



Mekanik Alaşım ile Üretilen Nanokristal Fe₆₀Al₃₀Cu₁₀ (at.%) Tozların Yapısal ve Mekanik Özellikleri

Barış AVAR^{1,*}, Tuncay ŞİMŞEK², Musa GÖĞEBAKAN³

¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 67100, ZONGULDAK

²Mersin Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Endüstri Ürünleri Tasarımı Bölümü, 33343, MERSİN

³Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 46100, KAHRAMANMARAŞ

Öz

Bu çalışmada, nanoyapılı Fe(Al,Cu) katı çözeltilisi, elementel tozların mekanik alaşım (MA) işlemi ile sentezlenmiştir. Toz karışımlar, 50 saatlik öğütme süresince çeşitli zaman aralıklarında gezegensel bilyeli değirmende öğütülmüştür. Numunelerin yapısal ve mekanik özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu/ enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) ve Vickers sertlik (HV) testi ile incelenmiştir. 10 saatlik öğütme işleminden sonra bütün Al ve Cu atomları ymk-Fe(Al,Cu) katı çözeltilisini oluşturmak üzere Fe kafesi içinde çözülmüştür. Toz alaşımların parçacık morfolojisi öğütme süreleri boyunca soğuk kaynaklanma, kırılma ve kararlı durum aşamalarını göstermiştir. 50 saatlik öğütme işleminden sonra parçacık boyutu ve kristalit boyutu, sırasıyla ~ 500 nm ve ~ 6 nm'ye düşmüştür. Bununla birlikte, mikrosertlik değerleri artan öğütme süresiyle birlikte artmıştır.

Makale Bilgisi

Başvuru: 15/10/2018

Düzeltilme: 04/01/2019

Kabul: 13/01/2019

Anahtar Kelimeler

Mekanik alaşım

Fe-Al-Cu alaşımı

XRD

SEM

Vickers sertlik

Keywords

Mechanical alloying

Fe-Al-Cu alloy

XRD

SEM

Vickers hardness

Structural and Mechanical Properties of Nanocrystalline Fe₆₀Al₃₀Cu₁₀ (at.%) Powders Prepared by Mechanical Alloying

Abstract

In the present study, the nanostructured Fe(Al,Cu) solid solution was synthesized by mechanical alloying (MA) process of the elemental powders. The powder mixtures were milled in a planetary ball mill for various periods of time, up to 50 h. The structural and mechanical properties of the samples were studied by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) and Vickers microhardness test. Results indicated that after 10 h of milling, all Al and Cu atoms were dissolved into the Fe lattice to form bcc-Fe(Al,Cu) solid solution. The particle morphology of the alloys was followed the cold welding, fracturing and steady state stages during milling times. Both particle size and crystallite size were reduced to ~500 nm and ~6 nm, respectively after 50 h of milling. However, the microhardness values increased with the increasing milling time.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Malzeme biliminde alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin araştırılarak geliştirilmesi konusunda yapılan çalışmalar, mikroyapısı tamamen farklı olan yeni alaşımların keşfedilmesine yol açmıştır. Bu alaşımların en önemlilerinden bazıları yarıkararlı alaşımlar olarak bilinen amorf, nanokristal ve kuazikristal alaşımlarıdır. Bunlar arasında nanokristal malzemeler, kristal boyutu 100 nm'nin altında tek-fazlı ya da çok-fazlı polikristallerden oluşmaktadır. Malzeme içinde homojen olarak dağılan nanoboyutlu kristaller, malzemeye yeni özellikler kazandırmaktadır. Bu nedenle nanokristal malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, aynı kompozisyondaki polikristal malzemelerin özelliklerinden farklı ve çoğu zaman daha üstündür. Kristal tane boyutu azalarak nanoboyut mertebelerine ulaşıldığında bu tür malzemelerin sertlik özelliklerinde büyük ölçüde iyileşmeler olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, bu alaşımların korozyona karşı dirençleri ve manyetik özelliklerinin normal kristal yapıdaki karşıtlarından tamamen farklı olduğu ve

*İletişim yazarı, e-mail: barisavar@beun.edu.tr

bazı durumlarda ise daha üstün özellikler sergiledikleri rapor edilmiştir [1-4]. Örneğin Fe-esaslı nanokristal alaşımlar; yüksek mukavemet, korozyona karşı dirençleri ve hafif olmaları bakımından otomotiv ve uçak sanayinde, iletkenlik, ısı kaybının az olması ve iyi manyetik özellikleri bakımından elektrik ve elektronik sanayinde, özellikle başta güç dağıtım trafoları olmak üzere manyetik kayıt, video ve kayıt sistemlerinin manyetik okuyucu yapımında kullanılmasıyla teknolojinin birçok alanında nanokristal malzemeler kullanılmaktadır [5].

Mekanik alaşımlama (MA), endüstriyel ölçekte nanoyapılı toz malzemelerin hazırlanması için ilgi çekici ve hızlı gelişen yöntemlerden biridir. Katılaştırma işlemine kıyasla, MA ile nanokristal fazın elde edilmesi daha kolaydır. MA işlemi, katı halde gerçekleştiği için denge diyagramlarının belirlediği şartların dışına çıkılabilmektedir [2,6]. Dolayısıyla MA tekniği ile oda sıcaklığında, daha geniş bir bileşim aralığında nanokristal alaşımların üretimi mümkündür.

Son yıllarda Fe-Al, Fe-Cu ve Fe-Al-Cu alaşım sistemlerinin MA ile üretilmesi üzerine bir takım çalışmalar bildirilmiştir. MA işlemi sonucunda elde edilen α -Fe(Al) aşırı doymuş katı çözelti fazının çoğunlukla $x \leq 60$ at.% Al durumunda gerçekleştiği, ancak bazı çalışmalarda da $x = 75$ at.% Al durumunda olduğu bildirilmiştir [7-10]. Eckert ve ark. [11], Fe_xCu_{100-x} sisteminde tek-fazlı yüzey merkezli kübik (ymk) alaşımlarının $x < 60$ olduğunda ve tek-fazlı hacim merkezli kübik (hmk) alaşımlarının $x > 80$ olduğunda MA ile elde edilebileceğini rapor etmişlerdir. Bu alaşım sistemlerine üçüncü elementlerin eklenmesi, malzemelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde ve alaşım tasarımında kritik öneme sahiptir. Krifa ve ark. [12], $Fe_{50}Al_{30}Cu_{20}$ (wt.%) alaşımında öğütme işleminin ilk safhasında Al ve Cu atomlarının Fe içinde çözüldüğünü, öğütmenin sonunda ise yaklaşık 9 nm kristalit boyutuna sahip hmk Fe(Al,Cu) katı çözeltisi oluştuğunu belirtmişlerdir. Öğütme işlemine tabi tutulan metal tozların manyetik davranışının, kristalit boyutun azalmasıyla birlikte mikroyapısal değişime bağlı olduğu bulunmuştur. Aynı yazarların yaptığı bir diğer çalışmada ise [13], MA işlemi uygulanan $(Fe_{60}Al_{40})_{80}Cu_{20}$ (wt.%) tozların ilk saatlerinde Fe(Al,Cu) katı çözeltisi içerisinde homojen olmayan Cu dağılımı meydana gelmiş, X-ışını difraksiyonu (XRD) analizinde Cu, Fe(Al) ve Fe (Al,Cu) olmak üzere üç farklı faz belirlenmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla beraber bütün Cu atomları, Fe(Al) örgüsünde çözünerek 10 nm ortalama kristalit boyutuna sahip nanokristal Fe(Al,Cu) katı çözeltisini oluşturmuştur. Böylece kristalit boyutun azalmasıyla daha sert ferromanyetik malzeme elde edilmiş ancak, termal titreşimler nedeniyle yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliklerde bir düşüş meydana gelmiştir. Bu çalışmada ise MA ile elde edilen $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ (at.%) toz alaşımların yapısal ve mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Farklı öğütme süreleri sonrasında elde edilen alaşımlar XRD, SEM/ EDX ve Vickers sertlik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

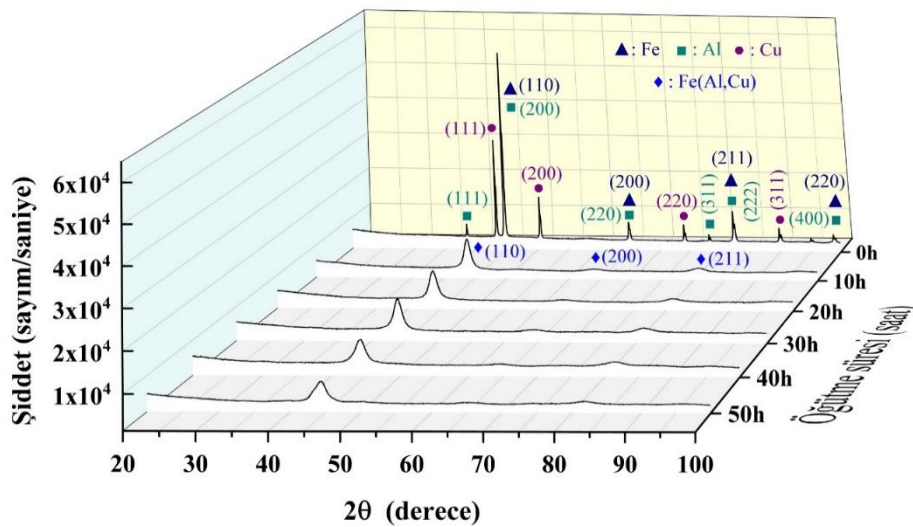
Bu çalışmada elementel Fe (Merck, % 99.9, < 10 μ m), Al (Merck, % 99.5, < 45 μ m) ve Cu (Merck, % 99.9, < 63 μ m) tozlarından MA tekniğiyle nanoyapılı $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ (at.%) alaşımı sentezlenmiştir. Deneyle, gezegensel tip öğütücüde (Fritsch Pulverisette-5) argon atmosferinde 250 ml hacimli paslanmaz çelik havan ve 10 mm çapa sahip bilyelerle gerçekleştirilmiştir. Tozların oksitlenmemesi için tüm tartım ve numune alım işlemleri argon atmosferli eldivenli kabinde yapılmıştır. $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ kompozisyonunu oluşturan tozlar 10, 20, 30, 40 ve 50 saat süre ile öğütülmüştür. Belirli periyotlarda atmosferli kabin içerisinden bir miktar toz alınarak analiz edilmiştir. Bilye-toz kütle oranı 10:1, dönme hızı olarak ise 300 dev/dak olarak belirlenmiştir. MA deneylerinde aşırı ısınmadan kaçınmak ve verimi artırmak için, her 20 dakika öğütme işleminden sonra 20 dakika bekleme ve her 40 dakikada bir ters yönde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen alaşım tozlarının faz yapıları XRD (Panalytical Empyrean) ile belirlenmiştir. $CuK\alpha$ ışınması ($\lambda=1.54\text{\AA}$), 45 kV voltaj ve 40 mA akım ile 2θ aralığı 20° den 100° ye kadar 0.026° adım aralığında ölçümler alınmıştır. Tozların faz tanımlamaları, kristalit boyutları ve örgü gerinimleri X'Pert High Score yazılımı ve ICDD-PDF 2 dataları ile belirlenmiştir. Alaşım tozlarının morfolojileri, parçacık boyutu ölçümleri ve EDX haritalama incelemeleri FEI-Quanta FEG 450 marka SEM cihazı ile ve bu cihaza bağlı Bruker Quantax 200 marka EDX ile yapılmıştır. Toz alaşımların yüzey sertliklerini ölçmek için Vickers uçlu Shimadzu HMV-2 model mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Ölçüm öncesi sentezlenen tozlar, tek eksenli hidrolik pres kullanımı ile 15 MPa basınç altında 5 dakika bekletilerek soğuk preslenmiştir. Preslenen numuneler epoksi-resin malzemesiyle tabletler halinde kalıplanarak sonrasında zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Ölçümler, 25 °C'de 980.7 mN ($HV_{0.1}$) yükte 10 s bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Yüzey sertlik değerleri aşağıdaki eşitlikle (Eş. 2.1) ile hesaplanmıştır.

$$HV = \frac{2P \sin \frac{\theta}{2}}{d^2} = \frac{1.854P}{d^2} \quad 2.1$$

Burada; P uygulanan yük, d uygulanan yük sonucu oluşan izin köşegen uzunluğu, θ ise elmas ucun zıt yüzeyleri arasındaki açı olup, 136° 'dir. Ölçüm yapılan her bir numunenin 5 farklı bölgesinden alınan sertlik değerlerinin ortalaması dikkate alınmıştır.

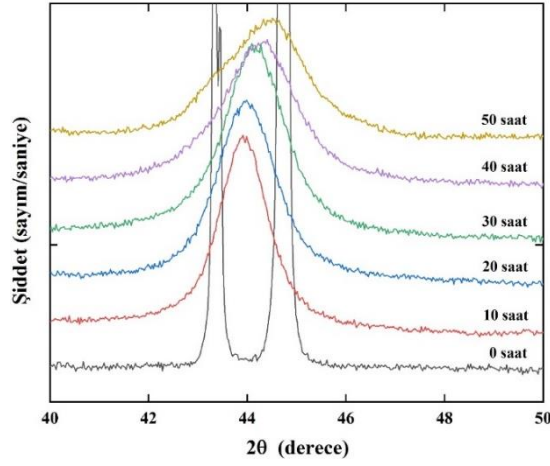
3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULT AND DISCUSSION)

Şekil 1'de 50 saate kadar mekanik alaşımlanan $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ tozlarının XRD grafiği verilmiştir. Paslanmaz çelik hazne içerisinde öğütülen tozlar, her 10 saatte bir atmosfer kontrollü kabin içerisinde alınarak XRD ile incelenmiştir. Başlangıç elementel tozlarının XRD deseni incelendiğinde (0 h), başlangıç tozları olan hmk-Fe (Im-3m, ICDD Card No: 87-0721, kübik), ymk-Al (Fm-3m, ICDD Card No: 99-005, kübik) ve ymk-Cu (Fm-3m, ICDD Card No:04-0836, kübik) fazlarına ait pikler görülmektedir. İlk 10 saatlik öğütme sonrasında başlangıç tozlarından Al fazına ait (111), (200), (220), (311), (222) ve (400) pikleri ve Cu fazına ait olan (111), (200), (220) ve (311) karakteristik piklerin tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. Öğütmenin ilk aşamalarından itibaren Fe(Al,Cu) katı çözeltilisine ait $2\theta=43.88^\circ$, $2\theta=64.14^\circ$ ve $2\theta=80.79^\circ$ açılarında yansıyan pikler, başlangıç tozlarının hmk-Fe(Al,Cu) fazına dönüştüğünü göstermektedir. Bu durum ilk 10 saatlik öğütme sonrasında Al ve Cu elementlerinin Fe fazı içerisinde çözüldüğünü ortaya koymaktadır. MA işlemi sırasında katı çözelti oluşumu, öğütülmüş tozlar tarafından emilen büyük miktardaki örgü gerinimi enerjisine bağlıdır. Bu gerilmeler, öğütülmüş tozun örgüsünde birçok boşluk yaratmaya yönelik bir itici güç sağlama kapasitesine sahiptir. Böylece alaşım elementlerinin aktivasyon enerjisi azalır ve difüzyonun artmasına neden olur. Bu durum, alaşım elementlerinin örgü kusurlarında yer alma eğilimini artırır ve dolayısıyla katı çözelti formları oluşmaya başlar [14,15]. 20 saatlik öğütmede ise, oluşan yeni faza ait piklerin şiddeti azalmış ve piklerin altındaki alan genişlemiştir. Artan öğütme süresine bağlı olarak pik şiddetlerinin azalması ve Şekil 2'de görüldüğü üzere yansıma açılarının büyük 2θ açılara kayması, Fe fazı içerisinde zamanla Al ve Cu'nun çözünmesini ve parçacık boyutunun azaldığını göstermektedir. Öğütme süresinin artmasıyla piklerin genişlemesi, parçacıkların kristalit boyutunun azalmasıyla birlikte aynı zamanda örgü parametrelerindeki artıştan da kaynaklanmaktadır [12]. Bilindiği gibi MA işleminde tozlar bilyelere ve öğütme haznesine çarpışmanın etkisiyle soğuk kaynaklanmakta, yassılaşıp ve tekrar kırılmaktadır. Öğütme süresi arttıkça parçacıklar sürekli olarak bu yassılaşıp, kırılma ve soğuk kaynaklanmakta, parçacık boyutunun azalmasıyla yüzey alanı artmaktadır. Bu işlem devam ettikçe parçacıkların boyutunun azalmasıyla XRD deseninde yansıyan piklerin şiddeti azalmakta ve altlarında kalan alanlar genişlemektedir.



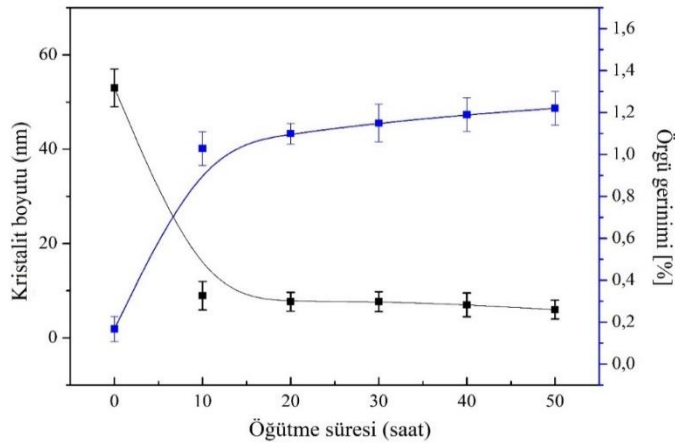
Şekil 1. $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ alaşımının farklı öğütme süreleri sonrası XRD desenleri

Al ve Cu'nun oluşan Fe(AlCu) fazı içerisindeki katı çözelti formu Şekil 2'de görülebilmektedir. Şekil 2'den öğütme süresinin artmasıyla Fe(AlCu) fazına ait 43.88° 'deki pikin daha büyük 2θ açılarına doğru kayması, öğütme süresine bağlı olarak katı çözelti yapısının oluşmaya devam ettiği, 50 saatlik öğütme sonrasında ise doygun bir çözelti meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu durum aynı zamanda öğütülen tozların kompozisyonu, örgü sıkışması ve Al ve Cu'nun Fe örgüsü içine girmesiyle ilişkilidir.



Şekil 2. Öğütme süresine bağlı olarak $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ alaşımının $2\theta=40-50^\circ$ arasındaki değişimi

Toz alaşımların MA süresince kristalit boyut ve örgü gerinimindeki değişimler ise Şekil 3'te görülmektedir. Genellikle, öğütme işleminin başlarında yumuşak olan başlangıç elementel tozları, çarpışmaların etkisiyle topaklanmakta ve bu aşamada tozların soğuk kaynaklanması daha baskın mekanizma olduğu için ortalama parçacık boyutu artarken, uzun öğütme sürelerinde tozlar daha kırılabilir olduğu için kırılma mekanizmalarının hızlanmasıyla parçacık boyutu ve buna bağlı olarak kristalit boyutu giderek azalmaktadır [16]. Şekil incelendiğinde, $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ katı çözeltilisinin kristalit boyutunun ilk 10 saat sonunda 55.90 nm'den 7.67 nm'ye çok hızlı bir şekilde düştüğü, artan öğütme süresine bağlı olarak kristalit boyutunda küçük değişimler gözlemlendiği ve 50 saat sonunda kristalit boyutunun yaklaşık olarak 5.99 nm olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç elementlerinin çözünmesinin, belirli bir doygunluğa ulaştığında kristalit boyutunda çok küçük değişimler olmaktadır. $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ 'nun örgü gerinimi ise öğütmenin ilk safhalarından itibaren tozların şiddetli plastik deformasyonu neticesinde artan sayıda matris dislokasyondan dolayı hızlıca artarak 20 saatlik öğütme sonrasında % 1.15 olmuştur. 20 saatten sonra yavaşça artarak 50 saatte maksimum değeri olan % 1.25'e ulaşmıştır. Dislokasyonların etkileşimi kristalit boyutunu azaltırken örgü gerinimini artırmıştır. MA işleminde tekrarlanan soğuk kaynaklanma, yassılaştırma ve kırılma mekanizmalarından kaynaklanan parçacıklardaki enerji artışından dolayı bu durumla sık bir şekilde karşılaşmaktadır [17]. Böylece parçacıkların boyutu azalırken örgü gerinimi değerleri artış göstermektedir.

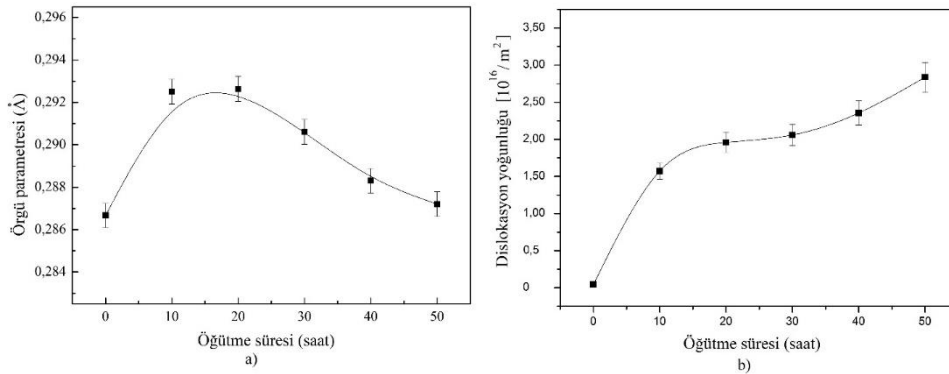


Şekil 3. $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ alaşımının öğütme süresine bağlı olarak kristalit boyutundaki ve örgü gerinimindeki değişimler

Şekil 4'te öğütme süresine bağlı olarak örgü parametresindeki ve dislokasyon yoğunluğundaki değişimler gösterilmektedir. Şekil 4(a)'dan öğütmenin ilk 10 saatinde alaşımın örgü parametresinin en yüksek değeri olan 0.292 nm'ye çıktığı tespit edilmiştir. Örgü parametresindeki bu artış Al ve Cu atomlarının Fe matrisi içerisinde hızlıca çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Örgü parametresindeki artışın diğer bir nedeni de örgü hatalarındaki (dislokasyonların) yoğunluğunun artması ve gerilme alanları üzerindeki nano tane sınırlarının neden olduğu örgü genişlemesidir [10,13,18].

Mekanik öğütmede çok yoğun çarpışmaların etkisiyle parçacıklar plastik deformasyona uğramakta ve dislokasyonlar, meydana gelen örgü kusurlarının en başlıcalarıdır. Dislokasyon yoğunluğu (ρ_D), aşağıdaki eşitlikle (Eş. 3.1) hesaplanabilir. Burada, b dislokasyonların Burgers vektörüdür (hmk yapısı için a , kristalin birim hücresi), D ortalama kristalit boyutu ve ε ortalama örgü gerinimi değerleridir. $Fe_{60}Al_{30}Cu_{10}$ tozları için hesaplanan dislokasyon yoğunlukları Şekil 4(b)'de verilmiştir. Şekilden dislokasyon yoğunluğunun (ρ_D), ilk 20 saatte hızlıca $1.96 \times 10^{16}/m^2$ değerine çıktığı, 30 saatte $2.08 \times 10^{16}/m^2$ ve 50 saatte $2.83 \times 10^{16}/m^2$ olduğu belirlenmiştir. Öğütmenin başlarında meydana gelen yoğun ve şiddetli plastik deformasyondan dolayı dislokasyon yoğunluğu değerleri hızlıca artarken, deformasyonun devam etmesiyle beraber kristaller, başlangıçta düşük açılı tane sınırları ile ayrılan alt kristallitlere bölünmekte ve dislokasyon yoğunluğunun art arda birikmesi nedeniyle 50 saatte maksimum değeri olan $2.83 \times 10^{16}/m^2$ ye ulaşmaktadır [17].

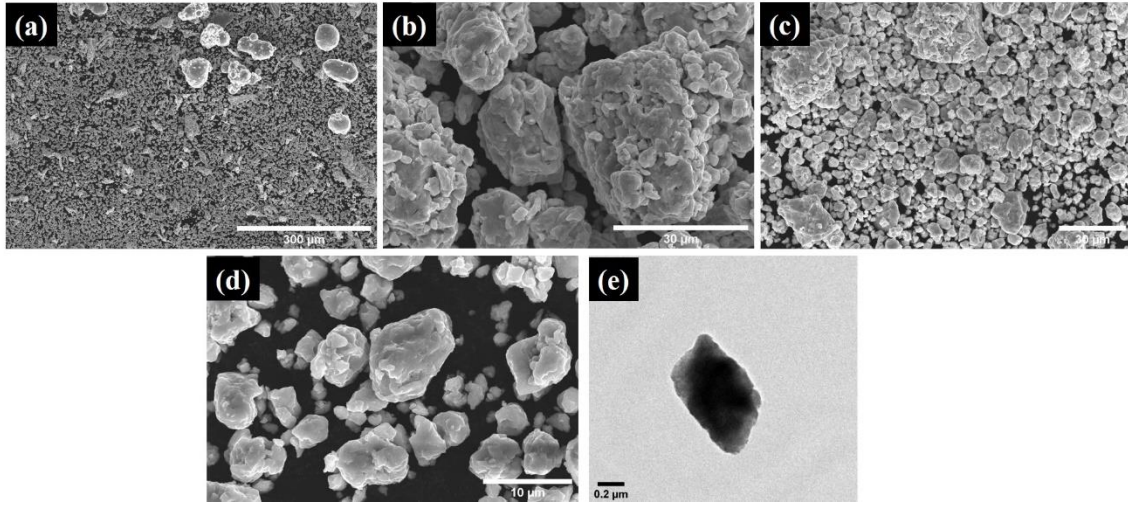
$$\rho D = 2\sqrt{3} \frac{(e^2)^{1/2}}{D.b} \quad 3.1$$



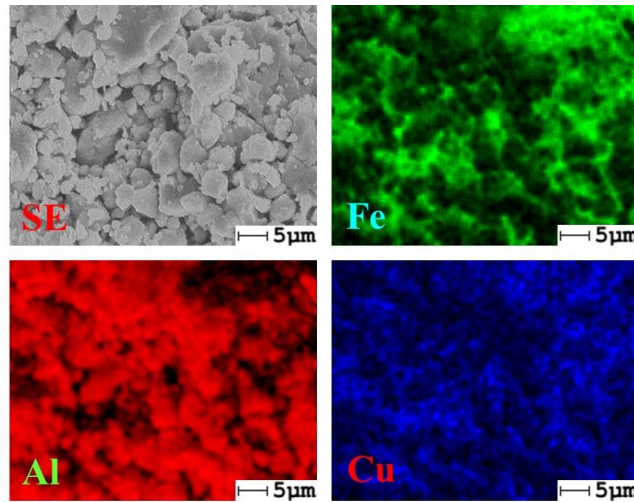
Şekil 4. Öğütme süresiyle (a) örgü parametresindeki ve (b) dislokasyon yoğunluğundaki değişim

Şekil 5(a)-(d)'de Fe-Al-Cu elementel tozlarının farklı öğütme sürelerinden (0, 10, 30 ve 50 saat) sonraki SEM morfolojileri görülmektedir. MA işlemi esnasında öğütücü hazne içerisine bilyelerle birlikte konan elementel toz karışımının bir kısmı, bilyelerin çarpması sırasında bilyeler arasında kalarak ezilir ve zamanla elementel tozların boyutu küçülmektedir. MA ile elementel tozların öğütülmesi süreci üç aşamadan oluşmaktadır: soğuk kaynaklanma, kırılma ve kararlı durum [6,19]. Şekil 5(a)'daki SEM fotoğrafında yaklaşık boyutları 3-80 μm arasında değişen Fe, Al ve Cu başlangıç elementel tozları görülmektedir. 10 saatlik öğütme sonrası bu tozlar, birbirleri ile ve bilyelerle çarpışması sonucu deformasyona uğrarlar. Yüklenen bu darbe enerjisi sebebiyle öğütmenin başlangıcında sünek olan elementel toz parçacıklarının birbirleriyle kaynaklaşarak iri taneli tabakalı bir yapı oluşturduğu gözlemlenmektedir. Bu aşamada soğuk difüzyon meydana gelmiştir ve daha büyük bir atomik yarıçapa sahip Fe, Al ve Cu'yu çözerek Fe(Al,Cu) katı çözeltili yapısı oluşmuştur. Şekil 5(b)'de görüldüğü üzere bu aşamada 10 ila 40 μm arasında değişen düzensiz şekilli ve geniş parçacıklar oluşmuştur. Devam eden deformasyonla birlikte bu katmanların ayrılmasıyla toz parçacıkları kırılıp parçalanmaya başlamış olup toz parçacıklarının boyutu yaklaşık 3-10 μm arasındadır (Şekil 5(c)). Bu esnada toz parçacıklarda meydana gelen deformasyon sertleşmesi sonucu örgü gerinimi değerleri de artmıştır (Şekil 3). Tekrarlanan soğuk kaynaklanma nedeniyle toz parçacıklarının kırılma sürecine girmiştir. Böylece parçacıklar içindeki katmanlar arası mesafe azalırken aynı zamanda sayısı da artmıştır. Bir süre sonra parçacıkların yapısı kararlı ve başlangıç kompozisyonu açısından homojen hale dönüşmektedir. Bu

aşamada toz parçacıkların morfolojileri dar bir boyut dağılımında olma eğilimindedir. Şekil 5(d)'den görüldüğü gibi parçacıkların yaklaşık boyutları 2-8 μm arasındadır. Parçacık boyutu, MA işleminin bu son aşamasında soğuk kaynaklanma ve parçalanma süreçlerinin dengeye ulaştığı sabit bir duruma ulaşmıştır. Şekil 5(e)'deki TEM fotoğrafında 50 saatlik öğütmeye ait toz parçacığının yaklaşık ortalama çapı 500 nm civarında görülmektedir. Kristalit boyutları ise XRD analizinden ~ 6 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6'daki $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{30}\text{Cu}_{10}$ alaşımının 50 saatlik öğütme sonrası EDX analizleri renkli haritalandırma ile yapılmıştır. Fe, Al ve Cu elementleri, haritalama analizi için belirli renklerle temsil edilmiştir. Görüntülerden Fe, Al ve Cu tozlarının birbiri içerisinde homojen olarak dağıldığı ve tek fazlı katı bir çözelti oluşturduğu anlaşılmaktadır.



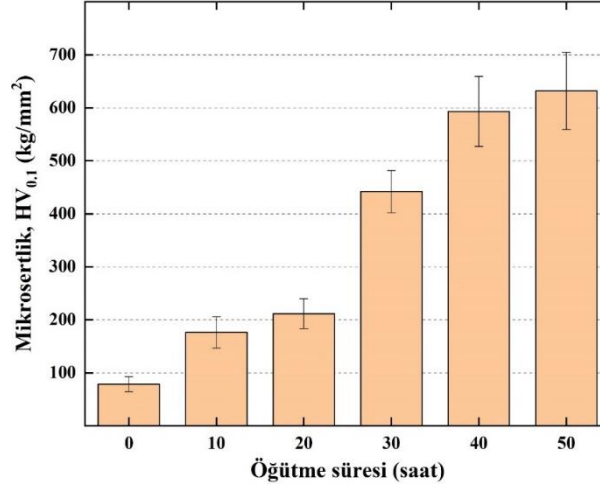
Şekil 5. $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{30}\text{Cu}_{10}$ toz parçacıklarının (a) 0 saat, (b) 10 saat, (c) 30 saat, (d) 50 saat öğütme sonrasındaki SEM görüntüleri ve (e) 50 saatlik öğütmenin TEM görüntüsü



Şekil 6. EDX analizi kullanılarak $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{30}\text{Cu}_{10}$ alaşımının 50 saatlik öğütme sonundaki elementel haritalama görüntüleri

Sertliğin malzemenin mikroyapısına olan bağlılığı, MA sürecince meydana gelen mikroyapısal değişikliklerin incelenmesi için yararlı bir araçtır. Farklı kristalit boyutlardaki nanokristal tozların sertlik değerlerini ölçmek için $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{30}\text{Cu}_{10}$ tozları preslenerek pelet haline getirilmiştir. Oda sıcaklığında her bir pelet numuneden yaklaşık 5 ölçümün ortalaması alınarak, Şekil 7' de görüldüğü gibi öğütme süresince olan mikrosertlik değişimleri hesaplanmıştır. Öğütme süresinin arttırmasıyla mikrosertlik değerleri 50 saatlik öğütme süresince sürekli bir şekilde artmaktadır. MA işlemi öncesindeki toz karışımların (0 saat) sertlik değerleri yaklaşık $78 \pm 14 \text{ kg/mm}^2$ 'den 50 saatlik öğütme sonrası $632 \pm 72 \text{ kg/mm}^2$ değerine yükselmiştir.

Mikrosertlik değerlerindeki bu artışın nedeni deformasyon sertleşmesi, kristalit boyutundaki azalma ve katı çözelti fazlarının oluşumu gibi birçok etkiyi içermektedir [20,21]. MA süresince bilyelerin darbe etkisi sonucu oluşan plastik deformasyondan kaynaklanan deformasyon sertleşmesi ve malzemeye katılan çözünen atomların oluşturduğu katı eriyik sertleşmesi mekanizmaları alaşımın sertliğini arttırmaktadır. Ayrıca, artan öğütme süresince kristalit boyutundaki azalmayla beraber gerilme enerjisinin birikmesi de (Şekil 3) sertlikteki artışa yol açmaktadır. Bahsedilen tüm bu faktörler dislokasyon hareketini engeller ve malzemenin daha sert ve daha yüksek dayanımlı olmasını sağlar.



Şekil 7. Farklı öğütme süresinden sonraki tozların mikrosertliğindeki değişim

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Fe₆₀Al₃₀Cu₁₀ (at.%) kompozisyonuna sahip toz karışımların MA tekniği ile sentezlenmesi sonucunda nanokristal Fe(Al,Cu) katı çözeltisi elde edilmiştir. Öğütme işleminin başlarında Al ve Cu atomlarının Fe matrisi içerisinde hızlıca çözünmesinden dolayı örgü parametresi değerleri 0.292 nm'ye artmış, ilerleyen öğütme işlemi ile kararlı yapının oluşmasından dolayı azalmıştır. 50 saatlik öğütme sonunda alaşımların kristalit boyutu yaklaşık 6 nm olarak bulunmuştur. Örgü gerinimi değerleri ise öğütme süresince artan dislokasyon miktarından dolayı öğütme sonunda % 1.25'e ulaşmıştır. MA işlemi süresince maksimum dislokasyon yoğunluğu değeri $2.83 \times 10^{16}/m^2$ olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte öğütme süresince alaşımların mikrosertlik değerleri deformasyon sertleşmesi, kristalit boyutundaki azalma ve katı çözelti fazlarının oluşumu gibi etkilerden dolayı öğütme sonunda 632 ± 72 kg/mm² değerine yükselmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi BAP 2015-73338635-01 no'lu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Inoue, A., Kimura, H. Bulk amorphous, nanocrystalline and nanoquasicrystalline aluminium alloys. Aerospace Materials (Editörler: Brian Cantor , Patrick Grant , and Hazel Assender). Institute of Physics Publishing, London, UK. s.150-169. (2001).
- [2] C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk Metallic Glasses. CRC Press - Taylor & Francis Group, USA. (2011) 1-542.
- [3] C.C. Koch, Structural nanocrystalline materials: an overview. Journal of Materials Science, 42 (2007) 1403-1414.
- [4] R.W. Siegel, G.E. Fougere, Mechanical properties of nanocrystalline materials. Nanostructured Materials, 6 (1995) 205–216.

- [5] M.A Willard, M. Daniil, Nanocrystalline soft magnetic alloys two decades of progress. *Handbook of Magnetic Materials*, 21 (2013) 173-342.
- [6] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*. 46 (2001) 1–184.
- [7] S. Enzo, R. Frattini, R. Gupta, X-ray powder diffraction and Mossbauer study of nanocrystalline Fe-Al prepared by mechanical alloying. *Acta Materialia*, 44 (1996) 3105-3113.
- [8] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, Mechanical alloying in binary Fe-M (M=C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems. *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 5071-5079.
- [9] Q. Zeng, I. Baker, Magnetic properties and thermal ordering of mechanically alloyed Fe-40 at.% Al. *Intermetallics*, 14 (2006) 396-405.
- [10] B. Avar, M. Gogebakan, S. Ozcan, S. Kerli, Structural, Mechanical and magnetic properties of Fe – 40-at.% Al powders during mechanical alloying. *Journal of the Korean Physical Society*, 65:5 (2014), 664-670.
- [11] J. Eckert, J.C. Holzer, W.L. Johnson, Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys. *Journal of Applied Physics*, 73: (1993) 131.
- [12] M. Krifa, M. Mhadhbi, L. Escoda, J. Saurina, J.J. Suñol, N. Llorca-Isern, C. Artieda-Guzmán, M. Khitouni, Phase transformations during mechanical alloying of Fe–30% Al–20% Cu. *Powder Technology*, 246 (2013) 117-124.
- [13] M. Krifa, M. Mhadhbi, L. Escoda, J.M. Guell, J.J. Suñol, N. Llorca-Isern, C. Artieda-Guzmán, M. Khitouni, Nanocrystalline (Fe₆₀Al₄₀)₈₀Cu₂₀ alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 554 (2013): 51-58.
- [14] R.A. Rastabi, A. Ghasemi, M. Tavoosi, T. Sodaee, Magnetic characterization of nanocrystalline Fe_{80-x}Cr_xCo₂₀ (15≤x≤35) alloys during milling and subsequent annealing, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416 (2016) 174.
- [15] R. A Rastabi, A. Ghasemi, M. Tavoosi, M. Ramazani, Magnetic features of Fe-Cr-Co alloys with tailoring chromium content fabricated by spark plasma sintering, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 426 (2017) 744.
- [16] A.H. Bahrami , H. Ghayour S. Sharafi, Evolution of microstructural and magnetic properties of mechanically alloyed Fe_{80-x}Ni₂₀Si_x nanostructured powders, *Powder Technology*, 249 (2013) 7–14.
- [17] M. S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*, second ed. Elsevier, Oxford, 2015.
- [18] M. Mhadhbi, M. Khitouni, L. Escoda, J.J. Suñol, M. Dammak, Characterization of mechanically alloyed nanocrystalline Fe(Al): crystallite size and dislocation density, *Journal of Nanomaterials*, 2010 (2010) Article ID 712407.
- [19] J.S. Benjamin, T.E. Volin, The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, 5:8 (1974) 1929-1934.
- [20] M. Rafiei, M. H. Enayati, F. Karimzadeh, The effect of Ti addition on alloying and formation of nanocrystalline structure in Fe–Al system. *Journal of Material Science*, 45:15 (2010) 4058-4062.
- [21] S. Arunkumar, P. Kumaravel, C. Velmurugan, V. Senthilkumar, Microstructures and mechanical properties of nanocrystalline NiTi intermetallics formed by mechanosynthesis. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 25:1 (2018): 80-87.