saat ısıtılma işlemi sonrası	89		11,54
600°C’de 1 saat ısıtılma işlemi sonrası		76	15,38

Çizelge 6.11’de 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuş Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait kristalit boyut değerleri mevcuttur. 4 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra 35,21 nm iken 500°C’deki ısıtılma işleminden sonra 1,53 kat artarak 53,92 nm’dir. 600°C’de ısıtılma işlemi sonrasında ise 1,91 kat artarak 67,30 nm’dir. Kristalit boyut ve sertlik değerleri incelendiğinde sertlikte düşüş ve kristalit boyuttaki artışın benzer ve tutarlı olduğu görülmektedir.

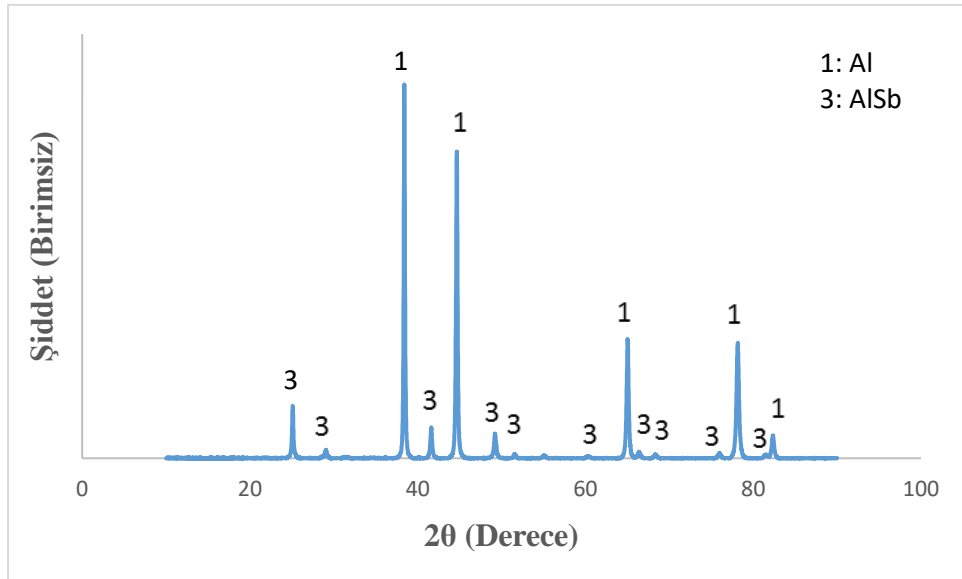
Çizelge 6.11. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%2(at.)Sb- %1,5(ağ.)S.A.	Al-%2(at.)Sb- %1,5(ağ.)S.A. 500°C’de 1 saat ısıtılma işlemi sonrası	Al-%2(at.)Sb- %1,5(ağ.)S.A. 600°C’de 1 saat ısıtılma işlemi sonrası
Kristalit boyut (nm)	35,21	53,92	67,30
Artış oranı		1,53	1,91

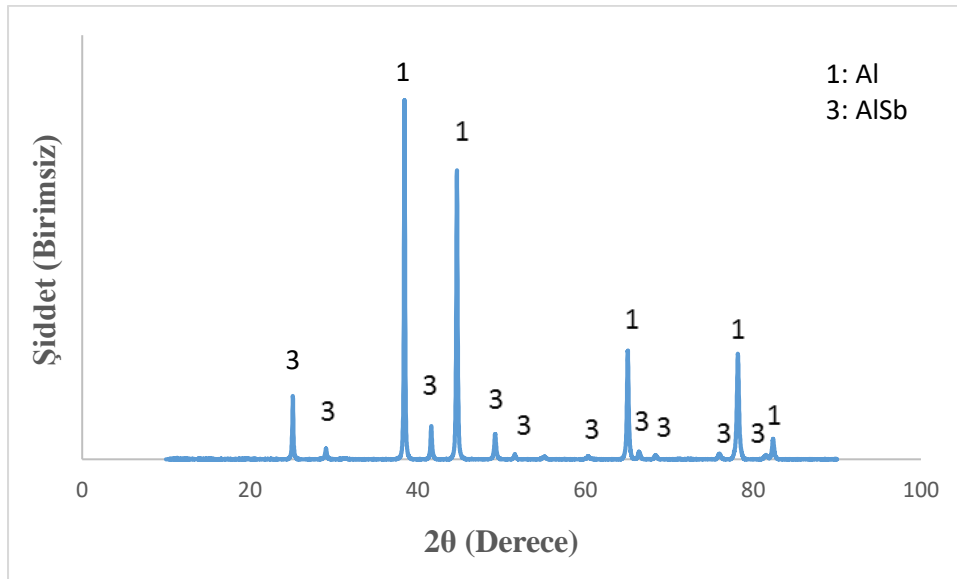
Şekil 6.10 – 12’de sırasıyla 4 saat mekanik alaşımlandırılmış, mekanik alaşımlandırma sonrası 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunelerine ait X-ışını kırınım grafikleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırmadan sonra Al ve Sb pikleri mevcuttur. 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonra ise Al ve AlSb pikleri görülmektedir.



Şekil 6.10. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.11. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.12. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.12’de 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait sertlik değerleri mevcuttur. 4 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında ortalama sertlik 102 Hv’dir. 500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası %21,85 düşüş ile 79 Hv olmuştur. 600°C’de 1 saat ısıl işlemden sonra ise %32,47 düşüşle 70 Hv’dir.

Çizelge 6.12. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin sertlik değerleri.

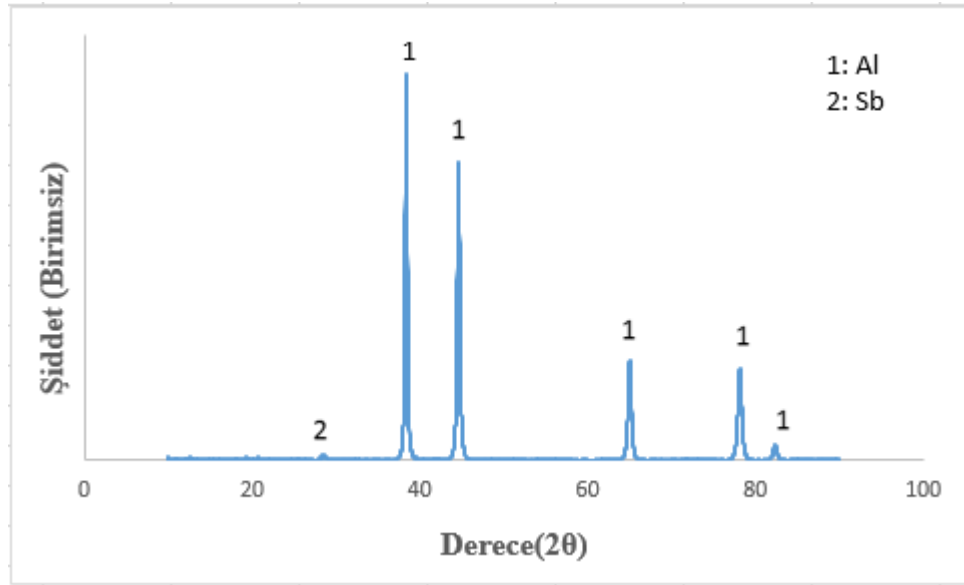
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	102		
500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası	79		21,85
600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası		70	32,47

Çizelge 6.13’de 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait kristalit boyut değerleri mevcuttur. 4 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra 39,4 nm iken 500°C’deki ısıl işlemden sonra 1,37 kat artarak 54,29 nm olmuştur. 600°C’de ısıl işlem sonrasında ise 1,66 kat artış ile 65,46 nm’dir.

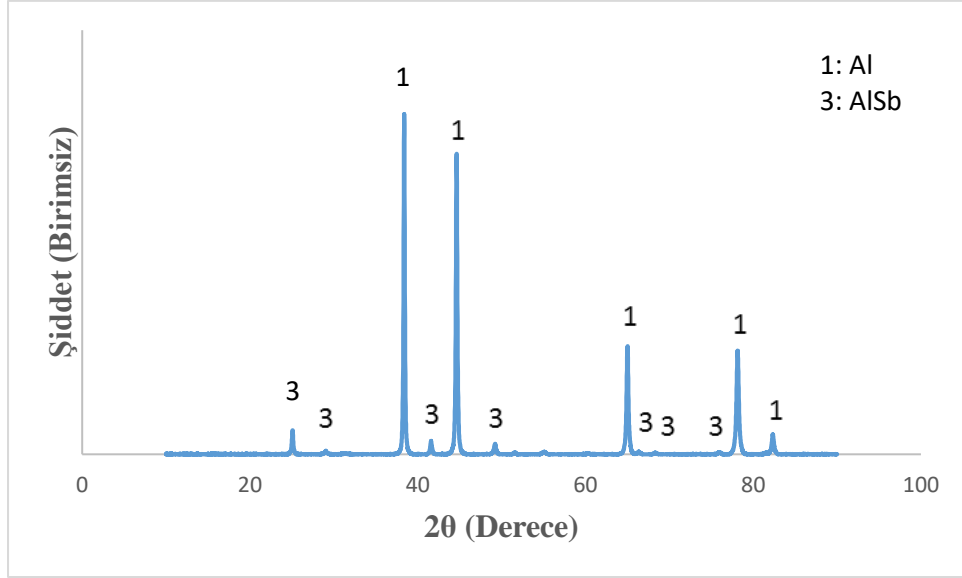
Çizelge 6.13. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%1(at.)Sb-%1,5(ağ.)S.A.	Al-%1(at.)Sb-%1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıtım işlem sonrası	Al-%1(at.)Sb-%1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıtım işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	39,4	54,29	65,46
Artış oranı		1,37	1,66

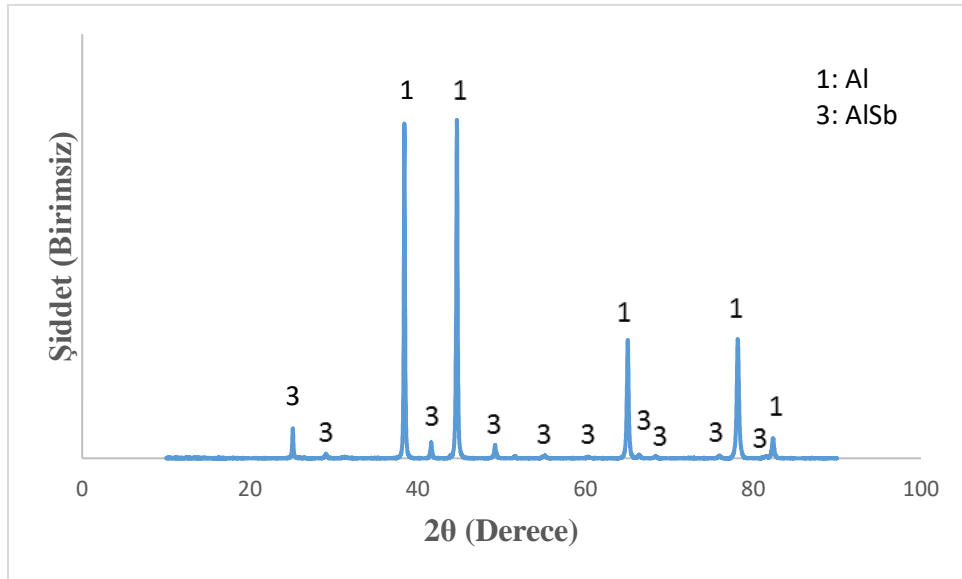
Şekil 6.13 – 15'de sırasıyla 4 saat mekanik alaşımlandırılmış, 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıtım işlemine tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunelerine ait X-ışını kırınım grafikleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırmadan sonra Al ve Sb pikleri mevcuttur. Sb miktarının az olmasından dolayı Sb tek pik olarak görülmektedir. 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıtım işleminden sonra ise Al ve AlSb pikleri görülmektedir.



Şekil 6.13. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.14. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.15. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.14'de 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait sertlik değerleri mevcuttur. 4 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında ortalama sertlik 102 Hv'dir. 500°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası %19,19 düşüş ile 81 Hv olmuştur. 600°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası ise %29,93 düşüş ile 74 Hv'dir.

Çizelge 6.14. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin sertlik değerleri.

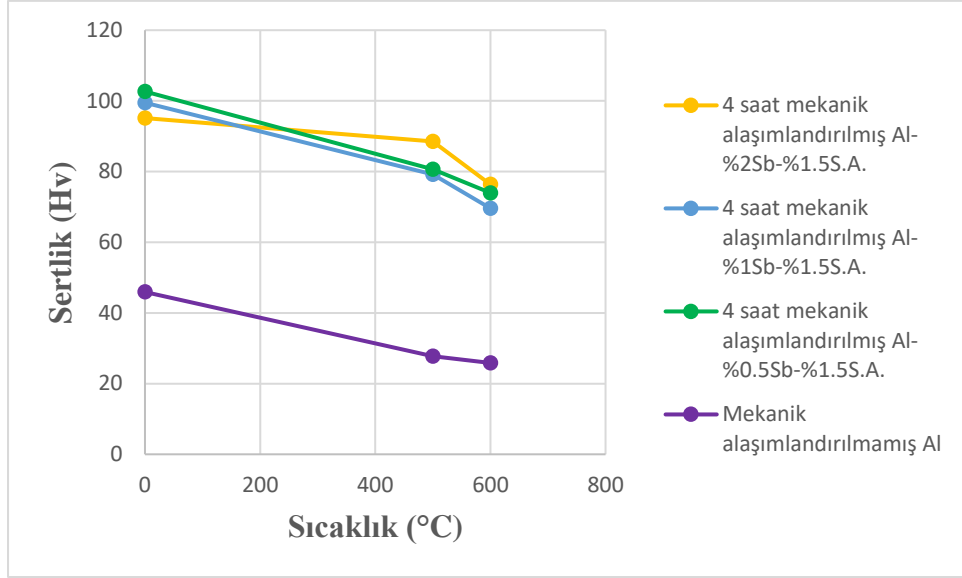
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	102		
500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	81		19,19
600°C'de 1 saat ısıtım sonrası		74	29,93

Çizelge 6.15'te 4 saat mekanik alaşımlandırılmış ve farklı sıcaklıklarda ısıtım işlemine tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesine ait kristalit boyut değerleri mevcuttur. 4 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra 34,33 nm iken 500°C'deki ısıtım işleminden sonra 1,68 kat artarak 57,78 nm'dir. 600°C'de ısıtım işlem sonrasında ise 1,92 kat artarak 65,89 nm'dir.

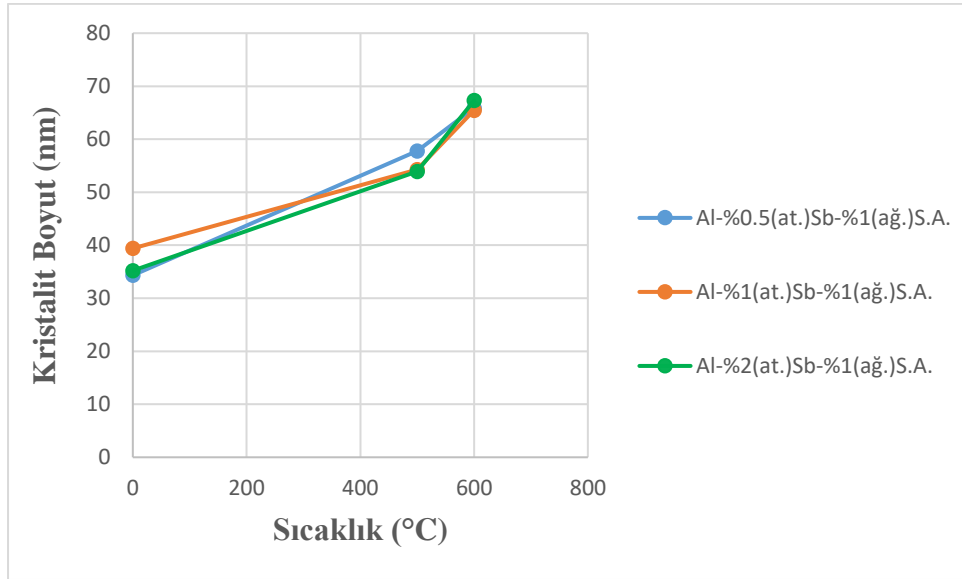
Çizelge 6.15. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%0,5(at.)Sb- %1,5(ağ.)S.A.	Al-%0,5(at.)Sb- %1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıtım işlem sonrası	Al-%0,5(at.)Sb- %1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıtım işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	34,33	57,78	65,89
Artış oranı		1,68	1,92

Şekil 6.16 ve 6.17'de farklı miktarlarda Sb katkısı içeren numunelerin sırasıyla mikrosertlik ve kristalit boyut karşılaştırmaları verilmektedir. Sertlik düşüş yüzdeleri karşılaştırıldığında en az düşüş %2 Sb içeren numunede gözlemlenmektedir. Kristalit boyut artışları benzerlik göstermektedir. Kristalit boyuttaki en az artış %1 Sb içeren numune de olmasına rağmen; hem sertlik hem kristalit boyut göz önünde bulundurulduğunda en iyi performans %2 Sb içeren numuneye aittir denilebilir. MA sonrası %0,5 Sb içeren alaşımda sadece bir tane Sb piki gözlenmektedir. Bu durumun Sb miktarının az olmasından dolayı Al içinde Sb'nin çözünmesinden olabileceği veya XRD analizinin sınırlı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

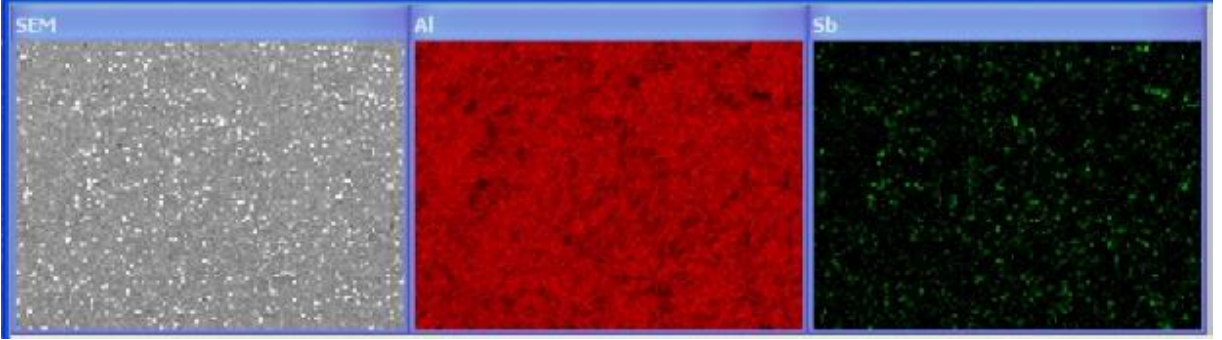


Şekil 6.16. Farklı miktarda Sb katkıları içeren numunelerin sertlik değerleri.



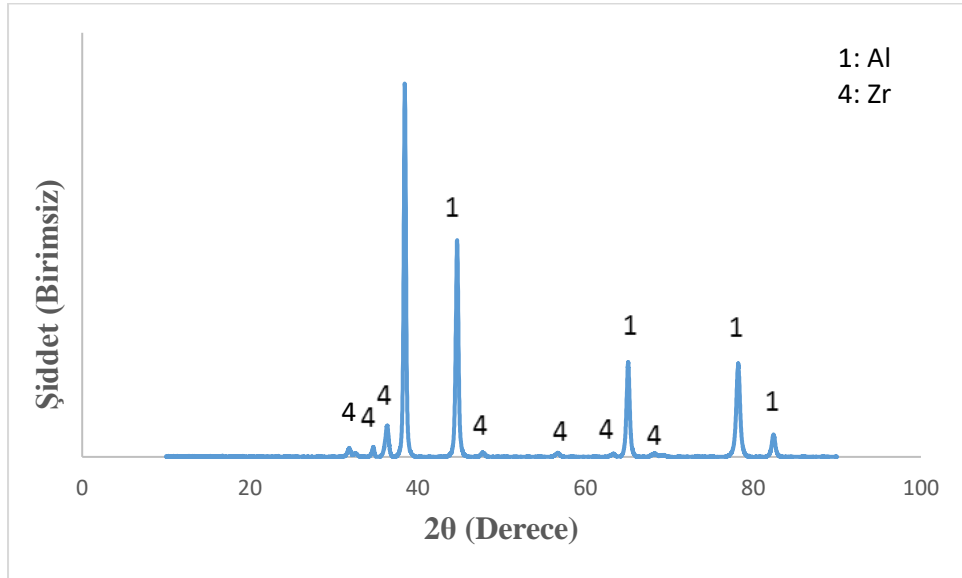
Şekil 6.17. Farklı miktarda Sb katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değerleri.

Şekil 6.18'de Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiş olan EDS (Elektron dağılım spektrometresi) ile haritalama (mapping) analizi mevcuttur. Önceki çalışmalarda Sb toz boyutunun öğütülmeden büyük kalması nedeniyle bu çalışmada Sb tozu 6 saat ön öğütüldükten sonra kullanılmıştır. Ön öğütme ile bu durumun engellendiği ve Sb katkı elementinin homojen dağılmış olduğu gözlemlenmektedir.

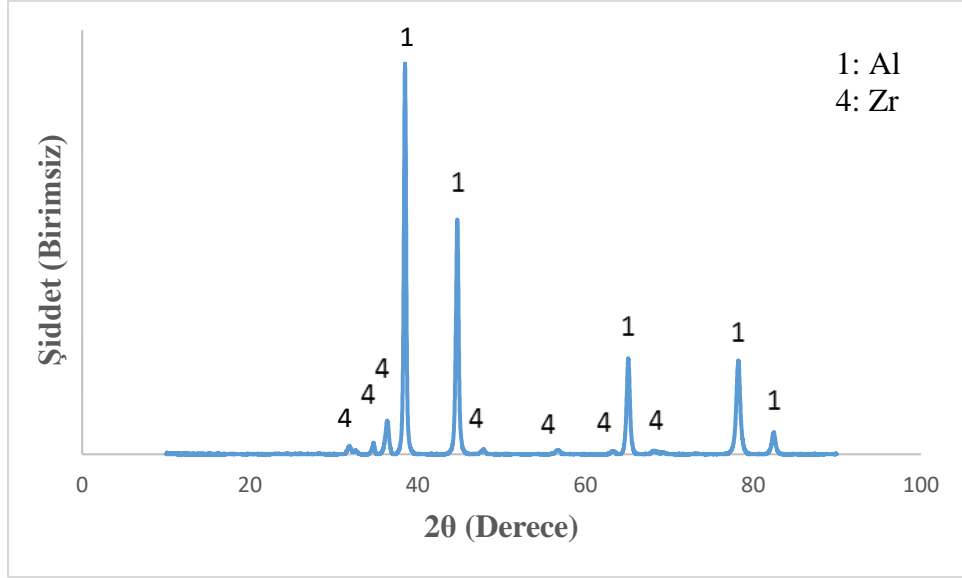


Şekil 6.18. Al-%2(at.)Sb-%1,5S.A. numunesinin SEM kullanarak EDS ile haritalama görüntüsü.

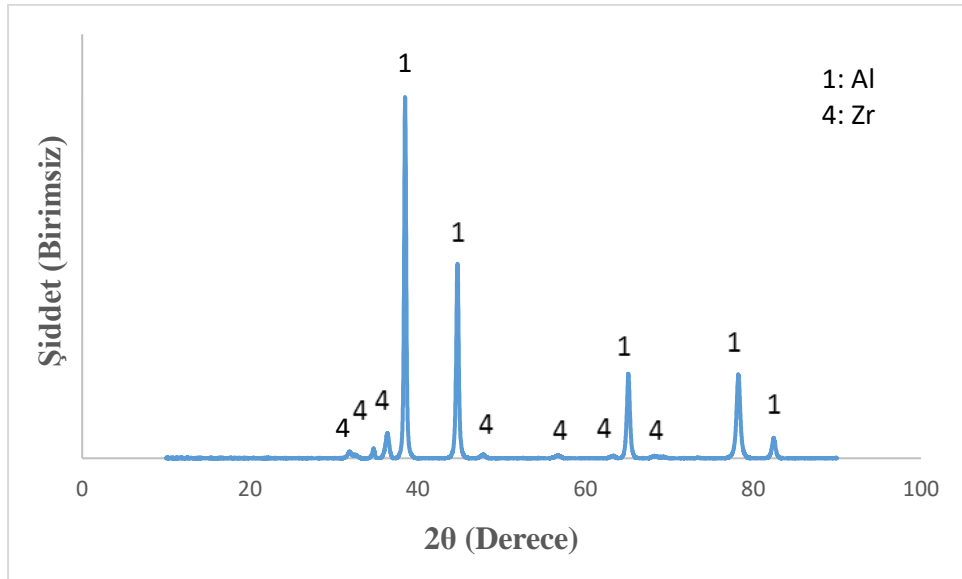
Farklı öğütme sürelerinin etkisini görmek için Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesi 3, 4 ve 6 saatlerde öğütülmüştür. Şekil 6.19 – 21’de sırasıyla 3 saat, 4 saat ve 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.19. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.



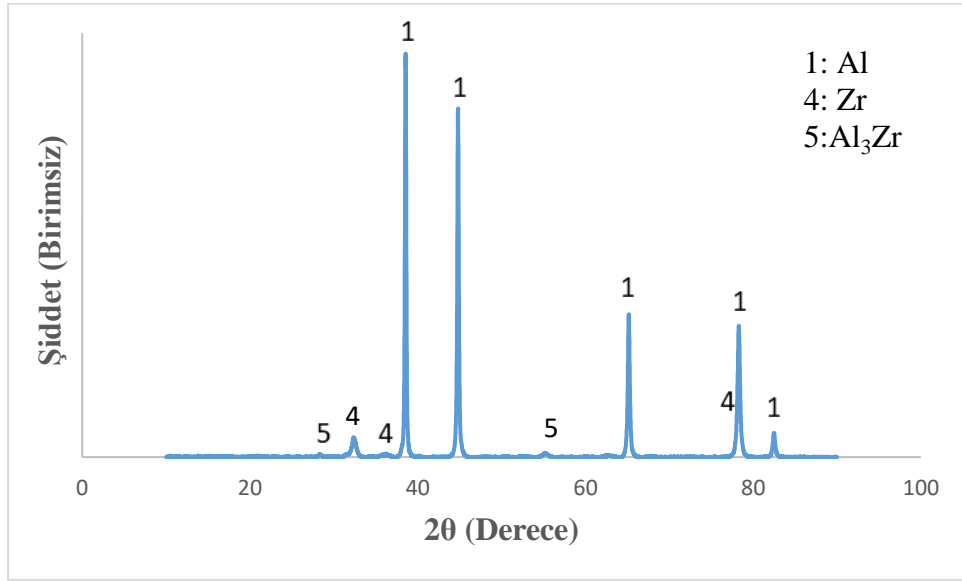
Şekil 6.20. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.



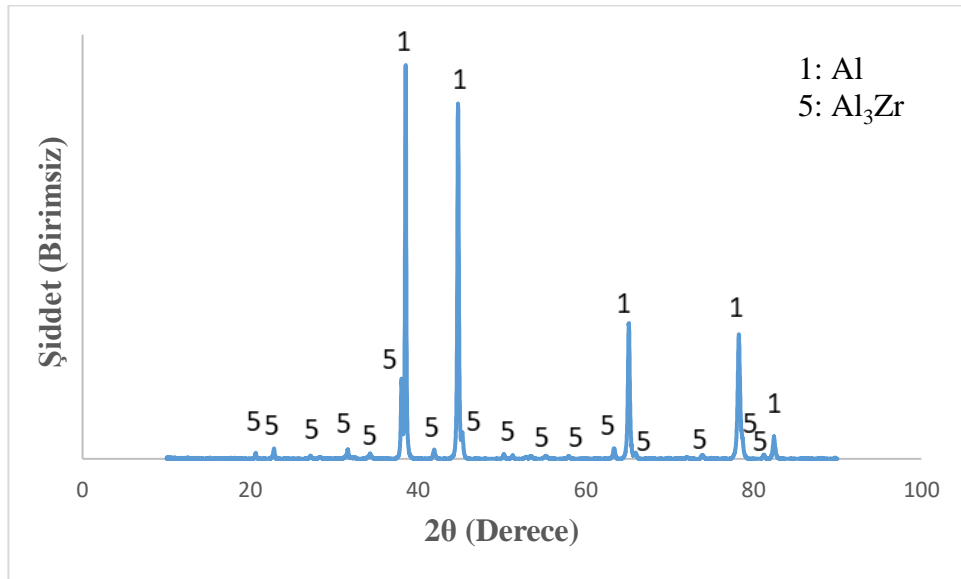
Şekil 6.21. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.

X-ışını kırınım verileri incelendiğinde 3, 4 ve 6 saat öğütme sonrasında Al ve Zr fazları bulunmaktadır ve herhangi bir intermetalik faz oluşumu görülmektedir. X-ışını kırınım grafiklerinde gözlemlenen fazlar arasında bir fark olmaması sebebiyle, uzun öğütme süresinde toz kirliliği oluşabilme olasılığı sebebiyle 3 saat öğütme süresi seçilmiştir.

Sırasıyla, şekil 6.22 ve 6.23'te 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5S.A numunesinin 500°C'de ve 600°C'de 1 saat ısıtılma işleminden sonraki X-ışını kırınım grafikleri verilmektedir. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında görülmeyen ve Al-Zr faz diyagramına göre 500°C ve 600°C'de oluşması gereken Al₃Zr pikleri ısıtılma işlemler sonrasında gözlemlenmektedir. 500°C'de Al ve Al₃Zr intermetalik fazı ile birlikte hala Zr piki; 600°C'de ise Al piklerinin yanında sadece Al₃Zr intermetalik fazı görülmektedir.



Şekil 6.22. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.23. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C'de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.

3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin mekanik alaşımlandırmadan sonraki ve farklı sıcaklıklardaki ısıl işlemler sonrasındaki sertlik değerleri Çizelge 6.16'da verilmiştir. Mekanik alaşımlandırma sonrası sertlik ortalama 107 Hv iken 500°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası 90 Hv; 600°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası 94 Hv olmuştur. Sertlik düşüş yüzdeleri 500°C ve 600°C'de benzerlik göstermektedir. 600°C'de Al₃Zr intermetalik faz miktarının fazla olması sertlik düşüş yüzdesinin çok daha fazla olmamasının sebebi olarak gösterilebilir.

Çizelge 6.16. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri.

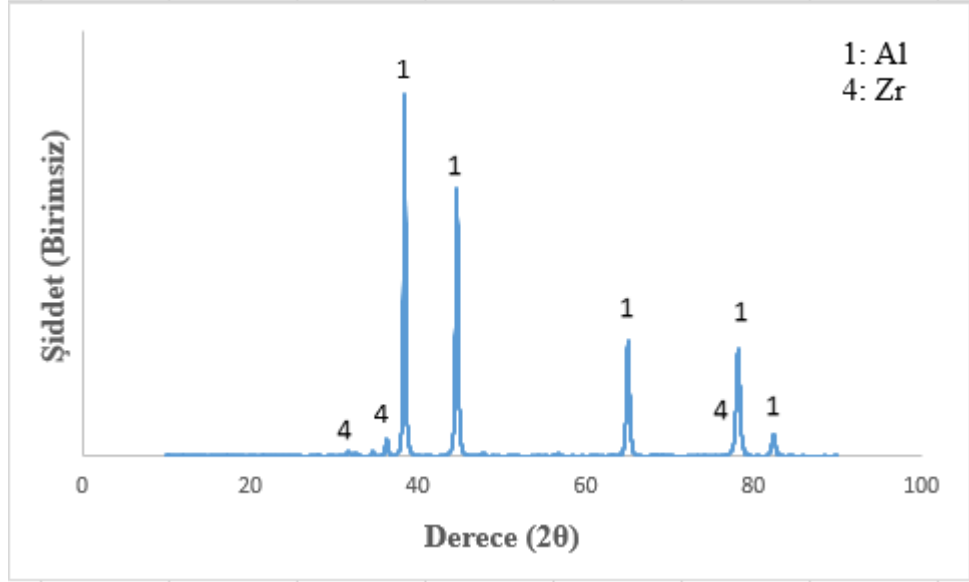
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	107		
500°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası	90		13,49
600°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası		94	14,23

Çizelge 6.17. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A.	Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası	Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıl işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	35,99	67,75	68,55
Artış oranı		1,88	1,90

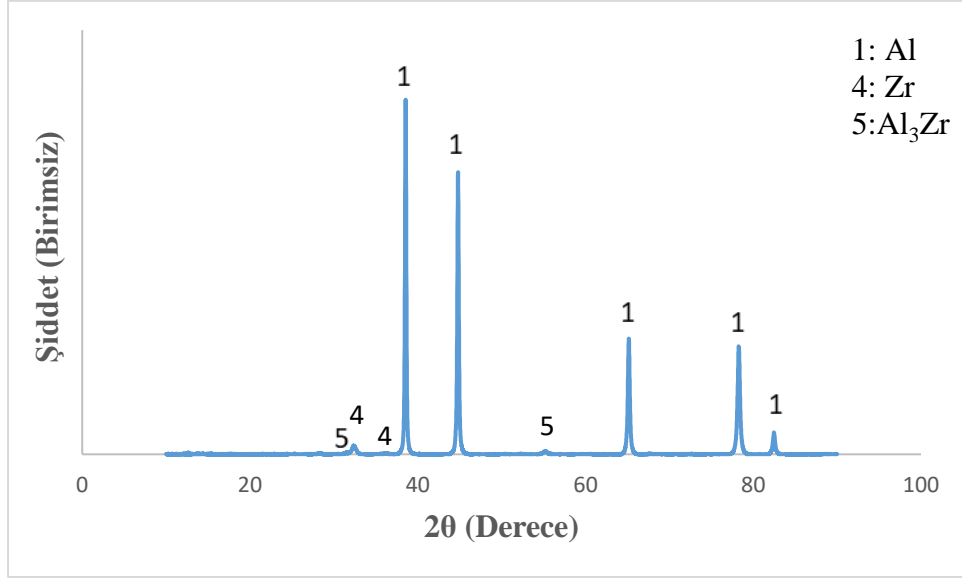
3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri Çizelge 6.17'de verilmiştir. 500°C ve 600°C'de kristalit boyut değerlerindeki artış, sertlik düşüş yüzdesinde olduğu gibi birbirine yakın değerlerdir. 500°C'deki ısıl işlem sonrasında 1.88 kat artarken 600°C'deki ısıl işlemden sonra 1.90 kat artmıştır. 600°C'de intermetalik faz miktarının fazlalığı, sertlikte olduğu gibi kristalit boyuttaki daha büyük bir artışın önüne geçmiştir.

Şekil 6.24’de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği mevcuttur. %2 Zr içeren numunede olduğu gibi 3 saat öğütme sonrasında %1 Zr içeren numunede de Al ve Zr pikleri gözlemlenmektedir.

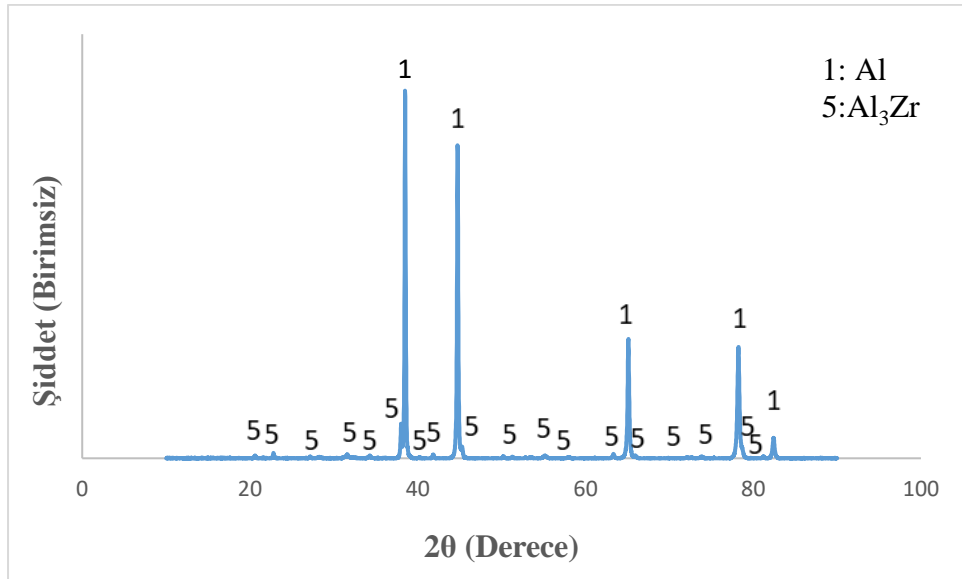


Şekil 6.24. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

3 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra sırasıyla 500°C’de 1 saat ve 600°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonra Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafikleri Şekil 6.25 – 6.26’da gösterilmektedir. %1 Zr içeren numunede de %2 Zr içeren numuneye benzer olarak mekanik alaşımlandırmadan sonra Al ve Zr pikleri, 500°C ve 600°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonrasında benzer pikler gözlemlenmiştir. 500°C’de 1 saat ısıtılma işlemi sonrasında Al, Zr ve Al₃Zr pikleri mevcuttur. 600°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonra ise Al ve Al₃Zr pikleri görülmektedir. %2 Zr içeren numunenin X-ışını kırınım grafiğinde Al₃Zr piklerinin şiddetinin %1 Zr içeren numuneye göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 6.25. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrası 500°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.26. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrası 600°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesinin mekanik alaşımlandırmadan sonraki ve farklı sıcaklıklardaki ısıl işlemler sonrasındaki sertlik değerleri Çizelge 6.18'de verilmiştir. 3 saatlik mekanik alaşımlandırma sonrasında %1 Zr içeren numunenin ortalama sertliği 100 Hv'dir. 500°C'de ısıl işlem sonrası 87 Hv, 600°C'de ısıl işlemden sonra ise 85 Hv'dir. Sertlik düşüş yüzdeleri benzerlik göstermekle

birlikte, 600°C'deki sertlik düşüş yüzdesi %14,49; 500°C'deki sertlik düşüş yüzdesi %12,71'dir. 500°C'de tam oluşmamış olan Al₃Zr fazının 600°C'de oluşmuş olması sertlik düşüş yüzdesini etkilemiştir.

Çizelge 6.18. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri.

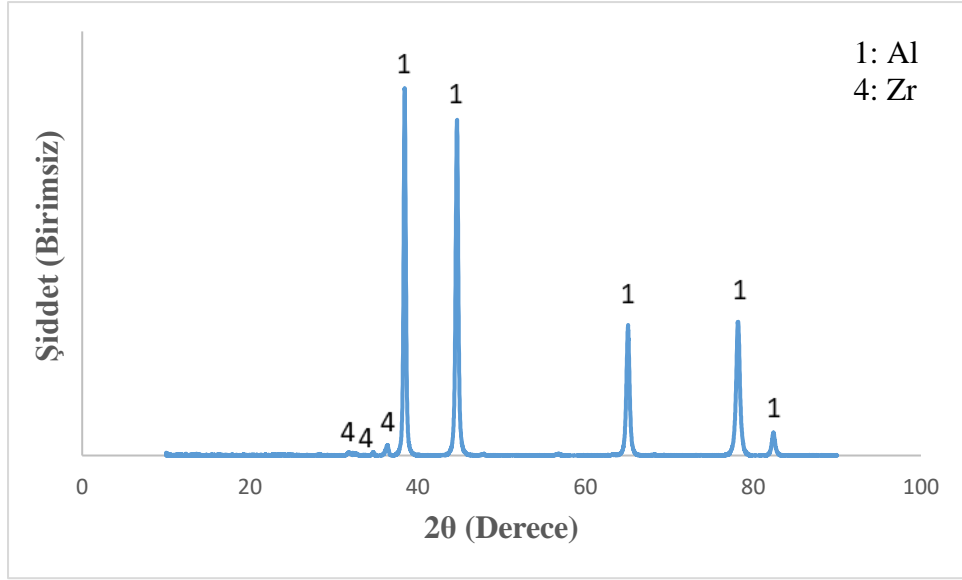
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	100		
500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	87		12,71
600°C'de 1 saat ısıtım sonrası		85	14,49

3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri Çizelge 6.19'da verilmiştir. 500°C'de ısıtım sonrası kristalit boyut artışı 1,69 kat iken 600°C'de ısıtım sonrası 2,03 kat olmuştur.

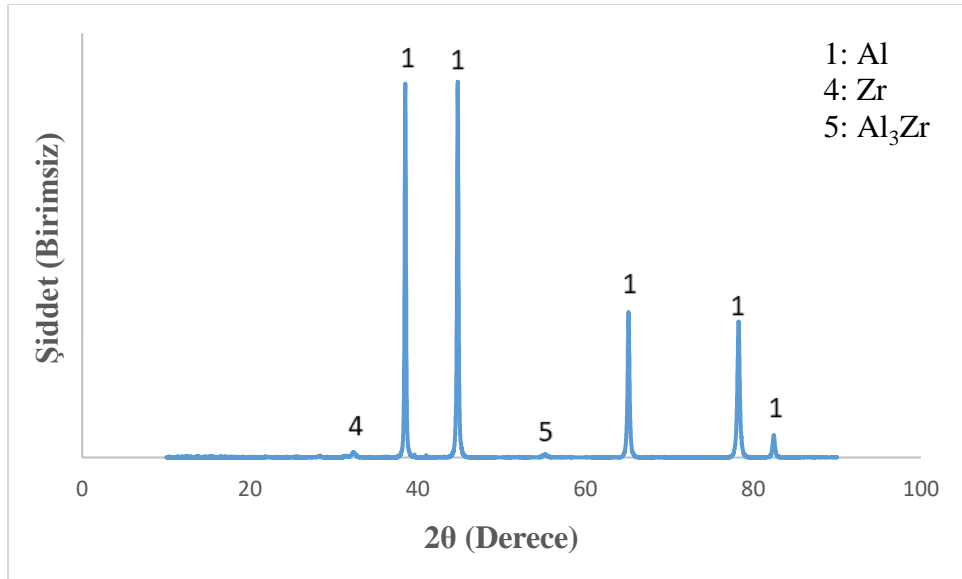
Çizelge 6.19. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Zr-%1,5 Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%1(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A.	Al-%1(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	Al-%1(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıtım sonrası
Kristalit boyut (nm)	36,48	61,94	73,89
Artış oranı		1,69	2,03

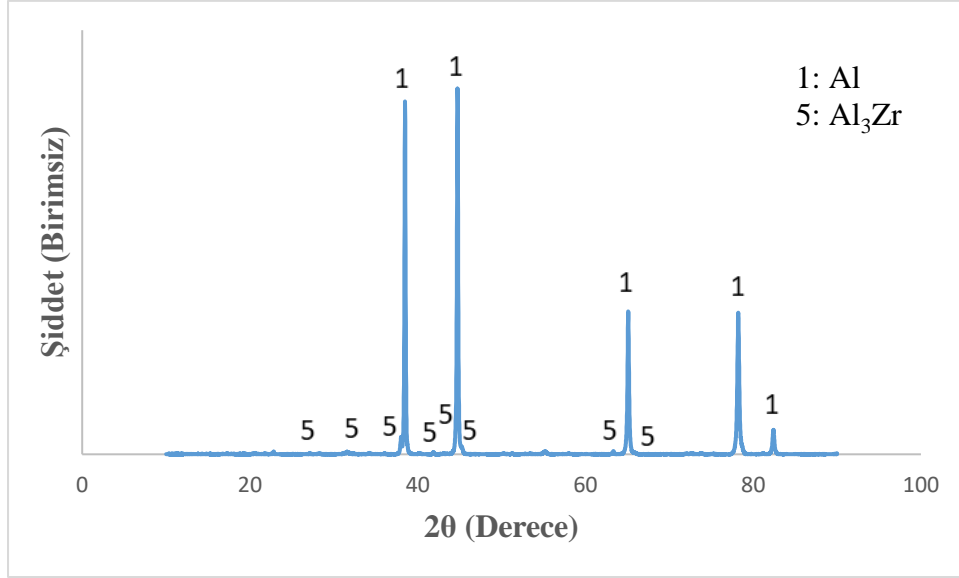
Sırasıyla, 3 saat mekanik alaşımlandırılmış, 500°C'de 1 saat ısıtım tabii tutulmuş, 600°C'de 1 saat ısıtım tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafikleri şekil 6.27 – 29'da gösterilmektedir. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında Al ve Zr pikleri bulunurken 500°C'deki ısıtım sonrası Zr ve Al pikleri ve yeni oluşmaya başlamış olan Al₃Zr piki, 600°C'deki ısıtım sonrası Al₃Zr ve Al pikleri gözlemlenmektedir. Al₃Zr fazı Al-Zr faz diyagramına göre 500 ve 600°C'de oluşması beklenen fazdır. %0,5 Zr içeren numunenin X-ışını kırınım grafiği incelendiğinden %1 ve %2 Zr içeren numunelere göre pik şiddetlerinin ve yoğunluklarının daha az olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum intermetalik fazın daha az olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.27. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.28. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.29. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.20’de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik asit numunesinin mekanik alaşımlandırmadan sonra ve ısıl işlemlerden sonra mikro sertlik değerleri verilmiştir. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri Çizelge 6.21’de yer almaktadır. Mekanik alaşımlandırma sonrası ortalama sertlik 101 Hv’dir. Sertlikteki düşüş yüzdesi 500°C’de %18,01 iken 600°C’de %28,19 olmuştur. %0,5 Zr içeren numunede 600°C’de kristalit boyut artışı 2,05 kattır. 600°C’de %1 Zr içeren ve %2 Zr içeren numunelere göre sertlikteki düşüş yüzdesi ve kristalit boyut artışı çok daha fazladır. Bunun nedeni Al₃Zr intermetalik fazının %0,5 Zr içeren numunede yeni oluşmaya başlamış olması ve miktarının diğer numunelere göre daha az olmasıdır.

Çizelge 6.20. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri.

	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	101		
500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası	82		18,01
600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası		72	28,19

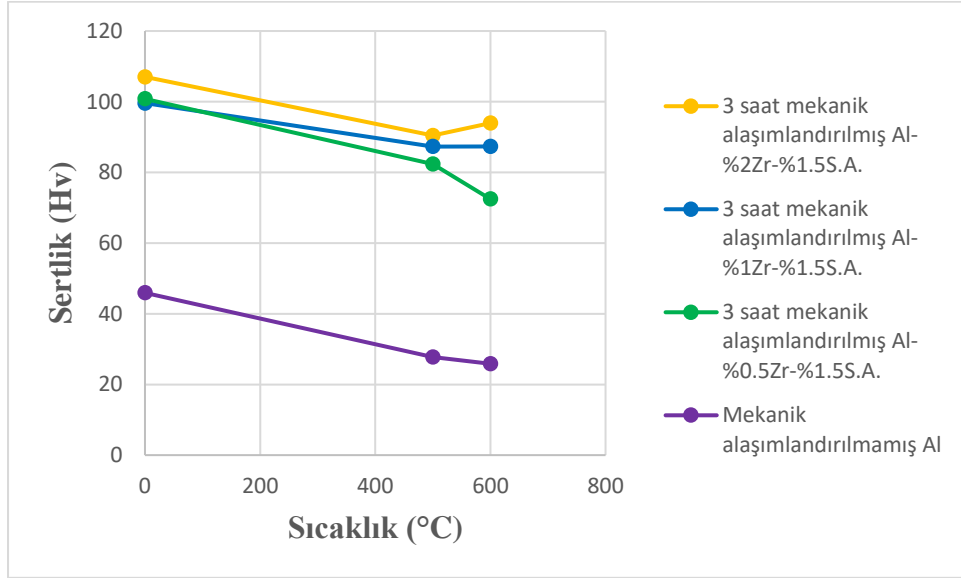
Çizelge 6.21. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Zr-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%0,5(at.)Zr- %1,5 (ağ.)S.A.	Al-%0,5(at.)Zr- %1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası	Al-%0,5(at.)Zr- %1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	38,17	57,71	78,37
Artış oranı		1,51	2,05

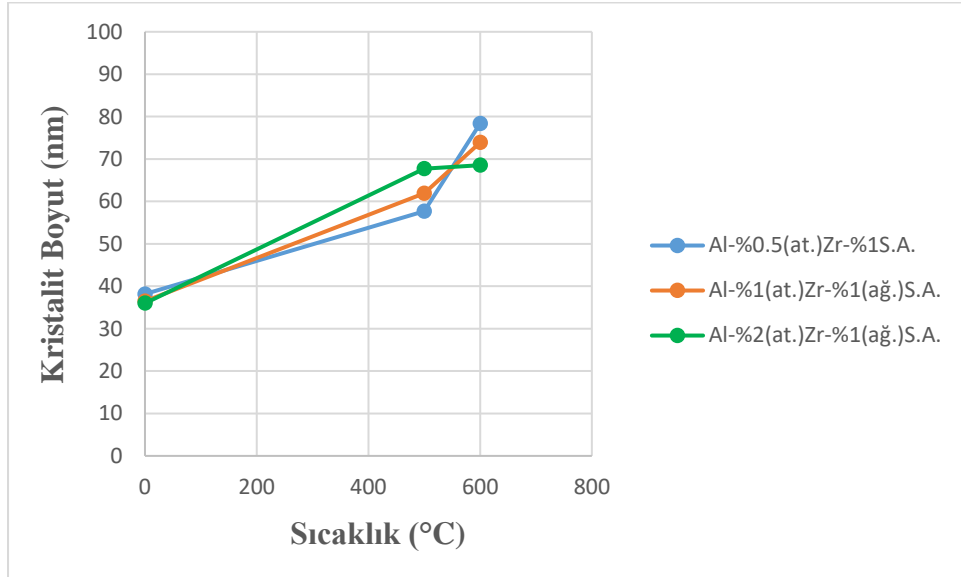
Şekil 6.30 ve 6.31'de farklı miktarlarda Zr katkısı içeren numunelerin sırasıyla mikrosertlik ve kristalit boyut karşılaştırmaları verilmektedir. Grafikler incelendiğinde, Zr içeren her numunenin mekanik alaşımlandırılmamış Al göre sertliğinin çok yüksek olduğu, kristalit boyutlarının ise daha düşük olduğu görülmektedir. %1 Zr ve %2 Zr içeren numunelerin sertlik düşüş yüzdelerinin benzerlik gösterdiği gözlemlenebilir. %0,5 Zr içeren numunenin sertliğindeki düşüş yüzdesi özellikle 600°C'deki ısıt işlem sonrası oldukça yüksektir. %0,5 Zr içeren numunenin Zr miktarının az olduğundan, özellikle 600°C'de, Al₃Zr fazının yeni oluşmaya başlamıştır ve faz miktarının diğer numunelere göre daha azdır. Bu nedenle sertlik düşüş yüzdesi artmıştır. 500°C'de Al₃Zr fazı tüm numunelerde tam olarak oluşmamıştır ve en yüksek kristalit boyut artışı 1.88 kat ile %2 Zr içeren numunede gözlemlenmiştir. %2 Zr içeren numunede 600°C'de kristalit boyut 1.90 kat artmıştır, Al₃Zr faz miktarının fazla olması kristalit boyut artışının az olmasına katkı sağlamıştır.

Mekanik alaşımlandırma sonrasında kristalit boyutlar incelendiğinde, %0,5 Zr içeren numune 38,17 nm , %1 Zr içeren numune 36,48 nm, %2 Zr içeren numune 35,99 nm'dir. Zr miktarı arttıkça kristal boyutta azalma görülmektedir. Muthaiah ve Mula (2016), Zr miktarı arttıkça kristalit boyutun azaldığını ve bu durumun sınırlı olduğunu belirtmişlerdir. Kristalit boyuttaki kademeli azalışın mekanik alaşımlandırma sırasında yoğun plastik deformasyon, tekrar edilen kırılma ve toz parçacıklarının soğuk kaynamasına bağlandığından bahsetmişlerdir (Muthaiah ve Mula, 2016). Zr miktarı arttıkça pik genişliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak kristalit boyuttaki azalma gösterilebilir (Suryanarayana ve Norton, 1998).

%1 ve 2 Zr içeren numuneler benzer değerler göstermiş olsa da hem sertlik düşüş yüzdesi hem de kristalit boyut göz önünde bulundurulduğunda 600°C’de en iyi performansı %2 Zr içeren numune sergilemektedir.



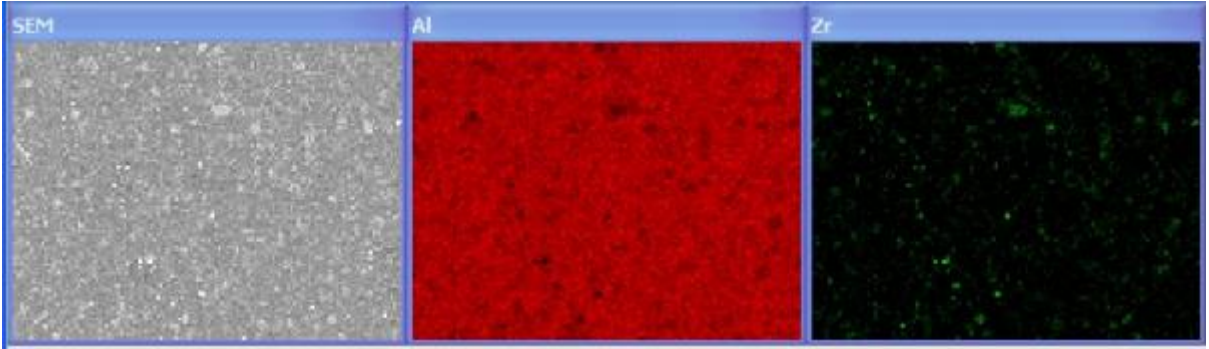
Şekil 6.30. Farklı miktarda Zr katkıları içeren numunelerin sertlik değerleri.



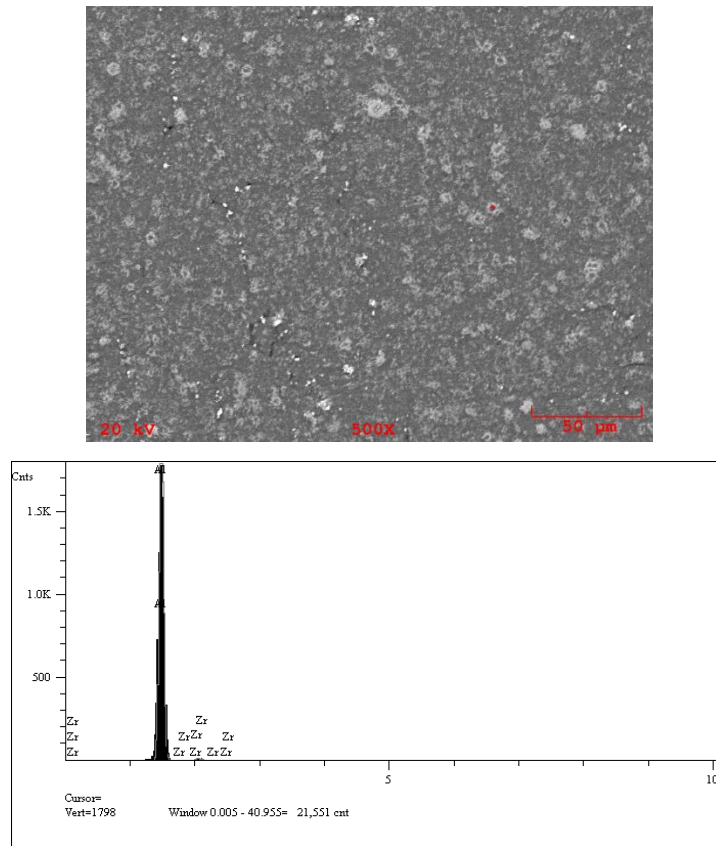
Şekil 6.31. Farklı miktarda Zr katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değerleri.

Şekil 6.32 ve 6.33'te 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. numunesinin elektron mikroskobu kullanılarak EDS ile haritalama analizi ve görüntüsü ile EDS analizi yer almaktadır. Deneysel olarak kullanılan %2 atomca Zr ağırlıkça yaklaşık olarak %6,45'dir. EDS analiz sonuçlarında Al ve Zr görülmektedir ve Zr miktarı ağırlıkça

%6 olarak elde edilmiştir. SEM kullanarak EDS ile haritalama görüntüleri ve EDS analizi göz önünde bulundurulduğunda homojen bir dağılımın söz konusu olduğu söylenebilmektedir.

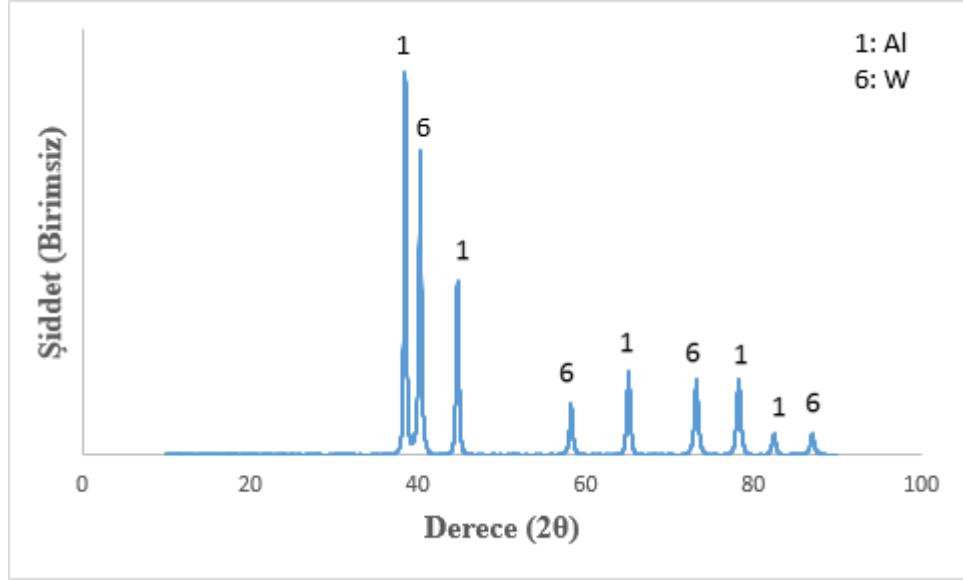


Şekil 6.32. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüsü.

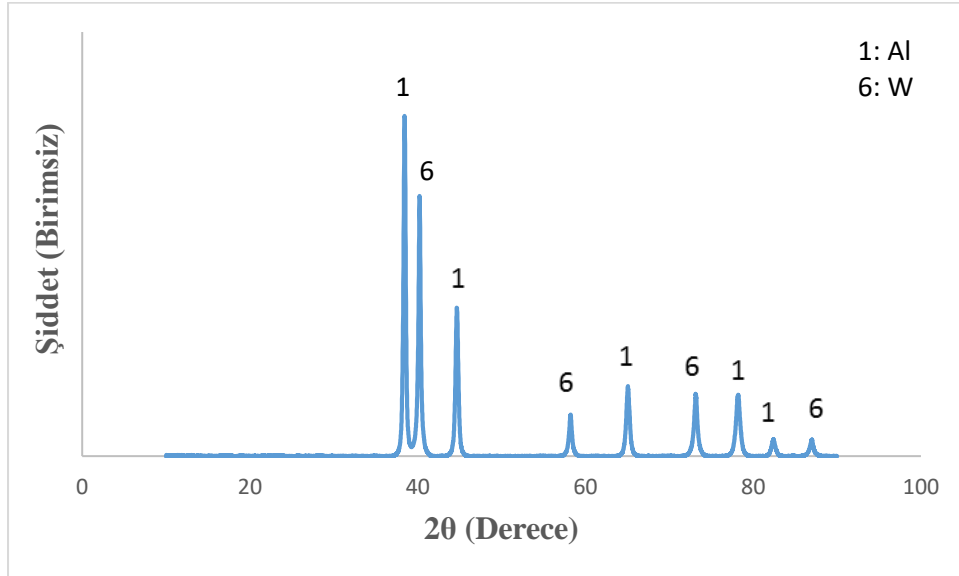


Şekil 6.33. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. numunesinin elektron mikroskobu ile görüntü ve EDS analizi.

Farklı öğütme sürelerinin etkilerini görmek için Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesi 3, 4 ve 6 saat mekanik alaşımlandırılmıştır. Farklı sürelerde mekanik alaşımlandırılan Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunelerine ait X-ışını kırınım grafikleri sırasıyla şekil 6.34 – 36’da verilmektedir.

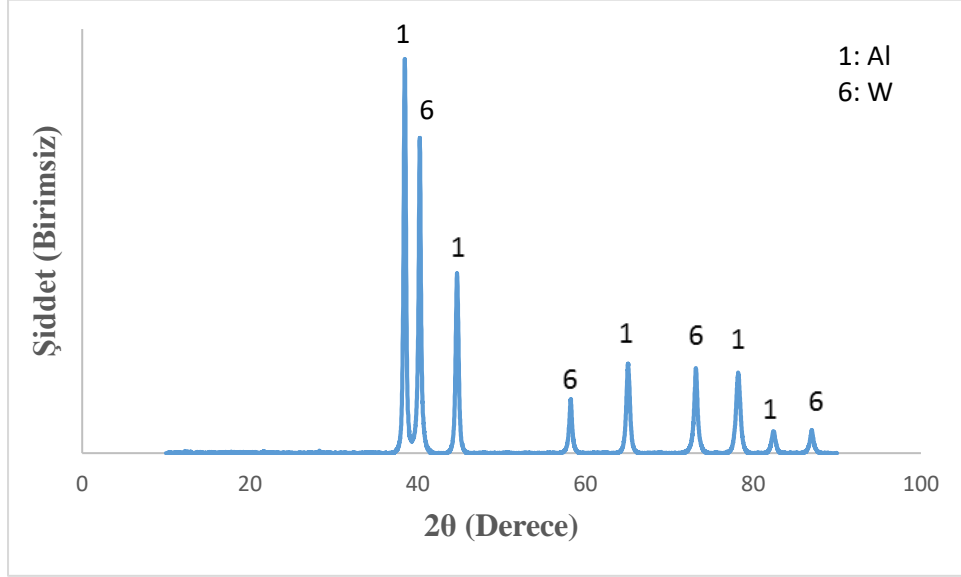


Şekil 6.34. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



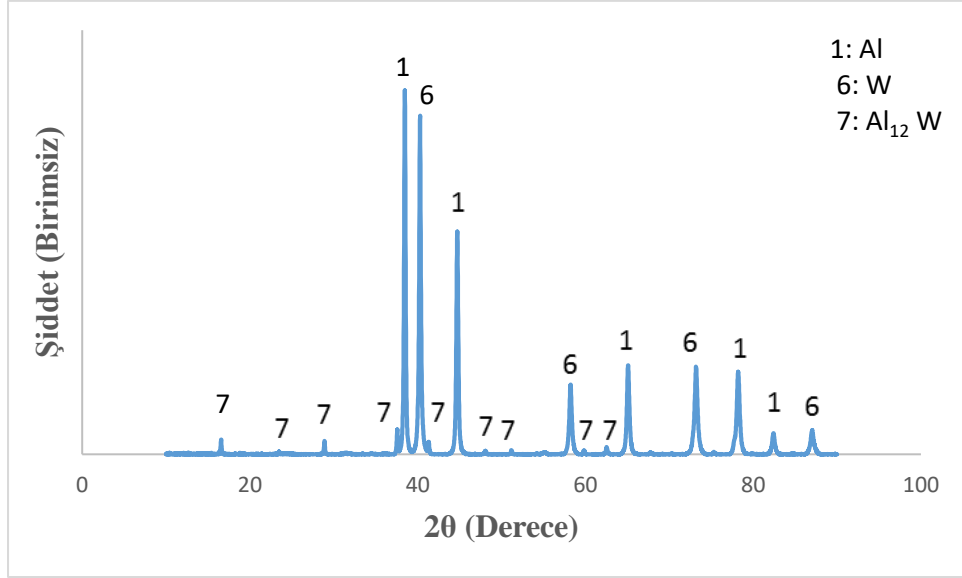
Şekil 6.35. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Farklı sürelerde öğütmelerden sonra X-ışını kırınım grafiklerinde Al ve W pikleri görülmektedir. X-ışını kırınım grafiklerinde aynı fazların bulunması sebebiyle uzun öğütme sürelerinde toz kirliliği meydana gelebileceği göz önünde bulundurularak 3 saatlik öğütme süresi seçilmiştir.

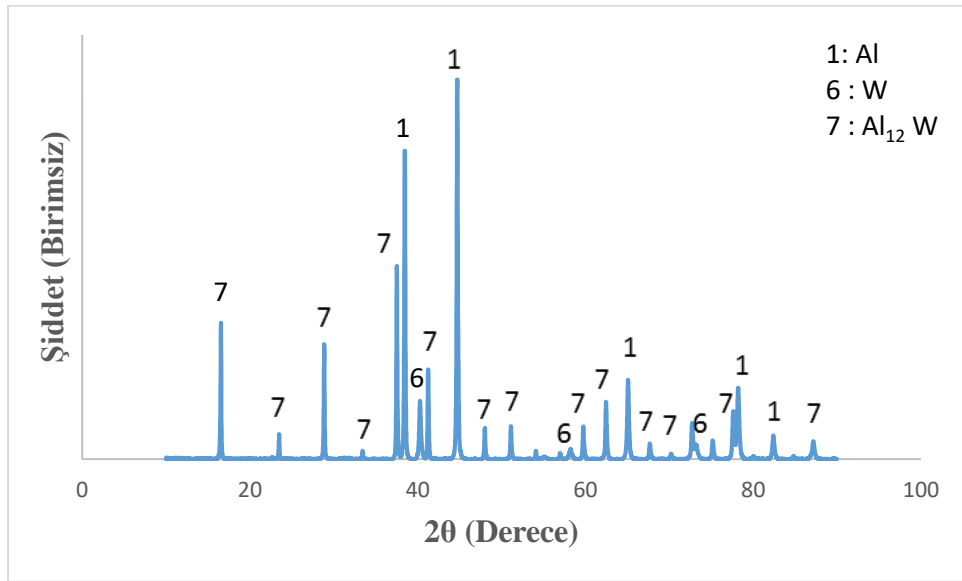


Şekil 6.36. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesi 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra X-ışını kırınım grafikleri şekil 6.37 ve 6.38'de verilmektedir. 500°C ve 600°C'de Al, W ve Al-W faz diyagramına göre bu sıcaklıklarda oluşması beklenen faz olan $Al_{12}W$ pikleri görülmektedir. 500°C'de $Al_{12}W$ piklerinin şiddeti ve sayısı 600°C'dekine kıyasla daha azdır. 500°C'de W piklerinin şiddeti daha fazladır. Bu durum 600°C'de $Al_{12}W$ faz miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.37. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.38. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.22’de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve sonrasında farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş olan Al-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesinin sertlik değerleri mevcuttur. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında ortalama sertlik 116 Hv iken 500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası %29,32 düşerek 82 Hv olmuştur. 600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrasında ise sertlik düşüş yüzdesi %45,46 olarak artmıştır ve sertlik değeri 63 Hv’dir. 600°C’de sertlik düşüş yüzdesinin 500°C’dekine göre çok daha fazla olmasının

sebebi $Al_{12}W$ fazının fazlalığı olarak gösterilebilir. Bu intermetalik fazın fazlalığının sertlik üzerinde olumsuz etkisi gözlemlenmektedir.

Çizelge 6.22. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri.

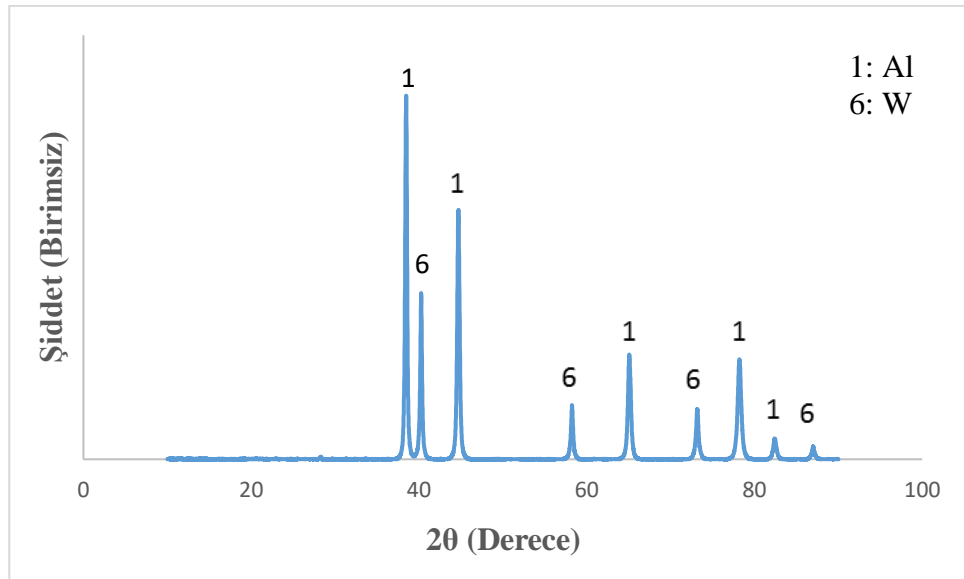
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	116		
500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	82		29,32
600°C'de 1 saat ısıtım sonrası		63	45,46

Çizelge 6.23'te 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırma sonrasında 30,79nm olan kristalit boyut 500°C'de ısıtım sonrası 46,21nm olarak 1,5 kat artmış; 600°C'de ısıtım sonrası ise 75,35 nm olarak 2,45 kat artış göstermiştir.

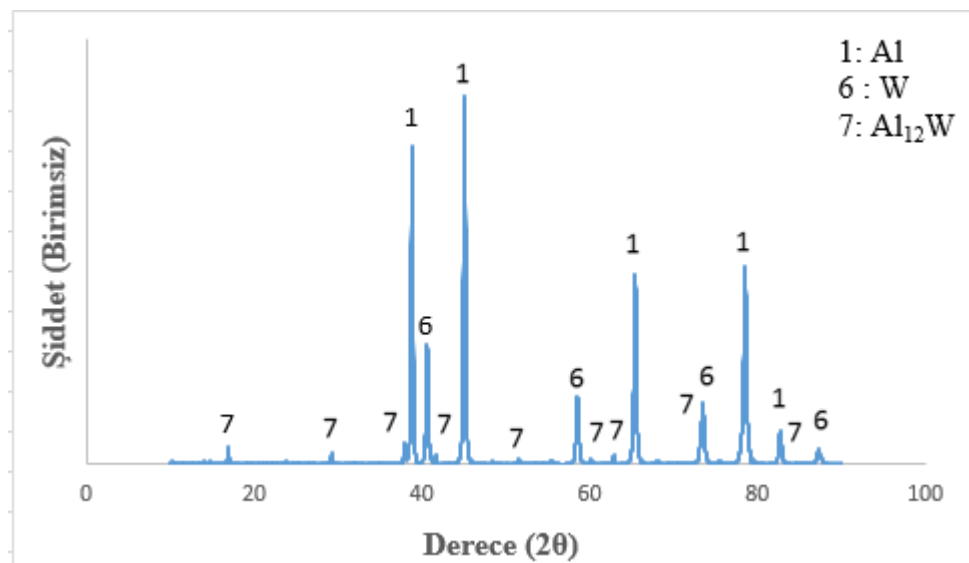
Çizelge 6.23. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%2(at.)W- %1,5(ağ.)S.A.	Al-%2(at.)W- %1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıtım işlem sonrası	Al-%2(at.)W- %1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıtım işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	30,79	46,21	75,35
Artış oranı		1,50	2,45

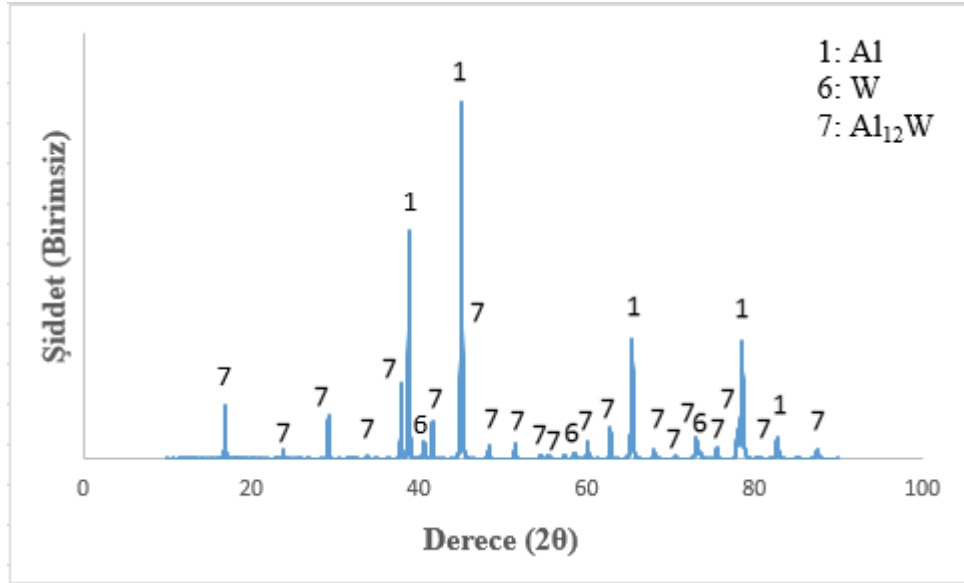
Şekil 6.39 – 41'de sırasıyla 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve sonrasında 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıtım işlemine tabi tutulmuş Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafikleri verilmiştir. Mekanik alaşımlandırma sonrasında Al ve W pikleri görülmektedir. 500°C ve 600°C'de Al, W ve $Al_{12}W$ pikleri görülmektedir. 500°C'de 600°C'ye göre W pikleri daha şiddetli, $Al_{12}W$ piklerinin şiddeti ise daha azdır.



Şekil 6.39. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.40. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.41. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.24’de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1 W(at.)-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırmadan sonra ortalama sertlik değeri 104 Hv’dir. 500°C’de ısıl işlem sonrasında 82 Hv; 600°C’de ısıl işlemden sonra ise 60 Hv’dir.

Çizelge 6.24. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri.

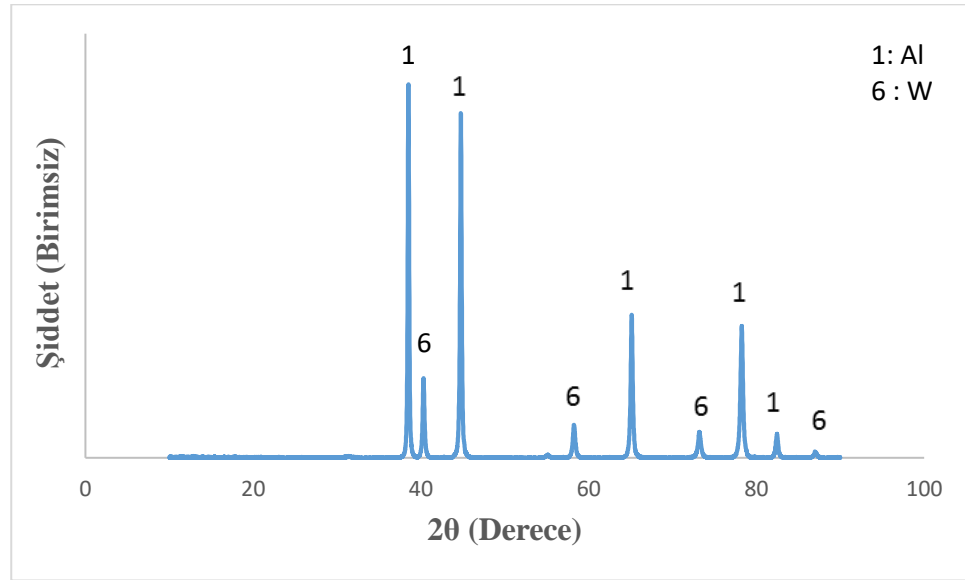
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	104		
500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası	82		22,63
600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası		60	40,95

Çizelge 6.25’de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri verilmektedir. Kristalit boyut, 500°C ısıl işlem sonrasında 1,39 kat artarken 600°C sonrasında 2,03 kat artmıştır.

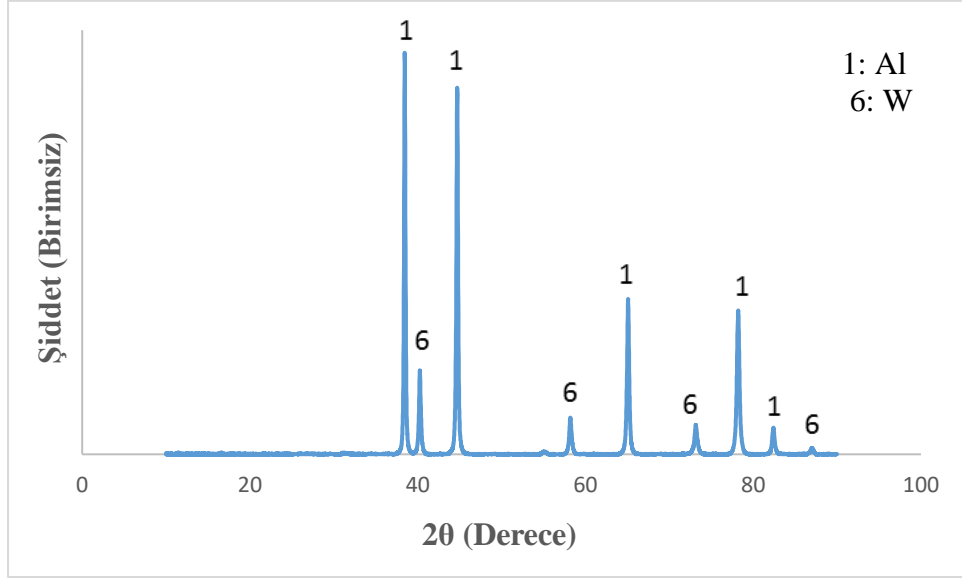
Çizelge 6.25. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri.

	Al-%1(at.)W- %1,5(ağ.)S.A.	Al-%1 (at.)W- %1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası	Al-%1(at.)W- %1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	47,16	65,76	95,55
Artış oranı		1,39	2,03

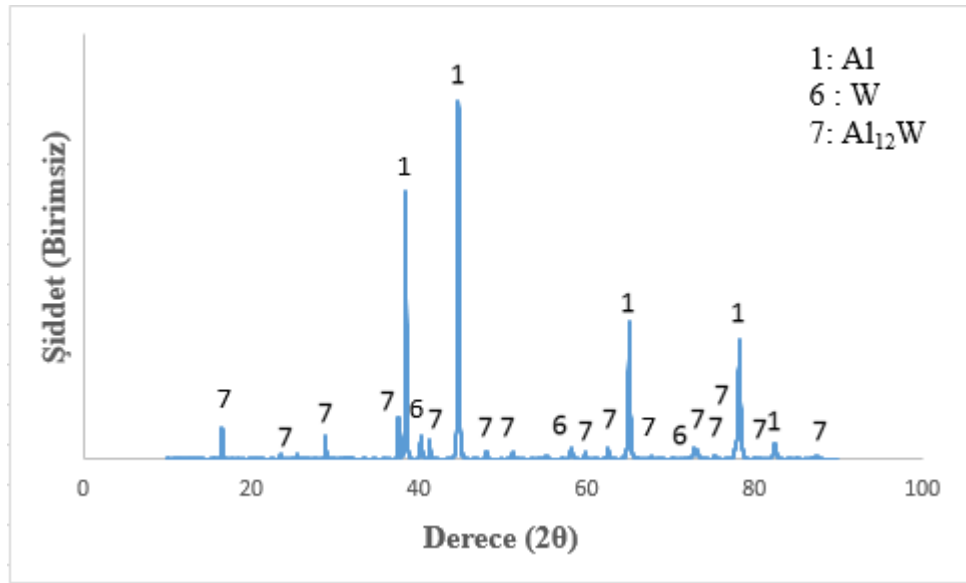
Şekil 6.42 – 44'te sırasıyla 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve sonrasında 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıt işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafikleri verilmiştir. Mekanik alaşımlandırma sonrasında Al ve W pikleri görülmektedir. 500°C'de ısıt işlem sonrasında Al, W; 600°C'de ısıt işlem sonrasında Al, W ve Al₁₂W pikleri görülmektedir. 500°C'de W katkı miktarının az olmasından dolayı Al₁₂W henüz oluşmamıştır. 600°C'de ise Al₁₂W fazı oluşmuş ancak hala W fazı gözlemlenmektedir.



Şekil 6.42. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.43. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısı işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.44. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısı işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin X-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.26’da 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırmadan sonra ortalama sertlik değeri 98 Hv’dir. 500°C’de ısı işleme sonrasında 85 Hv; 600°C’de ısı işlemden sonra ise 79 Hv’dir. Al – W grubu içerisinde mekanik alaşımlandırma sonrası sertlik değeri en düşük olmasına rağmen sertlik düşüş yüzdesi en düşük olan %0,5 W içeren numune olmuştur.

Çizelge 6.26. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin sertlik değerleri.

	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	98		
500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	85		13,13
600°C'de 1 saat ısıtım sonrası		79	19,45

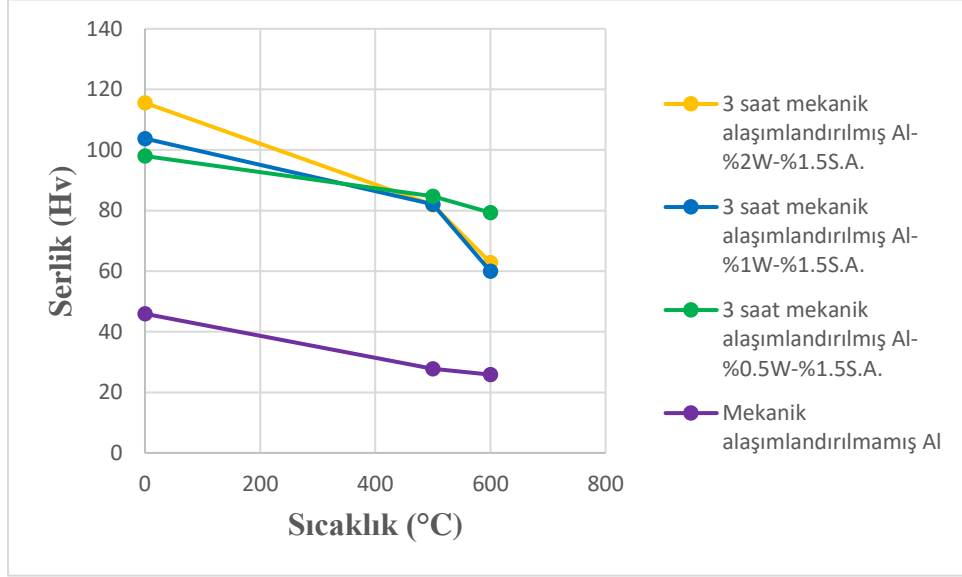
Çizelge 6.27'de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri verilmektedir. Kristalit boyut, 500°C ısıtım sonrasında 1,49 kat artarken 600°C sonrasında 2,03 kat artmıştır.

Çizelge 6.27. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)W-%1,5Stearik Asit numunesinin kristalit boyut değerleri.

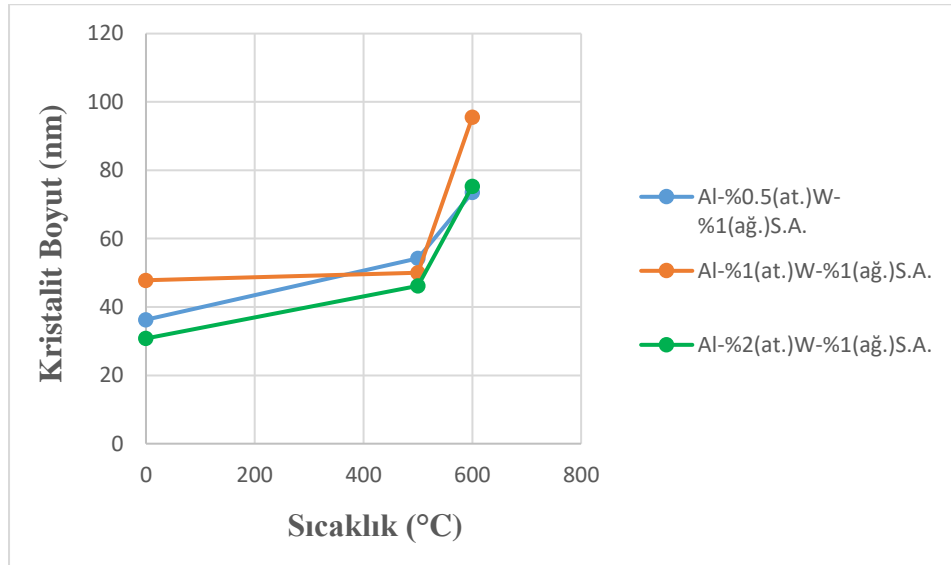
	Al-%0,5(at.)W-%1,5(ağ.)S.A.	Al-%0,5(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	Al-%0,5(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıtım sonrası
Kristalit boyut (nm)	36,28	54,23	73,49
Artış oranı		1,49	2,03

Şekil 6.45 ve 6.46'da farklı miktarlarda W katkısı içeren numunelerin sırasıyla mikrosertlik ve kristalit boyut karşılaştırmaları verilmektedir. W, Al elementine göre daha sert bir faz olduğu için W katkı oranı arttıkça mekanik alaşımlandırma sonrası sertlik değerinin arttığı gözlemlenmektedir. Ancak W katkı miktarı arttıkça ısıtım sonrası oluşan Al₁₂W faz miktarı arttığından sertlik düşüş yüzdesi artmaktadır. Farklı miktarlarda W katkısının 500°C'deki kristalit boyut artışları birbirine çok yakındır. Ancak sertlikteki artış yüzdesi %0,5W katkısında diğer numunelere göre oldukça azdır. Bu durumda Al₁₂W fazının özellikle sertlik üzerinde kötü etki yarattığı gözlemlenebilmektedir. Sertlik düşüş yüzdesi ve kristalit boyutun kombine etkisine bakıldığında en iyi performansı %0,5W içeren numune sergilemektedir. Literatürde intermetalik fazların kinetik mekanizma ile tane büyümesinde etkili oldukları belirtilmektedir (Kumar vd., 2017). Ancak burada Al₁₂W intermetalik bileşiğinin olumsuz bir etkisi olduğu gözlemlenmektedir. Al₁₂W'nin kararlı bir faz olduğu

ve ara yüzey ile uyumsuz olmuş olabileceği için W miktarı arttıkça sertlik düşüş yüzdesinin artmış olabileceği düşünülmektedir.



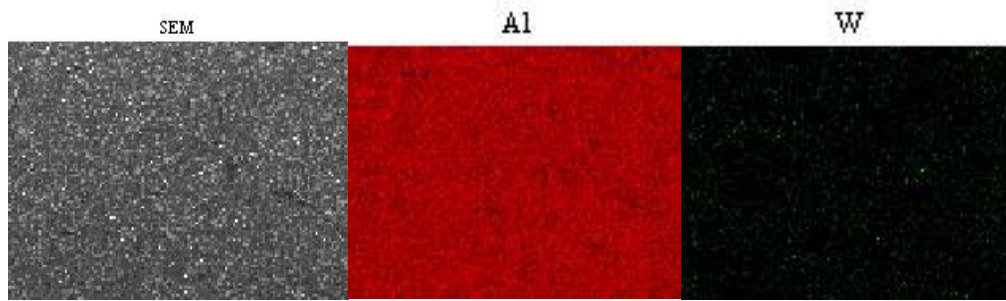
Şekil 6.45. Farklı miktarda W katkıları içeren numunelerin sertlik değerleri.



Şekil 6.46. Farklı miktarda W katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değerleri.

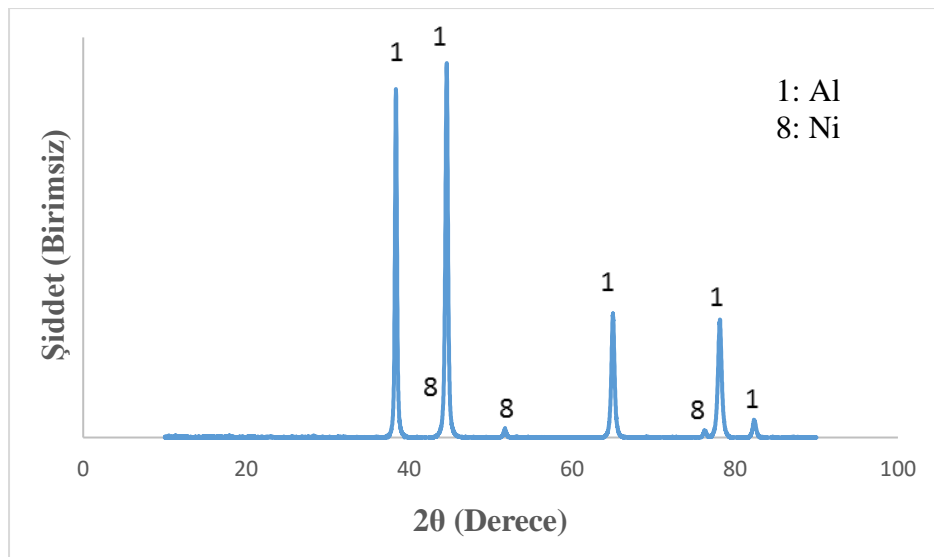
Şekil 6.47'de 3 saat öğütülmüş Al-%2(at.)W-%1,5S.A. numunesinin elektron mikroskopunda EDS ile haritalama analizleri verilmektedir. Atomca %2 W katkısı ağırlıkça teorik olarak %12,25'dir. EDS analizlerine göre W katkısı ağırlıkça %13,005 olarak tespit edilmiştir. Haritalama ve EDS analizleri incelendiğinde W katkı elementinin homojen olarak

dağıldığı gözlemlenmiştir. Önceki çalışmalarda W katkısının homojen olarak dağılma problemi W elementel tozunun 3 saat ön öğütülmesi ile ortadan kaldırılmıştır.

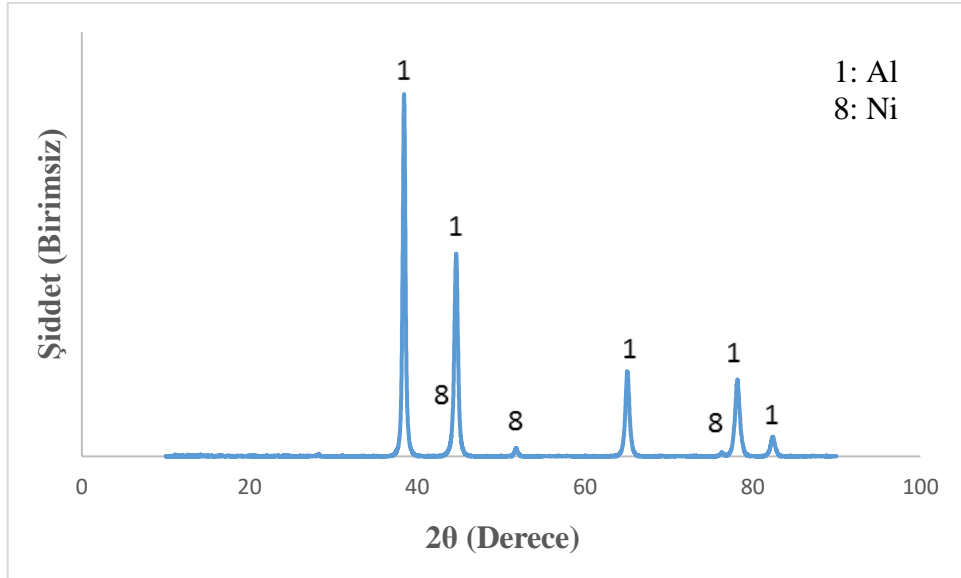


Şekil 6.47. 3 saat öğütülmüş Al-%2(at.)W-%1.5S.A. numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri.

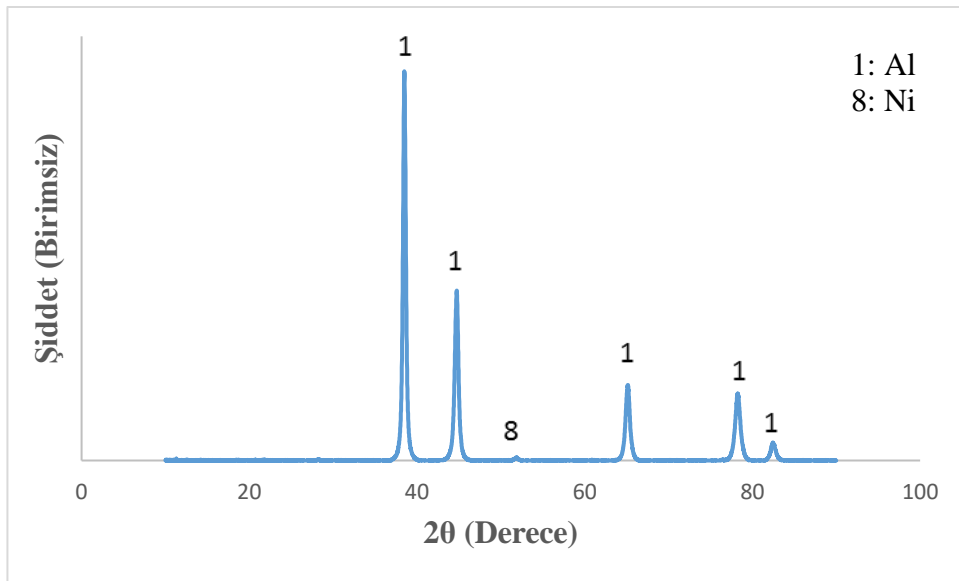
Farklı sürelerde öğütmenin etkisini görmek ve sonraki numunelerin kaç saat öğütüleceğinin belirlenmesi için Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesi 3, 4, 6 ve 7 saat mekanik alaşımlandırmıştır. Bu numunelere ait X-ışını kırınım grafikleri sırasıyla şekil 6.48 – 51’de verilmektedir. 3, 4 ve 6 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra Al ve Ni pikleri görülmektedir. 6 saat öğütme sonunda Ni pikleri azalmıştır. Bu nedenle 7 saatlik öğütme yapılmıştır. 7 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra X-ışını kırınım grafiğinde sadece Al piki gözlemlenmiştir. İntermetalik faz oluşumu da gerçekleşmediğinden 7 saatlik öğütme tercih edilmiştir.



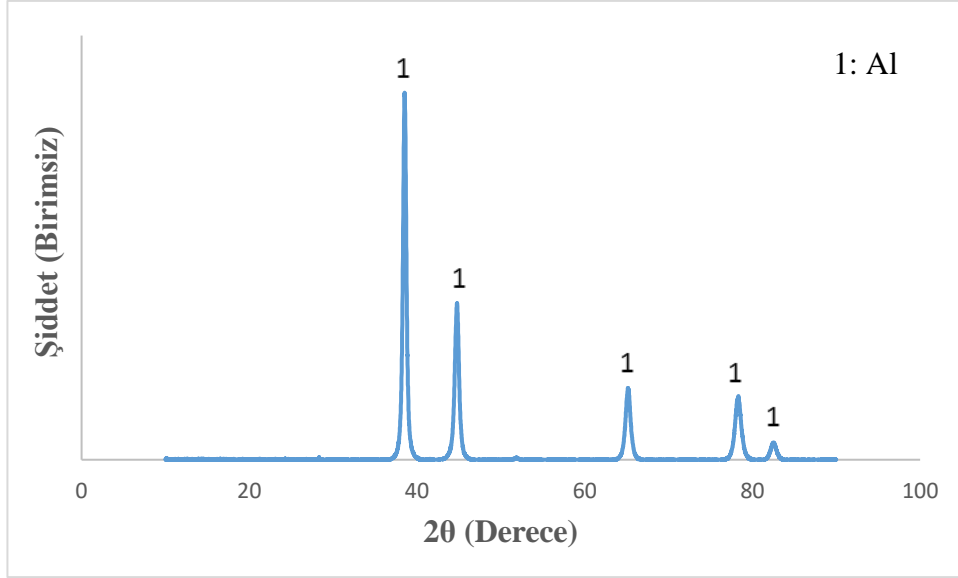
Şekil 6.48. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait X-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.49. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

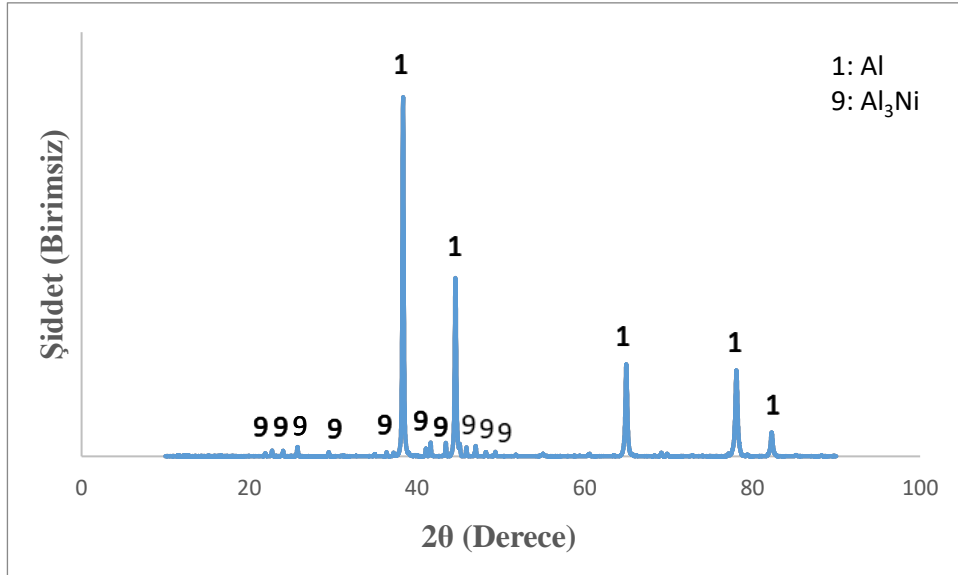


Şekil 6.50. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

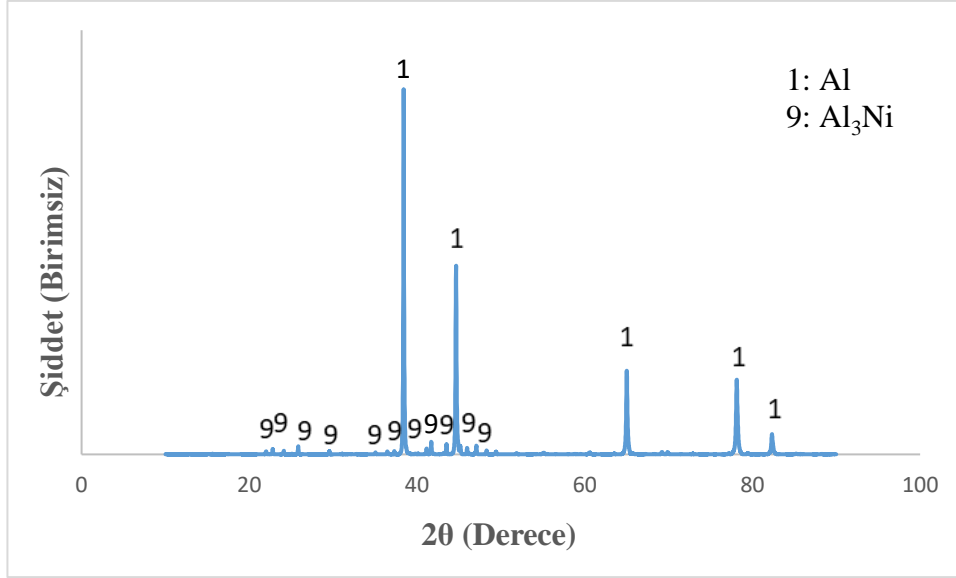


Şekil 6.51. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

Şekil 6.52 ve 6.53'te 7 saat mekanik alaşımlandırılmış, 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait x-ışını kırınım grafikleri mevcuttur. Her iki ısıtılma işlemi sonrasında da Al ve Al-Ni faz diyagramına göre çalışılan sıcaklıkta oluşması beklenen Al_3Ni fazına ait pikler mevcuttur.



Şekil 6.52. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.53. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.28’de mekanik alaşımlandırmadan ve ısıl işlemlerden sonra Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait mikro sertlik değerleri verilmektedir. 7 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra ortalama sertlik değeri 204 Hv’dir. 500°C’de ısıl işlem sonrasında 117 Hv; 600°C’de ısıl işlemden sonra ise 68 Hv olmuştur.

Çizelge 6.28. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1.5S.A. numunelerine ait sertlik değerleri.

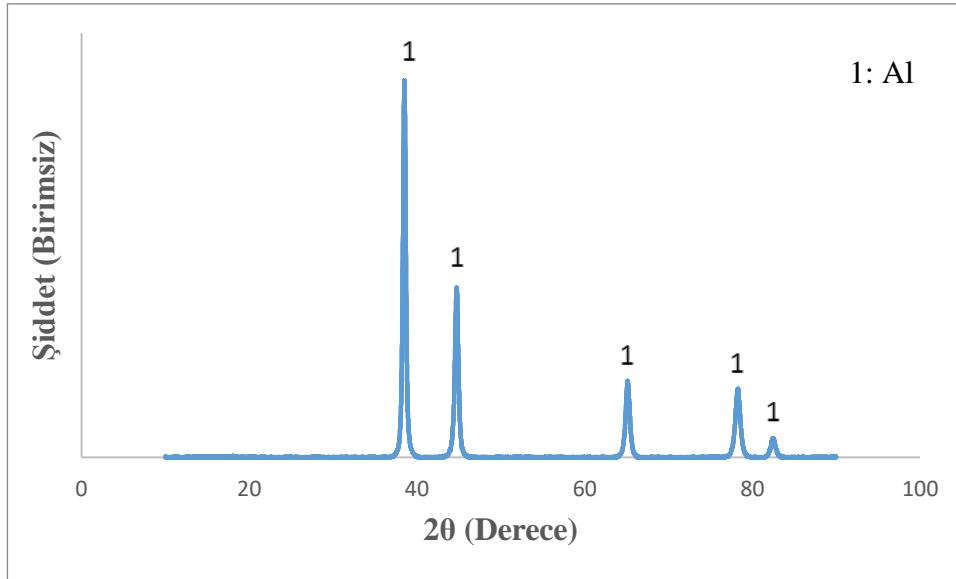
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	204		
500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası	117		43,38
600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası		68	66,42

Çizelge 6.29’da 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri verilmektedir. 7 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında kristalit boyut 17,58 nm iken 500°C’de ısıl işlemden sonra 3,15 kat artarak 55,29 nm; 600°C’de ısıl işlemden sonra ise 5,61 kat artarak 98,64 nm olmuştur.

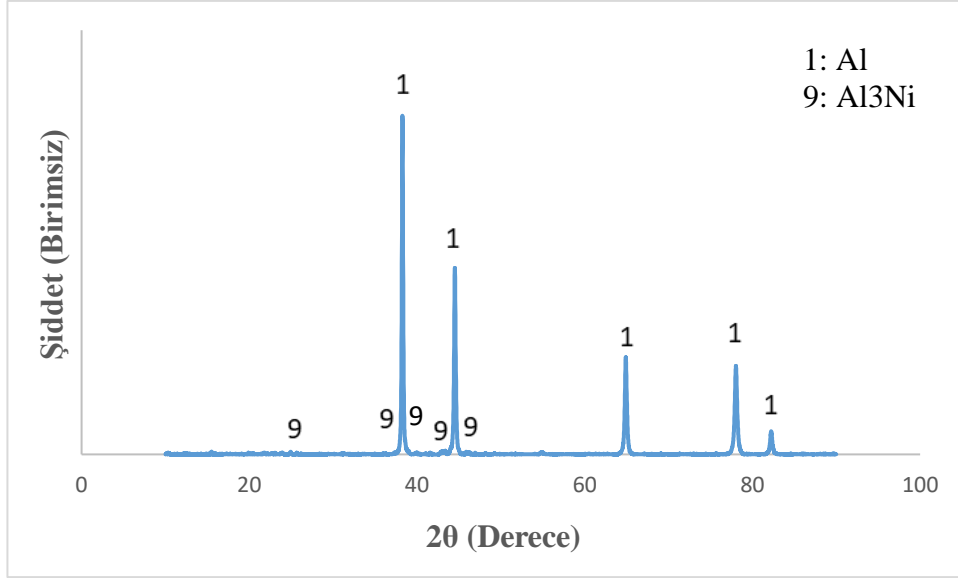
Çizelge 6.29. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri.

	Al-%2(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A.	Al-%2(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası	Al-%2(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	17,58	55,29	98,64
Artış oranı		3,15	5,61

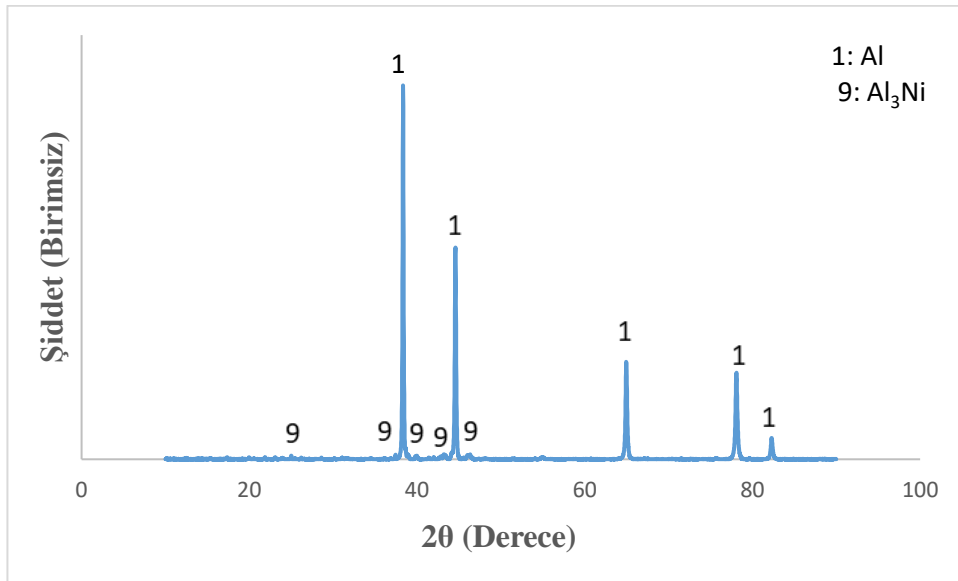
Şekil 6.54 – 56'da 7 saat mekanik alaşımlandırılmış, 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıt işleme tabi tutulmuş Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait x-ışını kırınım grafikleri mevcuttur. Her iki ısıt işlem sonrasında da Al ve Al-Ni faz diyagramına göre çalışılan sıcaklıkta oluşması beklenen Al₃Ni fazına ait pikler mevcuttur.



Şekil 6.54. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.55. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.56. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.30'da mekanik alaşımlandırmadan ve ısıtılmalardan sonra Al-%1(at.)Ni-%1.5S.A. numunesine ait mikro sertlik değerleri verilmektedir. 7 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra ortalama sertlik değeri 180 Hv'dir. 500°C'de ısıtılma sonrasında 99 Hv; 600°C'de ısıtılma sonrasında ise 63 Hv olmuştur.

Çizelge 6.30. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait sertlik değerleri.

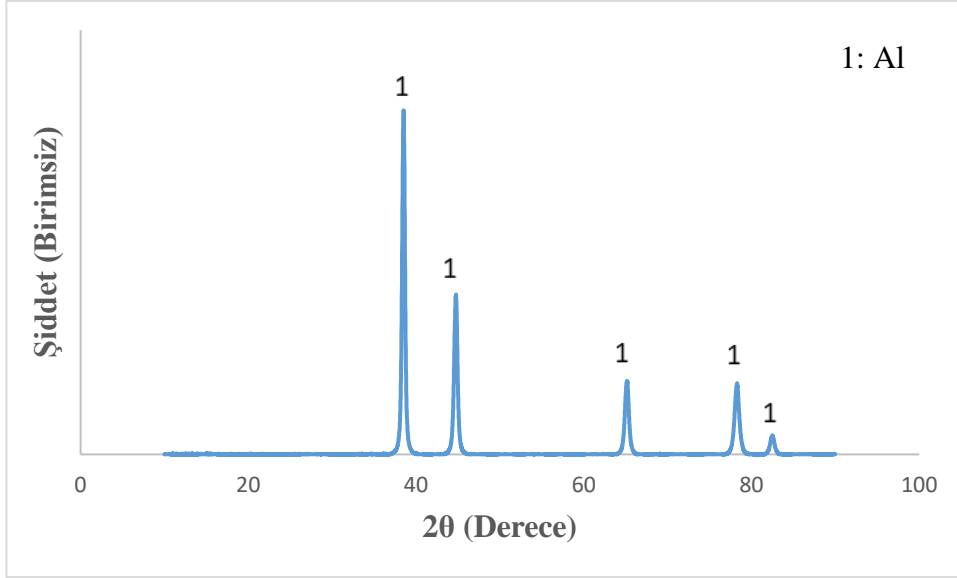
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	180		
500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	99		45,72
600°C'de 1 saat ısıtım sonrası		63	64,76

Çizelge 6.31'de 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri verilmektedir. 7 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında kristalit boyut 25,05 nm iken 500°C'de ısıtım sonrası 2,22 kat artarak 55,73 nm; 600°C'de ısıtım sonrası ise 3,45 kat artarak 86,36 nm olmuştur.

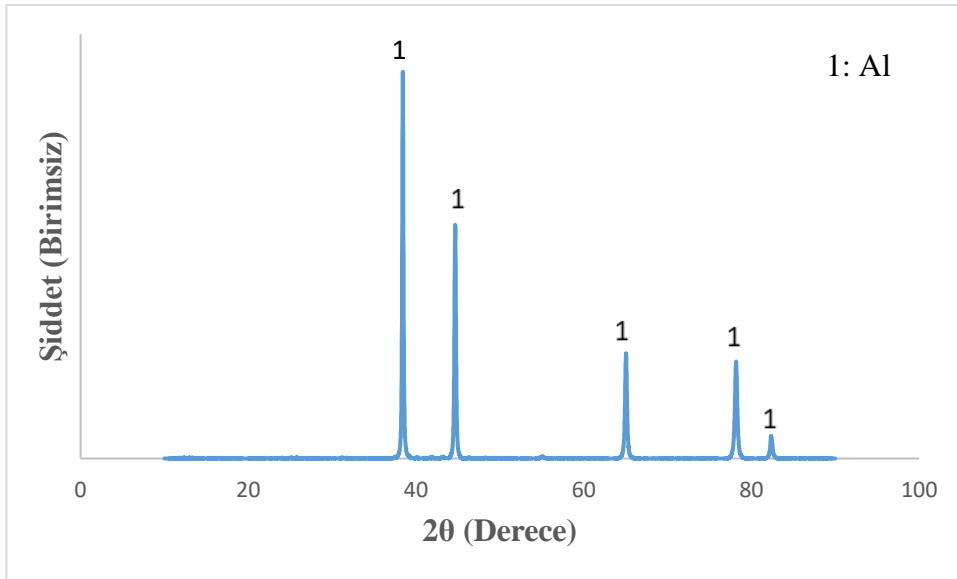
Çizelge 6.31. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%1(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri.

	Al-%1(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A.	Al-%1(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıtım sonrası	Al-%1(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıtım sonrası
Kristalit boyut (nm)	25,05	55,73	86,36
Artış oranı		2,22	3,45

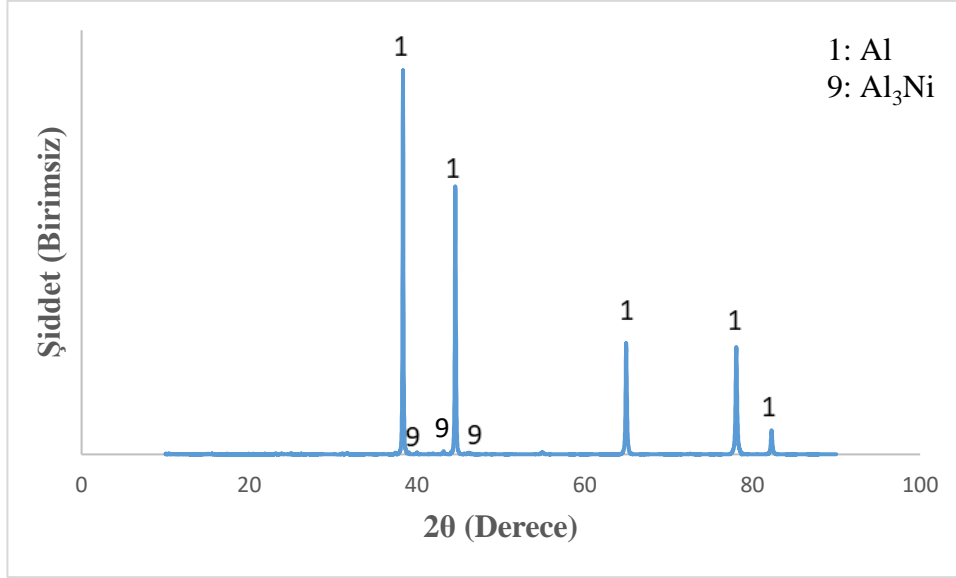
Şekil 6.57 – 59'da 7 saat mekanik alaşımlandırılmış, 500°C ve 600°C'de 1 saat ısıtım işlemine tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait x-ışını kırınım grafikleri mevcuttur. 500°C'deki ısıtım sonrası sadece Al piki gözlemlenmiştir. Ni oranının ve sıcaklığın nispeten düşük olmasından dolayı Al₃Ni fazı oluşmamıştır. 600°C'de ısıtım sonrasında da Al ve Al₃Ni fazına ait pikler mevcuttur. Ancak %1 ve %2 Ni içeren numunelere kıyasla Al₃Ni fazına ait pikler daha azdır. Ni oranının düşük olması sebebiyle 600°C'de Al₃Ni fazı diğer numunelere göre daha az oluşmuştur.



Şekil 6.57. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.58. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C'de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.59. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 600°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.32’de mekanik alaşımlandırmadan ve ısıl işlemlerden sonra Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait mikro sertlik değerleri verilmektedir. 7 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra ortalama sertlik değeri 143 Hv’dir. 500°C’de ısıl işlem sonrasında 89 Hv; 600°C’de ısıl işlemden sonra ise 66 Hv olmuştur.

Çizelge 6.32. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait sertlik değerleri.

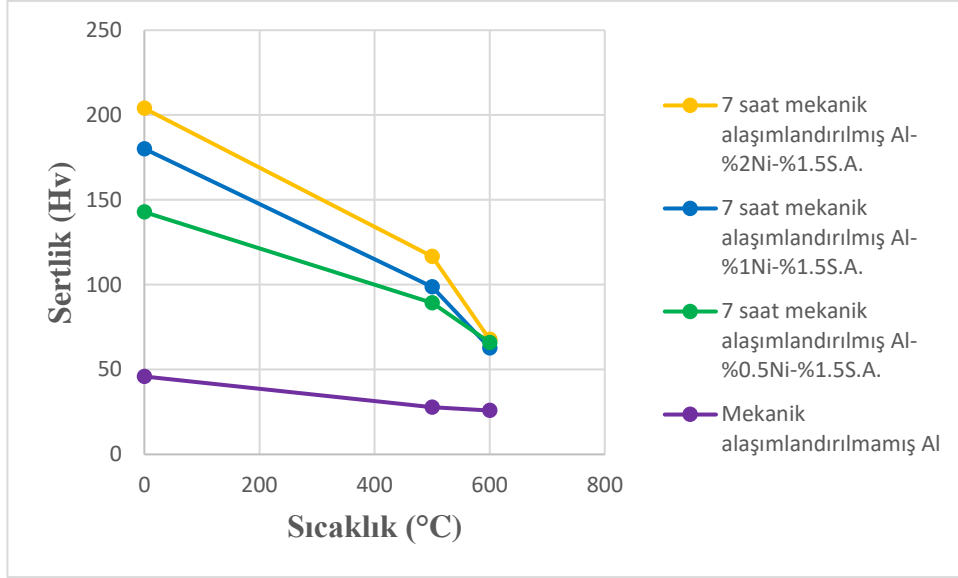
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	143		
500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası	89		36,42
600°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası		66	54,51

Çizelge 6.23’te 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri verilmektedir. 7 saat mekanik alaşımlandırma sonrasında kristalit boyut 29,44 nm iken 500°C’de ısıl işlemden sonra 2,22 kat artarak 65,21nm; 600°C’de ısıl işlemden sonra ise 3,73 kat artarak 109,78 nm olmuştur.

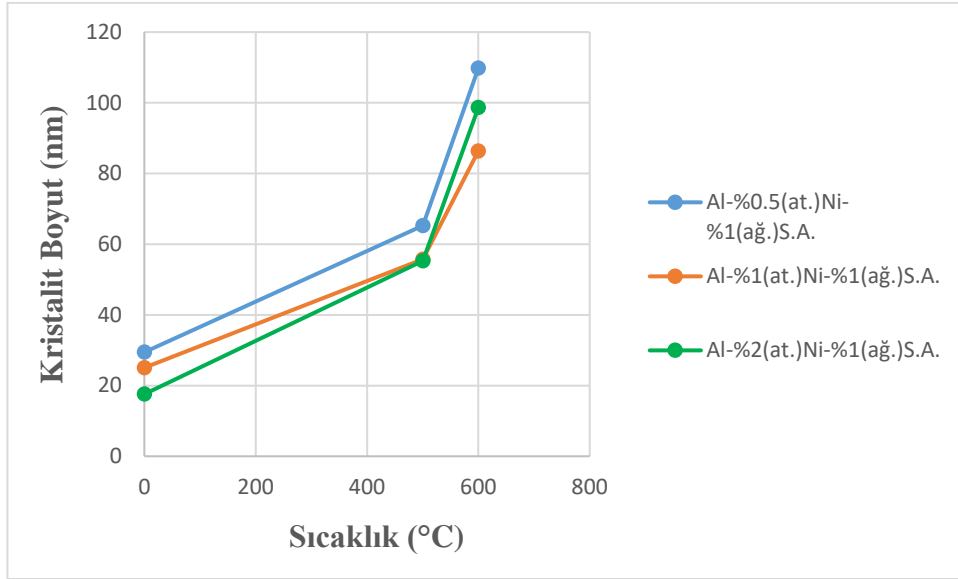
Çizelge 6.33. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%0,5(at.)Ni-%1,5S.A. numunelerine ait kristalit boyut değerleri.

	Al-%0,5(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A.	Al-%0,5(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası	Al-%0,5(at.)Ni- %1,5(ağ.)S.A. 600°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	29,44	65,21	109,78
Artış oranı		2,22	3,73

Şekil 6.60 ve 6.61'de farklı miktarlarda Ni katkısı içeren numunelerin sırasıyla mikrosertlik ve kristalit boyut karşılaştırmaları verilmektedir. Ni içeren tüm numuneler mekanik alaşımlandırılmamış Al numunesine göre kristalit boyuttaki artışa bakıldığında daha iyi performans sergilemişlerdir. Ni katkısı arttıkça mekanik alaşımlandırma sonrası kristalit boyut azalmış; sertlik artmıştır. Bu durum Ni elementinin Al elementine göre daha sert olmasından ve MA esnasındaki deformasyondan kaynaklanmıştır. Ancak ısıt işlemlerden sonra oluşan Al_3Ni fazı sebebiyle kristal boyuttaki artış ve sertlikteki düşüş yüzdesindeki artış çok fazla olmuştur. Literatürdeki veriler incelendiğinde intermetalik fazın çökmesinin kinetik mekanizma ile kararlılığı arttıracak gözlemlenmektedir (Mula vd, 2015). Suryanarayana vd. (2001), yaptıkları çalışmada Ni'in denge şartlarında Al içinde maksimum çözünürlüğünün at. %0,11 olduğunu; ancak bunun mekanik alaşımlandırma ile at. %10'a kadar arttırılabildiğini belirtmektedirler (Suryanarayana vd., 2001). 7 saatlik MA'dan sonra XRD verilerinde sadece Al gözlemlenmesi, Ni'in Al içinde çözündüğünün bir göstergesidir. Isıl kararlılık üzerinde Ni etkisinin yeterince iyi olmamasının sebebinin bu olduğu düşünülmektedir. Al grubunda en kötü etkiyi gösteren katkı elementi Ni olmuştur.

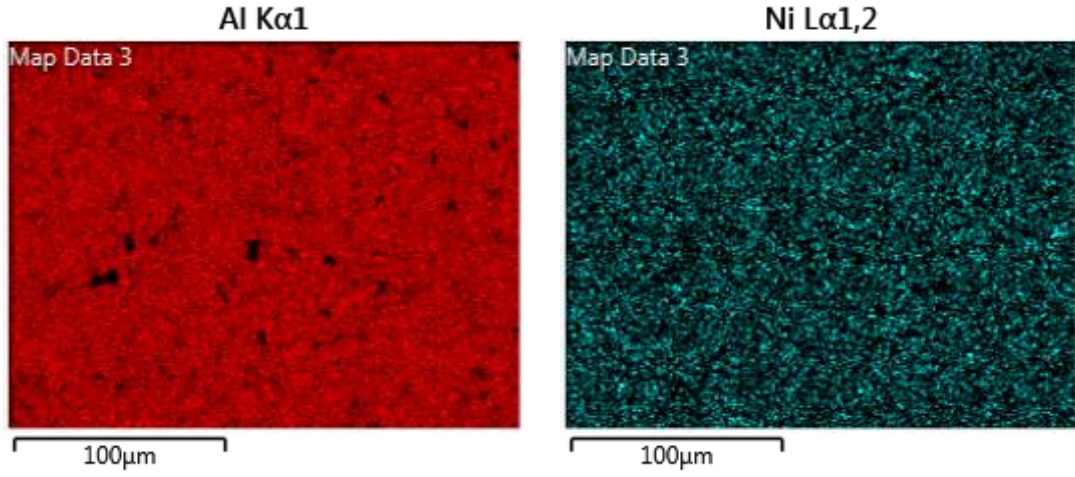


Şekil 6.60. Farklı miktarda Ni katkıları içeren numunelerin sertlik değerleri.

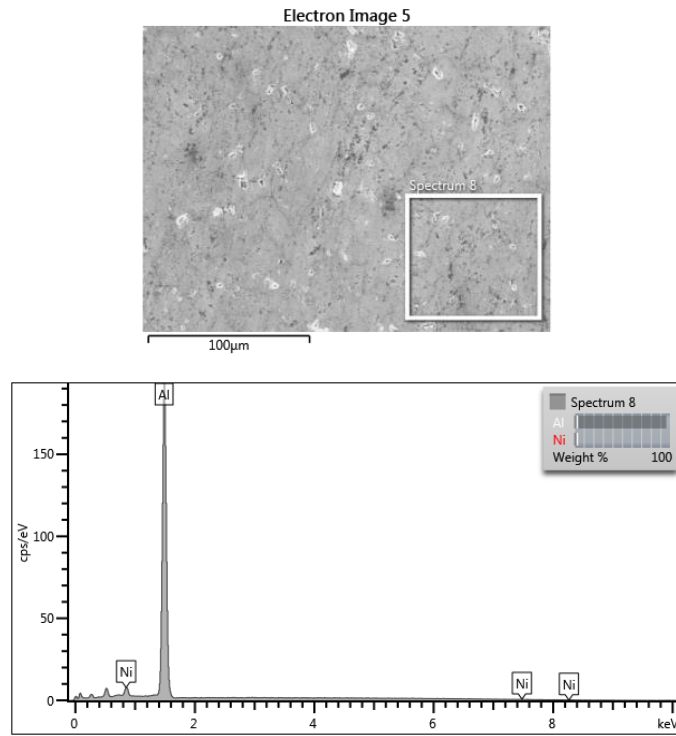


Şekil 6.61. Farklı miktarda Ni katkıları içeren numunelerin kristalit boyut değerleri.

Şekil 6.62 ve 6.63'te, 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2(at.)Ni-%1,5S.A. numunesine ait elektron mikroskopunda EDS ile haritalama ve EDS analizleri mevcuttur. Atomca %2 Ni katkısı ağırlıkça %4,25'dir. EDS analizinde Al ve Ni pikleri ve ağırlıkça %3,86 Ni görülmektedir. Haritalama ve EDS analizlerine göre Ni katkı elementinin yapıda homojen dağıldığı gözlemlenmektedir.



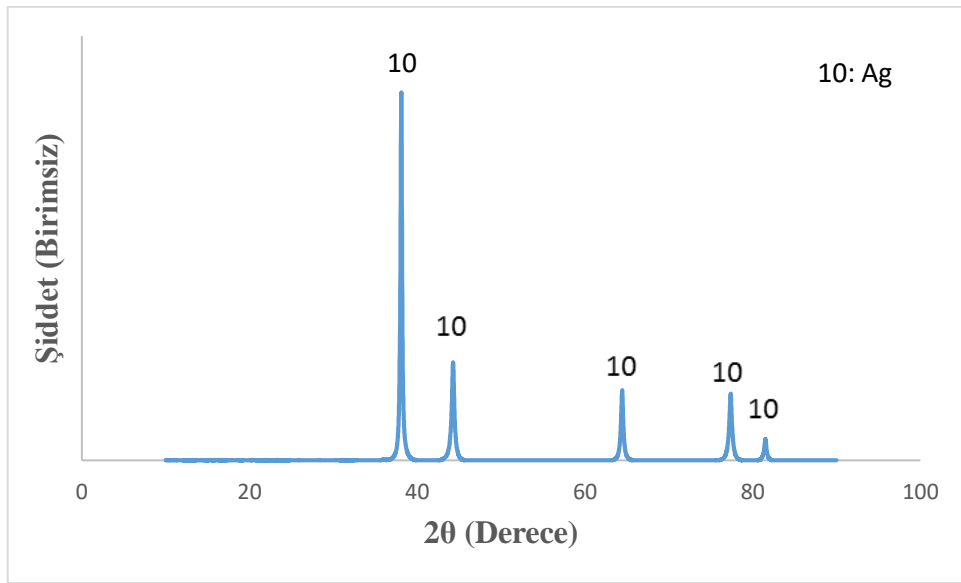
Şekil 6.62. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2Ni-%1,5S.A. numunesine ait SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri.



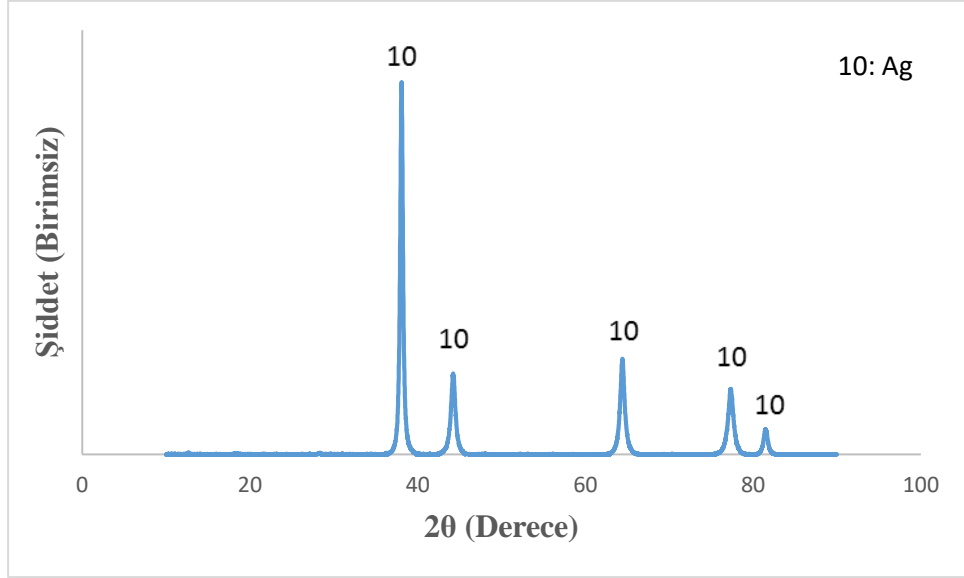
Şekil 6.63. 7 saat mekanik alaşımlandırılmış Al-%2Ni-%1,5S.A. numunesine ait elektron mikroskobuyla elde edilmiş EDS analizi.

Gümüş üzerinde mekanik alaşımlandırma süresinin etkisini görmek için Ag farklı saatlerde öğütülmüştür. Şekil 6.64 – 68’de sırasıyla mekanik alaşımlandırılmamış Ag, 3, 4, 6, 9 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5.(ağ.)S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafikleri verilmektedir. Çizelge 6.27’de bu numunelere ait en şiddetli pikten alınan FWHM

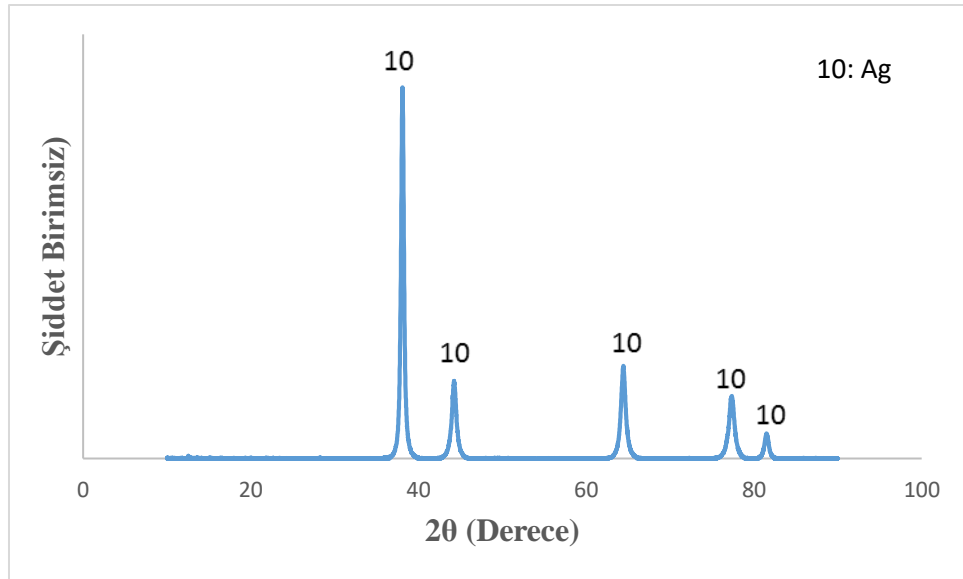
ve ilk üç ana pikin ortalama kristalit boyut değerleri mevcuttur. En şiddetli pik mekanik alaşımlandırılmamış Ag'de görülürken mekanik alaşımlandırma ile birlikte piklerin genişlediği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi kristalit boyutun incelmesidir (Suryanarayana ve Norton, 1998). Kristalit boyuttaki kademeli azalış mekanik alaşımlandırma sırasında yoğun plastik deformasyon, tekrar edilen kırılma ve toz parçacıklarının soğuk kaynamasıdır. 4 saatten sonraki öğütmelerde kristalit boyutta artış gözlemlenirken pik genişliklerinin azaldığı görülmektedir. Bu nedenle 6 ve 9 saatlik öğütmelerde topaklanmanın başladığı belirtilebilir.



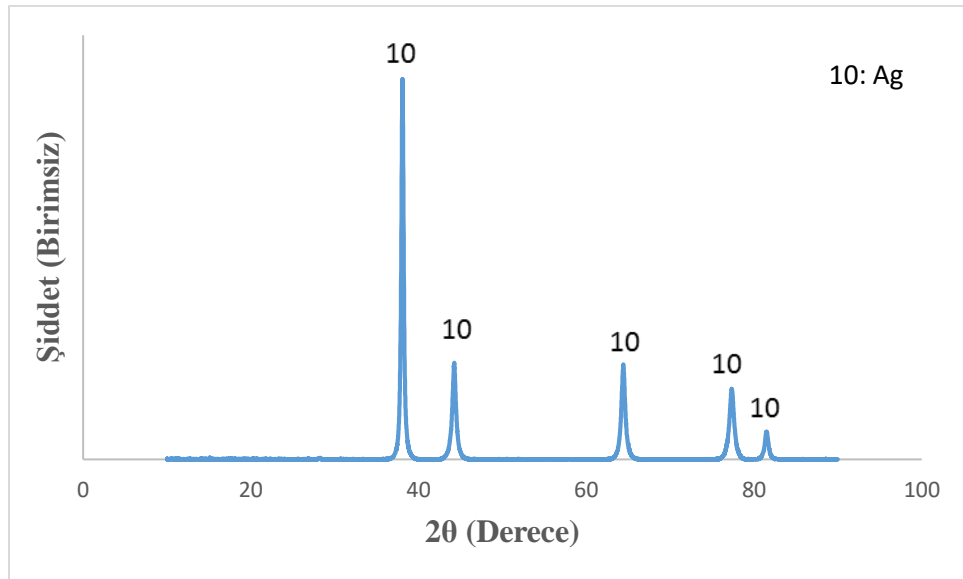
Şekil 6.64. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



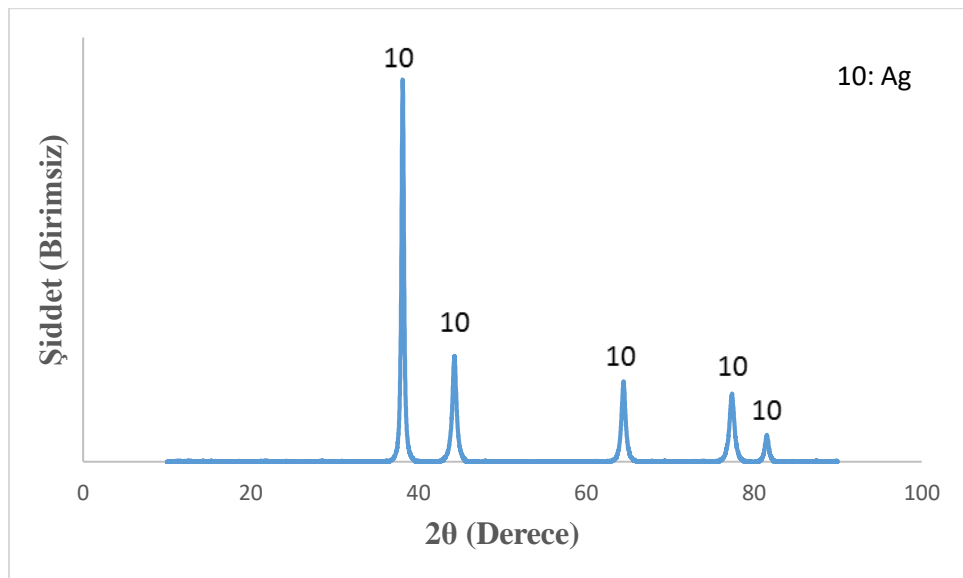
Şekil 6.65. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.66. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.67. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

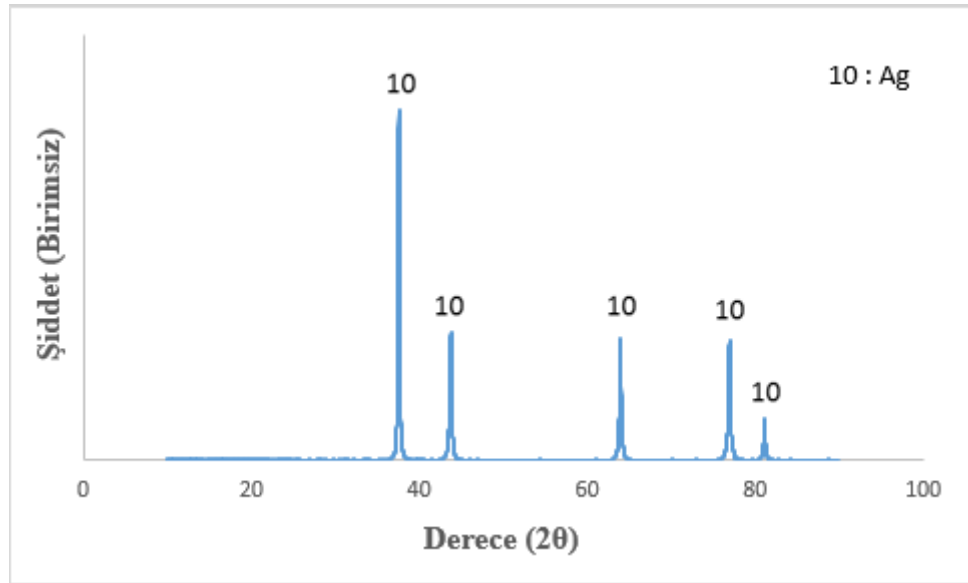


Şekil 6.68. 9 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

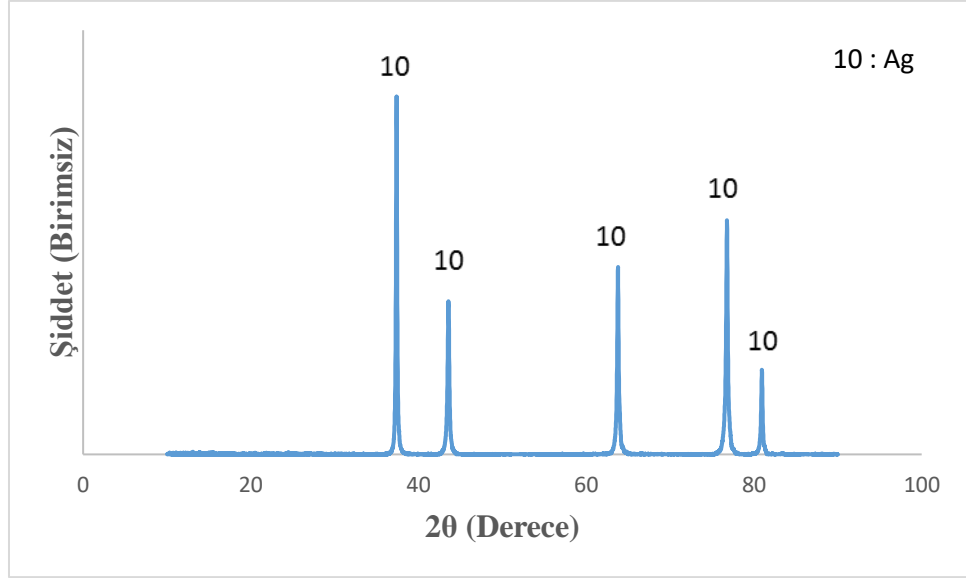
Çizelge 6.34. Mekanik alaşımlandırılmamış ve farklı saatlerde mekanik alaşımlandırılmış Ag numunesine ait FWHM ve kristalit boyut değerleri.

	FWHM (en şiddetli pikten)	Kristalit boyut (nm)
Mekanik alaşımlandırılmamış Ag	0,23	26,9
3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1.5S.A.	0,38	18,38
4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1.5S.A.	0,40	16,02
6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1.5S.A.	0,34	18,97
9 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1.5S.A.	0,35	19,18

Katkı elementlerinin etkilerini görebilmek ve karşılaştırma yapabilmek amacıyla mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesine 400°C ve 500°C'de 1 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Şekil 6.69 ve 6.70'de sırasıyla mekanik alaşımlandırılmamış 400°C ve 500°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Ag numunelerine ait x-ışını kırınım grafikleri mevcuttur. Grafikler incelendiğinde sadece Ag piki görülmektedir. Saf Al'de de olduğu gibi ısıl işlem sıcaklığı arttıkça piklerde genişleme meydana gelmiştir.



Şekil 6.69. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 400°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş Ag numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.70. Mekanik alaşımlandırılmamış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Ag numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.35’te mekanik alaşımlandırılmamış Ag, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş olan numunelerin sertlik değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesinin ortalama sertlik değeri 73 Hv’dir. 400°C’de 1 saat ısıtılma sonunda %45,69 düşüş ile 39 Hv; 500°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonra ise %69,77 düşüş ile 23 Hv olmuştur. Mekanik alaşımlandırılmamış ve çözünen eklenmemiş gümüşün sertlik değerlerindeki düşüş oldukça yüksektir.

Çizelge 6.35. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş olan numunelerin sertlik değerleri.

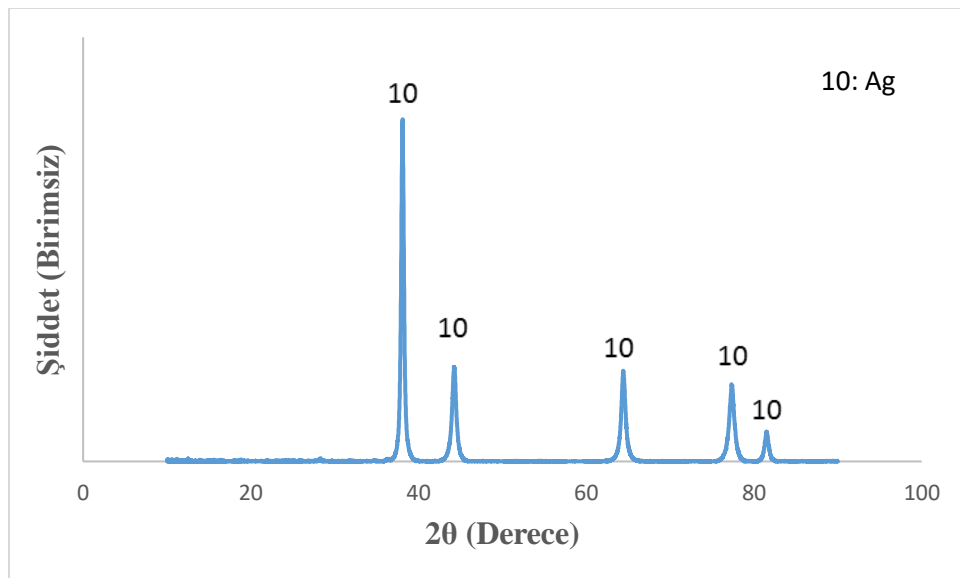
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Düşüş Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	73		
400°C’de 1 saat ısıtılma sonrası	39		48,37
500°C’de 1 saat ısıtılma sonrası		23	68,21

Çizelge 6.36’da mekanik alaşımlandırılmamış Ag, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş olan numunelerin kristalit boyut değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesinin kristalit boyutu 25,71 nm’dir. 400°C ve 500°C’deki ısıtılma işlemler sonrasında kristalit boyut artışı benzerlik göstermektedir. ($\approx 1,67$ kat)

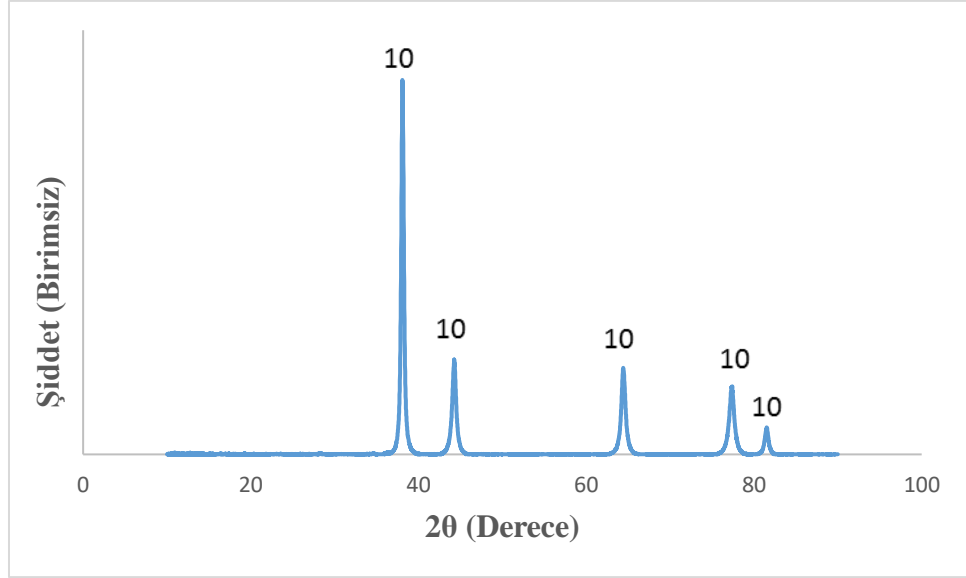
Çizelge 6.36. Mekanik alaşımlandırılmamış Ag, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuş olan numunelerin kristalit boyut değerleri.

	Mekanik Alaşımlandırılmamış Ag	Mekanik Alaşımlandırılmamış Ag 400°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası	Mekanik Alaşımlandırılmamış Ag 500°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	25,71	42,61	42,96
Artış oranı		1,66	1,67

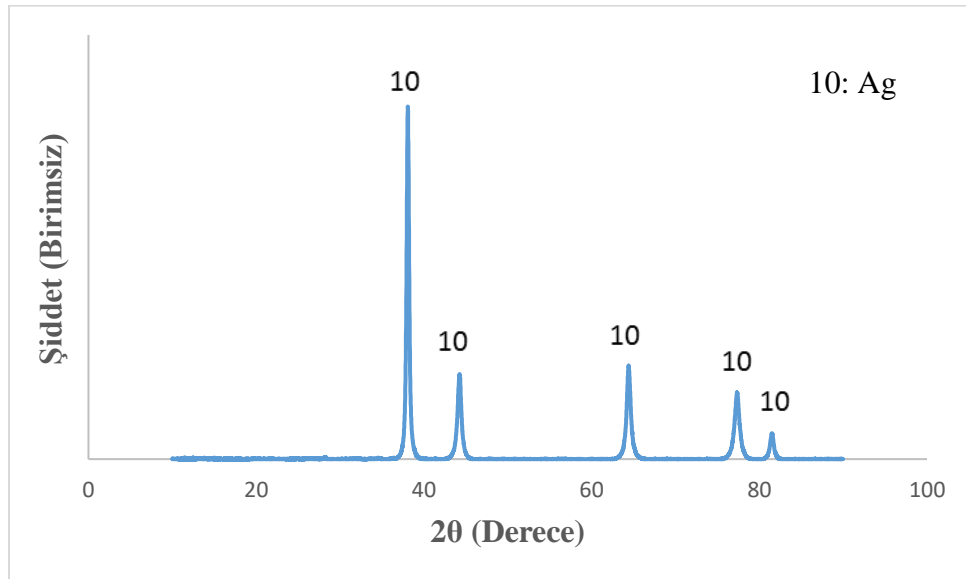
Farklı saatlerde öğütmenin etkisini görebilmek için Ag-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A. numunesi 3, 4, 6 ve 9 saatlerde mekanik alaşımlandırılmıştır. Bu numunelere ait x-ışını kırınım grafikleri sırasıyla şekil 6.71 – 74’te verilmektedir. Tüm grafiklerde Zr piki görülmemekte sadece Ag piki mevcuttur. Bu durumun XRD uygulamasının sınırlı olmasından ve Zr miktarının oldukça az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm öğütme sürelerinde sadece Ag piki görüldüğü için toz kirliliğinin önüne geçebilmek amacıyla en kısa öğütme süresi olan 3 saat seçilmiştir.



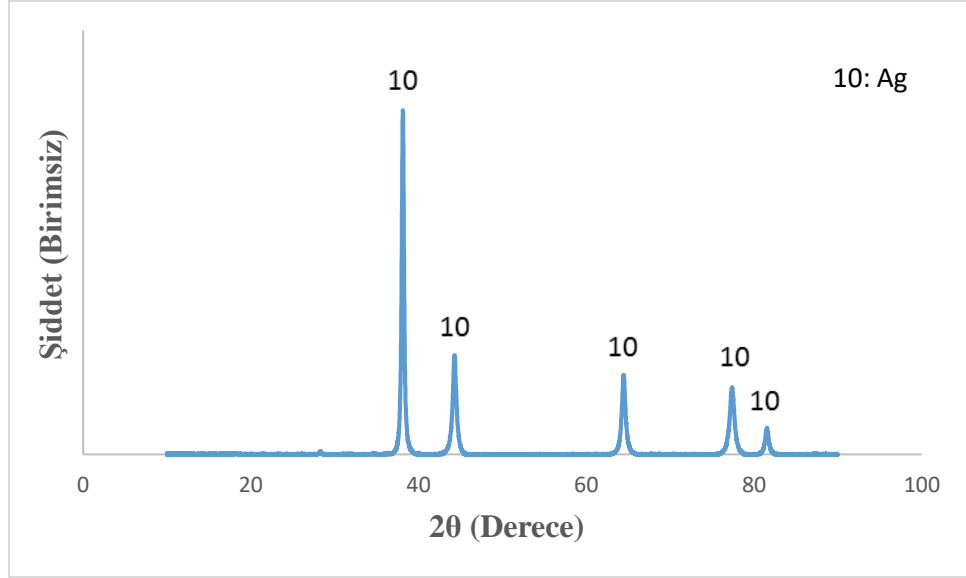
Şekil 6.71. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.72. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.73. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



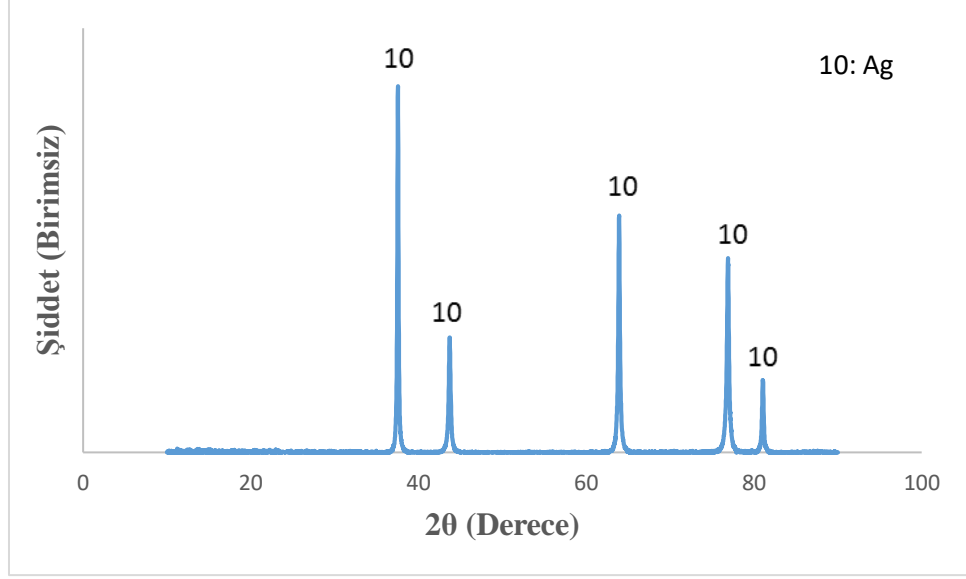
Şekil 6.74. 9 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.37’de farklı saatlerde mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait kristalit boyut değerleri yer almaktadır. Kristalit boyut Ag-%1,5S.A. numunesinde olduğu gibi önce azalmış, 6 saatte artış göstermiştir.

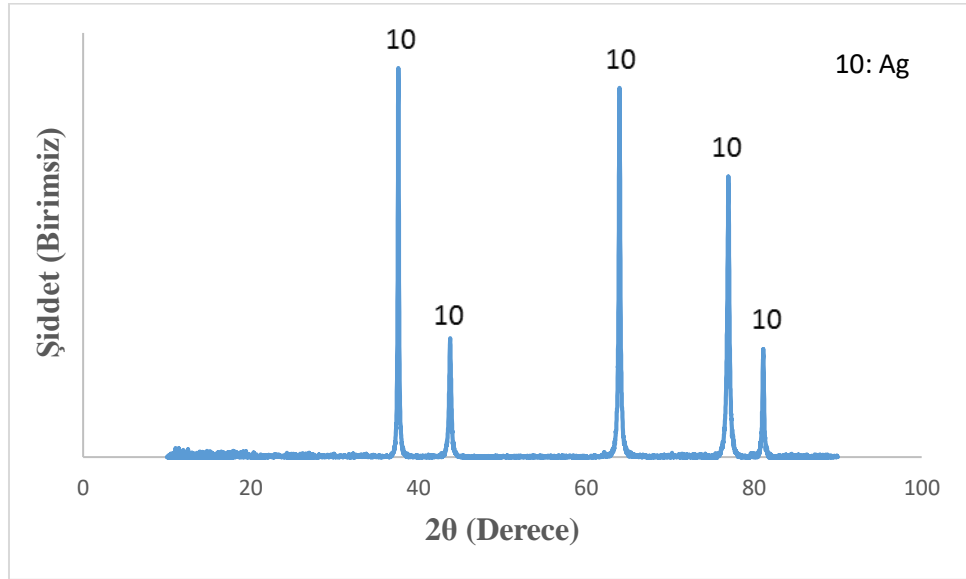
Çizelge 6.37. Farklı saatlerde mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait kristalit boyut değerleri.

	Kristalit Boyut (nm)
3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1.5S.A.	18,26
4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1.5S.A.	17,81
6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1.5S.A.	19,47
9 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1.5S.A.	18,65

Şekil 6.75 – 6.76’da 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve sırasıyla 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafikleri verilmektedir. Isıtılma işlemlerden sonra da, MA sonrasında olduğu gibi Zr piki gözlemlenmemektedir.



Şekil 6.75. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400°C 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.76. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.38’de Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesinin 3 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma sonrası sertlik değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırmadan sonra ortalama sertlik değeri 36 Hv’dır. Isıl işlemler sonrası sertlik değerlerinde artış gözlemlenmektedir.

Çizelge 6.38. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesinin mekanik alaşımlandırmadan sonra, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonraki sertlik değerleri.

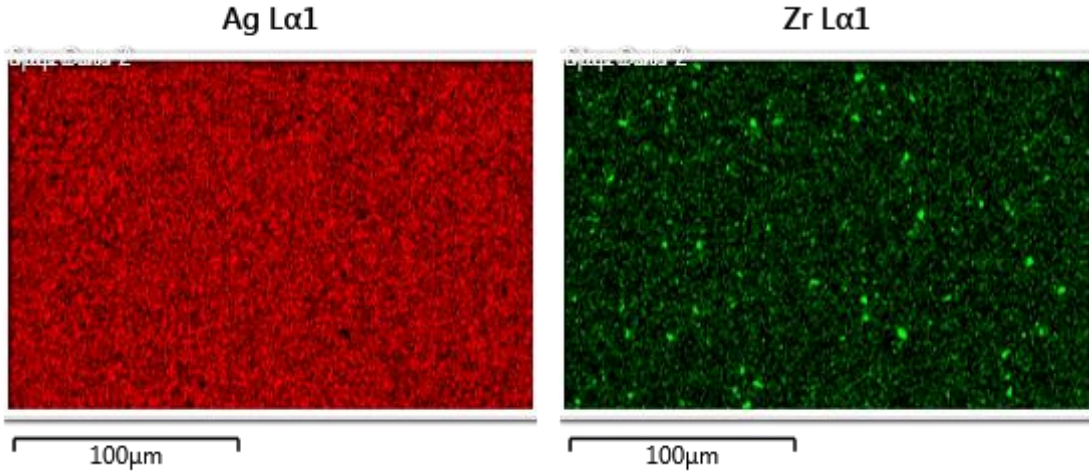
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Artış Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	36		
400°C’de 1 saat ısıtılma işlem sonrası	62		89,32
500°C’de 1 saat ısıtılma işlem sonrası		56	42,89

Çizelge 6.39’da Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesinin 3 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonraki kristalit boyut değerleri verilmektedir. Mekanik alaşımlandırmadan sonra kristalit boyut değeri 15,21nm’dir.

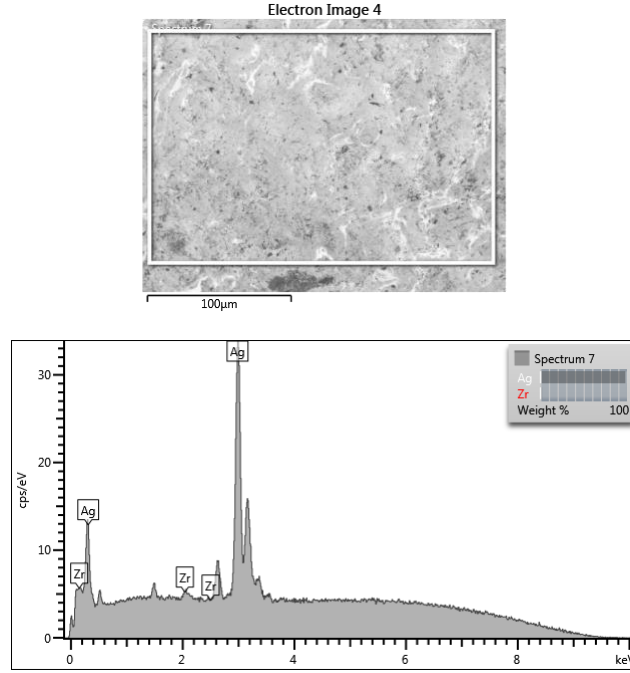
Çizelge 6.39. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesinin mekanik alaşımlandırmadan sonra, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıtılma işleminden sonraki kristalit boyut değerleri.

	Ag-%2(at.)Zr- %1,5(ağ.)S.A.	Ag-%2(at.)Zr- %1,5(ağ.)S.A. 400°C’de 1 saat ısıtılma işlem sonrası	Ag-%2(at.)Zr- %1,5(ağ.)S.A. 500°C’de 1 saat ısıtılma işlem sonrası
Kristalit boyut(nm)	15,21	36,15	38,39
Artış oranı		2,38	2,52

Şekil 6.77 ve 6.78’de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)Zr-%1,5S.A. numunesinin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak EDS ile elde edilmiş haritalama analizi, görüntüleri ve EDS analizleri verilmektedir. Atomca %2 Zr ağırlıkça yaklaşık olarak %1,7’dir. EDS analizinde Ag ve Zr görülmektedir. Seçilen alandaki EDS analizinde Zr ağırlıkça %1,9’dur. Hem haritalama görüntülerine hem de EDS analiz sonucuna göre Zr katkısının homojen dağılmış olduğu gözlemlenmektedir.



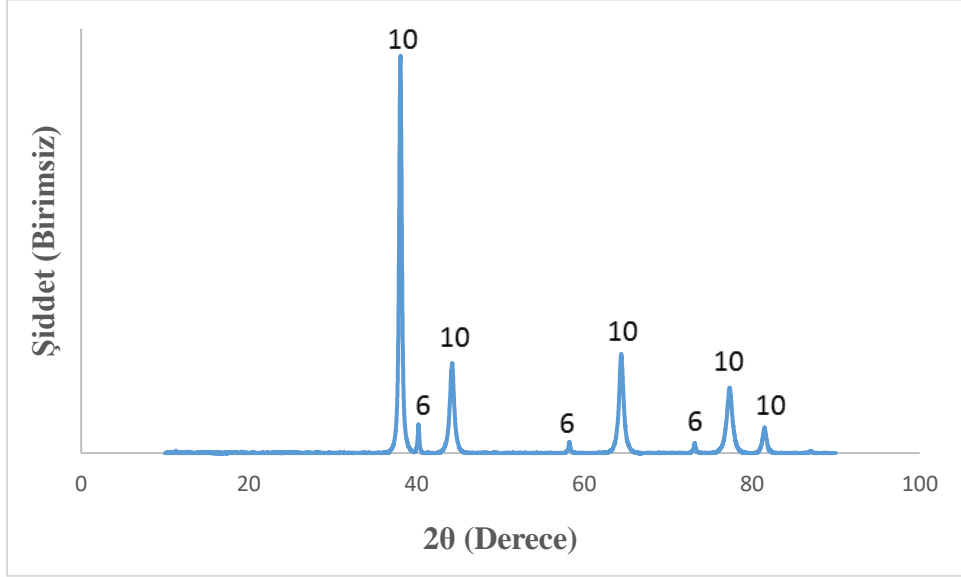
Şekil 6.77. 3 saat öğütülmüş Ag-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri.



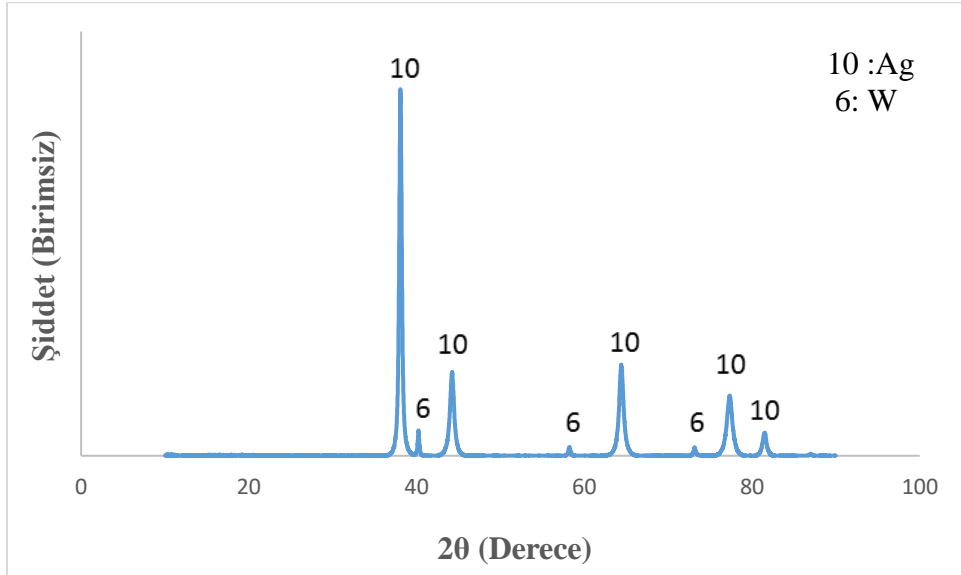
Şekil 6.78. 3 saat öğütülmüş Ag-%2(at.)Zr-%1,5(ağ.)S.A numunesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri ve EDS analizi.

Şekil 6.79 – 81’de 3, 4 ve 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. numunesine ait x-ışını kırınım grafiği verilmektedir. 3, 4 ve 6 saat mekanik alaşımlandırmadan sonra Ag ve W pikleri ayrı ayrı gözlemlenmektedir. Bu nedenle 3 saatlik öğütme süresi seçilmiştir. Ag – W faz diyagramı incelendiğinde bu iki elementin karışmadığı görülmektedir (de Boer vd., 1988). Ayrıca Miedema’nın modeline göre yapılan

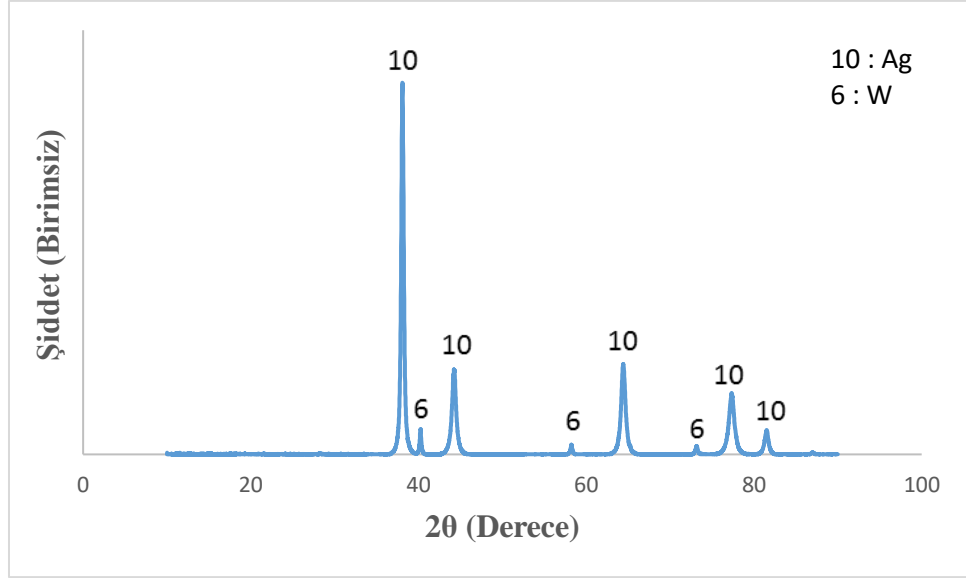
hesaplamlarda Ag – W sistemi için ΔH ve ΔG değerleri pozitif olarak elde edilmişti, bu da Ag – W ‘in geleneksel yöntemlerle elde edilemeyeceğini göstermektedir.



Şekil 6.79. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin x-ışını kırınım grafiği.

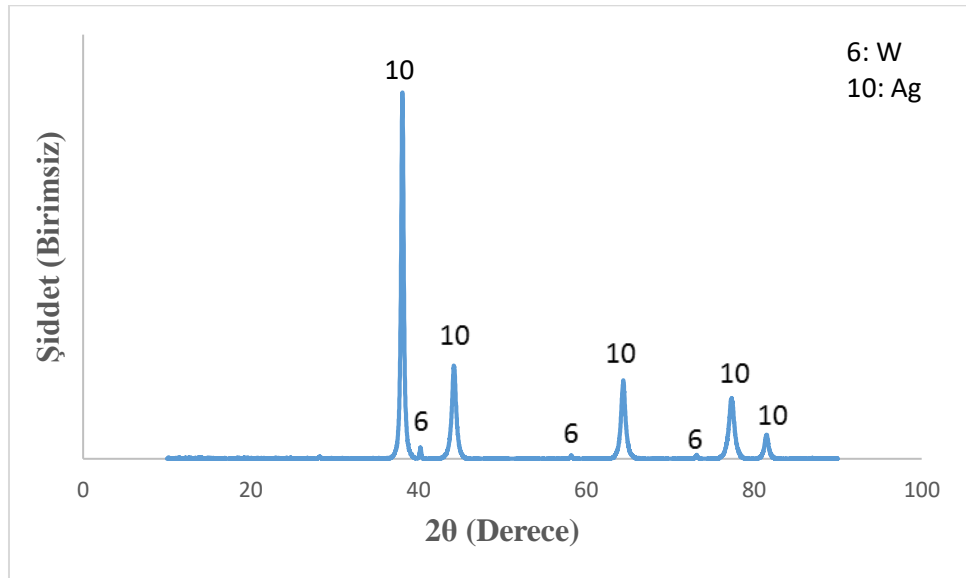


Şekil 6.80. 4 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin x-ışını kırınım grafiği.

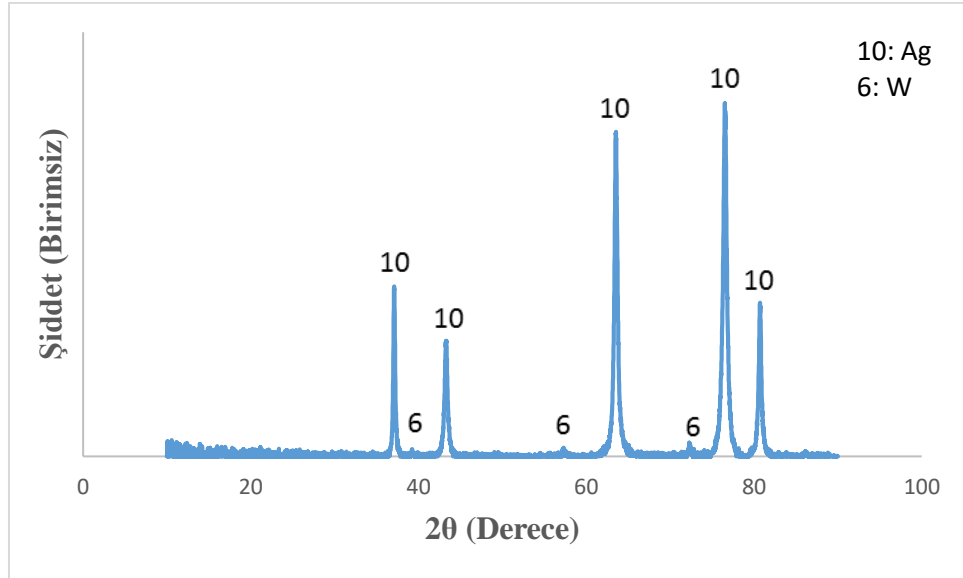


Şekil 6.81. 6 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin x-ışını kırınım grafiği.

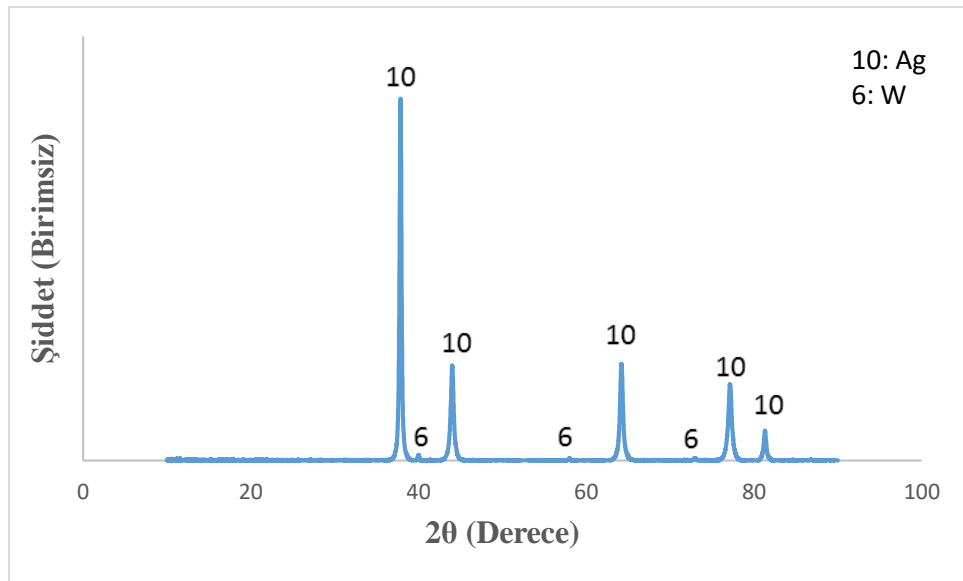
Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinde preslenme problemi gerçekleşmiştir. Bu nedenle Ag-%2(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesi sadece farklı saatlerde öğütmenin etkisini görmek için kullanılmıştır. Şekil 6.82 – 84’te sırasıyla Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrası, 400°C ve 500°C’de 1 saat ısıl işlemden sonra x-ışını kırınım grafikleri mevcuttur. Her birinde Ag ve W pikleri ayrı ayrı gözlemlenmektedir.



Şekil 6.82. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.83. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 400°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin x-ışını kırınım grafiği.



Şekil 6.84. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış ve 500°C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulmuş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin x-ışını kırınım grafiği.

Çizelge 6.40’ta 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin mekanik alaşımlandırma ve ısıtılma işlemler sonrasında sertlik değerleri yer almaktadır. 3 saat mekanik alaşımlandırma sonrası ortalama sertlik değeri 36 Hv’dir. Isıtılma işlemler sonrasında sertlik değerlerinde artış gözlemlenmektedir.

Çizelge 6.40. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin mekanik alaşımlandırma ve ısıt işlemler sonrasında sertlik değerleri.

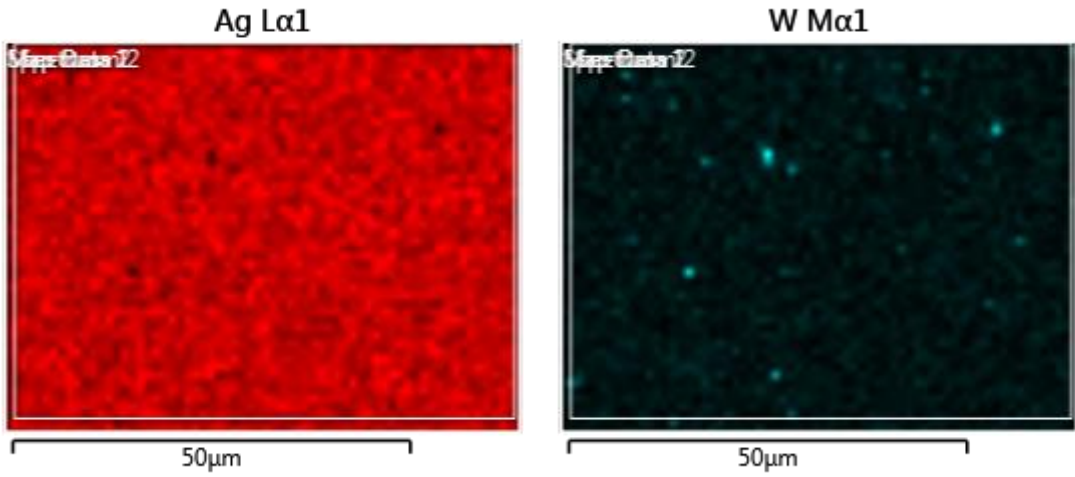
	Sertlik (Hv)		Sertlikteki Artış Yüzdesi (%)
Mekanik alaşımlandırma sonrası	36		
400°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası	41		26,73
500°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası		43	8,97

Çizelge 6.41'de 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin mekanik alaşımlandırma ve ısıt işlemler sonrasında kristalit boyut değerleri yer almaktadır. 3 saatlik öğütme sonrasında kristalit boyut değeri 15,55nm'dir. 400°C ve 500°C'de 1 saat ısıt işlem sonrasında kristalit boyut değerleri yaklaşık 1,5 kat artmıştır.

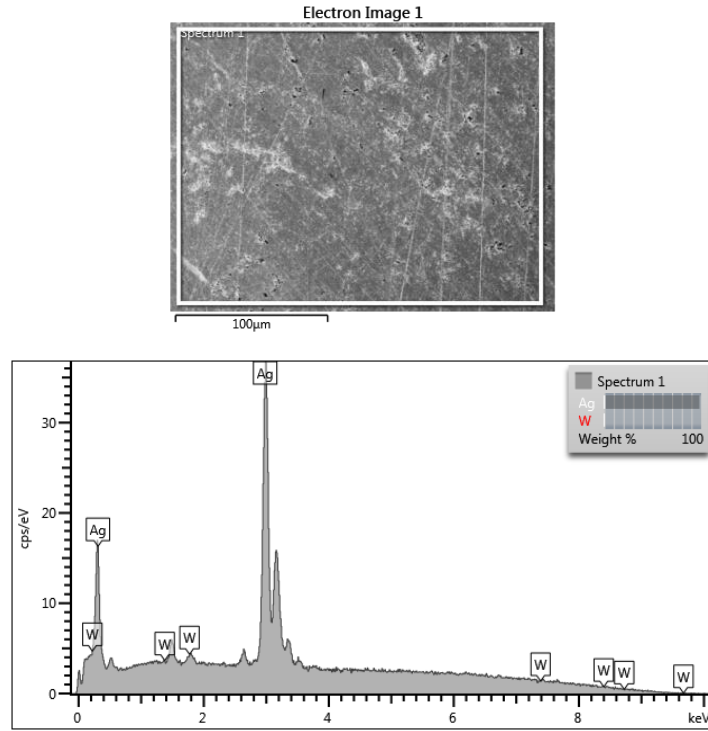
Çizelge 6.41. 3 saat mekanik alaşımlandırılmış Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin mekanik alaşımlandırma ve ısıt işlemler sonrasında kristalit boyut değerleri.

	Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A.	Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. 400°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası	Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A. 500°C'de 1 saat ısıt işlem sonrası
Kristalit boyut (nm)	15,55	23,18	23,41
Artış oranı		1,49	1,51

Şekil 6.85 ve 6.86'da 3 saat öğütülmüş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak EDS ile elde edilmiş haritalama ve görüntüleri verilmektedir. Haritalama analizleri incelendiğinde W katkı elementinin homojen dağıldığı gözlemlenmektedir. %1 atomca W katkısı ağırlıkça yaklaşık olarak %1,7'dir. Seçili alanda yapılan EDS analizinde ise yapıda Ag ve W bulunduğu görülmektedir. W miktarı ağırlıkça %1,74 olarak hesaplanmıştır. Bu durum da W katkısının homojen dağılmış olduğu gözlemlenmektedir.



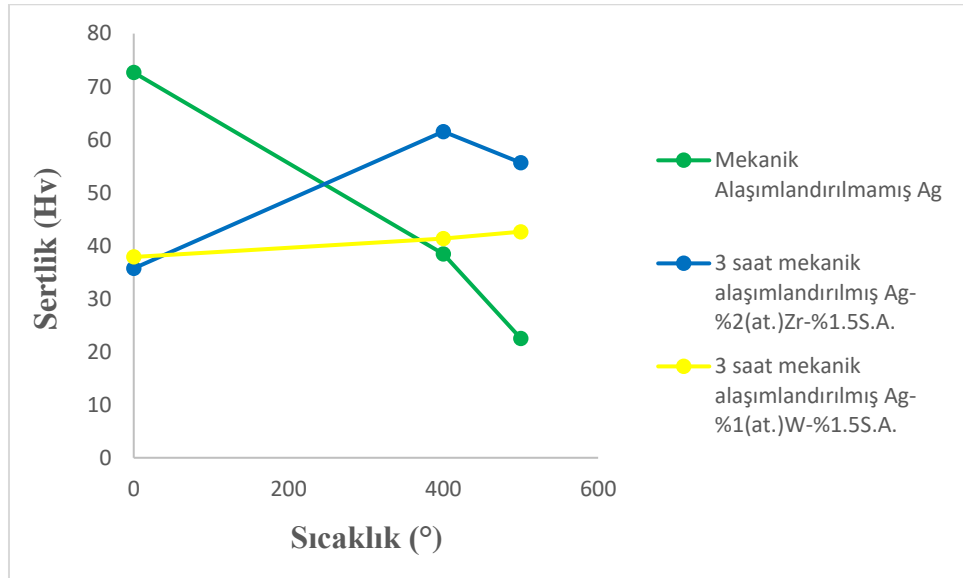
Şekil 6.85. 3 saat öğütülmüş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin SEM kullanılarak EDS ile haritalama görüntüleri.



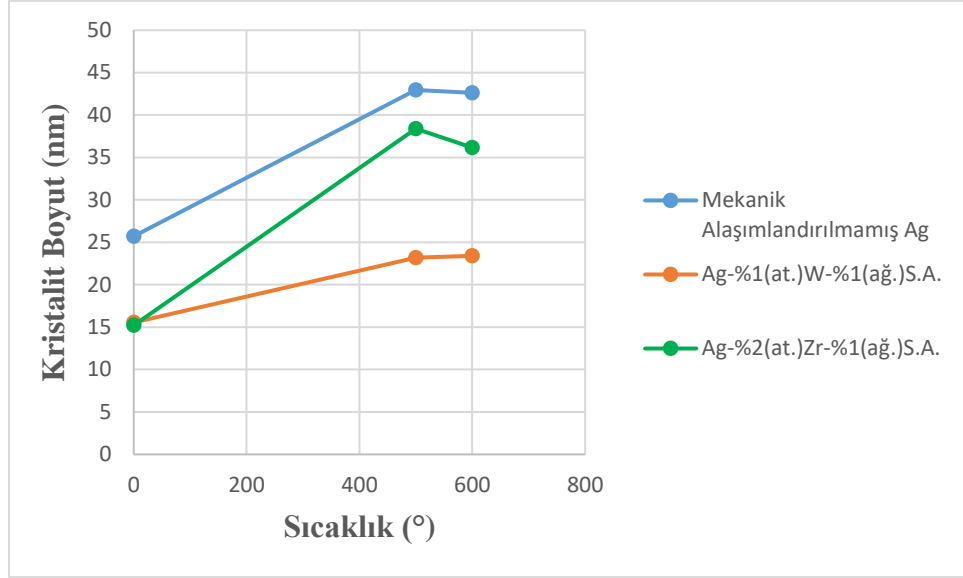
Şekil 6.86. 3 saat öğütülmüş Ag-%1(at.)W-%1,5(ağ.)S.A numunesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüleri ve EDS analizi.

Şekil 6.87 ve 6.88’de Ag grubuna ait numunelerin sertlik ve kristalit boyut değerlerini karşılaştırmalı olarak gösteren grafik yer almaktadır. Isıl işlemler sonrasında, mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesinin sertlik değeri düşerken hem Zr hem de W katkısı ile Ag sertlik değerleri artmıştır. W katkısı, mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesine göre hem daha ince kristalit boyut hem de ısıl işlemler sonrasında daha düşük

bir artış sergilemiştir. Kaptay (2019), çok kristalli nano-taneli (NG) alaşımların kararlılığı ile ilgili olarak yapmış olduğu çalışmada, W bazlı Ag sisteminde Ng kararlılığının güçlü olduğundan söz etmektedir (Kaptay, 2019). Ag matriste, Zr ile karşılaştırıldığında W katkı elementinin kristalit boyut üzerindeki etkisinin daha olumlu olduğu gözlemlenmektedir. Atwater (2012), yapmış olduğu çalışmada Cu – W sisteminde bu iki elementin sıvı iken bile tamamen karışmadığını, mekanik alaşımlandırmadan sonra da W'in Cu matriste ayrı parçacık halinde kalıp kinetik tavır sergilediğini rapor etmektedir. Ag – W sisteminde de XRD verilerine göre W pikleri ayrı olarak görülmektedir ve kristalit boyut artışı göz önünde bulundurulduğunda artışın nispeten az olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumda Ag –W sisteminde de W ayrı parçacıklar halinde dağılmıştır ve kinetik tavır sergilemiştir denilebilir.

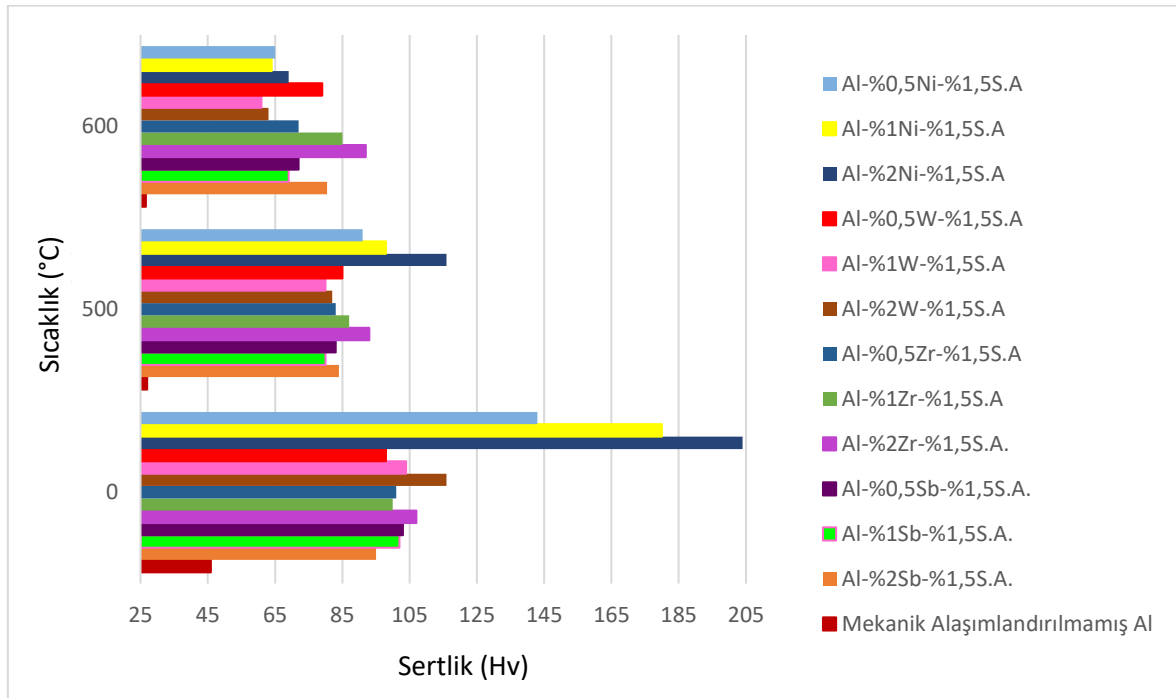


Şekil 6.87. Ag grubu numunelerinin karşılaştırmalı sertlik değerleri grafiği.

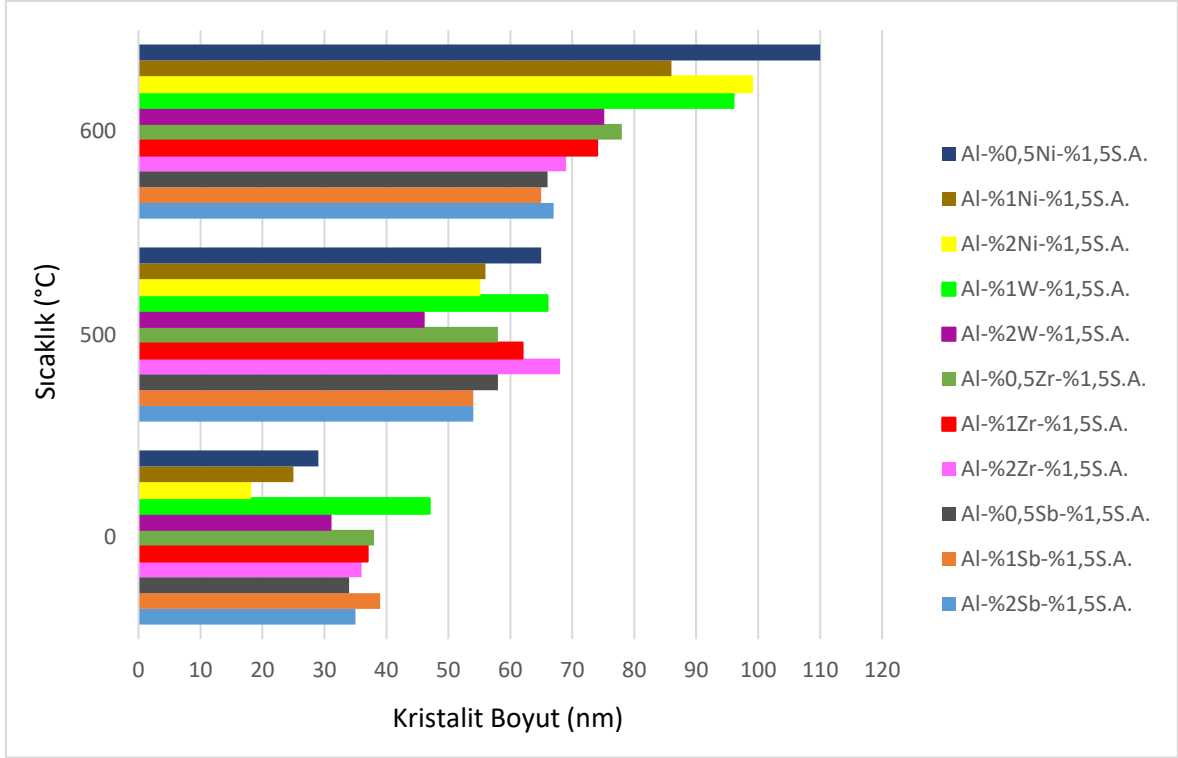


Şekil 6.88. Ag grubu numunelerinin karşılaştırmalı kristalit boyut değerleri grafiği.

Şekil 6.89 ve 6.90'da Al grubu numunelere ait sertlik ve kristalit boyut değerleri karşılaştırma yapmak ve tüm katkı elementlerinin etkilerini gözlemlemek amacıyla toplu olarak verilmektedir.



Şekil 6.89. Al grubu numunelere ait karşılaştırmalı sertlik değerleri.



Şekil 6.90. Al grubu numunelere ait karşılaştırmalı kristalit boyut değerleri.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sertlik düşüş yüzdeleri ve kristalit boyut değerleri göz önünde bulundurulduğunda mekanik alaşımlandırılmamış Al ile karşılaştırıldığında tüm katkı maddeleri kararlılıkta olumlu sonuçlar göstermişlerdir. Sb içeren numunelerde ısıtılma sonrası AlSb fazının oluşması özellikle sertlik üzerinde etkili olmuştur. Bu nedenle AlSb faz miktarı en çok %2 Sb numunesinde olduğu için sertlik düşüş yüzdesi en az olan %2Sb içeren numune olmuştur.

Zr miktarı arttıkça kristalit boyutta azalma görülmektedir. Kristalit boyuttaki kademeli azalışın sebebi mekanik alaşımlandırma sırasında yoğun plastik deformasyon, tekrar edilen kırılma ve toz parçacıklarının soğuk kaynamasıdır. Kristalit boyuttaki azalma sebebiyle Zr miktarı arttıkça pik genişliğinin arttığı gözlemlenmiştir. %1 ve 2 Zr içeren numuneler benzer değerler göstermiş olsa da hem sertlik düşüş yüzdesi hem de kristalit boyut göz önünde bulundurulduğunda 600°C’de en iyi performansı %2 Zr içeren numune sergilemektedir.

W, Al elementine göre daha sert bir faz olduğu için W katkı oranı arttıkça mekanik alaşımlandırma sonrası sertlik değerinin arttığı gözlemlenmektedir. Ancak W katkı miktarı arttıkça ısıtılma sonrası oluşan Al₁₂W faz miktarı arttığından sertlik düşüş yüzdesi artmaktadır. Bu durumda Al₁₂W fazının, özellikle sertlik üzerinde kötü etki yarattığından bahsedilebilir. Sertlik düşüş yüzdesi ve kristalit boyutunun kombine etkisine bakıldığında en iyi performansı %0,5W içeren numune sergilemektedir.

Nikel, alüminyuma göre daha sert olduğundan Ni katkısı arttıkça mekanik alaşımlandırma sonrası kristalit boyut azalmış; sertlik artmıştır. Ancak ısıtılma işlemlerinden sonra oluşan Al₃Ni fazı sebebiyle kristal boyuttaki artış ve sertlikteki düşüş yüzdesindeki artış çok fazla olmuştur.

Isıl işlemler sonrasında, mekanik alaşımlandırılmamış Ag numunesinin sertlik değeri düşerken, hem Zr hem de W katkısı ile Ag sertlik değerleri artmıştır. Katkı elementi olmadan Ag incelendiğinde, mekanik alaşımlandırma süresi arttıkça kristalit boyutun kademeli olarak

azaldığı gözlemlenmektedir. Ancak bu kademeli azalış sınırlıdır, süre daha da arttırılırsa topaklanma başlamaktadır.

Al grubunda en kötü etkiyi gösteren katkı elementi Ni olmuştur. Sb ve Zr birbirine çok yakın değerler sergilemişlerdir. 600°C'de 1 saat ısıtım işlem sonunda %2 Zr katkısı %2 Sb katkısına göre daha etkili olmuştur. Ag grubunda ise W katkı elementinin kristalit boyut üzerindeki etkisinin daha olumlu olduğu gözlemlenmektedir.

Taramalı elektron mikroskopunda yapılan haritalama ve EDS analizleri göz önünde bulundurulduğunda yapıda homojen dağılım sağlandığı gözlemlenmektedir. Kullanılan Sb ve W elementel tozlarının ön öğütülmesi homojen dağılımda etkili olmuştur.

Bu konuda yapılacak bilimsel çalışmalarla ilgili şu önerilerde bulunulabilir:

Nanokristalin malzemeler son yıllarda oldukça ilgi çekici malzemeler haline gelmiştir; ancak özellikle yüksek sıcaklık gerektiren mühendislik uygulamalarında tane boyutu kararsızlığından dolayı kullanımları uygun olmamaktadır. Bu bariyerin kaldırılması için eklenen katkı maddelerinin olumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. İntermetaliklerin tane üzerindeki yerleşimini gözlemlemek için TEM uygulanabilir. Al grubu numunelerde özellikle, Zr, Sb gibi daha olumlu sonuçlar gösteren katkı elementlerinin oranları arttırılarak kristalit boyut ve sertlik üzerindeki etkileri incelenebilir. Daha düşük sıcaklıklarda kademeli ısıtım işlemleri yapılarak kristalit boyut ve sertlik üzerinde sıcaklık etkisi de gözlemlenebilir. Al içinde çözünürlüğü az olan ve atom boyutu alüminyuma göre çok daha büyük olan başka katkı malzemeleri ile ısıtım kararlılık daha da geliştirilebilir. Yapılan çalışmada nikelin sertliği çok arttırdığı ancak sertlik düşüş yüzdesinin ve kristalit boyut artışının fazla olduğu gözlemlenmektedir. Bu nedenle Ni ile birlikte başka bir katkı maddesi eklenerek kombine etkisi araştırılabilir. Ni eklenerek daha kısa sürelerde, Al içinde Ni tam çözünmeden veya daha uzun sürelerde intermetalik oluşumu gerçekleştikten sonra termal kararlılık araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akay, I., 2010, Mekanik alaşımlandırma ile üretilmiş Mg_2Ni , $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$, $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$ ve $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$ alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri ve akımsız nikel kaplamanın etkisi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 107 s.
- Akdoğan Eker, 2008, A., Al ve Alaşımları, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Altuner, E. E., 2013, Nano kremlerin üretimi, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Anonim, 2020, 3D Ball Mill, <https://www.nagaosystem.com/faq/>, erişim tarihi: 24.11.2020.
- Arzpeyma G., 2011, Application of Engel-Brewer and Miedema semi-empirical models combined with entropy models to thermodynamic modelling of binary systems, M.Sc. thesis, Concordia University, 166 p.
- Atwater M.A., 2012, Stabilizing nanocrystalline copper and brass by solute addition, Doctor of Philosophy, North Carolina State University, 168 p.
- Atwater M.A., Scattergood R.O., Koch C.C., 2013, Stabilization of nanocrystalline copper by zirconium, Materials Science & Engineering A, 559, 250-256.
- Bakker H., 1998, Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model, Trans Tech Publications, Zurich, 78 p.
- Bishnoi A., Kumar S., Joshi N., 2017, Technique for characterization of nanomaterials and polymer nanocomposites, Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization, Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXRD), Elsevier, Chapter 9, p. 326.
- Chakravarty S., Sikdar K., Roy D., 2017, Stabilization of nanocrystalline Cu by Al addition, Materials characterization, 128, 189-194.
- Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P., 1967, Atomic screening constants from SCF Functions. II. atoms with 37 to 86 electrons, Journal of Chemical Physics, 47, 4, 1300-1307.
- Darling K.A., Roberts A.J., Mishin Y., Mathaudhu S.N., Kecskes L.J., 2013, Grain size stabilization of nanocrystalline copper at high temperatures by alloying with tantalum, Journal of Alloys and Compounds, 573, 142-150.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- de Boer F.R., Room R., Matterns W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K., 1988, Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, p. 559.
- Dębski A., Dębski R., Gašior W., 2014, New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies, Archives of Metallurgy and Materials, 59, 4, 1337-1343.
- El-Eskandarany, S. M., 2015, Mechanical Alloying (Second Edition), Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy, William Andrew Applied Science Publishers, p. 6-7.
- Gaşan, H., 2003, Mekanik alaşımlandırma yöntemi ile Al_{89.2}Fe_{10.8} üretimi ve amorf yapısının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, ESOGÜ FBE, 118 s.
- Gaşan, H., 2008, Mg-Esaslı hidrojen depolayıcı malzemelerin mekanik alaşımlandırma yöntemi ile üretilmesi ve depolama özelliklerine üretim koşullarının etkisi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 167 s.
- George Kaptay, 2019, Thermodynamic Stability of Nano-grained Alloys Against Grain Coarsening and Precipitation of Macroscopic Phases, Metallurgical and Materials Transactions, 50A, 4931-4947.
- Koch C.C., Scattergood R. O., Darling K.A., Semones J.E., 2008, Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions, Journal of Materials Science, 43, 7264-7272.
- Koch C.C., Scattergood R.O., Saber M., Kotan H., 2013, High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: Thermodynamic versus kinetic strategies, Journal of Material Research, 28, 13, 1785-1791.
- Kumar A.P., Muthaiah V.M.S., Mula, 2017, Effect of Nb, Y and Zr on thermal stability of nanocrystalline Al-4.5 wt.%Cu alloy prepared by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 722, 617-627.
- Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R., 1980, Cohesion in alloys – Fundamentals of a semi-empirical model, Physica, 100B, 1-28.
- Miedema A.R., Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R., Mattern W.M.C., 1989, Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys, North-Holland, Amsterdam, 758 p.
- Mula S., Setman D., Youssef K., Scattergood R.O., Koch C.C., 2015, Structural evolution of Cu_(1-X)Y_X alloys prepared by mechanical alloying: their thermal stability and mechanical properties, 627, 108-116.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Muthaiah, V.M.S., Mula, S., 2016, Effect of zirconium on thermal stability of nanocrystalline aluminium alloy prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 571-580.
- Roy D., Chakraborty S., Gupta A.K., Basu Mallick A., Koch C.C., 2020, Synergistic effect of Nb and Zr addition in thermal stabilization of nano-crystalline Cu synthesized by ball milling, *Materials Letters*, 271, 1-5.
- Saber M., Kotan H., Koch C.C., Scattergood R.O., 2012, Thermal stability of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Zr additions, *Materials Science & Engineering A*, 556, 664-670.
- Saber M., Kotan H., Koch C.C., Scattergood R.O., 2013, Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys, *Journal of Applied Pyhsics*, 113, 1-10.
- Suryanarayana C., Norton M.G., 1998, *X-Rays and Diffraction, A Practical Approach*, 275p.
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev V. V., 2001, The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, A304-306, 151-158.
- Suryanarayana, C., 2019, Mechanical alloying: A novel technique to synthesize advanced materials, *Research Official Journal of Cast*, 10, 1-17.
- Wang, W., 2000, Modeling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders, *Doctor of Philosophy Thesis*, 195 p.
- Yi X., Suzuki S., Liu X., Guo R., Akiyama T., 2017, Combustion Synthesis of β -SiAlON Using 3D Ball Milling, *Materials Science Forum*, 898, 1717-1723.
- Zhang R.F., Liu B.X., 2002, Proposed model for calculating the standard formation enthalpy of binary transition-metal systems, *Applied Physics Letters*, 81, 1219-1221.
- Zhang R.F., Sheng S.H., Liu B.X., 2007, Predicting the formation enthalpies of binary intermetallic compounds, *Chemical Physics Letters*, 442, 511-514.
- Zhang R.F., Rajan K., 2014, Statistically based assessment of formation enthalpy for intermetallic compounds, *Chemical Physics Letters*, 612, 177-181.
- Zhang R.F., Zhang S.H., He Z.J., Jing J., Sheng S.H., 2016, Miedema Calculator: A Thermodynamic platform for predicting formation entalpies of alloys within framework of Miedema's Theory, *Computer Physics Communications*, 209, 68-69.