

PAPER DETAILS

TITLE: Mekanik alasımlama ile üretilen Al-Cu-Ni-Ti alasiminin yapısal ve termal karakterizasyonu

AUTHORS: Seyit Çağlar, Mustafa Okumus, Baris Avar

PAGES: 1-15

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/3338518>



E-ISSN: 2717-8625

Sayı(Number) 9, Nisan(April) 2024

ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

Geliş Tarihi(Receive Date): 21.08.2023

Kabul Tarihi(Accepted Date): 28.03.2024

Mekanik alaşımlama ile üretilen Al-Cu-Ni-Ti alaşımının yapısal ve termal karakterizasyonu

Seyit Çağlar^{a*}, Mustafa Okumuş^b, Barış Avar^c

^aZonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye, ORCID: 0000-0002-0701-3029

^bBatman Üniversitesi, Fizik Bölümü, Batman, Türkiye, ORCID: 0000-0003-0369-7686

^cZonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye, ORCID: 0000-0002-6234-5448

Öz

Bu çalışmada $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ alaşımı, yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazı kullanılarak üretilmiştir. Farklı öğütme süreleri sonrasında elde edilen toz karışımların mikroyapıları ve termal davranışları X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ve diferansiyel termal analiz (DTA) ile karakterize edilmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla alaşımın yapısında başlangıç fazlarıyla beraber AlNi ve Al_3Cu_2 intermetalik fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Bununla birlikte toz karışımın artan öğütme süresiyle parçacık boyutunun küçüldüğü ve daha homojen bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. 30 saatlik öğütme sonrası elde edilen nihai alaşımın DTA analizinde kristallenme sıcaklıkları belirlenerek Kissinger metoduyla aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Al-esaslı alaşımlar, mikroyapı, termal özellikler, mekanik alaşımlama;

Structural and thermal characterization of Al-Cu-Ni-Ti alloy produced by mechanical alloying

Abstract

In this study, $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ alloy was produced by using a high energy ball milling equipment. The microstructures and thermal behaviours of the powder mixtures obtained after different milling times were characterised by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) and differential thermal analysis (DTA). It was determined that AlNi and Al_3Cu_2 intermetallic phases were formed in the structure of the alloy together with the initial phases with increasing milling time. However, it was observed that the particle size of the powder mixture decreased with increasing milling time and turned into a more homogeneous structure. After 30 hours of milling, the crystallisation temperatures were determined by DTA analysis of the final alloy and activation energies were calculated by Kissinger method.

© 2023 DPU All rights reserved.

Keywords: Al-based alloys, microstructure, thermal properties, mechanical alloying;

1. Giriş

Alüminyum (Al) alaşımları, oda sıcaklığında karakteristik ve mekanik özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Al-esaslı alaşımların karakteristik özgül mukavemeti, havacılık ve otomotiv endüstrisinde kullanımı için onları ideal bir malzeme haline getirir [1], [2], [3], [4], [5]. Ancak, günümüzde kullanılan Al-esaslı alaşımların bazı durumlarda yüksek sıcaklıklarda mukavemetini kaybetme eğiliminde olduklarından düşük sıcaklıklarda kullanılan ürünlerde tercih edilmektedir. Sıcaklık değişimi ile Al-esaslı alaşımlarında görülen mukavemet değişimi, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen aşırı tane büyümesinin neden olduğu mikroyapısal kararsızlığa atfedilebilir [6].

Al-esaslı alaşımların mukavemetine etki eden tane boyutunun performansı, Hall-Petch etkisi ile ilişkilendirilebilir. Nitekim tane boyutu, malzemenin mukavemeti ile ters orantılı olabilmektedir. Böylece tane boyutu küçüldüğünde alaşımların mukavemeti artmaktadır [7]. Bununla birlikte alaşımlar, aşırı yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında nanokristal saf alüminyumda ortaya çıkan mikroyapısal kararsızlıklar nedeniyle kararlılığını yitirmektedir. Nanokristal alüminyumdaki mikroyapısal kararsızlık, tane sınırları tarafından sağlanan toplam serbest enerjideki önemli artış nedeniyle meydana gelmektedir. Mevcut serbest enerjiyi azaltmak için tane büyüme mekanizmasını artırma eğiliminde olan ve böylece nanokristal malzemelerin tane sınır alanını azaltan büyük bir itici güç vardır [8]. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda tane sınırı sabitleme kuvveti, tane büyüme sürecini engellemeye yetecek kadar yeterli olmadığı düşünülmektedir. Bunun aksine, termodinamik kararlılıkta tane sınırı enerjisindeki azalma, tane sınırlarında ayrışma eğiliminde olan ve çözünen atomların ilave edilmesiyle elde edilmektedir.

Bu nedenle saf alüminyumun tane boyutu üzerindeki olumsuz etkisini azaltacak Al-esaslı kompleks alaşımların üretilmesi olası çözümlerden sadece biri olarak gözükmemektedir. Bu alaşımların yüksek sıcaklıklarda mukavemetinin artması, yapıda aşırı doymuş katı çözelti ve ikincil faz olan sert intermetaliklerin oluşmasıyla mümkündür. Katı çözelti oluşumu ve intermetaliklerin çökmesi alaşımın mikroyapısal kararlılığını artırmaktadır. Son yıllarda, daha yüksek performanslı malzemeleri elde etmek amacıyla Al-esaslı metal matrisli kompozitler veya nanokristal dağılmış amorf alaşımlar gibi malzemeler üzerine araştırmalar yapılmıştır [9], [10], [11], [12], [13]. Amorf, nanokristal ve intermetalik malzemeler gelişen teknolojiyle birlikte farklı uygulama alanlarına sahip olmasından dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir [14], [15]. Çok fazlı alaşımların mikroyapısını daha iyi kavramak ve endüstride uygulanabilir hale getirmek oldukça önemlidir. Bu nedenle, kompleks Al-esaslı alaşımlar araştırılmaya değer en potansiyel adaylar olmaya devam etmektedir [16]. Bu kapsamda bu çalışmada, kompleks Al-Cu-Ni-Ti alaşımının üretilmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmaktadır.

Çeşitli yöntemlerle üretilabilen Al-esaslı alaşımları, oda sıcaklığında ve toz metalurjisiyle üretmek istenildiği zaman uygulanabilecek en avantajlı yöntem mekanik alaşımlama yöntemi olarak karşımıza çıkar. Bu yöntem sayesinde pratik uygulamalarda kullanılacak toz malzemeleri, oda sıcaklığında ve arzu edilen parçacık boyutunda elde etmek mümkündür [17], [18]. Böylece mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak nanokristal, kuazikristal ve amorf yapıya sahip alaşımların üretilmesi ve karakterizasyonu konusunda literatürde Al-Cu-Ti [19] ve Al-Cu-Fe [20], [21] gibi Al-Cu esaslı alaşımların olduğu birçok çalışma yer almaktadır. Bununla birlikte intermetalik faz oluşumunun incelendiği Al-Fe-Ti ve Al-Cu-Ni-Ti gibi alaşım tozları karakterize edilmiştir [22].

Alüminyum alaşımları gibi, titanyum ve alaşımlarının otomotiv ve havacılık uygulamalarında tercih edilmesi üzerine oldukça fazla çalışma yapılmasının temel sebebi mukavemet/ağırlık oranının oldukça yüksek olması ve yüksek sıcaklıklarda bu iyi özelliklerini muhafaza edebilmesinden kaynaklanmaktadır. Özellikle Ti elementi, Al-Ni

alaşımlarıyla birlikte kullanıldığında üretilen malzemenin sürünme direnci oldukça iyi seviyelere ulaşmaktadır [23]. Bu nedenle, mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen Al-Cu-Ni-Ti tozlarının mükemmel aşınma direnci, yüksek mukavemet, yüksek sertlik, yüksek termal kararlılık, düşük yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalar için oldukça uygun olduğu düşünülmektedir [24], [25], [26], [27]. Bu kapsamda, bu çalışmada sünek (Al ve Cu) ve gevrek (Ni ve Ti) metal tozları, $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ (at.%) kompozisyonunu oluşturacak Şek.1'de mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı öğütme süreleri sonucunda elde edilen toz alaşımların faz değişimi X-ışını difraksiyonuyla (XRD), parçacık morfolojisindeki değişim taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) ile analiz edilmiştir. Alaşımların termal kararlılığı ise diferansiyel termal analiz (DTA) ile belirlenmiştir.

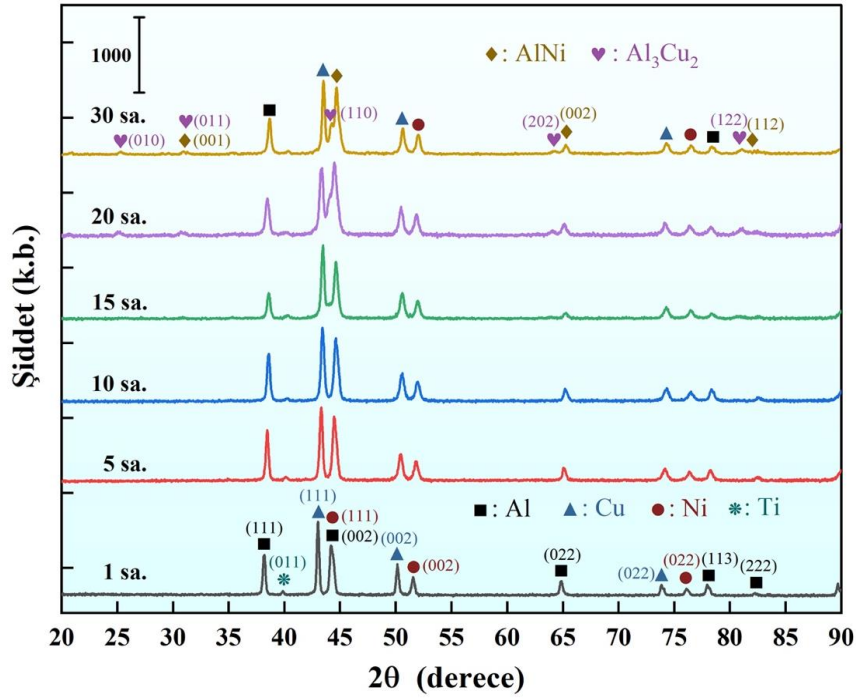
2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ (at.%) alaşımı, XQM-2 model yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazı kullanılarak üretilmiştir. Alaşımı oluşturan başlangıç elementel tozları %99 saflıkta Aldrich firmasından temin edilmiştir. Başlangıç tozlarının toz boyut aralıkları tedarikçi firmadan sağlanan değerlerdir. Al toz parçacıkları 50–120 μm , Cu toz parçacıkları 5–8 μm , Ni toz parçacıkları 1–10 μm ve Ti toz parçacıkları 100–200 μm arasındadır. Alaşımı oluşturan başlangıç elementel tozları %99 saflıkta Aldrich firmasından temin edilmiştir. Öğütme işlemi, argon atmosferi altında sertleştirilmiş paslanmaz çelik hazne ve bilyelerle 10:1 bilye/toz ağırlık oranında 350 rpm öğütme hızında belirli öğütme sürelerine kadar (1, 5, 10, 15, 20 ve 30 saat) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada öğütme hızı, mekanik alaşımlama işlemi sonucunda elde edilen $Al_{66}Co_{20}Cu_{14}$ alaşımı hakkındaki çalışma esas alınarak 350 rpm olarak belirlenmiştir[28]. Öğütme işlemi ne kadar hızlı gerçekleşirse toz parçacıklarına aktarılan enerji de o kadar yüksek olacaktır. Ancak belirli bir öğütme hızının üzerinde bilyeler, haznenin iç duvarlarında hareket ederek toz parçacıklarına herhangi bir çarpma kuvveti uygulamak için haznenin aşağısına düşemez. Bununla beraber yüksek öğütme hızlarda haznenin sıcaklığı yüksek bir değere ulaştığında tozlardaki yarı-kararlı fazların bozunmasına neden olur. Ayrıca öğütme haznesinin aşırı ısınması, daha yüksek plastik deformasyon sonucunda soğuk kaynaklanmada artışa neden olur ve toz parçacıkları öğütme haznesinin iç duvarlarına yapışabilir ve elde edilecek olan nihai toz miktarı bu nedenle daha düşük olabilir. Artan öğütme hızının bir başka dezavantajı da öğütme haznesi ve bilyelerin çok fazla aşınmasıdır ve bu da tozlarda kirliliğinin artmasına neden olabilir. Öğütme işlemi sonrası elde edilen toz alaşımların faz analizleri, Philips X'Pert PRO XRD cihazında $CuK\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 0.15406$ nm) ile $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ aralığında yapılmıştır. Öğütme işlemi süresince toz parçacıkları kaynaklanma, kırılma ve yeniden kaynaklanma işlemleri nedeniyle yoğun gerinime maruz kalır [29]. Dolayısıyla parçacıkların morfolojisinde meydana gelen değişim, Zeiss EVO LS10 SEM ve Bruker EDX dedektörü ile 20 kV potansiyeli altında incelenmiştir. Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen tozların termal analizleri, SII 6300 EXSTAR DTA cihazında 30-950 $^\circ C$ sıcaklık aralığında, 20 ml/dk. azot gazı akış hızı altında ve 30 $^\circ C/dk$. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ alaşımlarının kristalit boyutu (D), XRD verileri kullanılarak Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Uygun oranlarda tartılan başlangıç metal tozları, öğütücü bilyelerle birlikte öğütme haznesine konularak uygun süreler boyunca öğütülmüştür. Öğütme işlemine tabi tutulan toz karışımları, belirlenen sürelerde öğütme haznesinden çıkarılıp XRD, SEM-EDX ve DTA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Farklı öğütme sürelerinden (1, 5, 10, 15, 20 ve 30 saat) sonra elde edilen $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ alaşımının XRD sonuçları, Şek. 1'de görülmektedir. Mekanik alaşımlama işleminde; öğütücü tipi, öğütme haznesi ve bilyeleri, öğütme hızı, öğütme süresi, öğütme atmosferi, bilye-toz ağırlık oranı, işlem kontrol malzemesi ve öğütme sıcaklığı gibi toz yapısını etkileyen birçok parametre vardır. Dolayısıyla, bu çok sayıdaki işlem parametrelerini optimize ederek istenen toz

yapısını elde etmek mümkündür. Geleneksel toz alaşımlarda bu değişkenlerin öğütülmüş tozların yapısı üzerindeki etkisine dair detaylı çalışmalar yapılmış olsa da yeni alaşım sistemleri üzerinde detaylı çalışmalar mevcut değildir. Bu çalışmada, diğer parametreler sabit tutulup yalnızca öğütme süresi değiştirilerek öğütme süresinin $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ alaşımında yapısal ve termal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Şek. 1'deki XRD grafiği incelendiğinde öğütme işleminin 1, 5, 10 ve 15 saatlik sürelerinde alaşımı oluşturan başlangıç elementlerine ait piklerin yer aldığı görülmektedir. Bununla birlikte, öğütme süresinin artması Al (kübik, ICDD ref. no: 98-015-0692), Cu (kübik, ICDD ref. no: 98-018-0109), Ni (kübik, ICDD ref. no: 98-016-2415) ve Ti (hekzagonal, ICDD ref. no: 98-005-3784) fazlarına ait piklerin şiddetinde azalmaya ve genişlemeye neden olduğu anlaşılmaktadır. Öğütme işlemi ilerledikçe, ortaya çıkan yüksek enerji miktarı ve toz parçacıklarında oluşan kristalografik kusurların (nokta, çizgi ve düzlemsel kusurlar) artması nedeniyle pik genişlemesi artar. Öğütme işleminin 20 ve 30 saatlik sürelerinde ise alaşımın yapısında saf elementel piklerin yanı sıra, AlNi (kübik, ICDD ref. no: 98-060-4356) ve Al_3Cu_2 (hekzagonal, ICDD ref. no: 98-005-7668) AlNi (kübik, ICDD ref. no: 98-060-4356) ve Al_3Cu_2 (hekzagonal, ICDD ref. no: 98-060-4356) intermetalik fazlarına ait yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte, yapıda Ti elementini içeren bir bileşiğe ait fazın görülmemesi, diğerlerine kıyasla toz karışımındaki küçük ağırlık fraksiyonundan ve yüksek kafes gerilimi ile parçacık ve kristalit boyutun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [29]. Bu çalışmadaki toz karışımlarının öğütülmesiyle meydana gelen faz oluşumu, şu Şek.de özetlenebilir: Başlangıç toz karışımı → elementel fazlar → elementel fazlar + intermetalik fazlar.



Şek. 1. Farklı öğütme süreleri (1, 5, 10, 15, 20 ve 30 saat) sonrası elde edilen $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ tozlarının XRD desenleri.

$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ tozlarının mekanik alaşımlama süreleri ile ortalama kristalit boyutu ve örgü gerinimi arasındaki

ilişki Şek. 2’de yer almaktadır. Şek. 2’deki grafikten toz alaşımların kristalit boyutunun belirgin bir Şek.de azaldığı ve örgü gerinimi değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, öğütme işlemi süresinin artmasıyla toz parçacıklarında aşırı plastik deformasyon ve dislokasyonların meydana geldiğini belirtmektedir [29]. Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ alaşımlarının kristalit boyutu (D), XRD verileri kullanılarak Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır [30].

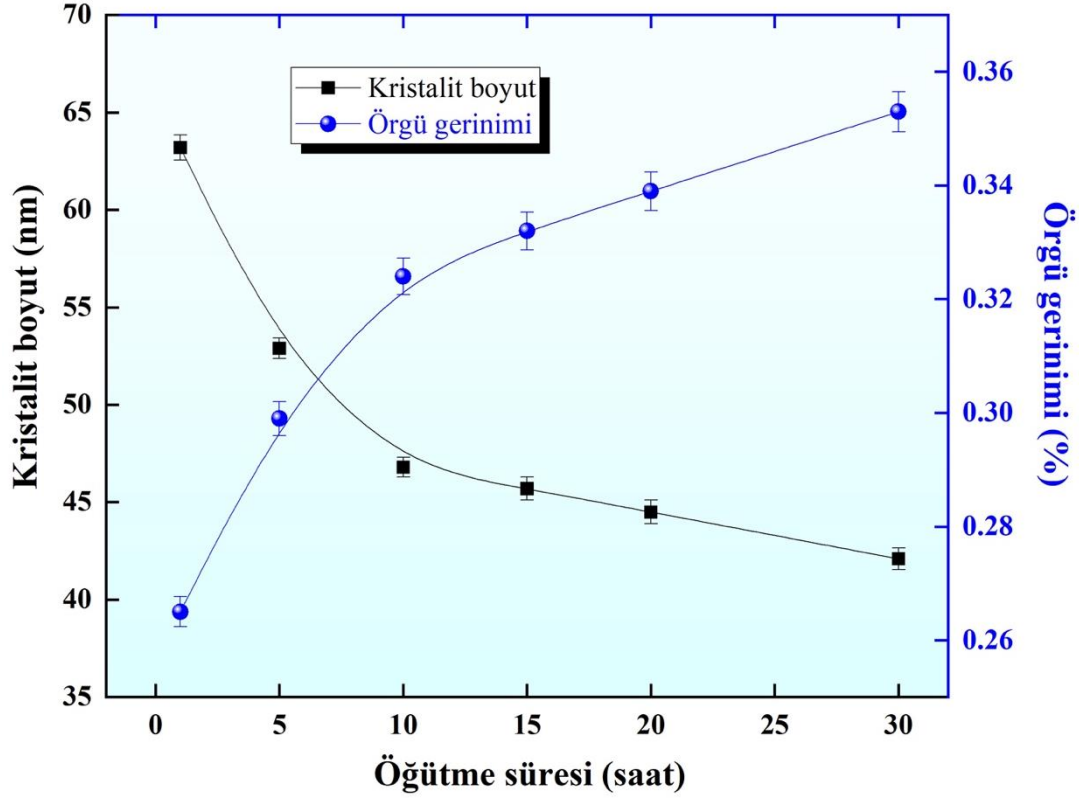
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Toz numunelerin örgü gerinimi (ϵ) değerleri, aynı XRD verileri için aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (2)$$

Burada; K = Scherrer sabiti, β = FWHM (piklerin yüksekliğinin yarısındaki tam genişlik), λ = X-ışını dalga boyu ve θ = radyan cinsinden pik yansıma açısıdır. Scherrer sabiti (K), partikül geometrisine ve numunedeki partikül boyutlarının dağılımına bağlıdır [31]. Bu durumda ise, K sabiti 0,94 olarak alınmıştır. Nihai olarak hesaplanan ortalama kristalit boyutu (D) ve örgü gerinimi (ϵ) değerleri tahmini bir hesaplamayı içermektedir. Ayrıca farklı bir yaklaşımla sonuçlar değerlendirilmek istense de bazı piklerin üst üste gelmesi sonucunda FWHM değerlerinin net olarak tespit edilememesinden elde edilen değerlerin birbirinden çok farklı olması nedeniyle Williamson-Hall yaklaşımı uygulanamamıştır.

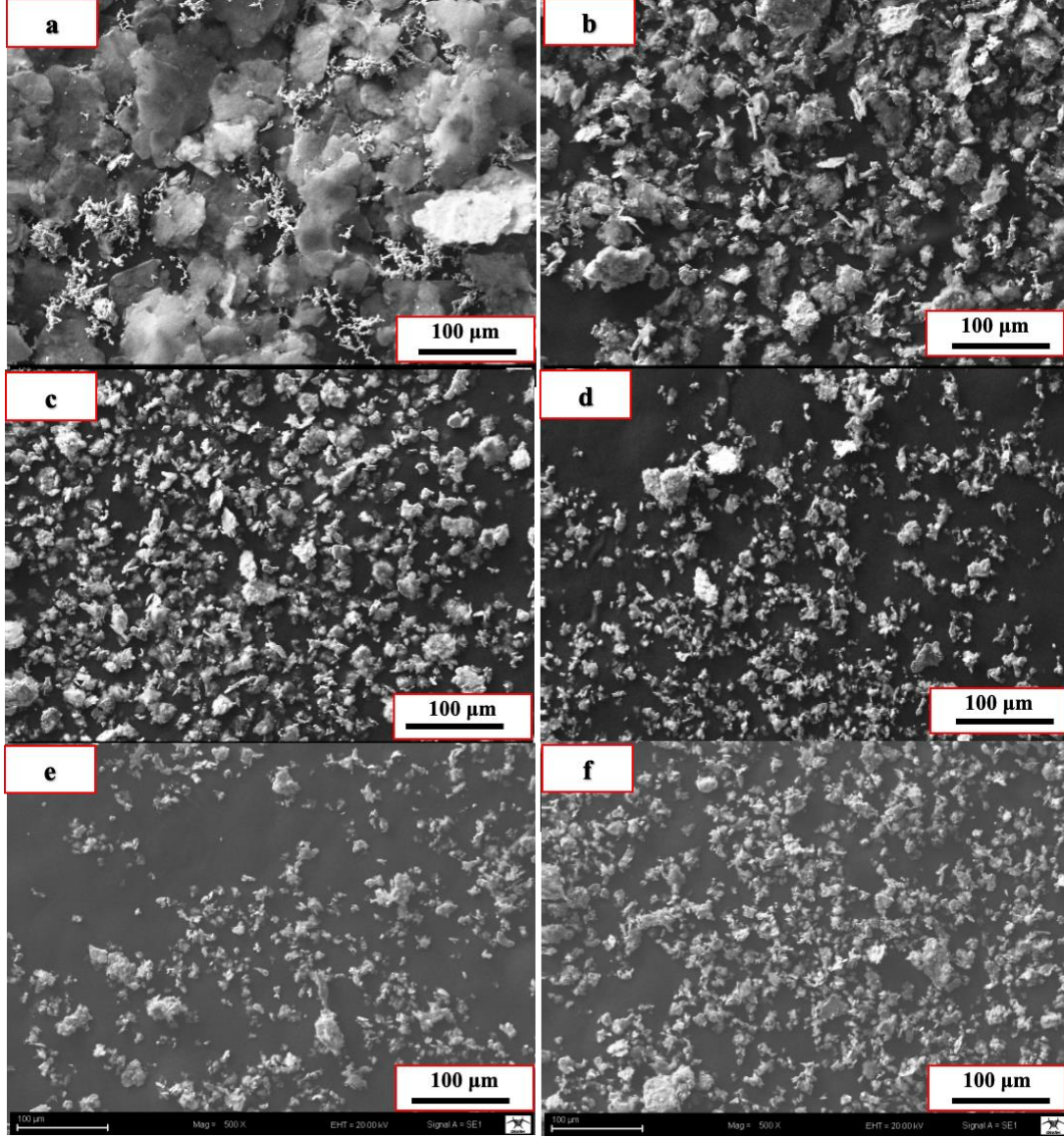
$Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ tozlarının 1 saatlik öğütme işlemi sonrası hesaplanan ortalama kristalit boyutu 63,2 nm olarak bulunurken, öğütme süresinin etkisiyle birlikte kristalit boyutta yaklaşık olarak %34’lük bir azalma meydana gelerek 30 saatlik öğütme işlemi sonrası tozların kristalit boyutunun 42,1 nm’ye düştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte, 1 saatlik öğütme sonrasındaki toz karışımların örgü gerinimi %0,265 iken, 30 saatlik öğütme sonrasında bu oranın %0,353’e arttığı hesaplanmıştır. Mekanik alaşımlama işlemi sırasında $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ tozları, yüksek enerjili çarpışmalardan ağır mekanik deformasyona maruz kaldığından, öğütme süresi arttıkça kristalit boyutları azalır ve artan dislokasyon yoğunluğu nedeniyle ortalama örgü gerinimleri artar. Dislokasyon yoğunluğu kritik bir değere yaklaştıkça, taneler düşük açılı alt sınırlardan ayrılarak daha küçük taneciklere ayrılmaktadır. Şiddetli plastik deformasyon nedeniyle alt taneler arasındaki hatalı yönelimler artar ve düşük açılı tane sınırlarının yerini yüksek açılı tane sınırları olarak nanokristal tanelerin oluşmasına neden olur. Öğütme süresince metal tozlarında görülen bu durum daha önce bildirilen sonuçlarla uyum içindedir [32], [33].



Şek. 2. $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ alaşımlarının öğütme süresince ortalama kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişim.

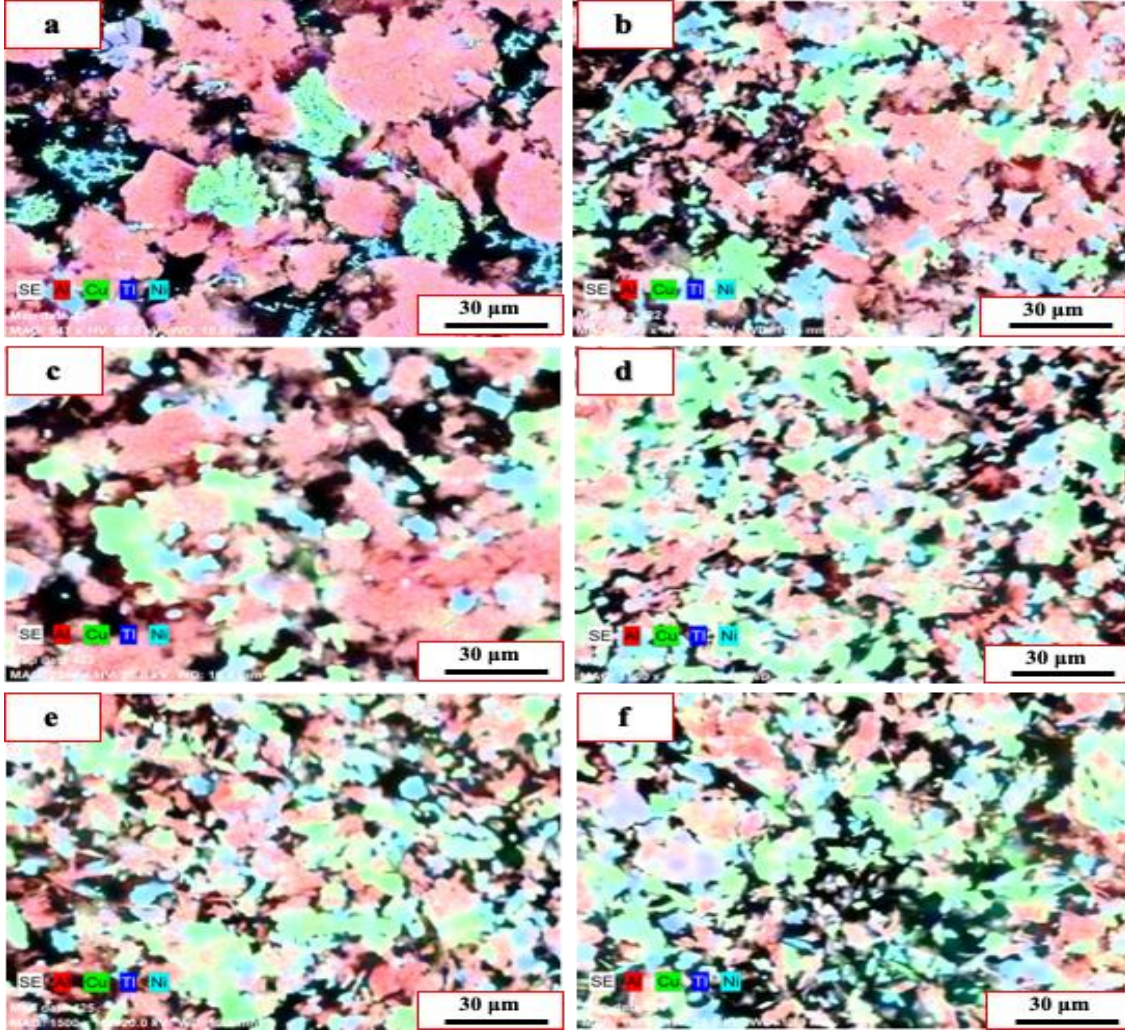
Mekanik alaşımlama yöntemiyle farklı sürelerde öğütülen $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ tozlarının homojenliği, parçacık boyutu ve mikroyapısal değişimleri tespit edebilmek amacıyla SEM ile morfolojik inceleme yapılmıştır. Değişen alaşımlama sürelerine (1-30 saat) bağlı olarak elde edilen $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ tozlarının SEM fotoğrafları Şek. 3'te verilmiştir. Şek. 3a'da görüldüğü gibi, 1 saat öğütülen toz parçacıklarının her biri farklı Şek. ve boyutlardadır. Şek. 3b'de görüldüğü üzere 5 saatlik öğütme işleminden sonra başlangıç toz parçacıkları, soğuk kaynaklanmayla birlikte birleşip tekrar kırılmaya maruz kaldıkça tozun morfolojisinde gözle görülebilir bir fark ortaya çıkmıştır. Şek. 3c'de ise toz parçacıklarının boyutları tekrarlı soğuk kaynaklanma ve kırılma işlemi sonrasında giderek küçülerek ve daha homojen hale gelmeye başlamıştır. Bu aşamada, parçacıkların deformasyonla birlikte mikroyapısındaki değişim bilye/toz arasında meydana gelen çarpma kuvvetiyle meydana gelmektedir. Şek. 3d ve 3e'de ise artan öğütme süresine bağlı olarak toz parçacıklarının boyutlarında az bir artış gözlemlenmiştir. Parçacık boyutlarında görülen nispeten bu artışa, yeni fazların oluşumunun etkisi olduğu düşünülmektedir. SEM fotoğrafları, XRD kırınım desenleriyle birlikte değerlendirildiğinde 15 saatlik öğütme işleminden sonra Ni ve Al metallerinin birleşerek AlNi fazını oluşturduğu görülmektedir. Bunun bir sonucu olarak parçacıkların birleşmesiyle toz boyutunda bir artış meydana geldiği düşünülmektedir. Şek. 3f'de görüldüğü gibi, $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ toz parçacıklarına etki eden çarpışma kuvveti 30 saat boyunca devam ettiğinde ise alaşımların mikroyapısı daha homojen hale gelmiş ve buna bağlı olarak tane boyutunda azalma meydana gelmiştir. Ancak, öğütme süresi arttıkça mikroyapı içerisinde topaklanmalar artmış,

bunun bir sonucu olarak yapı içerisinde yer yer daha büyük boyutlu parçacıklar oluşmuştur. Bu durum ise Cu, Ni ve Ti tozlarının Al içinde çözünmesi olarak nitelendirilebilir. Dolayısıyla, toz parçacıklarında istenilen mikroyapıyı elde etmek için mekanik alaşımlama yönteminde temel prensip olan soğuk kaynaklanma ve tekrar kırılma mekanizmasının doğru bir Şek.de tekrarlanması gerekmektedir.

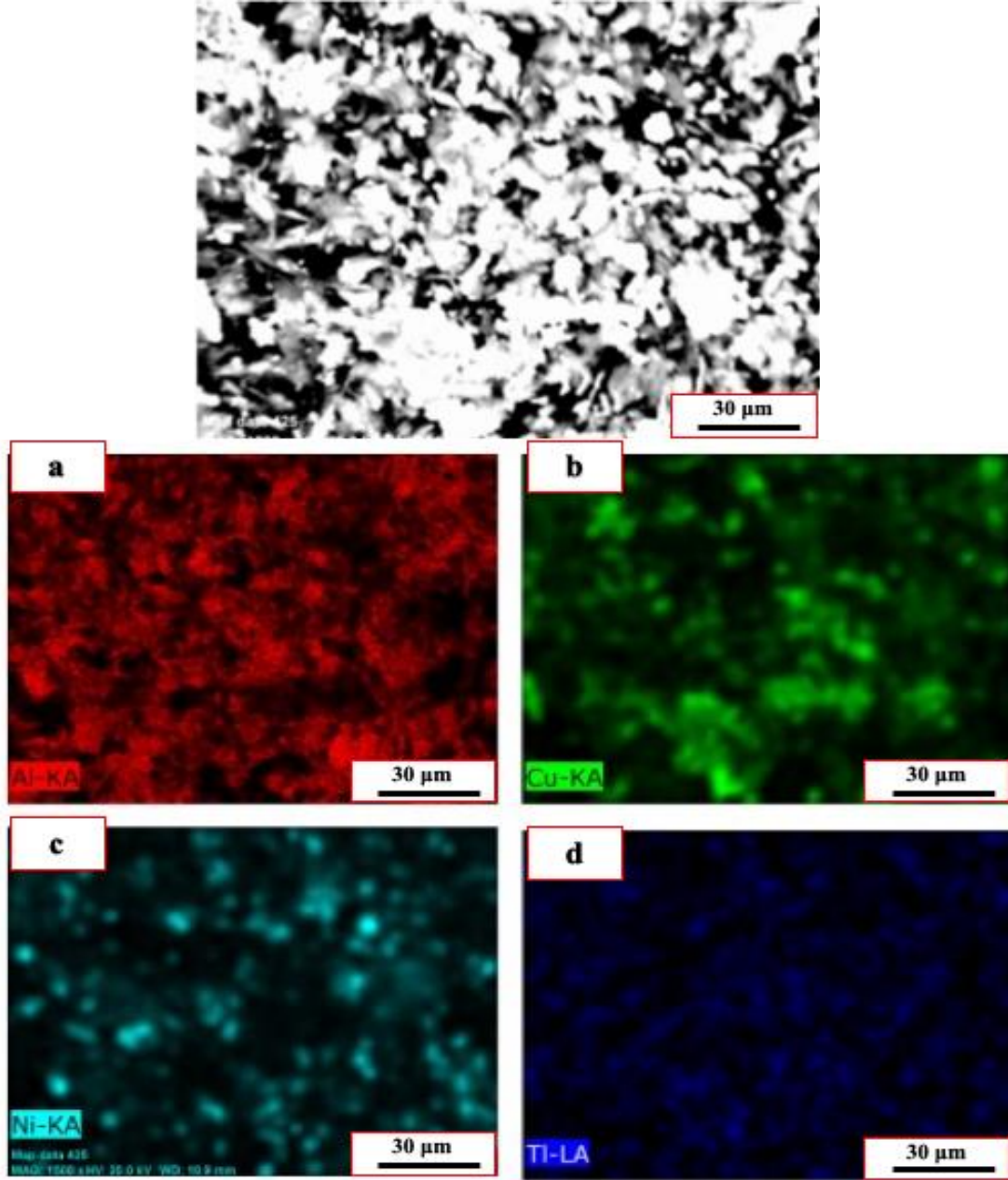


Şek. 3. Farklı öğütme süreleri; a) 1 sa., b) 5 sa., c) 10 sa., d) 15 sa., e) 20 sa., ve f) 30 sa., sonrası elde edilen $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ tozların SEM fotoğrafları.

Farklı sürelerde (1, 5, 10, 15, 20, ve 30 saat) öğütülmüş olan $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ tozlarının değişen mikroyapı ve elementel dağılımını incelemek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Değişen alaşımlama sürelerine (1-30 saat) bağlı olarak elde edilen $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ tozlarının EDX elementel haritalama görüntüleri Şek. 4'te yer almaktadır. Şek. 4a'da öğütme işleminin ilk 1 saatlik süresinde elde edilen tozların EDX analizinde sırasıyla kırmızı renk Al elementini, yeşil renk Cu elementini, mavi renk Ti elementini ve turkuaz rengi Ni elementini belirtmektedirler. Şek. 4(b ve c)'deki görüntülerde başlangıç elementlerinin birbiri ile karışmadığı ve genel olarak heterojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Al toz parçacıklarının oldukça büyük olduğu ve yapı içerisinde kümелendiği, ancak Cu, Ni ve Ti toz parçacıklarının ise kendi aralarında nispeten homojen olduğu ve Ni tozlarının bazı küçük koloniler oluşturduğu anlaşılmaktadır. Şek. 4d'deki EDX analizinde parçacık boyutlarında azalma ve buna bağlı olarak mikroyapıda homojenleşme eğiliminin olduğu görülmektedir. Ayrıca, XRD ve SEM sonuçları dikkate alındığında AlNi fazının olduğu ve Ni elementinin Al matrisi içerisinde çözündüğü düşünülmektedir. Dolayısıyla yapıda oluşan intermetalik fazların parçacık boyutunu artırdığı anlaşılmaktadır. Şek. 4e ve 4f'deki görüntülerde parçacık boyutunun tekrar küçüldüğü ve daha homojen bir yapının olduğu görülmektedir. Şek. 5'teki 30 saatlik öğütme işlemi sonrası elde edilen tozların EDX elementel haritalama görüntüleri bu durumu desteklemektedir. Elde edilen bu sonuçlar, Al-Si alaşımı için bildirilenlerle uyum içindedir [34].



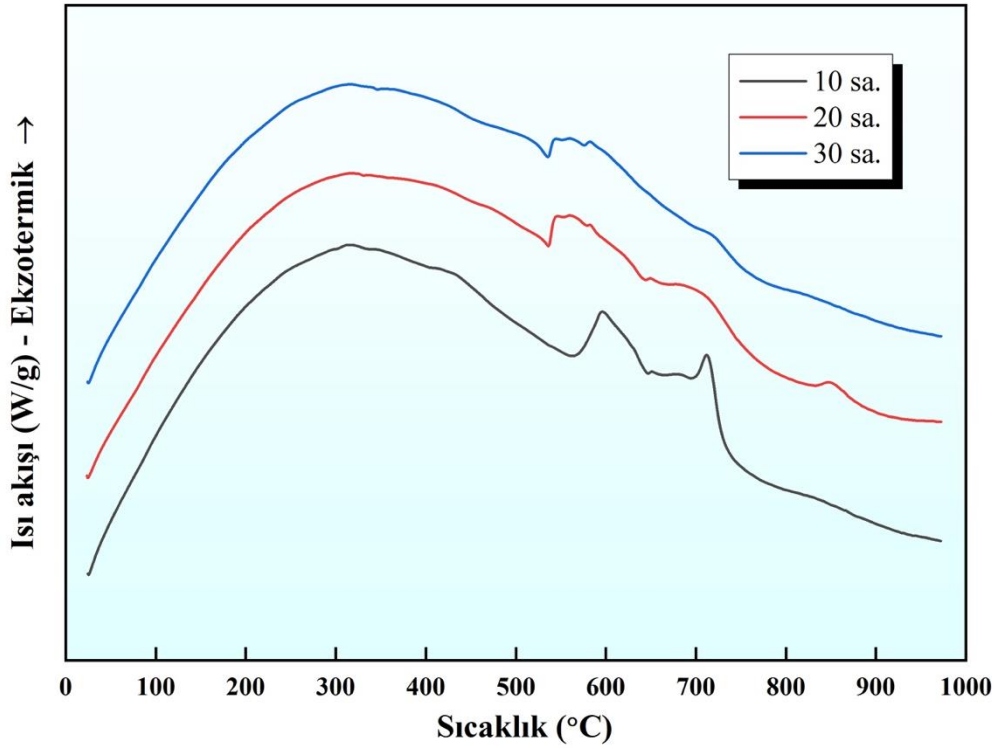
Şek. 4. Farklı öğütme süreleri; a) 1 sa., b) 5 sa., c) 10 sa., d) 15 sa., e) 20 sa. ve f) 30 sa. sonrası elde edilen $Al_{60}Cu_{20}Ni_{18}Ti_2$ tozların EDX haritalama görüntüleri.



Şek. 5. 30 saatlik öğütme sonrası elde edilen toz karışımın EDX elementel haritalama görüntüleri.

Yarı kararlı yapıların tespiti ve tanımlanması amacıyla kullanılan termal analiz yöntemi, teknolojik ve endüstriyel

uygulamalar için oldukça önemlidir [35], [36], [37], [38]. Bu nedenle, $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ toz alaşımlarında oluşan fazların termal davranışlarını belirlemek için termal analizler yapılmıştır. DTA, bir numunenin sıcaklığını artırmak için gereken ısı girdisini ölçmektedir. Artan sıcaklığa bağlı olarak alaşımdaki faz dönüşümü veya kimyasal reaksiyon ile meydana gelen enerji değişimlerinin tespit edilmesinde kullanılan yöntemlerinden bir tanesidir. DTA yöntemi, ısıtma veya soğutma sırasında numunede meydana gelen değişimlerin standart bir referans malzemeyle arasındaki sıcaklık farkı ölçümü prensibine dayanmaktadır. Farklı sürelerde (10, 20 ve 30 saat) öğütülmüş olan $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ tozlarının DTA analiz sonuçları Şek. 6'da yer almaktadır. 10, 20 ve 30 saatlik öğütmeler sonucunda elde edilen toz numunelerin termal davranışlarında 595 °C ve 650 °C civarında belirgin iki ekzotermik pikin olduğu görülmektedir. Bu durum, numunelerin XRD sonuçlarıyla kıyaslandığında 525-625 °C ve 690-710 °C aralığında oluşan ekzotermik piklerin sırasıyla AlNi ve Al_3Cu_2 fazlarının oluşumunu belirtmektedir. Artan öğütme süresiyle birlikte numunelerde görülen geniş pikler, yapısal deformasyon ve kafes geriniminden kaynaklanan iç gerilimin azalmasına işaret etmektedir.



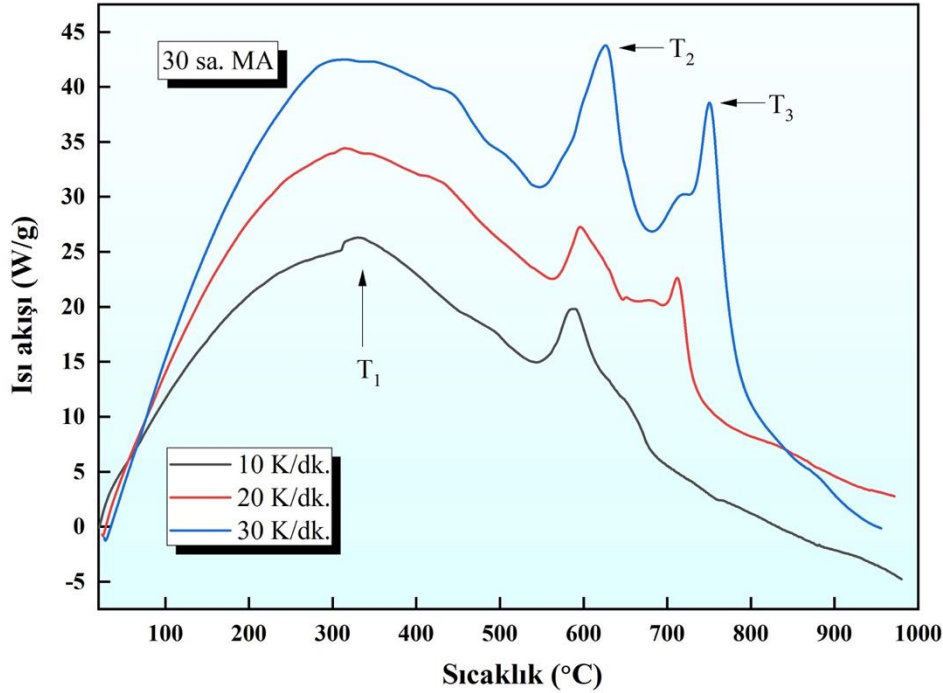
Şek. 6. Farklı öğütme süreleri (10, 20 ve 30 saat) sonrası elde edilen $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ tozlarının DTA analizleri.

Mekanik alaşımlama yöntemiyle elde edilen nihai alaşımda görülen faz oluşumunun kristallenme davranışını inceleyebilmek için Şek. 7'de gösterildiği gibi sırasıyla 10, 20 ve 30 K/dk. gibi farklı ısıtma hızlarında DTA çalışması gerçekleştirilmiştir. 30 saatlik alaşımda görülen üç ekzotermik pikin varlığı T_1 , T_2 ve T_3 ile belirtilen üç aşamalı bir kristallenme sürecini işaret etmektedir. Bununla birlikte, ısıtma oranlarındaki artışla DTA eğrilerindeki termal pik değerlerinin arttığı görülebilir, bu da alaşımın termal olarak yarı kararlı bir davranış gösterdiğini belirtmektedir. Bir kristallenme sürecini tanımlayan en karakteristik parametrelerden biri aktivasyon enerjisidir.

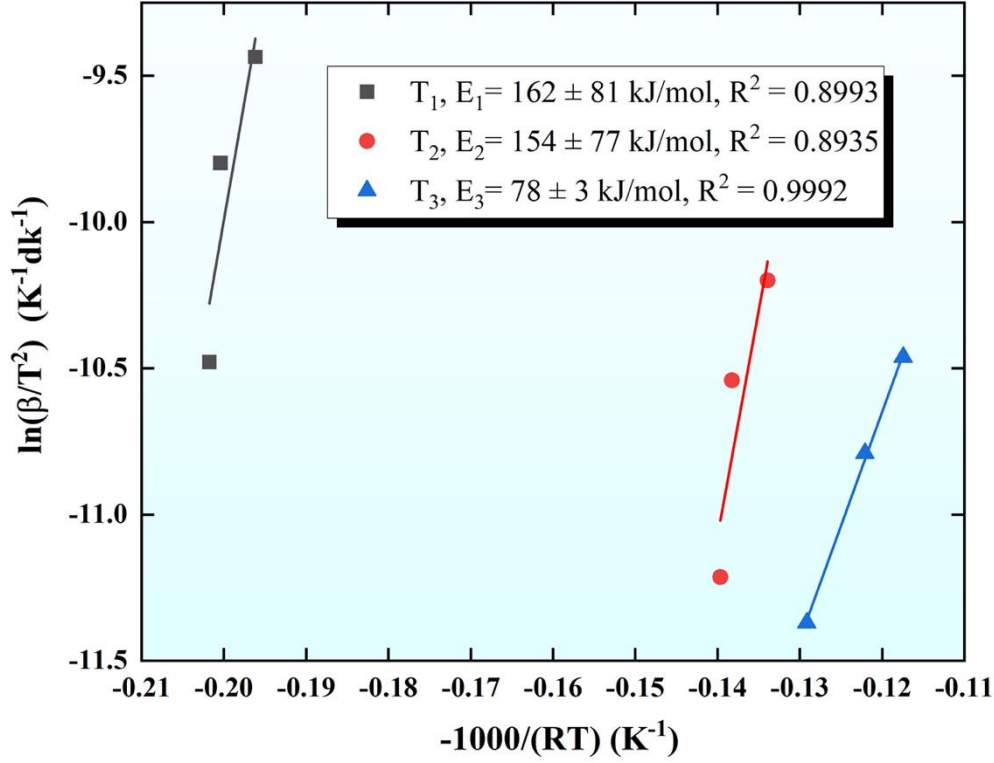
Aktivasyon enerjisi, bir kimyasal tepkimenin başlayabilmesi için aşılması gereken enerji bariyeridir. Tepkime başlamadan önce reaktiflerin bu enerji eşiğini aşmaları gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi, tepkimenin hızını ve oranına önemli derecede etki eden önemli bir faktördür ve tepkimelerin başlaması için kritik öneme sahiptir. 30 saatlik öğütme işlemi sonrası elde edilen alaşımda meydana gelen kristallenme sürecinin aktivasyon enerjisi (E_k), Şek. 8’de gösterilen Kissinger yöntemi uygulanarak hesaplanmıştır [39].

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = - \frac{E_k}{RT} + \text{sabit} \quad (3)$$

Burada; β = ısıtma oranı (10, 20 ve 30 K/dk.), R = gaz sabiti (8,314 J/mol.K), T = pik sıcaklığı (T_1 , T_2 , T_3), E_k = aktivasyon enerjisidir. Şek. 8’de görülen doğruların eğimi, aktivasyon enerjisi değerlerini elde etmek için kullanılmıştır. Eğimin değeri, doğru bir çizgi ile verilerin uyumunu temsil eder ve aktivasyon enerjisini ifade eden E_k değerini hesaplamak için kullanılmaktadır. Alaşımın DTA analizinde elde edilen pik sıcaklıkları (T_1 , T_2 , T_3) kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla $E_1 = 162 \pm 81$ kJ/mol, $E_2 = 154 \pm 77$ kJ/mol ve $E_3 = 78 \pm 3$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler, literatürde aynı kompozisyon ile ilgili çalışmalar olmadığı için Al-Cu alaşımlarıyla ilgili yapılan bazı çalışmalar ile kıyaslandığında ortalama E_k değerlerinin daha yüksek, ancak Ni-Ti alaşımlarına göre ise daha düşük olduğu görülmektedir. Genel olarak, yarı kararlı alaşımların aktivasyon enerjisi arttıkça alaşım daha kararlı hale gelmektedir. Alaşımların aktivasyon enerjilerindeki bu değişim, farklı kompozisyon ve mikroyapı ile ilişkili olabilir [40], [41].



Şek. 7. 30 saatlik öğütme sonrası elde edilen toz karışımının farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA grafikleri



Şek. 8. 30 saatlik öğütme işlemi sonrası elde edilen $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ alaşımların pik sıcaklıkları (T_1 , T_2 , T_3) için çizilen Kissinger doğruları.

4. Sonuçlar

Mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{18}\text{Ti}_2$ alaşımı, farklı öğütme süreleri (1, 5, 10, 15, 20 ve 30 saat) sonrasında XRD, SEM-EDX ve DTA çalışmaları ile incelenmiştir. XRD sonuçları, öğütme süresinin artmasıyla alaşımların yapısında başlangıç fazlarıyla beraber AlNi ve Al_3Cu_2 intermetalik fazlarının yer aldığını göstermiştir. Ayrıca, devam eden öğütme işlemi süresince toz numunelere ait kırınım piklerinin genişlemesi ve şiddetlerinin azalması, örgü gerinimindeki artış ve kristalit boyutundaki azalma ile ilişkili olduğunu belirtmiştir. SEM-EDX sonuçlarından, öğütme işleminin başlangıcında büyük boyutlu olan toz parçacıklarının soğuk kaynaklanma ve tekrar kırılma mekanizmalarının tekrarlanması sonucunda daha küçük boyutlu ve homojen yapıya dönüştüğü görülmüştür. Alaşımların termal kararlılığı DTA ile incelenmiş, nihai alaşımların aktivasyon enerjisi ilk üç kristallenme pikleri için sırasıyla 162 ± 81 , 154 ± 77 ve 78 ± 3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Öğütme işlemi sonrasında elde edilen tozların daha sonra mekanik ve fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesini yapabilmek için sıcak izostatik presleme, geleneksel sinterleme, mikrodalga sinterleme ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) gibi yöntemlerle iri hacimli hale getirilebilir.

Teşekkür

Yazarların özellikle teşekkür edecekleri kimse bulunmamaktadır.

Kaynakça

- [1] M. Baig, A. S. Khan, S.-H. Choi, and E. Lee, "Effect of Manufacturing Processes and Welding Type on Quasi-static and Dynamic Responses of Aluminum Alloys: Experiments and Modeling," *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 299–314, Sep. 2015, doi: 10.1007/s40870-015-0025-3.
- [2] H. R. AMMAR, M. BAIG, A. H. SEIKH, and J. A. MOHAMMED, "Effect of alloying elements on thermal stability of nanocrystalline Al alloys," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, no. 1, pp. 11–23, Jan. 2021, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65475-9.
- [3] H. YAYKAŞLI and M. GÖGEBAKAN, "AlMgTiB Alaşımının Yapısal, Isısal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi," *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 13, no. 1, pp. 572–581, Mar. 2023, doi: 10.21597/jist.1159904.
- [4] N. A. Gurbanov and M. B. Babanlı, "Investigation of Effects of Graphene Nanoplatelets Addition on Mechanical Properties of 7075-T6 Aluminium Matrix Hybrid Fibre Metal Laminates," *METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii*, vol. 43, no. 12, pp. 1589–1599, Dec. 2021, doi: 10.15407/mfint.43.12.1589.
- [5] Y. Gaylan, B. Avar, M. Panigrahi, B. Aygün, and A. Karabulut, "Effect of the B4C content on microstructure, microhardness, corrosion, and neutron shielding properties of Al–B4C composites," *Ceram Int*, vol. 49, no. 3, pp. 5479–5488, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.071.
- [6] A. Devaraj et al., "Grain boundary segregation and intermetallic precipitation in coarsening resistant nanocrystalline aluminum alloys," *Acta Mater*, vol. 165, pp. 698–708, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2018.09.038.
- [7] G. Meenashisundaram, M. Nai, and M. Gupta, "Effects of Primary Processing Techniques and Significance of Hall-Petch Strengthening on the Mechanical Response of Magnesium Matrix Composites Containing TiO2 Nanoparticulates," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 3, pp. 1256–1283, Jul. 2015, doi: 10.3390/nano5031256.
- [8] M. Saber, H. Kotan, C. C. Koch, and R. O. Scattergood, "Thermal stability of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Zr additions," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 556, pp. 664–670, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.07.045.
- [9] T. Masumoto, "Recent progress in amorphous metallic materials in Japan," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 179–180, pp. 8–16, May 1994, doi: 10.1016/0921-5093(94)90155-4.
- [10] C. S. Kiminami, N. D. Bassim, M. J. Kaufman, M. F. Amateau, T. J. Eden, and J. M. Galbraith, "Challenges in the Development of Aluminium-Based Bulk Amorphous Alloys," *Key Eng Mater*, vol. 189–191, pp. 503–508, Feb. 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.503.
- [11] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys," *Acta Mater*, vol. 48, no. 1, pp. 279–306, Jan. 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
- [12] T. ÇETİN, M. AKKAŞ, and M. BOZ, "Gaz atomizasyonu yöntemi ile üretilen AM60 magnezyum alaşım tozunun toz karakterizasyonu üzerine gaz basıncının etkisinin araştırılması," *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 35, no. 2, pp. 967–978, Dec. 2019, doi: 10.17341/gazimmfd.497759.
- [13] C. Kursun, M. Gao, S. Guclu, Y. Gaylan, K. A. Parrey, and A. O. Yalcin, "Measurement on the neutron and gamma radiation shielding performance of boron-doped titanium alloy Ti50Cu30Zr15B5 via arc melting technique," *Heliyon*, vol. 9, no. 11, p. e21696, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e21696.
- [14] J. Eckert, L. Schultz, and K. Urban, "Formation of quasicrystals by mechanical alloying," *Appl Phys Lett*, vol. 55, no. 2, pp. 117–119, Jul. 1989, doi: 10.1063/1.102394.
- [15] M. El-Eskandarany, "Mechanically induced cyclic crystallineamorphous transformations of ball milled Co50Ti50 alloy," *Scr Mater*, vol. 36, no. 9, pp. 1001–1009, May 1997, doi: 10.1016/S1359-6462(97)00011-0.
- [16] M. Gazizov, C. D. Marioara, J. Friis, S. Wenner, R. Holmestad, and R. Kaibyshev, "Precipitation behavior in an Al–Cu–Mg–Si alloy during ageing," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 767, p. 138369, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.138369.
- [17] H. YAYKAŞLI and M. GÖGEBAKAN, "Al50Si25B25 alaşımının mikroyapı, termal ve mekanik özelliklerinin incelenmesi," *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Dec. 2022, doi: 10.28948/ngumuh.1089483.
- [18] M. Gogebakan, C. Kursun, and J. Eckert, "Formation of new Cu-based nanocrystalline powders by mechanical alloying technique," *Powder Technol*, vol. 247, pp. 172–177, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.07.019.
- [19] D. K. Misra, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, "Devitrification of rapidly quenched Al–Cu–Ti amorphous alloys," *Bulletin of Materials Science*, vol. 26, no. 5, pp. 553–558, Aug. 2003, doi: 10.1007/BF02707356.
- [20] M. Gogebakan, B. Avar, and M. Tarakci, "Microstructures and mechanical properties of conventionally solidified Al63Cu25Fe12 alloy," *J Alloys Compd*, vol. 509, pp. S316–S319, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.10.179.
- [21] B. Avar, M. Gogebakan, and F. Yilmaz, "Characterization of the icosahedral quasicrystalline phase in rapidly solidified Al–Cu–Fe alloys," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 223, no. 11–12, pp. 731–734, Dec. 2008, doi: 10.1524/zkri.2008.1077.
- [22] H. R. AMMAR, M. BAIG, A. H. SEIKH, and J. A. MOHAMMED, "Effect of alloying elements on thermal stability of nanocrystalline Al alloys," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, no. 1, pp. 11–23, Jan. 2021, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65475-9.
- [23] I. Boromei, A. Casagrande, F. Tarterini, G. Poli, P. Veronesi, and R. Rosa, "Ni–Al–Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Oxidation behaviour in the 750–900°C range," *Surf Coat Technol*, vol. 204, no. 11, pp. 1793–1799, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.11.018.
- [24] S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, "Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic

AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying,” *J Mater Sci*, vol. 45, no. 19, pp. 5158–5163, Oct. 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4246-5.

[25] Z. Chen, W. Chen, B. Wu, X. Cao, L. Liu, and Z. Fu, “Effects of Co and Ti on microstructure and mechanical behavior of Al_{0.75}FeNiCrCo high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 648, pp. 217–224, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.08.056.

[26] J.-M. Wu, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, and H.-C. Chen, “Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content,” *Wear*, vol. 261, no. 5–6, pp. 513–519, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.12.008.

[27] C.-J. Tong et al., “Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36, no. 5, pp. 1263–1271, May 2005, doi: 10.1007/s11661-005-0218-9.

[28] M. OKUMUŞ, “Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Üretilen Nanoyapılı Al₆₆Co₂₀Cu₁₄ Tozlarının Termal ve Mikroyapısal Özellikleri,” *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 9, no. 1, pp. 366–375, Mar. 2020, doi: 10.17798/bitlisfen.566046.

[29] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog Mater Sci*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

[30] P. Scherrer, “Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 26, pp. 98–100, 1918.

[31] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size,” *J Appl Crystallogr*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978, doi: 10.1107/s0021889878012844.

[32] B. Avar and S. Ozcan, “Structural evolutions in Ti and TiO₂ powders by ball milling and subsequent heat-treatments,” *Ceram Int*, vol. 40, no. 7, pp. 11123–11130, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.137.

[33] B. AlMangour, D. Grzesiak, and J.-M. Yang, “In situ formation of TiC-particle-reinforced stainless steel matrix nanocomposites during ball milling: Feedstock powder preparation for selective laser melting at various energy densities,” *Powder Technol*, vol. 326, pp. 467–478, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2017.11.064.

[34] W.-K. Kang, F. Yılmaz, H.-S. Kim, J.-M. Koo, and S.-J. Hong, “Fabrication of Al–20wt%Si powder using scrap Si by ultra high-energy milling process,” *J Alloys Compd*, vol. 536, pp. S45–S49, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.01.106.

[35] D. H. Kim, W. T. Kim, and D. H. Kim, “Formation and crystallization of Al–Ni–Ti amorphous alloys,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 385, no. 1–2, pp. 44–53, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.04.016.

[36] C. Kursun and M. Gogebakan, “Characterization of nanostructured Mg–Cu–Ni powders prepared by mechanical alloying,” *J Alloys Compd*, vol. 619, pp. 138–144, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.126.

[37] J. J. Suñol, J. M. Güell, J. Bonastre, and S. Alleg, “Structural study of nanocrystalline Fe–Co–Nb–B alloys prepared by mechanical alloying,” *J Alloys Compd*, vol. 483, no. 1–2, pp. 604–607, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.07.212.

[38] L. Shaw, H. Luo, J. Villegas, and D. Miracle, “Thermal stability of nanostructured Al₉₃Fe₃Cr₂Ti₂ alloys prepared via mechanical alloying,” *Acta Mater*, vol. 51, no. 9, pp. 2647–2663, May 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00075-2.

[39] H. E. Kissinger, “No Title,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 57, no. 4, pp. 217–221, 1956.

[40] M. GÖGEBAKAN, “Hızlı katılaştırma ve mekaniksel alaşımlama yöntemleri ile üretilen Al₈₅Ni₅Fe₅Nd₅ alaışımının yapısal ve ısısal özellikleri,” *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Jan. 2023, doi: 10.17714/gumusfenbil.1105885.

[41] H. Fang, B. Wong, and Y. Bai, “Kinetic modelling of thermophysical properties of shape memory alloys during phase transformation,” *Constr Build Mater*, vol. 131, pp. 146–155, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.064.