

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	Geliş/Received 31-07-2017 Kabul/Accepted 31-10-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.331931	

Mekanik alaşımlama ile üretilen nanokristal Mg₅₀Cu₅₀ tozları

Celal Kurşun*¹

ÖZ

Bu çalışmada Mg ve Cu ikili karışımı ile nanokristal Mg₅₀Cu₅₀ kompozisyonlu toz alaşımı mekanik alaşımlama tekniği ile sentezlenmiştir. Mekanik alaşımlama süresinin, toz alaşımın faz değişimine ve mikro sertliğine etkisi X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Vickers mikro sertlik (HV) cihazı ile incelenmiştir. Alaşımın mikro sertlik değeri artan mekanik alaşımlama zamanı ile yükseldi ve final ürün için ~600 Mpa olarak ölçülmüştür. Mg₅₀Cu₅₀ alaşımının kristal boyutu XRD piklerinin genişlemesi ile Debye Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Toz alaşımın kristal boyutu ayrıca geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile teyit edildi ve yaklaşık 10 nm olarak belirlenmiştir. Mekanik olarak alaşımlanan Mg₅₀Cu₅₀ tozlarının termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri ile (DSC) analiz edilmiştir. DSC sonuçlarına göre ~ 650 °C’ de Magnezyum (Mg) elementinin erime sıcaklığına ait endotermik bir pik gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: nanokristal, magnezyum alaşımı, bakır alaşımı mekanik alaşımlama, XRD.

Nanocrystalline Mg₅₀Cu₅₀ powders produced by mechanical alloying

ABSTRACT

In the present study, binary mixture of Mg and Cu with nominal composition of nanocrystalline Mg₅₀Cu₅₀ powder alloy was synthesized by mechanical alloying. The effect of mechanical alloying time on the phase evolution and microhardness of the powder alloy was investigated by X-Ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Vickers microhardness (HV) tester. The micro hardness value of the alloy increased with increasing mechanical alloying time and it was measured ~600 Mpa for final product. The crystallite size of Mg₅₀Cu₅₀ alloy calculated with broadening of XRD peaks by Debye Scherrer equation. The crystallite size of the powder alloy was also confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and it was determined approximately 10 nm. Thermal properties of the mechanically alloyed Mg₅₀Cu₅₀ powders were examined by differential scanning calorimetry (DSC). From DSC traces, an endothermic peak which belongs to melting point of Magnesium (Mg) element was observed at ~ 650 °C

Keywords: nanocrystalline, magnesium alloy, copper alloy, mechanical alloying, XRD

* Corresponding Author

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü. celalkursun@ksu.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bakır (Cu)-esaslı ve Magnezyum (Mg)-esaslı amorf veya nanokristal alaşımlar son yıllarda bilim adamları tarafından ilgiyle araştırılmaktadır. Bunun en büyük sebebi Cu-esaslı ve Mg-esaslı alaşımların hayatın birçok alanında aktif bir şekilde kullanılıyor olmasıdır. Cu-esaslı nanokristal alaşımlar mükemmel mekaniksel özelliklere, yüksek elektrik ve termal iletkenliğe sahiptir. Bu sayede elektrik ve kaynak endüstrisinin ihtiyaç duyduğu pek çok uygulama alanları için en uygun alaşım türüdür [1,2]. Mg-esaslı nanokristal alaşımlar ise Mg elementinin yoğunluğu (1.74 kg cm⁻³) en düşük malzemelerden birisi olması sebebiyle uçak, otomotiv ve elektronik endüstrisinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır [3]. Mg-esaslı alaşımların sertlik ve özgül mukavemetlerinin iyi olması üstün özellikli malzemelerin üretimine ışık tutmaktadır. Buna ilave olarak bu alaşımların yüksek hidrojen depolama özelliğine sahip olması, düşük fiyatlı olması ve doğada bol miktarda bulunması da araştırmacıların dikkatini çekmeye devam etmektedir [4,5]. Genel itibariyle Mg-Cu alaşımlarının özellikleri bakımından bilhassa hidrojen depolamada ve katalizör olarak su gazı dönüşüm tepkimelerinde kullanımı da mümkündür.

Üstün özelliklere sahip bu malzemelerin üretilmesi için pek çok yöntem vardır. Bu yöntemlerden bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz; mekaniksel alaşımlama, ark ergitme, hızlı katılaştırma, buharlı bırakım, emme döküm [6-10]. Mekaniksel alaşımlama tekniğinde malzemeler toz şeklinde üretilir. Üretilen tozlar daha sonra preslenmek suretiyle pratik uygulamalar için istenilen şekil ve boyutlara getirilebilir. Mekaniksel alaşımlamanın en büyük avantajı diğer üretim tekniklerine göre oldukça zor olan aşırı doymuş katı çözeltilerin ve yarı kararlı fazların kolay bir şekilde üretilmesidir [11,12]. Hızlı katılaştırma ve emme döküm tekniklerinde malzemenin üretilmesi için alaşımı oluşturan metallerin erime sıcaklıklarına kadar ısı enerjisi verilmek zorundadır [13-15]. Bu durum hem üretim enerjisi açısından kayıptır hem de erime noktası düşük bir element ile yüksek olan elementin alaşımlanmasını zorlaştırmaktadır. Öyle ki; alaşımı oluşturan elementlerden bir tanesinin erime noktası diğerinin kaynama noktasına tekabül edebilir. Buna örnek olarak erime sıcaklığı

650 °C olan Magnezyum (Mg) ve erime sıcaklığı 1855 °C olan Zirkonyum (Zr) elementlerini verebiliriz. Zr' un eritilmesi için ihtiyaç duyulan sıcaklık değerinde Mg elementi (buharlaştırma sıcaklığı: 1090 °C) buharlaşmış olacaktır. Böylece istenilen kompozisyon oranlarında homojen bir alaşım elde etmek oldukça zordur. Mekaniksel alaşımlama yönteminde ise erime noktaları farklı metalleri alaşım haline getirmek herhangi bir ısı işlem uygulamaksızın oldukça kolaydır. Ayrıca bu yöntemde erime veya buharlaşma söz konusu olmadığı için istenilen kompozisyon oranlarında homojen bir alaşım elde etmek diğer yöntemlere göre daha basittir.

Bu çalışmada saf Cu ve Mg elementleri bir araya getirilerek atomik yüzdelik değerleri eşit olan nanokristal Mg₅₀Cu₅₀ alaşımının mekaniksel alaşımlama tekniği ile üretiminden bahsedilecektir. Mekaniksel alaşımlama süresinin elde edilen nano yapıları Mg₅₀Cu₅₀ alaşımının mikroyapısına, mekaniksel özelliklerine ve ısıl davranışlarına etkisi araştırılmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

Mg₅₀Cu₅₀ nominal kompozisyonlu Mg-Cu ikili toz alaşımı mekanik alaşımlama tekniği ile gezgegensel bilye öğütücü (Fritsch Pulverisette 5) içerisinde sentezlenmiştir. Yüksek saflıkta temin edilen Mg (%99,9) ve Cu (%99,8) elementel tozları kompozisyon oranlarına göre hassas bir şekilde tartılmıştır. Tartım işlemi vakumlu glove box içerisinde Argon (Ar) atmosferi altında yapılmıştır. Tartılan tozlar ve öğütücü paslanmaz çelik bilyeler yine paslanmaz özellikteki çelik haznenin (125 ml) içerisine konulmuştur. Öğütücü bilye ve toz oranı 10:1 olarak belirlenmiştir. Mekanik alaşımlama cihazı oda sıcaklığında 300 devir/dk hızında çalıştırılmıştır ve tozlar 25 saat boyunca mekaniksel olarak alaşımlanmıştır. Alaşımlama sırasında kinetik enerji dolayısıyla meydana gelen ısının düşmesi için her 15 dk' lık öğütme işleminin ardından alaşımlamaya 30 dk ara verilmiştir.

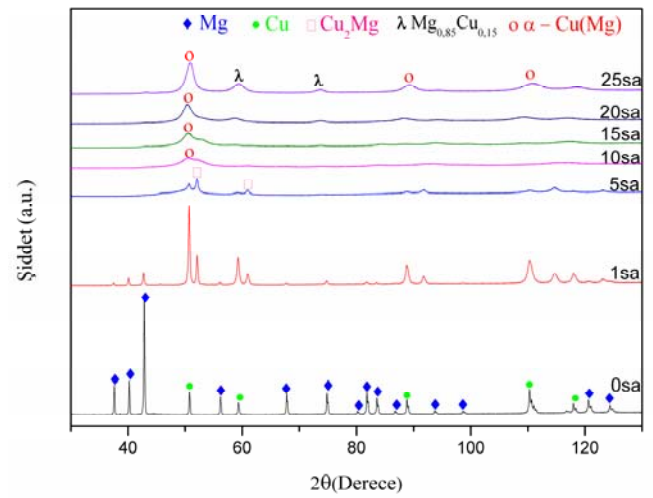
Mekanik alaşımlama boyunca malzemenin mikro yapısı ve fazlarındaki değişimi takip etmek için uygun öğütme zamanlarında hazne içerisinden bir miktar numune alınmıştır. Öğütme sırasında meydana gelen faz dönüşümleri X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı ile yapılmıştır. Çalışma parametreleri; 40 kV ve 30 mA ayarlı, monokromatik CuK α radyasyonu ($\lambda=0.154056$

nm) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler 20°'den 100°'ye kadar 0.02 °/s hızında alınmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri HITACHI TM- 1000 taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) görüntüleri Philips CM-20 geçirimli elektron mikroskobu ile 200 kV' de alınmıştır. Alaşımın sertlik değerlerinin ölçümü için toz numuneler sıcak pres yöntemi ile pelet haline getirilmiştir. Toz numunelere uygulanan pres 50 kN ve pres sırasındaki sıcaklık 400 °C'dir. Pres süresi ise 5 dakikadır. Hazırlanan pelet 8 mm çapında ve 3 mm yüksekliğindedir. Sertlik ölçümleri Shimadzu HVM-2 cihazı ile farklı bölgelerden test yükü uygulanarak 10 adet yükleme boşaltma ile yapılmıştır. Sertlik için uygulanan yük değeri 0,98N ve uygulama süresi 10s' dir. Toz alaşımın termal analizi Perkin Elmer Sapphire diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile Nitrojen atmosferinde yapılmıştır. Başlangıç sıcaklığı 50 °C olarak seçilmiş olup 20 °C/dk artışla 700 °C' ye kadar ısıtılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımının X-ışını difraksiyonu (XRD) grafiği Şekil. 1' de görülmektedir. Bu grafiğe, herhangi bir işlem uygulanmayan yani öğütülmemiş (0 saat) saf Mg ve Cu tozlarından oluşan karışımda eklenmiştir. Şekil 1'den görüleceği üzere saf tozlardan yansıyan piklerin şiddetleri oldukça belirgin ve yüksektir. Bu pikler 1 saatlik öğütme işleminden sonra hala gözlenmektedir. Fakat Mg ve Cu' dan kaynaklanan XRD piklerin şiddetlerinde belirgin bir düşüş dikkati çekmektedir. Bununla beraber 5 saatlik öğütme işleminden sonra elementsel piklerin büyük bir çoğunluğunun kaybolduğu ve şiddetlerindeki düşüşle birlikte genişlediği de gözlenmiştir. Bunun sebebi ağır deformasyona maruz kalan tozların tane boyutundaki azalmalar, tekrar eden kırılmalar ve kaynaşmalardır. Ayrıca bu safhada tozların iç gerilmeleri de oldukça yüksektir. İlave olarak 5 saatlik öğütme sonrasında Cu₂Mg piki de gözlenmiştir. Alaşımlamanın devam ettiği 10 saatlik öğütme sonrasında kristal pikler tamamen gözden kaybolmuştur. Geriye sadece 2θ = 45° - 55°' lik geniş bir kırınım piki kalmıştır. Gözlenen bu kırınım pikinin Cu elementinin içerisinde Mg elementinin çözünmesi sonucu oluşan Cu-esaslı katı çözeltiye ait α-Cu(Mg) olduğu belirlenmiştir. Bu geniş kırınım piki "o" sembolü ile X-ışını difraksiyonu (XRD)

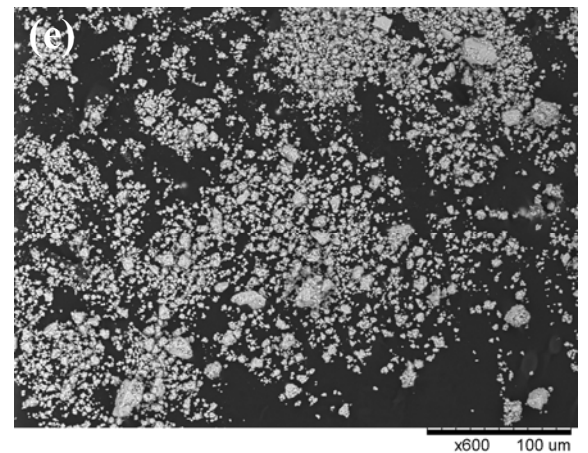
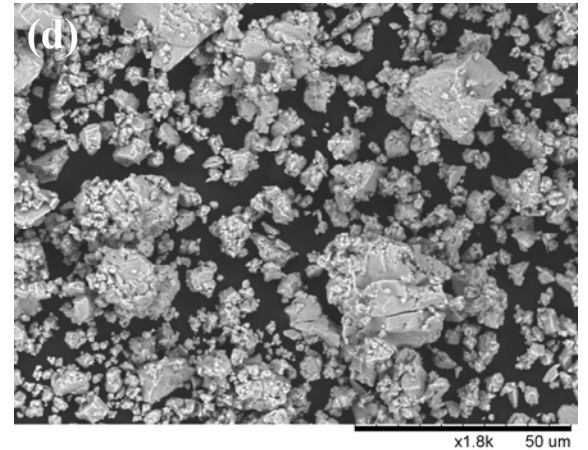
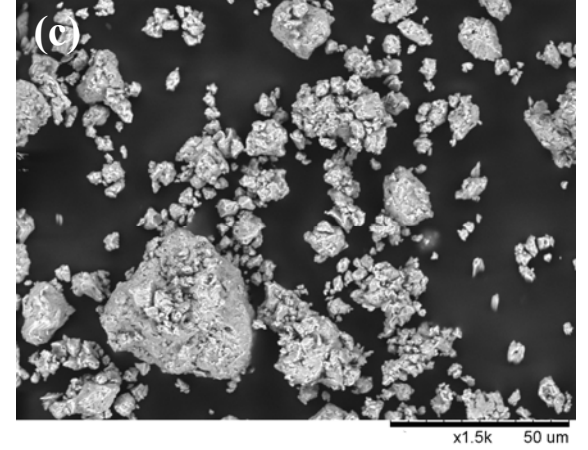
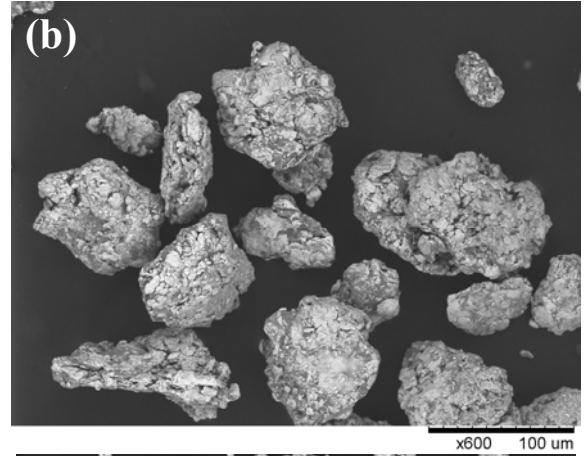
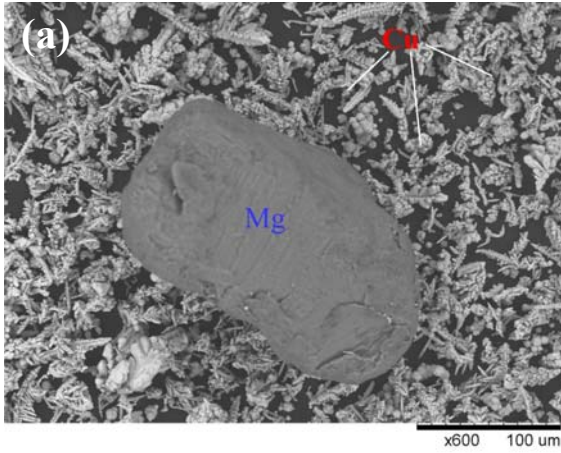
grafisinde gösterilmiştir. Toz alaşımlardaki benzer katı katı çözünme süreci Ni-Si, Cu-Nb, Fe-Sn, Al-Ge, Ti-Si, Al-Cr-Co-Ce ve Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ gibi ikili, üçlü dördü ve beşli alaşımlarda da gözlenmiştir [16-22]. İlerleyen öğütme süreçlerinde (15sa, 20sa) α-Cu(Mg) fazı gözlenmeye devam etmiştir. Alaşımlama işleminin son aşaması 25 saatlik öğütme işleminde ise α-Cu(Mg) fazına ilave olarak 2θ = 60°, 75°, 90° ve 110° yansıma açılarında yeni pikler elde edilmiştir. 2θ = 60° ve 75°' deki piklerin Mg_{0.85}Cu_{0.15} fazına ait olduğu, 2θ = 90° ve 110°' deki piklerin ise α-Cu(Mg) fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Mg_{0.85}Cu_{0.15} fazına ait pikler "λ" sembolü ile X-ışını difraksiyonu (XRD) grafiği üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1. Farklı sürelerde öğütülen Mg₅₀Cu₅₀ tozlarının XRD sonuçları. (XRD results of Mg₅₀Cu₅₀ powders as a function of different milling time)

Mekaniksel alaşımlama boyunca elementsel tozların (Mg, Cu) morfolojik özelliklerinde belirli değişimler meydana gelir. Alaşımı oluşturacak saf tozların kırılma, elastiksel ve plastiksel gibi bazı özellikleri malzemenin morfolojik değişimini yakından ilgilendirir. Bu değişimin açık bir şekilde gözlenmesi için Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımının mikro yapısı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile analiz edilmiştir. Toz alaşımın 0 saat, 1 saat, 5saat, 15 saat ve 25 saat öğütme sonrası SEM fotoğrafları Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekil 2a' da görüldüğü gibi herhangi bir işlem uygulanmamış saf tozların başlangıçtaki şekil ve boyutları birbirlerinden farklıdır. Parçacık boyutu 100 µm'nin üzerinde olan ve mat görümlü, fasulye şekline benzer toz tanesi saf Mg elementine aittir. Açık renkli, parçacık boyutu 100 µm'nin altında bulunan dentritik morfolojiye sahip taneler ise saf Cu tozlarına aittir. 1 saatlik mekaniksel alaşımlama sonrasında (Şekil 2b) yoğun deformasyon sonucu

elementsel tozlar başlangıç şekillerini kaybetmiştir. Soğuk kaynaşma dolayısı ile düzensiz biçimlere sahip kümeler halinde yığınlar oluşturmaya başlamıştır. Bu kümeler zayıf bir şekilde bağlandıklarından dolayı kırılğan bir yapıya sahiptir. Artan mekaniksel alaşımlama süresi (5 sa, 15 sa) ile toz parçacıklarının boyutları, kırılmaların etkisinden dolayı belirgin bir şekilde düşmektedir. Şekil 2 c ve d' de bu düşüşler açık bir şekilde görülmektedir. Alaşımlamanın bu safhasında (5 sa ve 15 sa öğütme sonrası) küme içerisindeki bireysel toz parçacıkları birbirlerine daha sıkı bir şekilde bağlanmıştır. Toz parçacıklarının birbirleri ile oluşturdukları sıkı bağlar neticesinde yığınların azalarak tek bir toz parçacığı gibi görünmeye başladığı tespit edilmektedir. Şekil 1'de XRD grafiğinin 5 saatlik öğütme sonrasında da görüldüğü üzere bu safhada alaşım oluşmaya yeni başlamıştır. Bu durumu SEM görüntüleri de (Şekil 2c ve d) desteklemektedir. Şekil 2 e toz parçacıklarının boyutunun ulaştığı son safhayı göstermektedir ve görüleceği üzere parçacık boyutu 5 µm' nin altındadır. Şekil 2e' den görüleceği gibi toz parçacıkları oldukça homojen bir yapıya sahip ve daha küresel şekillidir. XRD analizinde de tespit edildiği üzere 25 saatlik öğütme sonucunda α-Cu(Mg) ve Mg_{0.85}Cu_{0.15} fazları meydana gelmiştir.



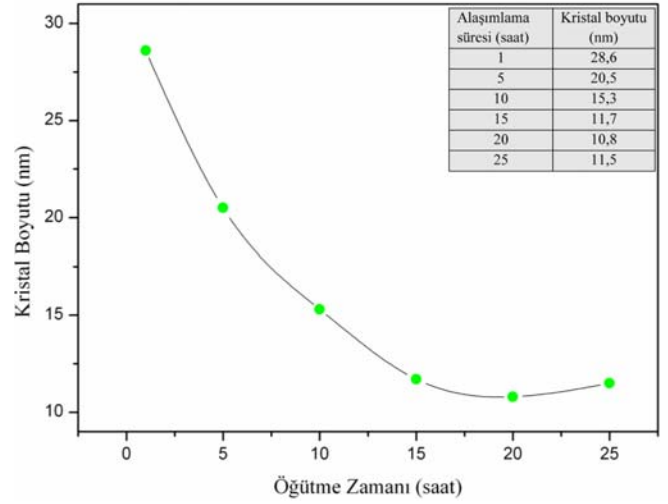
Şekil 2. Öğütme süresine bağlı olarak Mg₅₀Cu₅₀ tozlarının morfolojileri a) 0 sa.; b) 1 sa.; c) 5 sa.; d) 15 sa.; e) 25 sa. (SEM micrographs of the Cu₅₀Mg₅₀ powder alloy as a function of the milling time)

Yukarıda bahsedildiği gibi yoğun deformasyona maruz kalan tozlardan yansıyan kırınım pikleri (Şekil 1) artan öğütme süresinin etkisi ile genişlemiştir. Kırınım piklerindeki bu genişleme tozların kristal boyutunun da düştüğünü göstermektedir. Şekil 3’de Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımlama süresinin artan mekanik alaşımlama süresine göre kristal boyutundaki değişimi gösterilmektedir. Bu değişim XRD verileri kullanılarak Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır [23]. Debye Scherrer eşitliği kristal boyutu hesaplamalarında en fazla kullanılan metotlardan birisidir ve TEM ile yapılan ölçümlere en yakın sonuçlar elde edilir. Bu eşitlik aşağıda verilmektedir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

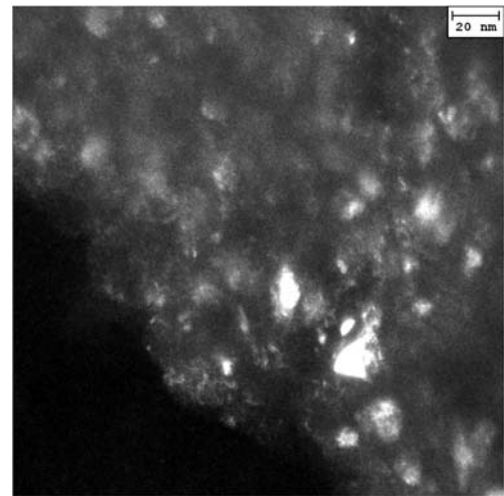
Burada, D ortalama kristal boyutu, λ kullanılan X-ışını dalga boyu, B yarı pik genişliği (radyan) ve θ Bragg kırınım açısıdır.

Şekil 3’den görüleceği üzere 0 – 10 saatlik alaşımlama işlemi sırasında Mg₅₀Cu₅₀ tozlarının kristal boyutunda keskin bir şekilde düşüş meydana gelmiş ve 15,3 nm olarak hesaplanmıştır. İlerleyen öğütme sürecinde (15 sa) kristal boyutunun düşmeye devam ettiği görülmektedir ve 15sa öğütme sonrası elde edilen kristal boyutu değeri 11,7 nm’ dir. Toz alaşımı en düşük kristal boyutu değerine ise 20 saatlik alaşımla sonrasında ulaşmaktadır ve 10,8 nm olarak belirlenmiştir. Artan öğütme saatinde (25sa) ise kristal boyutunda belirgin bir değişim söz konusu değildir. Bunun sebebini tozlar üzerinde meydana gelen deformasyon sürecinin tamamlanması şeklinde açıklayabiliriz. Böylece 25 saatlik alaşımlama sonunda Mg₅₀Cu₅₀ alaşımlama kristal boyutu 11,5 nm olarak hesaplanmıştır. Toz alaşımın artan öğütme süresine göre hesaplanan kristal boyutundaki değişim Şekil 3’deki grafiğin içerisinde ayrıca tablo halinde verilmiştir.



Şekil 3. Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımlama süresinin öğütme zamanına göre kristal boyutundaki değişim (Crystallite size changes of Mg₅₀Cu₅₀ powder alloy as a function of milling time)

Kristal boyutu analizlerinde doğrudan gözleme dayalı olan geçirimli elektron mikroskobu (TEM), nano yapının hesaplanmasında kullanılan diğer tüm yöntemler için referans olarak bilinmektedir [24]. Bu sebeple XRD verileri ile Debye Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplanan Mg₅₀Cu₅₀ alaşımlama boyut değerlendirmesi ayrıca TEM yardımı ile yapılmıştır. Şekil 4’ de mekanik olarak alaşımlanan Mg₅₀Cu₅₀ tozlarının 25 saatlik öğütme sonrasındaki karanlık alan TEM görüntüleri ve görüntülerin alındığı tozlar verilmektedir. Şekil 4a ve b’den açık bir şekilde görüleceği üzere alaşımlama kristal boyutu 10 nm civarındadır. Bu değer Debye Scherrer eşitliği ile elde edilen kristal boyutuna çok yakındır. Böylece TEM sonucu XRD verileri vasıtasıyla elde edilen kristal boyutu değerini doğrulamaktadır.



Şekil 4. Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımlama süresinin 25 sa öğütme sonrası karanlık alan TEM görüntüsü (Dark field TEM image of Mg₅₀Cu₅₀ powder alloy after 25 h of milling time)

Malzemelerin sertliklerini ölçmek için kullanılan en yaygın yöntem Vickers sertlik ölçme

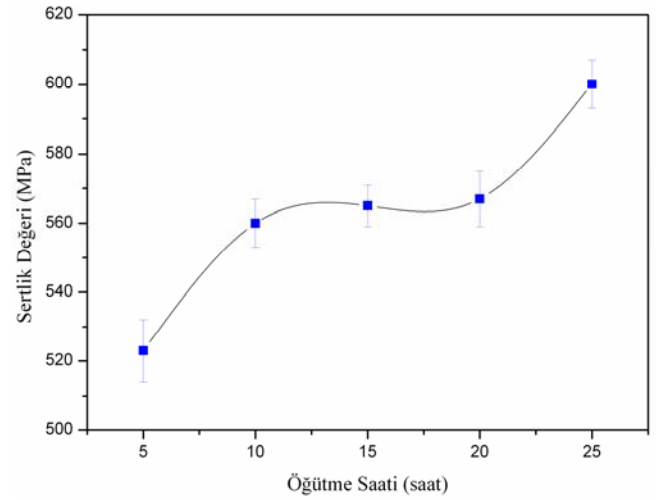
yöntemidir. Nanoyapılı Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımların mekaniksel özellikleri bu yöntem ile incelenmiştir. Buna göre toz alaşımların yüzey sertlik değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$HV = \frac{2P \sin \frac{\varphi}{2}}{d^2} = \frac{1.854P}{d^2} \quad (2)$$

Burada; P uygulana yük, d uygulana yük sonucu oluşan izin köşegen uzunluğu, φ ise elmas ucun zıt yüzeyleri arasındaki açıdır.

Mekanik alaşımlama ile sentezlenen Mg₅₀Cu₅₀ tozların öğütme süresine göre değişen sertlik değerleri Şekil 5’de verilmiştir. Şekil 5’den görüleceği üzere 5 saatlik öğütme sonrasında tozların sertlik değeri 523 ±9 Mpa olarak ölçülmüştür. Bu değer herhangi bir işlem görmemiş saf Mg (421 MPa) ve Cu (369 Mpa) elementlerinin sertlik değerlerinden ~1,5 kat daha yüksektir. Mg₅₀Cu₅₀ alaşımlarının XRD grafiğinde (Şekil 1) 5 saatlik öğütme sonrasında tozların alaşımlanmaya başladığı bilinmektedir. Bu safhada tozların SEM görüntülerinde de (Şekil 5) toz parçacıklarının birbirlerine sıkı bağlarla bağlandı görülmektedir. 5 saatlik alaşımlama sonrasında gerek XRD grafiği gerekse SEM görüntüleri toz alaşımların sertlik değerinin artışı destekler mahiyettedir. 10 saatlik öğütme sonrasında alaşımların sertlik değeri 560 ±9 Mpa olarak hesaplanmıştır. 10 saatlik öğütme sonrasında geniş bir kırınım piki ile α-Cu(Mg) fazının oluştuğu Şekil 1’de ayrıca gösterilmiştir. Artan alaşımlama sürecinde (15-20 sa) toz alaşımların sertlik değeri yükselerek sırasıyla 565 ±6 Mpa’ dan 567 ±8 Mpa’ya ulaşmıştır. Dikkat edilecek olursa 10sa – 20sa arası öğütme sırasında alaşımların sertlik değerinde belirgin bir artış söz konusu değildir. Bunun sebebinin belirtilen saatler arasında herhangi bir faz değişiminin olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim bu durum 25 saatlik alaşımlama sonrası elde edilen sertlik değerine (600 ±7 MPa) bakıldığında daha iyi anlaşılabilir. Çünkü 25 saat öğütme sonrası Mg₅₀Cu₅₀ alaşımlarının XRD grafiğine bakıldığında yeni bir fazın oluştuğu görülmüştür. Oluşan yeni faz alaşımların sertlik değerini belirgin bir şekilde artırmıştır. Mekanik alaşımlama sisteminde artan öğütme ile elde edilen yeni fazlar alaşımların sertlik değerini artırmaktadır. Bu sebeple elde edilen her yeni faz, oluşturulması hedeflenen alaşımların mekanik özelliklerine olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Literatür incelendiğinde benzer çalışmalarda mekanik

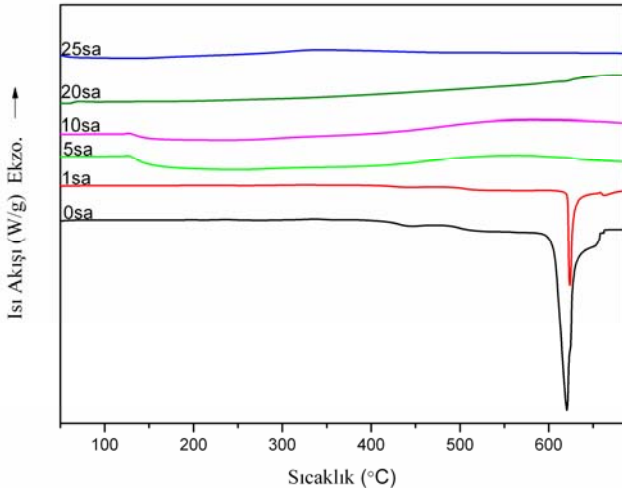
alaşımlama süresinin artışıyla toz alaşımların sertlik değerinin arttığı bildirilmiştir[25]. Ayrıca elde edilen yeni fazların da alaşımların sertlik değerini olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir [26-30]. Bunlara ilave olarak üretilen malzemenin kristal boyutunun düşük olması malzemenin sertliğini artırdığı tespit edilmiştir [31]. Bir örnek olarak J. C. Díaz-Guillén ve arkadaşları üretmiş oldukları plazma-nitrürlü AISI 316L paslanmaz çelik numuneler sayesinde kristal boyutundaki düşüşün malzeme sertliğine etkisini araştırmıştır. Buna göre elde ettikleri malzemelerin sertlik değerlerinin kristal boyutunun düşmesiyle birlikte 262 HV’dan 1245 HV’ye arttığını belirtmişlerdir [31].



Şekil 5. Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımların öğütme zamanının göre sertlik değerindeki değişim (The change in Vickers microhardness of Mg₅₀Cu₅₀ powder alloy values as a function of milling time)

Mekanik alaşımlama ile üretilen Mg₅₀Cu₅₀ alaşımların ısıl davranışları DSC ile incelendi. Alaşımların DSC sonuçları Şekil 6’da gösterilmektedir. Toz alaşımların DSC incelenmesi 50-700 °C arasında yapılmıştır. Şekil 6’daki DSC sonuçlarına bakıldığında herhangi bir işlem görmemiş (0 sa) saf tozlara ait ~650 °C’ de bir endotermik pik gözlenmiştir. Bu pik erime noktası 650 °C olan Mg elementinden kaynaklanmaktadır. 1 saatlik öğütme sırasında da aynı sıcaklık değerinde endotermik bir pik gözlenmiştir. Bu pik de yine aynı şekilde Mg elementinin erime sıcaklığını temsil etmektedir. Alaşımların 1 saatlik XRD grafiğine (Şekil 1) bakıldığında saf Mg elementine ait piklerin hala olduğu görülmektedir. Bu sebeple DSC ve XRD sonuçları birbirini doğrulamaktadır. Artan öğütme süresi (5sa) ile endotermik pikin gözden kaybolduğu görülmektedir. Bunun sebebi 5 saatlik öğütme sonrası Şekil 1’de XRD grafiğinden de görüleceği üzere herhangi bir elementel pikin

bulunmamasıdır. Ayrıca alaşımlamanın da başlamış olması bunun bir diğer sebebidir. Böylece Mg elementi Cu içerisinde çözülmüş olup yeni bir faz (α -Cu(Mg)) meydana gelmiştir ve bu fazın erime noktası Mg elementinin erime noktasından daha yüksektir. Şekil 6'dan görüldüğü gibi 10-25 saat öğütme arasında gözlenen başka endotermik veya ekzotermik pik bulunmamaktadır. Böyle olmasının nedeni alaşımlama boyunca meydana gelen yeni fazların erime sıcaklıklarının 700 °C'den daha fazla olmasıdır. Dikkat edilirse 25 saat öğütme sonrasında XRD grafiğinde ortaya çıkan Mg oranı yüksek Mg_{0.85}Cu_{0.15} fazı için de herhangi bir endotermik pik gözlenmemektedir. Bunun sebebi artan sıcaklıkla birlikte Mg'nin Cu içerisinde çözülmeye başlamasıdır. Böylece erime noktası da yükselmektedir ve buna bağlı olarak herhangi bir erime piki yani endotermik pik oluşmamaktadır.



Şekil 6. Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımlarının DSC grafiği (DSC traces of Mg₅₀Cu₅₀ powder alloy)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada nanokristal Mg₅₀Cu₅₀ toz alaşımı mekanik alaşımlama tekniği ile 25 saatlik öğütme sonrasında başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Alaşımlamanın ilk 10 saatinde α -Cu(Mg) katı çözeltili fazı elde edilirken 25 saatlik alaşımlama sonrasında Mg_{0.85}Cu_{0.15} fazı elde edilmiştir. Başlangıçta farklı şekil ve boyutlara sahip saf metaller ilerleyen öğütme sürecinde alaşımlanarak küresel şekle dönüşmüş ve parçacık boyutları 5µm'nin altına düşmüştür. Toz alaşımın kristal boyutu Debye Scherrer eşitliği ile ~10 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer TEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Mekanik olarak alaşımlanan Mg₅₀Cu₅₀ tozlarının sertlik değerleri artan öğütme saatiyle yükselmiştir ve 25 saatlik alaşımlama

sonrasında ~600 Mpa olarak belirlenmiştir. Toz alaşımın ayrıca termal davranışları incelenmiş ve 0-1sa öğütme arasında 650 °C'de Mg elementine ait bir endotermik pik gözlenmiştir. İlerleyen öğütme saatlerinde ise endotermik pik gözden kaybolmuştur. 5-25 saatlik öğütme sırasında da herhangi bir endotermik veya ekzotermik pik gözlenmemiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Finansal desteklerinden dolayı Yüksek Öğretim Kurumu'na (Lisansüstü Araştırma Desteği) ve Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi'ne, laboratuvar olanaklarını sağladığı için Technische Universität Dresden'e (IFW-Germany) teşekkür ederim. Ayrıca alaşımın DSC analizinin yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] D. Zhao, Q.M. Dong, P. Liu, B.X. Kang, J.L. Huang, Z.H. Jin, "Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy," Mater. Sci. Eng., A, vol. 361, pp. 93-99, 2003.
- [2] M. Azimi, G.H. Akbari, "Characterization of nano-structured Cu-6 wt.% Zr alloy produced by mechanical alloying and annealing methods," J. Alloys Compd., vol. 555, pp. 112-116, 2013
- [3] K.J. Laws, K.F. Shamlaye, J.D. Cao, J.P. Scicluna, M. Ferry, "Locating new Mg based bulk metallic glasses free of rare earth elements," J. Alloys Comp., vol. 542, pp. 105-110, 2012.
- [4] P. Rojas, S. Ordonez, D. Serafini, A. Zuniga, E. Lavernia, "Microstructural evolution during mechanical alloying of Mg and Ni," J. Alloys Comp., vol. 391, pp. 267-276, 2005.
- [5] Y. Zhenxing, L. Zuyan, W. Erde, "Hydrogen storage properties of nanocomposite Mg-Ni-Cu-CrCl₃ prepared by mechanical alloying," Mater. Sci. Eng., A, vol. 335, pp. 43-48, 2002.
- [6] R. Ölmez, G. Çakmak, T. Öztürk, "Combinatorial search for hydrogen storage alloys: Mg-Ni and Mg-Ni-Ti," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 35, pp. 11957 - 11965, 2010.

- [7] B. Zhang, Y. Lv, J. Yuan, Y. Wu, "Effects of microstructure on the hydrogen storage properties of the melt-spun Mg-5Ni-3La (at.%) alloys," *J. Alloys Comp.*, vol. 702, pp. 126-131, 2017.
- [8] Y. Zhou, L. Bian, G. Chen, L. Wang, W. Liang, "Influence of Ca addition on microstructural evolution and mechanical properties of near-eutectic Mg-Li alloys by copper-mold suction casting," *J. Alloys Comp.*, vol. 664, pp. 85-91, 2016.
- [9] A. Fikadu, B. Hertog, O. Ledyayev, D. Volovik, R. Miller, A. Osinsky, S. Bakhshi, W. V. Schoenfeld, "High responsivity solar blind photo detector based on high Mg content MgZnO film grown via pulsed metal organic chemical vapour deposition," *Sens. Actuators A*, vol. 249, pp. 263–268, 2016.
- [10] X.K. Xi, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, "On the criteria of bulk metallic glass formation in MgCu-based alloys," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 638–641, 2005.
- [11] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog Mater Sci.*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [12] C. Aguilar, D. Guzmán, F. Castro, V. Martínez, F. Cuevas, S. Lascano, T. Muthiah, "Fabrication of nanocrystalline alloys Cu-Cr-Mo super saturated solid solution by mechanical alloying," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 146, pp. 493-502, 2014.
- [13] K. Wieczorzak, P. Bala, R. Dziurka, T. Tokarski, G. Cios, T. Koziel, L. Gondek, "The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M_7C_3 - $M_{23}C_6$ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 673-684, 2017.
- [14] Y. Guo, L. Jia, B. Kong, S. Zhang, F. Zhang, H. Zhang, "Microstructure and surface oxides of rapidly solidified Nb-Si based alloy powders," *Mater. Des.*, vol. 120, pp. 109–116, 2017.
- [15] Y. Wang, H. Ji, X. Yan, H. Gao, W. Ma, Z. Zhang, "Microstructural and compositional evolution of nanoporous silver during dealloying of rapidly solidified $Mg_{65}Ag_{35}$ alloy," *Intermetallics*, vol. 76, pp. 49-55, 2016.
- [16] A. A. Al-Joubori, C. Suryanarayana, "Synthesis of stable and metastable phases in the Ni-Si system by mechanical alloying," *Powder Technol.*, vol. 302, pp. 8–14, 2016.
- [17] K.B. Gerasimov, V.V. Boldyrev, "On mechanism of new phases formation during mechanical alloying of Ag-Cu, Al-Ge and Fe-Sn systems," *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, pp. 1297–1305, 1996.
- [18] Y.C. Kim, J.C. Lee, P.R. Cha, J.P. Ahn, E. Fleury, "Enhance glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 437, pp. 248–253, 2006.
- [19] T. Spassov, P. Solsona, S. Surinach, M.D. Baro, "Optimisation of the ball-milling and heat treatment parameters for synthesis of amorphous and nanocrystalline Mg_2Ni -based alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 349, pp. 142–254, 2003.
- [20] S. Venkataraman, W. Loser, J. Eckert, T. Gemming, C. Mickel, P. Schulbert-Bischoff, N. Wanderka, L. Schultz, D.J. Sordelet, "Nanocrystal development in $Cu_{47}Ti_{133}Zr_{11}Ni_8Si_{11}$ metallic glass powders," *J. Alloys Compd*, vol. 415, pp. 162–169, 2006.
- [21] S. Mula, S. Ghosh, S.K. Pabi, "Synthesis of an Al-based Al-Cr-Co-Ce alloy by mechanical alloying and its thermal stability," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 472, pp. 208–213, 2008.
- [22] R. Lei, M. Wang, H. Wang, S. Xu, "New insights on the formation of supersaturated Cu-Nb solid solution prepared by mechanical alloying," *Mater. Charact.*, vol. 118, pp. 324–331, 2016.
- [23] C. Suryanarayana, M. G. Norton, "X-ray Diffraction: A Practical Approach," Plenum Press, New York, 1998. 207.
- [24] J. Guerrero-Paz, D. Jaramillo-Vigueras, "Comparison of grain size distributions obtained by XRD and TEM in milled FCC powders," *Nanostruct Mater.*, vol. 11, pp. 1195-1204, 1999.
- [25] J. N. R. Olvera, A. Martínez Janete, H. H. Hernandez, I. Orozco G., L. D. B. Arceo, "Microstructural characterization and thermodynamic analysis of MoZn produced

- by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 329-337, 2017.
- [26] S. Jayalakshmi, S. Sahu, S. Sankaranarayanan, S. Gupta, M. Gupta, “Development of novel Mg–Ni₆₀Nb₄₀ amorphous particle reinforced composites with enhanced hardness and compressive response,” *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 849–855, 2014.
- [27] A. Kumar, G. K. Meenashisundaram, V. Manakari, G. Parande, M. Gupta, “Lanthanum effect on improving CTE, damping, hardness and tensile response of Mg-3Al alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3612-3620, 2017.
- [28] S. Sankaranarayanan, S. Jayalakshmi, M. Gupta, “Effect of addition of mutually soluble and insoluble metallic elements on the microstructure, tensile and compressive properties of pure magnesium,” *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 530, pp. 149–160, 2011.
- [29] J. Zhu, X.H. Chen, L. Wang, W.Y. Wang, Z.K. Liu, J.X. Liu, X.D. Hui, “High strength Mg-Zn-Y alloys reinforced synergistically by Mg₁₂ZnY phase and Mg₃Zn₃Y₂ particle,” *J. Alloys Compd.*, vol. 703, pp. 508-516, 2017.
- [30] K.R. Ramkumar, S. Ilangoan, S. Sivasankaran, A. S. Alaboodi, Experimental investigation on synthesis and structural characterization of Cu-Zn-x wt%Al₂O₃ (x ¼ 0, 3, 6, 9 & 12%) nanocomposites powders through mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 518-526, 2016.
- [31] C. Díaz-Guillén, E. E. Granda-Gutiérrez, G. Vargas-Gutiérrez, M. R. Díaz-Guillén, J. A. Aguilar-Martínez, L. Álvarez-Contreras, “Effect of Nitriding Current Density on the Surface Properties and Crystallite Size of Pulsed Plasma-Nitrided AISI 316L,” *J. of Mat. Sci. and Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 45-51, 2015.