

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE Ni ESASLI BİR  
SÜPERALAŞIMIN ÜRETİLMESİ ve MİKRO YAPI, MEKANİK VE  
OKSİTLENME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Mehmet ERDEM**

**DOKTORA TEZİ  
METAL EĞİTİMİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2007  
ANKARA**

Mehmet ERDEM tarafından hazırlanan MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE Ni ESASLI BİR SÜPERALAŞIMIN ÜRETİLMESİ ve MİKRO YAPI, MEKANİK VE OKSİTLENME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet TÜRKER

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği/oy çokluğu ile Metal Eğitimi Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Ali KALKANLI

Üye : Prof. Dr. Mehmet TÜRKER (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Adem KURT

Üye : Prof. Dr. A. Tamer ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. Nuri DURLU

Tarih : 04/07/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet ERDEM

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE Ni ESASLI BİR  
SÜPERALAŞIMIN ÜRETİMİ, MİKRO YAPI-MEKANİK VE OKSİTLENME  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI  
(Doktora Tezi)**

**Mehmet ERDEM**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2007**

**ÖZET**

Bu çalışmada, nikel esaslı süperalaşım toz karışımı (%75 Ni, %20 Cr, %4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0.6 Ti, %0.4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) inert gaz ortamında, Szegvari tipi atritörde ½-24 saat farklı sürelerde paslanmaz çelik ve seramik kapta mekanik alaşımlama (MA) işlemine tabi tutulmuştur. Toz analizleri, optimum toz tane boyutu ve mikro yapının 8 saat sonunda elde edildiğini göstermiş, bu nedenle blok numuneler 8 saat mekanik alaşımlanmış tozlardan üretilmiştir. Blok numunelerin; sinterleme, sıcak deformasyon ve ikinci yeniden kristalleşme (İYK) sonrası mikro yapı, mekanik ve oksitlenme özellikleri araştırılmıştır. Öğütülen toz ve üretilen numuneler; toz boyut analizi, mikro sertlik deneyi, ışık mikroskobu, EDAX, elektron mikroskop (SEM) ve X-RD yöntemleri ile incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan; MA süresine bağlı olarak toz parçacık yapı ve özelliklerinde değişme olduğu, İYK ile 100 µm civarında taneler elde edildiği, mekanik deney sonrası numunelerde sünek kırılma tavrı ve artan oksitleme süresi ile numune ağırlığında artış olduğu tespit edilmiştir.

**Bilim Kodu** : 710.3.022  
**Anahtar Kelimeler** : Mekanik alaşımlama, Ni esaslı ODS süperalaşım, İkinci yeniden kristalleşme, Oksitlenme  
**Sayfa Adedi** : 201  
**Tez Yöneticileri** : Prof. Dr. Mehmet TÜRKER

**PRODUCTION OF, A Ni BASED SUPERALLOY BY MECHANIAL  
ALLOYING AND INVESTIGATION OF ITS MICROSTRUCTURE,  
MECHANICAL PROPERTIES AND OXIDATION BEHAVIOUR  
(Ph.D. Thesis)**

**Mehmet ERDEM**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**July 2007**

**ABSTRACT**

**In this study a nickel based superalloy powders (75Ni, 20Cr, 4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.6Ti, 0.4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%) were mechanically alloyed (MA) in a Szegvari type attritor under inert gas atmosphere for various durations ( ½ to 24 h) in stainless steel and ceramic containers. The powder analysis has revealed that the optimum particle size and the microstructure were obtained after 8 h mechanical alloying. Thus, blocks were produced from those powders. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of blocks after sintering, hot deformation and secondary recrystallization were investigated. Particle size analysis, micro hardness tests, light microscope and scanning electron microscopes (with EDAX) analysis and X-RD methods were conducted on both mechanically alloyed powders and the produced blocks. Experimental results showed that; structure and properties of the powders changed with MA durations, grains with the mean size of 100  $\mu$ m were obtained after secondary recrystallization heat treatment, ductile fracture behavior was observed after mechanical tests and weight gain was seen with increasing the oxidation time.**

**Science Code : 710.3.022  
Key Words : Mechanical alloying, Ni-based ODS superalloy,  
Recrystallization, oxidation.  
Page Number : 201  
Advisers : Prof. Dr. Mehmet TÜRKER**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım sayın Prof. Dr. Mehmet TÜRKER'e, çalışmalarım esnasında manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Canan hanım ve çocuklarım H. Büşra, H. Betül ve Selim'e, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Prof. Dr. Ali KALKANLI ve Prof. Dr. A. Tamer ÖZDEMİR'e, SEM ve diğer laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Doç. Dr. Halil ARIK, Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜRAL, Dr. Bülent BOSTAN, Arş. Görv. Volkan KILIÇLI, Arş. Görv. Hanifi ÇİNİCİ ve Ulaş MATİK'e sinterleme işlemlerinde değerli yardımlarını esirgemeyen Karabük Tek. Eğt. Fakültesi Metal Eğitimi Ana Bilim Dalından Yrd. Doç. Dr. Yunus TÜRE, Yrd. Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN ve Arş. Görv. Mustafa Türkmen'e ve diğer akademik personele, numune kesimlerinde yardımlarını esirgemeyen kalıp bölümü Öğrt. Görv. Hakan GÜRÜN' e, görüntülü analiz yoğunluk ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen ODTÜ Metalürji Mühendisliği bölümü Arş. Görv. Arda ÇETİN'e, X-RD çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Türkiye Atom Enerjisi Kurumundan (TAEK) Şükrü ÇAVDAR, Haluk KORALAY'a ve Gazi Üniv. Teknik. Eğt. Fak. Metal Eğitimi Bölümünde çalışan akademik ve idari personele, ayrıca çalışmaya 2003 K 120470 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan DPT'ye teşekkürü bir borç bilirim.

**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ .....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1. GİRİŞ .....	1
2. METAL ALAŞIMLAMA SİSTEMLERİNDE KULLANILAN MEKANİK YÖNTEMLER .....	5
2.1. Mekanik Öğütme/ Düzensizlik (Disordering) .....	5
2.2. Öğütme Reaksiyonu .....	6
2.3. Soğuk Öğütme (Cryomilling) .....	7
2.4. Kol Tertibatlı (Çubuklu) Öğütme (Rod Milling) .....	8
2.5. Mekanik Hareketli Tavlama.....	9
2.6. Çift Mekanik Alaşımlama .....	9
2.7. Mekanik Tesirli Kendiliğinden Yayılan Yüksek Sıcaklık Yöntemi .....	10

	<b>Sayfa</b>
2.8. Oksidasyon-Atritörde Öğütme–Kırma .....	11
2.9. Mekanik kimyasal İşleme (mechanochemical processing) .....	11
3. MEKANİK ALAŞIMLAMA.....	13
3.1. Mekanik Alaşımlamanın Gelişim Süreci .....	14
3.2. Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütmenin Gelişimi .....	15
3.3. Mekanik Alaşımlamanın Uygulama Alanları.....	18
3.4. Mekanik Alaşımlama Deney Parametreleri .....	21
3.4.1. Öğütücü tipi .....	22
3.4.2. Öğütme tankı.....	23
3.4.3. Öğütme hızı (Enerjisi) .....	23
3.4.4. Öğütme zamanı .....	25
3.4.5. Öğütücü madde .....	25
3.4.6. Bilye-toz ağırlık oranı.....	27
3.4.7. Öğütme kabı doluluk miktarı .....	28
3.4.8. Öğütme atmosferi .....	28
3.4.9. İşlem kontrol kimyasalı (İKK) .....	30
3.4.10. Öğütme sıcaklığı .....	32
3.5. Mekanik Alaşımlama İçin Gerekli Olan Toz ve Ekipmanlar.....	35
3.5.1. Tozlar .....	35

	<b>Sayfa</b>
3.5.2. Karıştırıcı (öğütücü) çeşitleri .....	38
3.6. Mekanik Alaşımlama Mekanizması .....	42
3.6.1. Mekanik alaşımlama aşamaları .....	44
3.6.2. Toz parçacık çaplarının değişimi .....	46
3.7. Mekanik Alaşımlamanın Uygulandığı Toz Kombinasyonları .....	47
3.8. Mekanik Alaşımlamanın Kinetiği .....	49
3.9. Mekanik Alaşımlamanın Avantajları .....	50
4. SÜPERALAŞIMLAR .....	53
4.1. Süperalaşımların Sınıflandırılması .....	53
4.1.1. Kobalt esaslı süperalaşımlar .....	54
4.1.2. Demir esaslı süperalaşımlar .....	54
4.1.3. Alüminyum esaslı süperalaşımlar .....	55
4.1.4. Magnezyum esaslı süper alaşımlar .....	55
4.1.5. Nikel esaslı süperalaşımlar .....	56
4.2. Ni Esaslı ODS Alaşımlar .....	58
5. MALZEME VE METOD .....	64
5.1. Mekanik Alaşımlama İşleminde Kullanılan Başlangıç Tozları .....	64
5.1.1. Nikel tozu .....	64
5.1.2. Krom tozu .....	65

	<b>Sayfa</b>
5.1.3. $\alpha$ -Alümina ( $Al_2O_3$ ) tozu .....	66
5.1.4. Titanyum tozu .....	67
5.1.5. Yitriyum oksit ( $Y_2O_3$ ) tozu .....	67
5.2. Mekanik Alaşımlama İşlemlerinde Kullanılan Toz Bileşimi.....	68
5.3. MA İşleminde Kullanılan Bilye Bileşimleri .....	69
5.4. Mekanik Alaşımlama Deney Düzeneği.....	70
5.5. Çelik Kazanda MA Deney Parametreleri.....	71
5.5.1. Deney öncesi yapılan hazırlıklar.....	71
5.5.2. Tozların preslenmesi.....	72
5.5.3. Süper alaşım blok numunelerin sinterlenmesi.....	73
5.5.4. Sinterleme sonrası uygulanan termo-mekanik işlemler.....	74
5.5.5. Deforme edilmiş numunelerin ikinci yeniden kristalleşmesi .....	75
5.5.6. Toz blok numunelerin yoğunluk ölçümleri .....	75
5.6. Seramik Kazanda MA Deney Parametreleri .....	75
5.6.1. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik ve toz boyutu değişimi.....	76
5.6.2. Tozların preslenmesi.....	76
5.6.3. Süper alaşım blok numunelerin sinterlenmesi.....	77
5.6.4. Termo-mekanik işlemler ve ikinci yeniden kristalleşme.....	77

	<b>Sayfa</b>
5.6.5. Blok numunelerin yoğunluk ölçümleri.....	78
5.6.6. Çapraz kırılma deneyi.....	79
5.6.7. Oksitlenme deneyi.....	80
6. DENEY SONUÇLARI .....	82
6.1. Çelik Kap Mekanik Alaşımleme Deney Sonuçları .....	82
6.1.1. MA sonrası toz yapıları.....	82
6.1.2. Mekanik alaşımleme süresine bağlı toz boyutu değişimi .....	91
6.1.3. Mekanik alaşımleme süresine bağlı mikro sertlik değişimi.....	92
6.1.4. Süper alaşım tozunun preslenmesi.....	93
6.1.5. Süperalaşım blok numunelerin sinterlenmesi .....	98
6.1.6. Termo-mekanik işlemler.....	96
6.1.7. İkinci yeniden kristalleşme (İYK) ısıl işlemi.....	96
6.1.8. İkinci yeniden kristalleşme sonrası mikro sertlikler .....	110
6.2. Seramik Kazanda MA İşlemine Tabi Tutulan Tozların Deney Sonuçları .	111
6.2.1. Mekanik alaşımleme deney sonuçları.....	111
6.2.2. Toz boyut analizleri .....	120
6.2.3. Mekanik alaşımleme süresine bağlı mikro sertlik değişimi.....	124
6.2.4. Tozların X-RD analizleri .....	128
6.2.5. Tozların preslenmesi ve sinterlenmesi.....	134

**Sayfa**

6.2.6. Termo-mekanik işlemler ve ikinci yeniden kristalleşme.....	136
6.2.7. Blok numunelerin yoğunluk ölçümleri.....	143
6.2.8. Blok numunelerin mikro sertlik ölçümleri.....	145
6.2.9. Çapraz kırılma deneyi.....	147
6.2.10. Oksitlenme deneyi .....	149
6.2.11. Oksitlenme kinetiğinin belirlenmesi.....	152
6.2.12. Oksitlenme sonrası X-RD analizleri.....	155
6.2.13. Oksitlenme sonrası kırık ve parlatılmış yüzey SEM analizleri.....	159
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	170
7.1. Öneriler.....	171
KAYNAKLAR .....	173
EKLER.....	186
EK-1 Çelik kapta ½ saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu ....	187
EK-2 Çelik kapta 1 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu .....	188
EK-3 Çelik kapta 2 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu .....	189
EK-4 Çelik kapta 4 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu .....	190
EK-5 Çelik kapta 7 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu .....	191
EK-6 Çelik kapta 8 saat alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu .....	192
EK-7 Seramik kapta ½ saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	193
EK-8 Seramik kapta 1 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	194
EK-9 Seramik kapta 2 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	195
EK-10 Seramik kapta 4 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	196
EK-11 Seramik kapta 8 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	197
EK-12 Seramik kapta 12 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	198
EK-13 Seramik kapta 16 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	199

**Sayfa**

EK-14 Seramik kapta 24 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi .....	200
ÖZGEÇMİŞ .....	201

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. Mekanik alaşımlamanın yıllara göre gelişimi.....	21
Çizelge 3.2. Nikel esaslı PM1000 <sup>®</sup> malzemesinin kompozisyonu .....	37
Çizelge 4.1. Nikel esaslı süperalaşımların kimyasal bileşiminde yaklaşık sınırlar .....	57
Çizelge 4.2. Mekanik alaşımlanmış bazı önemli nikel esaslı süper alaşımların kimyasal bileşimleri .....	58
Çizelge 4.3. Bazı elementlerin Ni bazlı süperalaşımlara etkileri.....	63
Çizelge 5.1. MA deneylerinde kullanılan toz bileşimi.....	68
Çizelge 5.2. MA işleminde kullanılan bilyelerin kimyasal bileşimi.....	69
Çizelge 5.3. Deneme amaçlı uygulanan homojenleştirme tavlamaşı.....	74
Çizelge 5.4. Numunelerin deformasyon oranları ve ikinci yeniden kristalleşme sıcaklıkları.....	75
Çizelge 6.1. Çelik ve seramik öğütme kaplarında elde edilen ort. toz boyutları ..	124
Çizelge 6.2. Çapraz kırılma deney sonuçları .....	147
Çizelge 6.3. Oksitlenme deneyleri sonrası elde edilen değerler .....	153

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Mekanik alaşımlamanın gelişim kronolojisi.....	17
Şekil 3.2. Mekanik alaşımlanmış malzemelerin gelecekteki ve günümüzdeki uygulama alanları .....	19
Şekil 3.3. Çeşitli öğütme araçlarının verimliliklerinin karşılaştırılması .....	41
Şekil 3.4. Bilye-bilye çarpışması esnasında arada kalan toz parçacıkları.....	44
Şekil 3.5. MA işlemi boyunca toz boyutu değişimi .....	47
Şekil 4.1. Bazı Ni esaslı SA ait sıcaklık-özgül kopma dayanım ilişkisi .....	59
Şekil 5.1. Sinterleme işlemi sıcaklık-zaman eğrisi .....	77
Şekil 5.2. Çapraz kırılma deney aparatının şematik gösterimi .....	80
Şekil 6.1. Resim 6.1'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonucu .....	84
Şekil 6.2. Resim 6.2'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonucu .....	85
Şekil 6.3. Resim 6.3'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonucu .....	87
Şekil 6.4. Resim 6.4'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonuçları.....	88
Şekil 6.5. Resim 6.6'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonucu .....	90
Şekil 6.6. Mekanik alaşımlama süresine bağlı toz boyutu değişimi .....	92
Şekil 6.7. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik değişimi.....	93
Şekil 6.8. Değişik sıcaklık ve deformasyonda İYK tane büyüklükleri .....	109
Şekil 6.9. % 25-50-75 Deformasyon ve İYK sonrası mikro sertlik değişimi .....	111

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 6.10. Mekanik alaşımlama süresine bağlı toz boyutu değişimi .....	121
Şekil 6.11. Her iki kazanda MA süresine bağlı toz boyutu değişimi.....	124
Şekil 6.12. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik değişimi.....	126
Şekil 6.13. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik değişimi.....	127
Şekil 6.14. MA süresine bağlı lameller arası mesafe değişimi .....	128
Şekil 6.15. 4 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi .....	130
Şekil 6.16. 8 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi .....	131
Şekil 6.17. 12 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi .....	132
Şekil 6.18. 16 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi .....	133
Şekil 6.19. 24 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi .....	134
Şekil 6.20. EDX Analiz sonuçları a) 1 nolu bölge b) 2 nolu bölge c) 3 nolu bölge d) 4 nolu bölge .....	140
Şekil 6.20. (Devam) EDX Analiz sonuçları e) 5 nolu bölge f) 6 nolu bölge g) 7 nolu bölge h) 8 nolu bölge .....	141
Şekil 6.21. Resim 6.34 ve 6.35'deki yapının X-RD analiz sonucu.....	142
Şekil 6.22. Seramik kapta 8 Saat mekanik alaşımlanmış tozun yoğunluk değişimi .....	144
Şekil 6.23. Seramik kapta görüntülü analiz sistem ve Arşimet prensibi yoğunluk karşılaştırması .....	145
Şekil 6.24. Değişik işlemler sonunda sertlikte meydana gelen değişim .....	146
Şekil 6.25. $\Delta W/A$ Miktarıyla, oksitlenme süresi arasındaki ilişki.....	154

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 6.26. $(\Delta W/A)^2$ Miktarıyla, oksitlenme süresi arasındaki ilişki.....	155
Şekil 6.27. 1 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi.....	156
Şekil 6.28. 10 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi.....	157
Şekil 6.29. 50 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi.....	158
Şekil 6.30. 100 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi....	159
Şekil 6.31. Resim 6.43'deki X bölgesinden alınan EDAX analizi .....	161
Şekil 6.32. Resim 6.43'deki Y bölgesinden alınan EDAX analizi .....	161
Şekil 6.33. Resim 6.45'deki X bölgesinden alınan EDAX analizi .....	163
Şekil 6.34. Resim 6.47'deki X bölgesinden alınan EDAX analizi .....	165
Şekil 6.35. Resim 6.49'deki X bölgesinden alınan EDAX analizi .....	167

## RESİMLERİN LİSTESİ

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.1. Inconel MA 754'den yapılmış bazı gaz türbini parçaları .....	61
Resim 5.1. MA işleminde kullanılan nikel tozunun SEM görüntüsü .....	65
Resim 5.2. Krom tozlarının SEM görüntüsü.....	66
Resim 5.3. Topaklaşmış $\alpha$ -Alümina ( $Al_2O_3$ ) tozlarının SEM görüntüsü .....	66
Resim 5.4. Titanyum tozlarının SEM görüntüsü .....	67
Resim 5.5. Yttriyum oksit ( $Y_2O_3$ ) tozlarının SEM görüntüsü .....	68
Resim 5.6. MA işleminde kullanılan öğütücü bilyeler .....	69
Resim 5.7. MA işleminin yapıldığı atritör .....	70
Resim 5.8. Kullanılan $\varnothing 15$ mm'lik numune toz kalıbı .....	73
Resim 5.9. Orta kısımları tel erozyonla boşaltılmış numuneler.....	78
Resim 6.1. ½ Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü .....	83
Resim 6.2. 1 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü .....	85
Resim 6.3. 2 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü .....	86
Resim 6.4. 4 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü .....	88
Resim 6.5. 7 Saat mekanik alaşımlanmış tozlarda ince lamelli yapının SEM görüntüsü .....	89
Resim 6.6. 8 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü .....	90
Resim 6.7. Presleme sonrası süper alaşım blok numune resmi .....	94

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 6.8. Sinterleme sonrası numunenin optik mikroskop görüntüsü .....	95
Resim 6.9. Sinterleme sonrası numunenin SEM görüntüsü.....	95
Resim 6.10. %75 Deforme edilmiş numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	96
Resim 6.11. %75 Deforme edilmiş ve 1300°C’de İYK yapı (x200) .....	98
Resim 6.12. %75 Deforme edilmiş ve 1300°C’de İYK yapı (x200) .....	98
Resim 6.13. %50 Deforme edilmiş ve 1300°C’de İYK yapı (x200) .....	99
Resim 6.14. %50 Deforme edilmiş ve 1300°C’de İYK yapı (x500) .....	100
Resim 6.15. %25 Deforme edilmiş ve 1300°C’de İYK yapı (x500) .....	101
Resim 6.16. %75 Deforme edilmiş ve 1325°C İYK yapı (x500) .....	102
Resim 6.17. %75 Deforme edilmiş ve 1325°C’de İYK yapıda iri ve ince taneli bölge (x100) .....	103
Resim 6.18. %50 Deforme edilmiş ve 1325°C’de İYK yapı (x200) .....	104
Resim 6.19. %25 Deforme edilmiş ve 1325°C’de İYK yapı (x500) .....	104
Resim 6.20. %75 Deforme edilmiş ve 1350°C’de İYK yapı (x200) .....	105
Resim 6.21. %50 Deforme edilmiş ve 1350°C’de İYK yapı (x500) .....	111
Resim 6.22. %25 Deforme edilmiş ve 1350°C’de İYK yapı (x200) .....	107
Resim 6.23. ½ Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı .....	113
Resim 6.24. 1 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı.....	114
Resim 6.25. 2 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı.....	115

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 6.26. 4 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı.....	116
Resim 6.27. 8 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı.....	117
Resim 6.28. 12 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı.....	118
Resim 6.29. 16 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı.....	119
Resim 6.30. 24 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı.....	120
Resim 6.31. Çapraz kırılma kalıbı ve sinterlenmiş blok numuneler a) kalıp b) blok numuneler .....	136
Resim 6.32. %75 Deformasyon sonrası a) tel erozyonla içeri boşaltılmış numuneler, b) i kısımları .....	137
Resim 6.33. %75 Deforme edilmiş numuneye ait optik mikroskop görüntüsü ....	138
Resim 6.34. %75 Deformasyon sonrası 1325°C’de 1 saat İYK sonrası taneler ve tane sınırlarındaki oksit parçacıkları mikroskop görüntüsü .....	138
Resim 6.35. Resim 6.34’deki numune içerisindeki 8 değişik noktadan alınan nokta analizi SEM görüntüsü .....	139
Resim 6.36. Kırma işlemi uygulanmış numuneler a) n görünüş b) yan görünüş	148
Resim 6.37. Genel kırık yüzey SEM görüntüsü.....	149
Resim 6.38. Çukur kırık yüzey SEM görüntüsü .....	149
Resim 6.39. 1 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü .....	150
Resim 6.40. 10 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü .....	151
Resim 6.41. 50 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü .....	151
Resim 6.42. 100 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü .....	152

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 6.43. 1 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü .....	160
Resim 6.44. 1 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü.....	162
Resim 6.45. 10 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü .....	163
Resim 6.46. 10 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü.....	164
Resim 6.47. 50 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü .....	165
Resim 6.48. 50 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü.....	166
Resim 6.49. 100 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü .....	167
Resim 6.50. 100 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü.....	168

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<i>A</i>	Numune alanı (cm <sup>2</sup> )
<i>E</i>	Fiziksel enerji
<i>F</i>	Darbe frekansı
<i>g<sub>py</sub></i>	Preslenmiş toz ham yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
<i>g<sub>hy</sub></i>	Preslenmiş toz ham yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
<i>g<sub>phy</sub></i>	Ham yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
<i>g<sub>ky</sub></i>	Karışımın yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
<i>I</i>	Öğütme şiddeti
<i>K<sub>p</sub></i>	Parabolik oran sabiti
<i>L</i>	Destekler arası mesafe (mm)
<i>M<sub>p</sub></i>	Kap içindeki toz oranı (g)
<i>M<sub>b</sub></i>	Bilye oranı (g)
<i>m<sub>pa</sub></i>	Preslenmiş tozların ağırlığı (g)
<i>P</i>	Numune kırıldığı anda ölçülen yük (N)
<i>T</i>	Numune yüksekliği (mm)
<i>T</i>	Oksitlenme süresi (saat)
<i>V<sub>max</sub></i>	Bilyelerin maksimum hızı (dev/dak)
<i>ΔS</i>	Toz parçacıklarındaki yüzey alan değişimi
<i>V<sub>ph</sub></i>	Preslenmiş tozların hacmi (g/cm <sup>3</sup> )
<i>W</i>	Numune genişliği (mm)

**Simgeler****Açıklama** $\Delta W$ Ağırlık değişimi ( $\text{g/cm}^2$ ) $\gamma$ 

Özgöl yüzey enerjisi

**Kısaltmalar****Açıklama****MA**

Mekanik Alaşım

**ODS**

Oxide Dispersion Strengthened

**İYK**

İkinci Yeniden Kristalleşme

**MM**

Mechanical Milling

**MD**

Mechanical Disordering

**DMA**

Double Mechanical Alloying

**MCP**

Mechanochemical Processing

**İKK**

İşlem Kontrol Kimyasalı

**BTO**

Bilye-Toz ağırlık oranı

**SA**

Süperalaşım

**TM**

Toz metalurjisi

**YMK**

Yüzey Merkezli Kübik

## 1. GİRİŞ

Teknoloji gelişimi ile mevcut malzemelere yeni kullanım alanları kazandırmış ve oluşan ihtiyaçlara cevap verebilecek niteliği yüksek malzemelere de ihtiyacı artırmıştır. Bundan dolayı gelişen süreç içerisinde malzemelerin özelliklerini iyileştirme veya alternatif yeni ürünler ortaya koyma zorunluluğu doğmaktadır. Teknolojik sürecin ilerlemesi ile birlikte malzeme, işe uygunluk başta olmak üzere niteliklerinin de ihtiyacı karşılayacak durumda olması istenmektedir. Bu nitelikleri kısaca özetlersek; ekonomiklik, fiziksel açıdan düzgünlük, yüksek sıcaklıklarda yapısal özelliklerini koruması, fiziksel ve mekanik karakteristik özelliklerinin uygunluğu malzeme seçiminde belirleyici rol oynamaktadır. Bu nedenle günümüzde pek çok yöntem geliştirilmiş ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Özellikle havacılık, uzay, gaz türbinleri, otomotiv ve denizcilik sektöründe yüksek performanslı, hem hafif hem de dayanıklı, yüksek sıcaklıklarda kararlılık gibi özellikleri bünyesinde birleştirebilen malzemelere gereksinim vardır. Bu ihtiyaçları karşılayabilmek için pratik ve deneysel amaçlı birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır.

Başlangıçta, mekanik alaşımlama son derece homojen ve ince mikro yapılar elde etmek amacıyla kuru ve yüksek enerjili bilyeli öğütme tekniği olarak tanımlanmıştır [Schelleng ve ark., 1983]. Ancak, bu konu ile ilgili yapılan çalışmalara, yaş öğütme [Okada ve ark., 1992, Nicoara ve ark., 1997, Bellosi ve ark., 1997] ve öğütücü madde olarak çubukların kullanıldığı çubuklu öğütmenin de kullanılmasıyla [El-Eskandarany ve ark., 1990] mekanik alaşımlamanın başlangıç tanımı, kuru, yaş, yüksek enerjili, bilyeli ve/veya çubuklu öğütme tekniği olarak yapılmıştır [Erdem ve Türker, 2006].

MA mekanizması üç ayrı aşamada ele alınabilir: Birinci aşamada, öğütme sürecindeki çarpışma (bilye-bilye, bilye-cidar ve karıştırıcılar-cidar) esnasında arada kalan tozlara bir miktar darbe enerjisi yüklenir. Bu darbe enerjisi sebebiyle, kırılma sonucu tozlarda oluşan yeni yüzeyler birbirleriyle kaynaklanır. Böylece, toz parçacık boyutu alaşımın ilk aşamasında büyür. Bu aşamada parçacık boyutu büyüyerek başlangıç parçacık boyutunun 3 katına kadar ulaşabilir [Suryanarayanan ve ark., 2001]. İkinci aşamada, artan MA süresi ve deformasyon ile tozlardaki deformasyon pekleşmesi ve sertlik artar [Türker ve ark., 1999]. Bu sertlik etkisiyle toz parçacıklarında kırılma başlar ve bu aşamada kırılma soğuk kaynaktan daha etkindir. Üçüncü aşamada ise her bir toz parçacığı içerisinde bulunan alaşım tabakaları arasındaki boşluklar azalırken, aynı zamanda bu alaşım tabakalarının sayısı artar. Parçacık içindeki katmanlar arası mesafe azalırken, katman sayısı da artar. Belli bir süre öğütmenin ardından, ortalama parçacık boyutunu artıran kaynaklanma ve ortalama toz partikül boyutunu azaltan kırılma, miktarları arasında bir denge yakalandığında kararlı hal dengesine ulaşılır.

MA da süre, toz parçacıkların kararlı hal dengesine ulaşmada en önemli parametrelerden biridir. Normal şartlarda süre, toz parçacıkları arasındaki kırılma ve soğuk kaynaklaşma kararlı hale gelecek şekilde seçilmelidir [Suryanarayana, 1995]. Özellikle titanyum ve zirkonyum gibi reaktif elementlerin bulunduğu tozlar gereğinden fazla öğütülürse, kirlenmeleri ve istenmeyen fazların oluşması kaçınılmaz olur [Schaffer ve McCormick, 1990]. Bu nedenle tozlar sadece gerekli olan süre kadar öğütülmelidir. Toz parçacıklarının kararlı hale gelmesi için, yüksek enerjiyle kısa süreli ve düşük enerjiyle de uzun süreli öğütme yapmak genel olarak kabul edilen bir kuraldır. Yani, yüksek bilye-toz oranında kısa süre, düşük bilye-toz oranında ise daha uzun süre kullanılmalıdır. MA için gerekli süre öğütme hızına,

öğütücü tipine, öğütme yoğunluğuna, öğütme sıcaklığına ve bilye-toz ağırlık oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu parametreler, her bir toz kombinasyonu için ayrı ayrı belirlenmelidir [Bostan, 2003].

Süperalaşım özelliklerine, sinterleme parametrelerinin önemli bir etkisi vardır. Sinterleme esnasında kütle hareketini sağlayan itici güç genellikle parçacık yüzey enerjisidir. Birim hacim başına düşen yüzey enerjisi parçacık çapı ile ters orantılıdır. Yüzey enerjisi, yüzey alan ile ifade edilir. Bu nedenle daha fazla yüzey alanına sahip olan küçük parçacıklar daha fazla yüzey enerjisine sahip oldukları için daha hızlı sinterlenmektedir. [German, 1984]. Bu nedenle, toz parçacık boyutunun mekanik özellikler üzerindeki etkisi göz önünde bulundurulmalıdır.

Ni esaslı süperalaşımlarda tane büyüklüğü önemli mikro yapısal bir parametredir. Küçük taneler, oda sıcaklığında üstün tokluk, mukavemet ve yorulma dayanımı sağlarken, kaba taneler ise yüksek sıcaklıklarda daha iyi sürünme dayanımı sağlar. Süperalaşımların tane boyutu ve şeklini belirlemede, uygulanan termo-mekanik işlem parametreleri önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle süperalaşımlardan beklenen özellikler, uygulanacak termo-mekanik işlemleri belirleyecektir. Termo mekanik işlemler esnasında kullanılan sıcaklık, ekstrüzyon oranları ve deformasyon miktarı gibi parametreler her alaşım için farklıdır.

Mekanik alaşımlanmış ODS malzemeler, oda sıcaklığında ve artan sıcaklıklarda üstün mukavemet özelliklerine sahiptir. Bu malzemelerin yüksek sıcaklık mukavemetleri birden çok mekanizmadan meydana gelir. İlki, çok ince oksit partiküllerinin matris içine homojen dağılmasıdır. Bu ince oksit partikülleri yüksek sıcaklıklarda kararlı bir yapıya sahip oldukları için metal matris içindeki dislokasyon

hareketlerini engellerler ve alaşımın sürünme deformasyon direncini artırırılar. Dağılmış oksit partiküllerinin bir diğer fonksiyonu da, elde edilen çok kararlı büyük tane boyutu nedeniyle tanelerin eski haline dönme ve yeniden kristalleşme işlemlerini zorlaştırır. Bu büyük taneler, yüksek sıcaklık deformasyonu esnasında tanelerin hareketini zorlaştırır. Kararlı büyük bir tane boyutu, ikinci yeniden kristalleşme mekanizmasıyla elde edilebilir. İkincisi, mekanik alaşımlama esnasında alaşım elementlerinin çok homojen bir şekilde dağılması hem katı çökelti mukavemetlenmesini hem de çökeltme sertleşmesi sağlar. Bu da alaşımın artan sıcaklıklarda çok kararlı olmasını ve özelliklerinde tam bir iyileşme sağlar. Mekanik alaşımlanmış malzemeler aynı zamanda, mükemmel oksidasyon ve sıcak korozyon dayanımına sahiptir. Oksitlenme ve sülfürlenmeye karşı artan direnç alaşım elementlerinin homojen dağılımından ve kendiliğinden dağılması nedeniyledir [Fisher ve ark., 1991].

Bu çalışmada, Ni esaslı ODS süperalaşım toz karışımı yüksek enerjili bir atritörde değişik sürelerde öğütölerek, toz boyutu, mikro sertlik EDAX, XRD ve SEM incelemeleri yapılmıştır. 8 saat MA ile üretilen tozlar presleme, sinterleme, termomekanik işlemler ve İYK ısııl işlemleri uygulanarak numune haline getirilmiştir. Belirli parametrelerle elde edilen ODS süperalaşım numunelerine mekanik ve oksitlenme deneyleri yapılarak literatür ile karşılaştırılmıştır.

## 2. METAL ALAŞIMLAMA SİSTEMLERİNDE KULLANILAN MEKANİK YÖNTEMLER

### 2.1. Mekanik Öğütme/ Düzensizlik (Disordering)

Homojen bileşime sahip saf metallere, intermetalikler yada ön alaşımlanmış tozlar yüksek enerjili bilyeli değirmenlerde öğütülür. Homojenizasyon için öğütme sırasında malzeme transferi gerekli değildir. Yapılan bu işleme mekanik öğütme (mechanical milling (MM)) denir. İki intermetalik karışım işlendiği zaman ve bu işleme sırasında alaşımlama olduğunda bu işlem mekanik alaşımlama (Mechanical Alloying (MA)) olarak tanımlanır. Çünkü işlem sırasında malzeme transferi gerçekleşmektedir. Eğer yapılan işlemle yalnızca parçacık çapını azaltmak ve yüzey alanı artırmak amacıyla saf metal yada intermetalik tozlar işlenirse bu işlem mekanik öğütme olarak tanımlanır. Çünkü bu işlemde malzeme transferi gerçekleşmemektedir. İntermetaliklerdeki uzun mesafeli diziliş düzeninin deformasyonu ile düzensiz bir intermetalik yada amorf faz üretilir. Yapılan bu işlemede mekanik düzensizlik (mechanical disordering (MD)) olarak isimlendirilmiştir [Sherif El-Eskandarany ve ark., 1991]. MM yada MD nin MA'ya göre avantajı, bu yöntemlerde kullanılan tozlar zaten alaşımlanmıştır ve yalnızca parçacık çaplarında bir azalma olur ve/veya diğer dönüşümlerde mekanik olarak teşvik edilmesi nedeniyle işlem için gerekli olan zaman kısadır. Örneğin MA için gerekli olan zamanın yarısında MM de benzer sonuç elde edilir [Weeber ve ark., 1986]. Yapılan bir çalışmada saf halde bulunan Al-Ti toz karışımı karıştırılmalarından ziyade ön alaşımlanmış  $Al_{75}Ti_{25}$  tozu kullanıldığında benzer yapıyı elde etmek için gerekli olan zamanın %10 azalabileceği tespit edilmiştir [Klassen ve ark.,1997]. Bununla beraber, MM yöntemiyle ön alaşımlanmış tozlarda katı çözelti formu yaklaşık beş saatte başlarken mekanik alaşımlama yönteminde saf

tozlar da aynı fazlar 50 saatten fazla bir sürede oluştuğu tespit edilmiştir. Öğütme şartları her iki olayda da aynıdır. Ayrıca MM nin MA ya göre bir diğer avantajı da MM de bileşimi meydana getiren tozların oksitlenmesini azaltır. Buda işlem süresinin kısaltır [Weeber ve ark., 1986]. Bazı araştırmacılar mekanik karıştırma (mechanical milling) mekanik öğütmeye (mechanical grinding) benzetmişlerdir [Ermakov ve ark., 1981]. Öğütme (grinding) işlemi normalde mekanik aşındırma gibi düşünülür. Bu aşındırma kesme kuvvetleri ve çentik şeklinde meydana gelir. Milling (karıştırma) terimi ise tozların bilyelerle birlikte öğütülmesi sırasında, çok karmaşık üç eksenli belki de hidrostatik ve gerilme şeklinde oluşabilir [Koch, 1991].

## 2.2. Öğütme Reaksiyonu

Öğütme reaksiyonunun öncüsü Jangg ve arkadaşlarıdır [Jangg ve ark., 1975]. Öğütme reaksiyonu, mekanik alaşımlama ile birlikte bir katı hal reaksiyonu şeklinde olur. Bu işlemde, Jangg ve arkadaşları oksitleri ve karbürleri alüminyum içinde ince dağıtmak için toza herhangi bir işlem kontrol elemanı ilave etmeden öğütmüşlerdir [Jangg ve ark., 1989]. Karbürlerin dağılımı, alüminyumun öğütülmesi sırasında grafit yada karbon karasının ilave edilmesiyle sağlandı. Oksitlerin üretiminde ise öğütme atmosferi ( oksijen, argon, azot, hava vb) hassas bir şekilde kontrol edilerek oksijen miktarı ayarlanmıştır. Bu şekilde alüminyum matris içinde  $Al_2O_3$  ve  $Al_4C_3$  ün dağılımı karıştırılmış tozun yapısında bulunması sağlanmıştır. Bu alaşımlar da DISPAL ticari ismini almıştır. Son zamanlarda, reaktif katıların, sıvıların ve gazların içinde metal tozların öğütülmesi sonucu metal oksitler, karbürler ve nitrürler elde edilmiştir [Calka ve ark.,1996]. Bu amaçla yapılmış bir çalışmada, azot atmosferinde titanyumun karıştırılmış ve titanyum nitrür elde edilmiştir [Calka, 1991, Suryanarayana, 1995]. Aynı yolla yapılan benzer çalışmalarda, birkaç değişik bileşik

üretilmiştir. Karbon ile tungstenin karıştırılmasıyla tungsten karbürün oluşması sağlanmıştır [Radlinski ve Calka, 1991]. Metal tozların bor ile birlikte karıştırılmasıyla da borürler elde edilmiştir (örnek olarak  $TiB_2$ ) [Calka ve Radlinski, 1990]. Bu oksitler, karbürler, borürler yada nitrürlerin alaşım matrisi içine ilavesi, matrise ekstra mukavemet ve yüksek sıcaklıkta kararlılık sağlar.

### 2.3. Soğuk Öğütme (Cryomilling)

Günümüzde kullanımı giderek artan bir diğer karıştırma çeşidi de soğuk öğütmedir [Luton ve ark. 1989]. soğuk öğütme vasıtasıyla öğütme işlemi çok düşük (kryojenik) sıcaklıklarda yapılır. Malzemelerin öğütülmesi sıvı azot gibi çok düşük sıcaklık ortamında yapılır. Bu işlemde kap, değirmeni saran su soğutması yerine sıvı azotun sürekli akmasıyla soğutulur. Buna ilave olarak yada alternatif olarak karıştırma kabının içinden geçerken de sıvı azot oluşabilir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra sulu haldeki toz değirmenden alınarak argon gazı ile korunan bir kutu içerisine yerleştirilir. Sıvı azot buharlaştığında geriye karıştırılmış tozlar kalır ve böylece işlem tamamlanmış olur.

Soğuk öğütme alüminyum matris içinde  $Al_2O_3$ 'ü alaşımlamak amacıyla geliştirilmiştir. Sıcak preslenen ve yığılan (swaged) malzemelerin mekanik özellikleri ölçüldüğünde kompozit'in mukavemeti  $Al_2O_3$  miktarından bağımsız ancak ince dağılımlı alüminyum oksit-nitrür parçacıklarına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu parçacıklar temiz alüminyum yüzeyi üzerine oksijen ve azotla beraber absorbe olması nedeniyle öğütme işlemi süresince oksit-nitrür parçacıkları şeklinde bulundu. Öğütme sonrası yapılan tavlama sırasında mekanik olarak hapsedilen azot ve oksijen alüminyum ile reaksiyona girerek Al (O,N) parçacıklarını oluşturur. Oluşan bu

parçacıkların çapı 2-10 nm dir. Bu parçacıkların alüminyum matris içinde tane büyümesini çok etkili bir şekilde önlediği ve soğuk öğütme yapılmış alaşımlar da ortalama tane çapı 50-300 nm boyutunda olduğu kayıt edilmiştir. Bu taneler yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemlerde bile kararlı yapılarını devam ettirmekteler.

Standart bir Szegvari tipi atritör de soğuk öğütme yapıldığında toz kalitesi zayıf ve düşük oranda olduğu kayıt edilmiştir. Buna ilave olarak tank içindeki ölü bölgenin olması, sıvı azotun akış kontrolü ve buharlaşması nedeniyle fazla toz kaybının olması, sızdırmaz contanın çok çabuk aşınması, karıştırma kollarının sıkışması, aparatların donması gibi bir takım problemlerle karşı karşıya kalınır. Aikin ve Juhas problemleri ve oksijenin uçmasını azaltmak için bir atritör tasarlayarak soğuk öğütme yapılmış ürünlerin özelliklerinde ilerleme ve tozların homojen olmasını sağlamıştır [Aikin ve Juhas, 1997].

#### **2.4. Kol Tertibatlı (Çubuklu) Öğütme (Rod Milling)**

Kol Tertibatlı (Çubuklu) Öğütme (Rod Milling) öğütme Japonya da geliştirilmiş olup, işlem basamakları sırasında toz kirliliğini önemli oranda azaltan bir yöntemdir [El-Eskandarany ve ark., 1990]. Bu yöntemde öğütme elemanı olarak küresel bilye yerine çubuklar kullanılır. Geleneksel bir bilyeli öğütücüde, bilye yüzeylerini darbe güçleri aşındırır ve toz öğütülmeye başladığında bilyeden kopan kalıntılar tozu kirletir. Diğer taraftan, eğer tozlar üzerinde kesme kuvvetleri daha etkinse toz karışımını daha etkili bir şekilde yoğurur ve elde edilen tozların kirliliği çok daha azdır. Kirliliği en az seviyeye getirmek için çubuklu karıştırma işleminde bilyeler yerine uzun çubuklar kullanılır. Çünkü yukarıda da bahsedildiği gibi uzun çubuklar silindir bir kabın içinde döner, bu dönme hareketiyle tozlar üzerinde kesme kuvveti

daha baskındır. Çubuklu öğütülmüş tozlar için bir diğer avantaj da, geleneksel bilyeli öğütücülerdeki bilyelerden kaynaklanan kirlenmeden daha az oranda öğütme elemanlarından kaynaklanan kirlilik olmaktadır. Bu konu ile ilgili yapılmış olan bir çalışmada  $Al_{30}Ta_{70}$  tozu 4 saat mekanik alaşımlandığında çelik bilyelerden kaynaklanan demir kirliliğinin %16, çubuklu öğütmede ise bu oran %5 civarında olduğu belirtilmiştir [El-Eskandarany ve ark., 1990]. Çubuklu karıştırmada toz parçacıklarında topaklaşma daha az olup işlem sonunda elde edilen tozlar küçük bir ortalama çapa sahiptir [El-Eskandarany ve ark., 1991].

## **2.5. Mekanik Hareketli Tavlama**

Mekanik hareketli tavlama (MHT), düşük sıcaklıkta izotermal tavlama ile birlikte devam eden kısa mekanik alaşımlamanın olduğu kombine bir işlemdir. Bu iki aşamanın kombinasyonu silisyum bazlı niobyum, molibden vb. farklı refrakter malzemelerin üretimini gerçekleştirmek için bulunmuştur [Gaffet ve ark., 1993, Gaffet ve Malhouroux, 1994]. Örneğin, molibden ve silisyum tozları bir planeter bilyalı öğütücüde 1-2 saat MA işlemini takiben 2- 24 saat arasında 800°C de tavlama işlemi yapılırsa  $MoSi_2$  fazı üretilmiş olur [Gaffet ve Malhouroux 1994]. Bu metot sayesinde, son ürünün kirliliğinde havadan kaynaklanan kirliliğin önüne geçmek için izotermal tavlamanın karıştırıcı tankın içinde yapılabilmesi MHT'nın optimisasyonunda önemli bir etkidir.

## **2.6. Çift Mekanik Alaşımlama**

Çift (double) mekanik alaşımlama (DMA) iki aşamalı öğütmeden meydana gelmektedir. Birinci aşama, bileşimdeki saf toz boyutları iyi bir karışım oluşturmak

amacıyla inceltir ve homojen olarak dağıtılır. Daha sonra bu karışım intermetalik faz oluşana kadar yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulur. Oluşan intermetalikler bir ila birkaç mikrondan daha küçük boyutlardadır. İkinci aşama sırasında toz matrisin tane boyutunu azaltmak ve intermetalik faz halindeki tozları inceltmek amacıyla ısıl işleme tabi tutulmuş toz tekrar öğütülür. Gaz arıtma işleminden (degasing) sonra, iri şekilde tozlar elde etmek için tozlar birleştirilir [LeBrun ve ark., 1992]. İntermetalik fazlar direk olarak karıştırmayla üretilemezler bu nedenle alaşımlama sistemleri içinde ince boyutlu intermetalikleri üretmek için bu yöntem uygundur.

### **2.7. Mekanik Tesirli Kendiliğinden Yayılan Yüksek Sıcaklık Yöntemi**

Mekanik tesirli kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık yöntemi alaşımlama sistemi içine son zamanlarda girmiş bir terimdir (MASHS). Bu metot mekanik alaşımlama ve kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık işleminin birleşmesinden meydana gelir. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık analizi, geleneksel metotlar için pratik bir alternatif olarak ileri malzemeleri üretmede iyi bilinen bir metottur. Bu metottaki işlemlerin basit ve ekonomik olması önemli bir avantajdır. Tipik bir kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık reaksiyonunda karışımdaki reaktif tozlar mutlak ham yoğunluk için preslenir ve sonrada tutuşma sıcaklığında yakılır. Doğal yüksek ekzotermik reaksiyon nedeniyle, mevcut olan ısı birleşmenin kendiliğinden olmasını sağlar [Moore ve Feng, 1995]. Bazı demir-alüminyum ve niobyum-alüminyum intermetalikleri bu yolla elde edilmişlerdir [Charlot ve ark., 1999, Gauthier ve ark., 1999].

## 2.8. Oksidasyon-Atritörde Öğütme-Kırma

Son yıllarda literatürde kullanılan bir başka terim de oksidasyon- atritörde öğütme-kırmadır [Gutmanas ve ark., 2002]. Bu metotta ticari olarak kullanılabilen tozlar (mikron boyutunda) gevrek oksit tozlarını üretmek için uygun sıcaklıklarda oksitlenirler. Nano boyutlu oksit tozlarını elde etmek için oksitlenmiş bu tozlar atritörde öğütme işlemine tabi tutulur. Öğütme işlemi sonrasında bu tozlar nanometre boyutunda kırılır. Özellikle bu metottan, gevrek metal ve malzemelerin nanokristal tozlarını üretmek için faydalanılır.

## 2.9. Mekanik Kimyasal İşleme (Mechanochemical processing)

Mekanik kimyasal işleme (MCP) yada mekanik kimyasal analiz, öğütme sırasında mekanik enerjinin uygulanmasından dolayı kimyasal reaksiyonlar ve faz dönüşümlerinin yer aldığı toz işleme uygulaması için kullanılan bir terimdir [Gutman, 1998, Takacs, 2002]. Plastik deformasyonun ve kimyasal işlemlerin neredeyse aynı anda oluşması işlemin en önemli özelliğidir. Bu işlemin ilk uygulandığı 1892 yılına dayanır [Carey-Lea, 1892]. Mekanik kimyasal reaksiyonlarla, organik ve inorganik çözeltilerin her ikisinde de faz dönüşümleri, bileşenlerin ayrışması, reaksiyon değişimleri, oksit azaltma işlemleri ve yeni malzemelerin analizi yapılır. Bu yolla üretilmiş malzemeler, hidrojen depolanan malzemelerde, gaz absorberlerinde, aşılmalarda ve katalizörler gibi alanlara daima uygulanmakta ve bu tekniğin mekanik alaşımlama ve öğütme alanında büyük etkisi olmuştur.

Malzemelerin mekanik kimyasal işlenmesi alanındaki son gelişme, temelde katı asitlerin kullanıldığı inorganik bileşiklerin, hidratlar, hidrat bileşikleri, kristal yapıları

hidratlar, asitler ve asit tuzları gibi ham malzemelerin sentezlenmesidir [Avvakumov ve ark., 2001]. Bu işlemlere yumuşak mekanik kimyasal analiz adı verilir [Avvakumov ve ark., 2001, Senna, 1993]. Buna karşılık, işlemlerde şayet başlangıç malzemeleri olarak susuz oksitler kullanılırsa işlem sert mekanik kimyasal analiz olarak isimlendirilir. Yumuşak mekanik kimyasal analiz tekniği,  $ZrTiO_4$ ,  $Al_2TiO_5$  ve  $ZrSiO_4$  gibi çeşitli nanokristal oksitlerin analizinde kullanılmıştır [Avvakumov ve ark., 2002]. Bu metotla elde edilen parçacık boyutu birkaç nanometre civarındadır ve sol-jel metoduyla elde edilen parçacık boyutuna yakındır. Örneğin yapılmış olan bir çalışmada  $ZrTiO_4$ 'ün parçacık boyutu yumuşak mekanik kimyasal analizle 12 nm boyutta elde edilirken, sol-jel metoduyla parçacıkların boyutu 14 nm olduğu saptanmıştır [Avvakumov ve ark., 2002].

### 3. MEKANİK ALAŞIMLAMA

Mekanik alaşımlama (MA), yüksek enerjili değirmen kullanılarak homojen dağılımlı oksit içeren metal toz üretim metodudur [Kılınç, 1999]. Başka bir ifadeyle, homojen dağılıma sahip, kontrollü ve oldukça ince tozlardan oluşan çoğunlukla bir katı hal reaksiyonu şeklinde gerçekleşen yüksek enerjili öğütme işlemidir [Schelleng ve Donachie, 1983]. MA normalde kuru ve yüksek enerjili bilyeli öğütme tekniğidir. Aynı zamanda son derece ince ve homojen mikro yapılar üretmek için toz malzemelerin inert bir ortamda yoğun öğütme işlemiyle sürekli olarak kırılma ve soğuk kaynaklanmaya ve yeniden kırılma ile yeniden kaynamaya maruz bırakılan düşük sıcaklıkta yapılan alaşım sentezleme yöntemidir [Arık ve ark., 1990]. Bir başka ifadeyle mekanik alaşımlama, tozların paslanmaz çelik kazanlarda sertleştirilmiş çelik bilyeler veya tungsten bilyeler ile istenilen sürelerde öğütülerek ve karıştırılarak yapılan bir katı hal alaşımlama işlemidir. Bu teknik bilimsel ve ticari olarak kullanılabilen malzemelerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Klasik alaşımlama işlemleri sırasında karşılaşılan ergime problemleri, heterojenlik, işlemler sırasında meydana gelen istenmeyen reaksiyonlar, mekanik alaşımlama ile ortadan kaldırılabılır. Aynı zamanda ekonomik ve uygulama alanının geniş olması büyük avantaj sağlar. Bunların başında modern birbiriyle karışamaz elementlerin karıştırılabilmesi gelir. Bunu başka tekniklerle gerçekleştirmek mümkün değildir. Oksitlenmeye karşı öğütme sırasında genellikle argon gazı kullanılır. Eğer nitrürleme gibi işlem de varsa atmosfer olarak azot gazı (N<sub>2</sub>) kullanılabilir. Kullanılan tozlar yumuşak ise, değişik türde işlem kontrol kimyasalları kullanılabilir [Koch, 1970, Ruhle ve Karlo, 1991, Tyong ve Ma, 2000, Fair ve Wood, 1993, Hausner ve Smith, 1973].

### 3.1.Mekanik Alaşımın Gelişim Süreci

Nikel içindeki çökelme sertleşmesi ilk olarak Chevenard [Chevenard, 1929] tarafından 1929 yılında bulunmuştur. Alaşım sistemlerinde hem oksit dağılım sertleşmesi ve hem de çökelme sertleşmesi 1960 tan beri bilinmektedir. Yaşlandırma ile serleştirilmiş  $\gamma'$  alaşımlarının hızlı gelişimi, 1940 yılında hava araçlarının gaz türbinleri için sağlanan malzemelerin teknolojisinde yer aldı [Betteridge, 1959]. Çok bileşenli alaşımlar on yada daha fazla element içerir ve aynı zamanda %50 den daha fazla sertleştirilmiş  $\gamma'$  faz içerir. Çok bileşenli bu alaşımlar 1966'dan beri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İnce dağılımlı çözünemeyen refrakter oksitlerin ölçülü bir şekilde eklenmesi sayesinde metallerin yüksek sıcaklıktaki mukavemetlerinin artabileceği bilinen bir gerçektir [Ansell, 1968, Wilcox ve Clauer, 1972]. Yapılan bir çalışmada 1050°C'de 16 saat beklemeden sonra havada 850°C'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş iki aşamalı standart bir yaşlandırma işlemine alınan Ni esaslı bir süperalaşım numunelerin yapısında bu ısıl işlemler sonrasında  $\gamma$  matris içerisinde %70 oranında  $\gamma'$  fazının var olduğu tespit edilmiştir [Caron ve Khan, 1983]. Refrakter oksitlerle ilgili ilk araştırma Coolidge'nin thoria dağılımlı tungsten üzerindeki çalışmasıdır [Coolidge, 1910]. 1949 yılında aynı kural alüminyum üzerinde uygulandı [Suryanarayana, 2004]. 1961 yılında da Alexander ve arkadaşları nikelde uyguladılar [Alexander ve ark., 1961]. Benzer metal sistemler içerisinde çok dağılımlı yapıyı üretebilmek için bir çok metot kullanılmış olmasına rağmen bu teknikler gaz türbin motorlarında kullanılan çok yüksek alaşımlanmış malzemeleri üretmede kullanılamamışlardır. Reaktif alaşım elementlerinin kullanımına ve homojen dağılımlı yapıya, alaşımın orta sıcaklıklardaki mukavemetini artırmada ve korozyon direnci gibi yapısal özellikleri sağlamada ihtiyaç duyuldu. Fakat geleneksel toz metal tekniklerinin her birinde eşit dağılımlı

yapı elde etmek veya krom ve alüminyum gibi reaktif alaşım elementlerini kullanmak pek mümkün olmamaktadır.

1960'lı yılların başlarında INCO şirketi grafit alüminyum alaşımlarının üretilmesi için bir yöntem geliştirdi. Bu yöntemde püskürtme ile nikel kaplanmış grafit partikülleri argon serpilerek bir ergiyik alüminyum banyo içine daldırılarak üretilmiştir. Aynı tekniğin bir modifikasyonu ince refrakter oksit partikülleriyle kaplanmış nikel dağılımıyla aşılana nikel esaslı alaşımlara denenmiştir. Ancak Bu kaplamaların çok hassas analizlerle başarısız olduğu tespit edilmiştir. Bu konuyla ilgili diğer çalışmalarda başarısızlıkla sonuçlandığı için araştırmacılar ilgilerini bilyeli öğütme işlemlerine çevirmişlerdir.

### **3.2. Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütmenin Gelişimi**

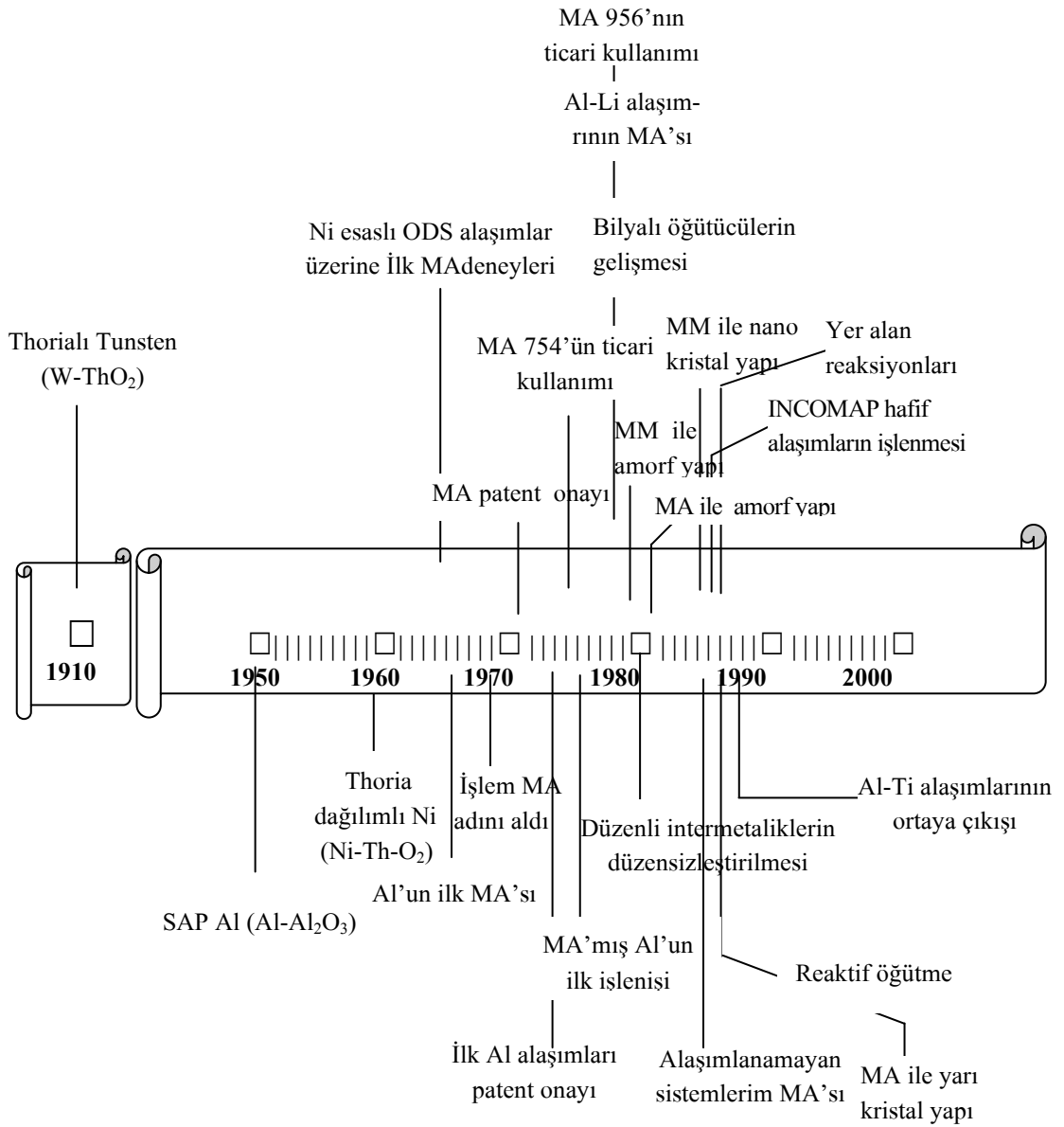
Bilyeli öğütme uzun bir süredir kobaltın tungsten karbür ile kaplanmasına uygulanmıştır [Suryanarayana, 2004]. Bu nedenle bilyeli öğütmeyle tungsten karbür gibi sert bileşiklerle kobalt ve nikel gibi yumuşak metallerin kaplanabileceği biliniyordu. Benjamin aşağıdaki bilgilerden faydalanarak bilyeli öğütme ile kompozit toz partikülleri üretmeye karar verdi [Benjamin, 1976].

- Soğuk kaynaklanmayı ve işlem süresini azaltmak için gerekli olan plastik deformasyonu yüksek enerjili bilyeli öğütme kullanarak sağlamak,
- İleri alaşım ve saf metal tozlarından oluşan bir karışım kullanarak elementin reaktivitesini azaltmak (çünkü bir metalin bileşik yada alaşım içindeki reaktivitesi, saf halindeki reaktivitesinden daha azdır).

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

- Bir toz ürünün ince bir iç yapıya sahip olması sürekli meydana gelen soğuk kaynak ve kırılma arasındaki etkileşime bağlıdır. Ancak parçacık boyutunun tümü nispeten iridir ve bu nedenle de kararludur. Mikro yapının saflığı genel olarak MA ile üretilmiş tozların özelliklerine bağlıdır.

Kompozit toz üretimine imkan veren bu metot, tamamen farklı bir işlem ile thoria dağılımlı nikel'in özelliklerinin analiz edilmesiyle yeniden üretilmiştir. Bu başarı Benjamin ve çalışma arkadaşlarını cesaretlendirdi ve thoria dağılımlı bir nikel-krom-alüminyum ve titanyum alaşımı üretmek için deneylere başladılar ve bu alaşımı da üretmeyi başardılar. Önce deneyler küçük hızdaki çalkalayıcı (shaker) değirmende daha sonrada 1 galonluk bilyeli değirmende karıştırarak yaptılar. Bu başarı, endüstriyel alanda ODS alaşımları üretmek için MA gibi bir metodun ortaya çıkmasını sağlamıştır. Şekil 3.1'de MA teknolojisinin gelişim kronolojisi verilmiştir.



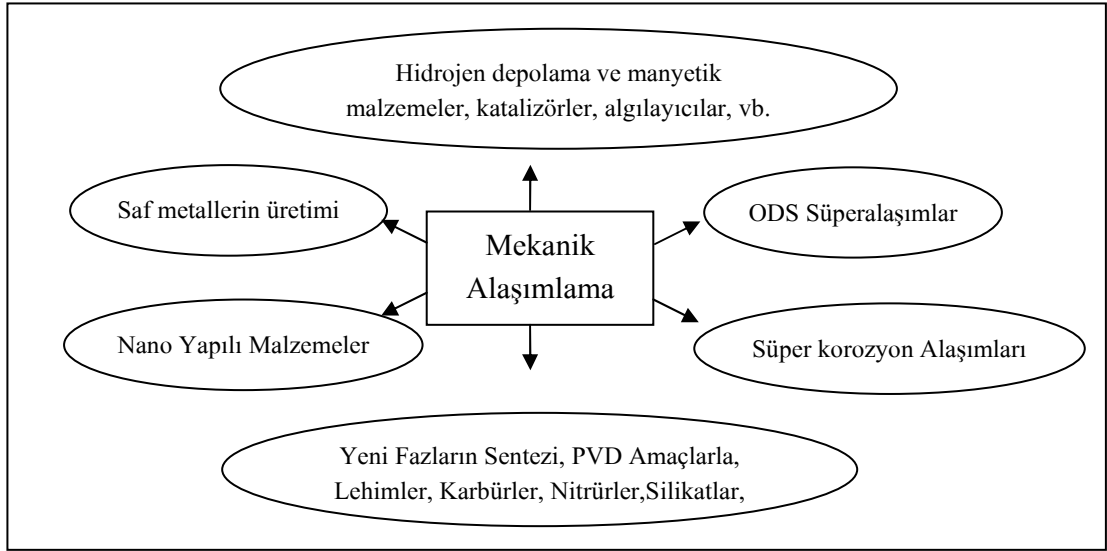
Şekil 3.1. Mekanik alaşımlamanın gelişim kronolojisi [Suryanarayana, 2004]

MA Benjamin ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş bir yöntemdir. Fakat INCO şirketinden Ewan C. Mac Queen bu işlemin ilk patent uygulamasını mekanik alaşımlama terimi olarak tanımladı ve literatürde de bu terimle anılmaya başlanmıştır.

$\gamma'$  ile mukavemetlendirilmiş ODS süper alaşımların üretim başarısı, ince oksit dağılımlı alaşım tozları analiz etmek ilk aşamadır. Bu alaşımlar için ticari gereksinimler, tam yoğunluk için birleştirme, uygun mikro yapının elde edilmesi ve belirtilen özelliklerin ortaya çıkarılmasıdır. Bu çok bileşenli alaşımlar ile iyi mikro yapısal özellikler için bu sayılan özellikler önemlidir.

### **3.3. Mekanik Alaşımlamanın Uygulama Alanları**

Mekanik alaşımlama, 1970'li yıllardan başlayarak önemli gelişmeler kaydeden bu üretim tekniği başlangıçta özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek performans göstermesi gereken parça imaline yönelik olarak ortaya çıkmıştır. Bu metot kompozit parça üretimindeki ergime ve katılaşmadan kaynaklanan problemleri ortadan kaldırarak, oksit parçacıklarının matris içerisinde homojen olarak dağılımını mümkün kılmaktadır. MA ile üretilen kompozit malzemeler içerisinde homojen olarak dağılmış oksit parçacıklar ile kontrollü ve dengeli mikro yapı malzemeye ergime derecesine yakın bir sıcaklığa kadar önemli ölçüde mukavemet kazandırmaktadır [Arık ve ark., 1999]. MA yöntemiyle üretilen malzemeler Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Mekanik alaşımlanmış malzemelerin gelecekteki ve günümüzdeki uygulama alanları [Heinicke, 1984]

MA metodunun önemi, ancak üretilmesi zor alaşımları veya bilinen metotlar ile üretilmesi imkansız olan alaşımlar göz önüne alındığı zaman görülür. Basit karıştırma teknikleri yapıdaki oksitleri yeteri kadar homojen dağıtamamakta veya çok düzensiz bir yapı oluşmaktadır. Uzay sanayi ve gaz türbünü gibi ortamlarda kullanılan alaşımların maksimum servis sıcaklığında çalışması istenir. Servis sıcaklığı arttığında, malzemenin mekanik ve oksitlenme dayanımlarının artırılması gerekir. Bu nedenle bu tür uygulamalar için MA ile elde edilen alaşım malzemeler istenir. MA işlemi, buna imkan vermekte ve bilinen diğer metotlarla üretim sırasında karşımıza çıkan problemlerin bir çoğu oluşmamaktadır [Fisher ve Weber, 1990].

MA yöntemi ile ihtiyaç duyulan hafif, mukavemetli, korozyon direnci yüksek ve yüksek sıcaklık performansı artırılmış malzeme üretimi mümkündür. Bu sektörel ihtiyaç artışı 1970'lerin sonu ve 80'lerin başında özellikle Al gibi hafif malzemeler üzerinde yapılan çalışmalara ağırlık verilmesine neden olmuştur. 1980'lerin başında Y-Co amorf yapılı intermetalik bileşiğinin mekanik olarak öğütülmesi [Ermakov ve

ark., 1981], 1983'te Ni-Nb gibi tozların karıştırılması [Koch ve ark., 1983], daha sonra kararsız ve yarı kararlı sistemlerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Bazı araştırmacılar tarafından 1980'lerin ortalarında çeşitli kararlı ve yarı kararlı fazların, aşırı doymuş katı çözeltilerin, kristal ve quas ara fazlar ve amorf fazlar araştırılmıştır [Koch ve ark., 1983, Koch, 1991]. Buna ilave olarak kimyasal reaksiyonlar teşvik edildiğinde toz karışımları mekanik olarak aktif hale geldikleri ortaya çıkarılmıştır. Örneğin saf metalleri, nanokompozitleri ve ticari olarak kullanılan çeşitli malzemeleri üretmek için gerekli olan normal sıcaklıklardan daha düşük veya oda sıcaklığında mekanokimyasal reaksiyonların oluştuğu tespit edilmiştir [Heinicke, 1984, McCormick, 1995]. MA yöntemiyle aynı zamanda yarı karlı fazların, amorf malzemelerin, sermetlerin ve organik-seramik-metalik gibi karmaşık yapılarında üretimi mümkündür. 1990'ların başlarında Al-Ti alaşımlarının geliştirilmesinden sonra genellikle farklı alaşımların geliştirilmesi yerine, işlem basamaklarının ve MA sonrası uygulanan işlemlerle yapısal değişiklikler sağlayan çalışmalara hız verilmiştir. Nano boyutlu tozların MA yöntemiyle üretimi sağlanmıştır. Buna paralel olarak Fe ve Ni bazlı alaşımların (MA 754-MA 956) üretimi de gerçekleştirilmiştir [Bostan, 2003]. Çizelge 3.1. Mekanik alaşımlamanın gelişiminde kilometre taşı sayılabilecek önemli gelişmeler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Mekanik alaşımlamanın yıllara göre gelişimi

Yıl	Gelişme
1966	ODS nikel bazlı alaşımların geliştirilmesi
1981	İntermetaliklerin amorfizasyonu
1982	Düzenli bileşiklerin düzensiz hale getirilmesi
1983	Karıştırılmış saf toz karışımlarının amorfizasyonu
1987-88	Nano kristal fazların analizi
1989	Displacement (yer alan) reaksiyonların oluşması
1989	Quasi kristal fazların analizi.

### 3.4. Mekanik Alaşımlama Deney Parametreleri

Sağlıklı bir mekanik alaşımlama işleminin gerçekleştirilebilmesi için işlem üzerinde oldukça fazla etkileri olan pek çok parametrenin doğru bir şekilde seçilmiş olması gereklidir. Tozun içeriğini etkileyen en önemli parametrelerden bazıları şunlardır.

- Öğütücü tipi
- Öğütme tankı
- Öğütme hızı
- Öğütme zamanı
- Öğütme malzemesi (bilye)
- Bilye-toz ağırlık oranı
- Öğütme kabı doluluk miktarı
- Öğütme atmosferi
- Öğütme sıcaklığı
- İşlem kontrol kimyasalı

Bütün bu değişkenler birbirinden tamamen bağımsız değildirler bu nedenle doğru seçilmiş parametreler, son ürün özellikleri üzerinde olumlu sonuçlar verecektir.

### 3.4.1. Öğütücü tipi

Ticari ve laboratuvar amaçlı değişik kapasiteli öğütücü tipleri vardır. Öğütülecek toz miktarı, öğütme süresini önemli ölçüde etkileyen öğütme enerjisi ve kirlenme oranı gibi toz boyutunu ve özelliklerini etkileyen parametrelere bağlı olarak uygun bir öğütücü seçilebilir.

Uzun süreli yüksek enerjili öğütme gerektiren amorf yapıların üretimine yönelik yapılan bir çalışmada [Martinez-Sanchez, ve ark., 2002], amorf fazın şekli ve kristalizasyon sıcaklığının kullanılan öğütücü tipine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada amorf fazın kristalizasyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi ile kirlilik miktarı arasında bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, %47 Mo ve %53 Ni toz karışımı SPEX 8000D ve Zoz simoloyer öğütücülerde öğütülmüş ve simoloyerde öğütülen tozlardaki oksijen miktarının SPEX öğütücüden çok daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu tespit, amorf faz formunun doğasındaki değişimin incelenmesiyle bulunmuştur. Ayrıca SPEX öğütücüdeki tozların işlenmesinde kristalizasyon sıcaklığı azalırken, öğütme süresi ve kristalleşme için gerekli olan aktivasyon enerjisi de artmıştır. Zoz simoloyer öğütücüdeki aktivasyon enerjisi ise daha az artmıştır. Her iki öğütücüdeki aktivasyon enerjisi miktarı, uzun süreli yapılan öğütmede oksijen kirlilik seviyesinin artmasıyla açıklanmıştır.

### 3.4.2. Öğütme tankı

Öğütücü bilyelerin öğütme tankının iç cidarına uyguladıkları darbeler nedeniyle kap malzemesinin bir kısmı yüzeyden koparak toza karışabilir. Bu nedenle MA işlemi sırasında öğütme kabı malzemesinin seçimi önemlidir. Bu durum tozun kimyasal yapısının değişmesine veya parçacıkların kalktığı bölgelere öğütülen tozun yapışmasına neden olur. Buda, toz kaybına ve toz kirliliğine neden olur. Yapılan bir çalışmada [Suryanarayana ve ark., 1999], bakır kap içinde Cu-In-Ga-Se toz karışımı öğütülmüş ve toz içindeki bakır miktarının başlangıç toz karışımına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Öğütme kabından kopan bakır parçalarının toza karışması neden olarak belirtilmiştir. Böyle durumlarda tozun kimyasal yapısının değişmemesi için uygun öğütme kabı seçilerek gerekli önlemler alınmalıdır. Sertleştirilmiş kromlu çelik, sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik, takım çeliği ve WC-Co gibi malzemeler öğütme kabı olarak kullanılır. Özel amaçlar için bazı özel malzemelerde kullanılmaktadır. Örneğin; bakır [Suryanarayana ve ark., 1999], niobyum [Larson ve ark., 1977], akik taşı (kan taşı) [Ohtani ve ark., 1997], yitria ile bölgesel stabilize edilmiş zirkonya [Yen ve ark., 1996] ve silisyum nitrür  $Si_3N_4$  [Abe ve Suzuki, 1996] dir.

### 3.4.3. Öğütme hızı (Enerjisi)

Öğütme hızı arttıkça toza aktarılan enerji miktarında da artış olacaktır. Öğütücü maddenin kinetik enerjisi ( $E = \frac{1}{2} mv^2$ ) dir. Burada m, öğütücü madde miktarı, v, öğütücü madde hızıdır. Bu nedenle tozlara sağlanan kinetik, enerji öğütme malzemesinin hızının artmasıyla artmaktadır. Ancak, öğütücü tipine bağlı olarak ulaşılabilecek maksimum hızda sınırlamalar vardır. Örneğin geleneksel bir bilyeli öğütücüde dönme hızı arttıkça bilyelerin hareket hızı da artar. Kritik bir hızın

üzerinde, merkez kaç kuvvetinin etkisiyle öğütme kabının iç cidarlarına yapışır ve aşağı düşmez. Böylece öğütme için gerekli olan darbe kuvveti meydana gelmez. Bu nedenle, kullanılan öğütme hızı kritik değerin hemen altında olmalıdır. Bu sayede bilyeler maksimum yükseklikten düşerek darbe enerjisi üretmelidir.

Maksimum hız için diğer bir sınırlama da, öğütme kabı sıcaklığının yüksek bir değere ulaşma ihtimalidir. Bu durum bazen, tozların alaşımlanması ve/veya homejenizasyonu sağlamada gerekli olan difüzyon için avantaj olabilir. Ancak, bu artış genellikle dönüşüm işlemini hızlandırır ve sonuçta aşırı doymuş katı çözeltilerin yada öğütme esnasında oluşan kararsız fazların ayrışmasına sebep olduğu için dezavantaj olabilir [Koloshkin ve ark., 1997]. Ayrıca, meydana gelen yüksek sıcaklık, tozu kirletebilir. Buna ilave olarak, yüksek dönme hızlarında artan dinamik yeniden kristalleşme sebebiyle nanokristalli malzeme üretiminde ortalama kristal boyutunun arttığı ve kristallerde iç gerilmelerin azaldığı belirtilmiştir [Kuhrt ve ark., 1993].

Artan öğütme hızının bir diğer dezavantajı da, öğütme malzemesinin ve öğütme kabının yüksek hızdan dolayı aşınmasıdır. Bu durum tozların kirlenmesine neden olur. Yüksek derecedeki plastik deformasyon tozların soğuk kaynaklanmasını artırır. Eğer bu nedenden dolayı öğütme kabının iç duvarlarına tozlar yapışırsa buda toz kaybına neden olur.

Bazı araştırmacılar, alaşımlama esnasında meydana gelen faz değişikliğini tanımlamak için öğütme şiddeti terimini, öğütme hızı yada öğütme enerjisi teriminden daha çok kullanmayı tercih etmişlerdir. Chen ve arkadaşları [Chen ve ark., 1993] öğütme şiddetini, bilye-toz oranı ve hız ve bilyelerin frekansının bir fonksiyonu olarak şöyle ifade etmişlerdir.

$$I = Mb \cdot V_{max} \cdot f / Mp$$

Burada; Mb= bilye oranı,  $V_{max}$ = bilyelerin maksimum hızı, f= darbe frekansı ve Mp= kab içindeki toz oranı. Bu eşitliğe göre bilye oranı, hızı ve darbe frekansı artarsa öğütme şiddeti de artmaktadır.

#### 3.4.4. Öğütme zamanı

Süre MA işleminde en önemli parametredir. Normal şartlarda süre, toz parçacıkları arasındaki kırılma ve soğuk kaynaklaşma kararlı hale gelecek kadar seçilmelidir. Özellikle titanyum ve zirkonyum gibi reaktif elementlerin bulunduğu tozlar eğer gereğinden fazla öğütülürse, kirlenmeleri ve istenmeyen fazların oluşması kaçınılmaz olur. Bu nedenle tozlar sadece gerekli olan süre kadar öğütülmelidir. Toz parçacıklarının kararlı hale gelmesi için, yüksek enerjili kısa süreli ve düşük enerjili de uzun süreli öğütme yapmak genel olarak kabul edilen bir kuraldır. Yani, yüksek bilye-toz oranında kısa süre, düşük bilye-toz oranında ise daha fazla süre kullanılmalıdır. MA için gerekli süre öğütme hızına, öğütücü tipine, öğütme yoğunluğuna, öğütme sıcaklığına ve bilye-toz ağırlık oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu parametreler, her bir toz kombinasyonu için ayrı ayrı belirlenmelidir [Suryanarayana, 1995].

#### 3.4.5. Öğütücü madde

Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, paslanmaz çelik, WC-Co ve rulman çeliği öğütücü madde olarak kullanılan en genel malzemelerdir. Öğütme kaplarında olduğu gibi öğütücü maddelerde özel amaçlar için değişik

malzemelerden yapılmaktadır. Bunlar bakır [Suryanarayana ve ark., 1999], niobyum [Larson ve ark., 1977], akik taşı (kan taşı) [Ohtani ve ark., 1997], yitria ile bölgesel stabilize edilmiş zirkonya [Yen ve ark., 1996] ve silisyum nitrürdür  $Si_3N_4$  [Abe ve Suzuki, 1996]. Öğütücü maddenin yoğunluğu, toz üzerine yeterli darbe enerjisi oluşturabilecek büyüklükte olmalıdır. Örneğin çelik bilye yerine WC bilyeler kullanılarak yapılan bir çalışmada daha yüksek darbe enerjisi elde edilmiştir. Gonzales ve arkadaşları [Gonzales ve ark., 2001] çelik ve WC bilyelerin öğütme üzerindeki etkilerini araştırdılar. Fe ve %50 Co tozları her iki öğütücü maddeyle yapılan 5 saatlik öğütme sonrasında demir içinde kobaltın katı çözelti oluşturduğunu tespit ettiler. Ancak tozların son yapısının farklı mikro yapısal özellikler gösterdiğini belirlediler. Öğütücü madde olarak çelik bilye kullanıldığında öğütmenin bir yoğurma işlemi olduğu gözlemlendi. Çünkü yüksek basınçın etkisiyle  $\epsilon$  fazı demirin içine gömülerek tozların topaklanmasına neden olmuştur. Yani heterojen bir yapıda oldukları tespit edilmiştir. Buna karşılık öğütücü madde olarak WC bilyeler kullanıldığında ise güçlü bir aşınma etkisinin olduğu ve toz parçacıklarında çok fazla kırılma ve ayrılma tespit edilmiştir. Öğütülen tozun kaba ve öğütücü maddeye yapışmaması için öğütücü kap ile öğütücü maddenin malzemesinin aynı olmasına dikkat edilmelidir [Suryanarayana ve ark., 2001]. Aynı zamanda öğütücü madde boyutu da öğütme verimini doğrudan etkiler. Genelde büyük boyutlu bilyeler toz parçacıkları üzerine daha fazla darbe enerjisi transfer eder. Ancak gereğinden büyük bilyeler toz boyutunun küçülmesini engelleyebilirler. Öğütücü madde boyutunun tozun final yapısı üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu konuyla ilgili yapılmış bir çalışmada, titanyum alüminyum toz karışımı 5 ve 8 mm çapındaki bilyeler kullanılarak öğütüldüğünde amorf fazın oluştuğu 12 mm çapındaki bilyeler kullanıldığında ise amorf fazın oluşmadığı gözlemlenmiştir [Park ve ark., 1992]. Pd-Si sisteminde de benzer şekilde amorf fazın oluşması için küçük boyutlu bilyelerin

tercih edildiği bildirilmiştir ve küçük bilyelerin güçlü sürtünme hareketi ürettiği ve bununla amorf faz oluşumunu hızlandırdığı belirtilmiştir [Padella ve ark., 1991].

### 3.4.6. Bilye-Toz ağırlık oranı

Bilye-toz ağırlık oranı, bilye ağırlığının alaşımlanacak toza oranına denir. Bazı kaynaklarda bunu şarj oranı olarak isimlendirmiştir. Toz-bilye ağırlık oranı 1:1 gibi düşük bir değerden [Chin ve Perng, 1997] 1000:1 gibi [Umemoto ve ark., 1999] yüksek bir değere kadar değişmektedir. 1000:1 yada 220:1 gibi çok yüksek değerdeki bilye-toz ağırlık oranı çok yaygın değildir [Kis-Varga ve Beke, 1996]. Her ne kadar, küçük kapasite de öğütülen tozlar 10:1 gibi bir oran da yaygın olarak öğütülseler de SPEX tipi yüksek enerjili bir öğütücü de bu oran genellikle 4:1 ila 30:1 arasında değişkenlik gösterir. Ancak öğütme atritör gibi büyük kapasiteli bir öğütücüde yapılıyorsa öğütücü hacmine bağlı olarak bu değer 50:1 ile 100:1 arasında değişiklik gösterir.

Öğütülen tozda belli bir fazı elde etmek için gerekli zaman üzerinde bilye-toz oranının önemli bir etkisi vardır. Örneğin, bir SPEX öğütücüde yapılan çalışmada Ti ve %33 Al toz karışımında amorf faz, bilye-toz oranı 10/1'de 7 saatte, 50/1'de 2 saatte, ve 100/1'de de 1 saatte oluştuğu tespit edilmiştir [Suryanarayana ve ark., 1992]. Benzer bir çalışmada %50 Al,%30 Si, %15 Fe ve %5 Ni toz karışımı için yapıldı [Sá Lisboa ve ark., 2002] ve burada 15/1 bilye-toz oranı kullanıldığında 40 saatlik bir öğütme sonunda amorf yapı elde edilirken 10/1 bilye-toz oranı kullanılarak yapılan çalışmada benzer yapı 95 saat öğütme sonrası elde edilmiştir. Bilye-toz oranı 1/1 olan Fe-Al toz karışımı çelik ve WC bilyelerle öğütüldüğünde alaşımlamanın gerçekleşmediği tespit edilmiştir [Gonzales ve ark., 2001]. Bilye-toz oranı 8/1

oranında yapıldığında ise alaşımlama çelik bilyelerle 8 saatte gerçekleşirken WC bilyelerle 5 saatte gerçekleşmiştir. Çünkü yüksek bilye-toz oranından dolayı birim zamandaki çarpışma sayısı artar ve kullanılan öğütücü maddenin yüksek yoğunluğundan dolayı da meydana gelen darbe enerjisi artar. Sonuç olarak toz parçacıklarına daha fazla darbe enerjisi iletilir ve böylece MA için gerekli süre azalır.

#### **3.4.7. Öğütme kabı doluluk miktarı**

Toz üretim hızı, öğütme kabının doluluk miktarı bağlıdır. Toz parçacıklarına etki eden darbe kuvveti, bilyelerin ve toz parçacıklarının öğütme kabı içinde serbestçe hareket edebilecekleri boş hacme bağlıdır. Yeterli miktarda alanın olması, toz parçacıklarına etki eden darbe kuvvetini artırır. Bu da toz parçacıkları arasındaki mekanik alaşımlamayı artırır. Fakat toz ve bilye miktarı çok olursa bilyelerin hareket alanı kısıtlanır ve toz parçacıklarına etki eden darbe kuvveti azalır. Sonuçta toz parçacıklarının alaşımlanma hızını azaltır. Bu nedenle kabın %50'si boş bırakılmalıdır [Suryanarayanan ve ark., 2001].

#### **3.4.8. Öğütme atmosferi**

MA işlemi, tozlardaki oksitlenmeyi ve kirlenmeyi önlemek için vakum yada inert bir atmosfer altında yapılır. Tozun kirlenmesine en önemli etkiyi öğütme atmosferi neden olur. Bu nedenle tozlar, havası boşaltılmış öğütme kaplarına argon ve helyum gibi inert gazlar doldurularak öğütülürler. Azotun metal tozlarıyla reaksiyona girerek nitrür oluşturduğu ve bu nedenle kirliliğe neden olduğu tespit edildiğinden koruyucu gaz olarak kullanılmamaktadır. Ancak, tozlar nitrür oluşturmak için öğütülüyorsa koruyucu gaz olarak azot tercih edilir [Suryanarayanan ve ark., 2001].

Normalde, tozların kab içine konmaları ve boşaltılmaları atmosfer kontrollü bir ortamda olmalıdır. Bu eldivenli kabın (glove box) koruyucu ortam sürekli boşaltılmalı ve yeniden argon gibi bir inert gazla doldurulmalıdır. Bazı araştırmacılar öğütme işlemini, koruyucu ortamın içini boşaltarak vakum altında yapmışlardır [Klassen ve ark., 1997].

Tozların kirlenme ve oksitlenmesini önlemek için koruyucu atmosfer olarak yüksek saflıkta argon çok yaygın olarak kullanılır. Koruyucu atmosfer olarak azot kullanılırsa toz karışımındaki oksidasyon önlenemez veya en aza indirilir. Ancak, titanyum yada alaşımları gibi reaktif tozların öğütülmesinde azotun kullanılması sakıncalıdır. Ti-%48 Al- %2 W toz karışımı oksijen atmosferinde 20 saat öğütülme sonrasında oksijen miktarının %1,5 arttığı, aynı toz karışımını azot atmosferinde öğütme sonrasında ise oksijen miktarının %4,7 oranında arttığı belirlenmiştir [Goodwin ve ark., 1996].

Bazı araştırmacılar özel amaçlar için MA sırasında farklı atmosferler kullanmıştır. Örneğin, nitrür oluşturmak için azot ve amonyak kullanılmaktadır [Calka ve Williams, 1992]. Hidrid üretmek için hidrojen kullanılmıştır [Chen ve Williams, 1996]. Öğütme kabının içinde havanın bulunması, özellikle yapıları gereği reaktif olan tozlarda nitrür ve oksit oluşmasına neden olur. Atmosfer tipinin, öğütme sonunda elde edilen tozun faz yapısını etkilemesi söz konusudur. Bu amaçla, Cr-Fe toz karışımı farklı tipteki atmosferlerde öğütülmüş ve öğütme sonrası toz yapılarının farklı olduğu tespit edilmiştir. Koruyucu atmosfer olarak argon kullanıldığında amorf fazın oluşmadığı, hava ihtiva eden argon yada azot ortamında ise toz yapısının tamamen amorf fazdan oluştuğu tespit edilmiştir.

### 3.4.9. İşlem kontrol kimyasalı (İKK)

Toz parçacıkları arasında sağlıklı bir mekanik alaşımlamanın gerçekleşmesi için soğuk kaynaklanma ve kırılma arasında bir dengenin olması gerekir. Özellikle sünek tozlar kaynaklanmaya ve sıvanmaya meyillidirler. Soğuk kaynaklanma eğilimini azaltmak için toz karışımı içine belli miktarda işlem kontrol kimyasalı ilave edilir. Bu kimyasallar katı, sıvı ve gaz halde olabilirler. Stearik asit, hegzan, metanol, çinko stearat, etanol vb. başlıca kullanılan kimyasallardır.

Öğütme esnasında toz parçacıkları yüzeyine işlem kontrol kimyasalları tutunur. Böylece parçacıklar arası soğuk kaynamayı yavaşlatır, tozların bir araya gelerek topaklaşmasını önler ve kırılmayı hızlandırır. Toz yüzeylerine tutunan bu kimyasallar sert olan tozların yüzey gerilmesini düşürerek kaynaklaşmaya etki eder [Koch, 1989]. Toz parçacıklarının boyutunu küçültmek için gerekli olan fiziksel enerji; E,

$$E = \gamma \cdot \Delta S$$

Olarak tanımlanır. Burada;  $\gamma$  özgül yüzey enerjisini ve  $\Delta S$  ise toz parçacıklarındaki yüzey alan değişimini ifade eder. Yukarıdaki denkleme göre özgül yüzey enerjisinin azalması, toz parçacıklarının boyutunu küçültmek için gerekli olan fiziksel enerjinin azalacağını göstermektedir. Bu nedenle yüzey enerjisindeki düşüş, öğütme süresini kısaltır ve/veya toz parçacıklarının daha küçük boyutlu olmasına neden olur [Suryanarayana, 2001].

Kullanılan işlem kontrol kimyasallarının toplam toz ağırlığına oranı %1-5 aralığındadır. Genelde ilave edilen miktar %1-2 kadardır. İlave edilen bu

kimyasalların çoğu öğütme sırasında çözünerek, toz ile etkileşir ve bileşik oluşturur. Devam eden öğütmeyle birlikte toz parçacıkları içerisine safsızlıklar ve/veya dağılmış fazlar şeklinde bulunur. Bu nedenle hidrojen ve karbon ihtiva eden hidrokarbonlarda, karbon ve hidrojen ihtiva eden karbonhidratlarda, bu kimyasallar karbon ve/veya oksijen toz bileşiklerine nüfuz ederek matris içine homojen dağılmış olan, karbür ve oksitleri meydana getirir. Bu bileşikler alaşım sistemi için zararlı olmadıkları gibi dağılım mukavemetlenmesinden dolayı, malzemenin mukavemetini ve sertliğini artırabilir [Frazier ve Koczak, 1987]. Hidrojen gaz olarak sistemden uzaklaşır veya ısıtma veya sinterleme esnasında metal tozları tarafından absorbe edilir. Hidrojen gazı öncelikle yüzey aktif maddesi olarak görev yapar ve genellikle alaşımlama işlemine dahil olamaz [Chen ve ark., 1993]. Fakat, titanyumca zengin alaşımlarda yapılan bazı çalışmalarda, amorf faz dönüşümlerinde bir katalizör etkisi sergilediği tespit edilmiştir [Iverson ve ark., 1991, Iverson ve ark., 1992].

Havanın, öğütme kabı içerisinde bulunması veya tozların çok düşük sıcaklıklarda öğütülmesi kaynaklaşmayı en aza indirmektedir. Neden olarak da düşük sıcaklıklarda toz parçacıklarının kırılabilirliğinin artması olarak görülmüştür [Hwang ve ark., 1992, Huang ve ark.,1996].

Kullanılan işlem kontrol kimyasalının miktarı ve toz öğütme şekli, toz parçacıklarının boyutunu, şeklini ve saflığını belirler. Toplam toz ağırlığına oranları %0,5-4 olan iki farklı işlem kontrol kimyasalı (stearik asit ve polietilen glikol) kullanılarak yapılan çalışmada, planetary bilyeli öğütücünün ve işlem kontrol kimyasalı miktarının, alüminyum ve magnezyum toz partikül boyutlarına etkisi araştırılmıştır. Artan işlem kontrol kimyasal miktarı ve öğütme süresi toz kalitesinin arttığını göstermiştir [Zhang ve ark., 1999].

İşlem kontrol kimyasalında önemli olan bir diğer hususta kullanma miktarıdır. Az oranda işlem kontrol kimyasalı kullanıldığında toz parçacık boyutunun arttığı, kullanılan işlem kontrol kimyasal miktarı artığında ise parçacık boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Örneğin, alüminyum tozları %1 stearik asitle 5 saat öğütülmesi sonucunda partikül boyutunun 500µm, %3 stearik asit kullanıldığında ise boyut miktarının 10 µm olduğu belirlenmiştir [Zhang ve ark., 1999]. Bunun nedeni işlem kontrol kimyasallarının kaynaklanmayı azaltıcı (yağlama gibi) etki yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

İşlem kontrol kimyasallarının seçimi, öğütülen tozların yapısına ve elde edilecek tozun saflığına bağlıdır. Öğütme esnasındaki işlem kontrol kimyasalının oranı ve yapısı, elde edilen toz parçacık boyutunu ve toz miktarını belirleyebilir. Eğer toz miktarı fazla ise işlem kontrol kimyasalı verimli, toz miktarı az ise kullanılan işlem kontrol kimyasal miktarı yeterli veya çok uygun değil veya doğru kimyasal seçilmemiştir. %2 polietilen glikol ile yapılan 15 saatlik bir öğütme sonrası yalnızca tozların % 50'si kalırken, stearik asit kullanıldığında bu oranın neredeyse % 100'e yakın olduğu tespit edilmiştir [Lu ve Lai, 1998].

#### **3.4.10. Öğütme sıcaklığı**

Öğütülen tozların yapısını belirlemede en önemli parametrelerden biri de öğütme sıcaklığıdır. Alaşım fazlarının yapısını difüzyon işlemi belirler. Elde edilen son ürün yapısı katı çözelti, intermetalik, nanoyapı veya amorf faz olup olmadığına bakılmaksızın, öğütme sıcaklığının herhangi bir alaşım sisteminde belirli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Örneğin, susuz amonyak ile 100°C de 48 saat

öğütülen silisyumun XRD analizleri, oda sıcaklığında 168 saat öğütülenle benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir [Li ve ark., 1998].

MA esnasında meydana gelen sıcaklık artışının önemli iki kaynağı vardır. Bunlardan biri, bilyelerin kinetik enerjileri nedeniyle meydana gelen bölgesel sıcaklık artışıdır. Bu bölgesel sıcaklık artışı yaklaşık olarak  $10^{-5}$  s gibi kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre yaklaşık olarak iki bilyenin birbiriyle çarpışma süresi olarak da kabul edilebilir. Bu bölgesel sıcaklık artışını ölçmek çok zordur. Ancak bu sıcaklık artışı, toz parçacıklarının maruz kaldıkları plastik deformasyon oranını ve ısı transferinin etkisini de içeren uygun modellere bağlı olarak yalnızca teorik olarak hesap edilebilir [Bhattacharya ve Artz, 1992]. Sıcaklık artışı birkaç yüz derece olabilir. Sıcaklık artışının ikinci türü ise, öğütme kabının tamamının sıcaklığıdır. Bu da teorik olarak veya deneysel ölçümlerle tespit edilebilir. Deneysel ölçümlerin bir çoğu, kabın sıcaklığının 50-150 °C arasında değişiklik gösterdiğini tespit etmiştir. Öğütme kabının sıcaklığı, genellikle kabın dış tarafına yerleştirilen ısı çifti vasıtasıyla ölçülür [Koch ve ark., 1993, Klassen ve ark., 1997].

Öğütme esnasındaki sıcaklık artışı, genellikle bilye-bilye, bilye-toz, bilye-cidar çarpışması ve aynı zamanda sürtünmeden dolayı meydana gelir. Öğütme esnasında tozların tamamında meydana gelen sıcaklık artışının birkaç nedeni vardır: Birincisi, yukarıda da bahsedildiği gibi öğütme malzemesinin kinetik enerjisinden dolayı tozlarda meydana gelen yoğun mekanik deformasyon tozların sıcaklığını artırır. Bu nedenle, en yüksek enerjide (öğütme hızı, bilyelerin dönme hızları, öğütme zamanı, öğütücü bilyelerin çapı, bilye-toz ağırlık oranı v.b.) sıcaklık yükselmesi en fazladır.

İkincisi; öğütme işlemi esnasında meydana gelen ekzotermik işlemlerden kaynaklanır. Bu işlem, toz parçacıkların yanması ve bu yanmanın etkisiyle ortaya çıkan ilave ısıdan dolayıdır [Takacs, 2002]. Öğütme esnasındaki yanma, öğütme kabı sıcaklığının ölçülmesiyle tespit edilir. Öğütmenin ilk başlarında öğütme zamanı ile beraber düzenli olarak öğütme kabının sıcaklığı artar. Parçacıklar arasında yanma başladığında, toz partikülleri arasında ekzotermik bir reaksiyon oluşur bu da öğütme kabının sıcaklığını ani olarak artırır ve böylece sıcaklık artışı tespit edilmiş olur. Buna ilave olarak toz, farklı sıcaklıklarda öğütüldüğünde de öğütme kabının sıcaklığında harici değişim oluşabilir. Örneğin, sıvı azot veya sıvı azot ve alkol karışımı öğütme kabının dış yüzeyine damlatılmasıyla veya sıvı azot ortamında düşük sıcaklıklarda (cryomilling) tozlar öğütülmüşlerdir. Buna karşılık, öğütme kabına izolasyonu yapılmış bir ısıtıcı tel sarılarak sıcaklığın artması sağlanmıştır. Yukarıda da bahsedildiği gibi tozların öğütülmesi esnasında sıcaklıkta daima bir artış vardır. Öğütmenin dinamik yapısı, öğütme şartları, başlangıç tozlarının şekli ve ısı transfer şartları gibi faktörlere bağlı olarak sıcaklık ortaya çıkar. Bilyelerin veya tozun sıcaklığı farklı olabilir. Aynı zamanda, sıcaklık teorik olarak hesaplanan değerden farklı olabilir. Sıcaklık artışı difüzyon ve alaşımlama işlemlerinin hızını artırır. Ancak, tozlardaki oksitlenme, üretilmiş amorf fazların kristalizasyonu gibi bazı olayları da teşvik ettiği için bu bir dezavantajdır. Bu nedenle, sıcaklık artışı çeşitli yöntemlerle düşürülebilir. En pratik olanı fanla soğutmadır. Bu yöntemle sıcaklık artışı etkili bir şekilde azaltılabilir. Bir diğer yaygın olan metot ise, tozlar belli bir süre öğütülür sonra sıcaklığın kabul edilebilir bir değere kadar düşmesi sağlanır ve öğütme işlemine yeniden başlanır. Öğütme kabının çevresinde soğutucu gaz yada sıvıların sirkülasyonu sağlanarak da sıcaklık artışı engellenebilir.

### **3.5. Mekanik Alaşımlama İçin Gerekli Olan Toz ve Ekipmanlar**

#### **3.5.1. Tozlar**

Mekanik alaşımlama ile refrakter bileşikler, ön alaşımlanmış tozlar, master tozlar ve saf metaller işlenebilmektedir. Ticari saf metal tozlarındaki oksijen miktarı % 0,05-2 arasındadır. Bu nedenle, tozların öğütülmesi sırasında bir faz dönüşümü tespit edilecekse saflığı yüksek metal tozları kullanılmalıdır.

Dağılımla mukavemetlendirilmiş malzemeler genellikle oksit, karbür ve nitrürleri içerir. Yaygın olarak oksitler kullanılır ve bu alaşımlar oksit dağılımı ile mukavemetlendirilmiş ODS alaşımlar olarak bilinir. 1970 li yılların başında, mekanik alaşımlama için şarj edilen tozların en az %15'i yumuşak tozlardan oluşmaktaydı ve sıkıştırılarak deforme edilebilen metal toz, matris yada bağlayıcı gibi özellik göstermekteydi. Ancak son yıllarda tamamen sert tozların alaşımlanması da başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [Davis ve ark., 1988]. Bu nedenle, karıştırma sırasında başlangıçta gerekli görülen yumuşak metal toza artık gerek görülmemektedir. Sonuç olarak yumuşak-yumuşak, yumuşak-gevrek ve gevrek-gevrek toz karışımları yeni alaşımlar üretmek için karıştırılmışlardır. Son zamanlarda katı toz parçacıkları ile sıvı karışımları da öğütülmüştür [Ivanov, 1992, Yamazaki ve ark., 1997]. Bu işlemde sıvı faz çökeltileri toz parçacıkları ile beraber alaşımlanır. Örneğin katı bakır ve sıvı cıva Cu-Hg katı çözeltisini üretmek için oda sıcaklığında beraber karıştırılmıştır [Ivanov, 1992]. Bu işlem Cryomilling ile karıştırılmamalıdır [Luton, 1989]. Burada (Cryomilling) sıvı azot gibi orta bir kryojenik, karıştırma sıcaklığını oda sıcaklığını düşürmek için kullanılmaktadır.

Metal toz karışımları bazen sıvı bir ortamda öğütülür (buradaki sıvı yalnızca öğütme aracıdır, tozla alaşım yapmak için katılmaz) ve bu işlem ıslak öğütme olarak isimlendirilir [Okada ve ark., 1992, Nicoara ve ark., 1997, Bellosi ve ark., 1997]. Eğer işlemde sıvı yoksa bu da kuru öğütme olarak adlandırılır. Soğuk öğütme (cryomilling) aynı zamanda ıslak öğütme olarak kabul edilir ve burada kullanılan sıvı öğütmenin çok düşük sıcaklıklarda devam etmesi içindir ve genellikle toz öğütmeye başladığında birbirini etkiler. Islak öğütmenin kuru öğütmeden daha uygun olduğu yapılan bir çalışmada tespit edilmiştir. Çünkü çözücü moleküller parçacıkların yeni şekillenmiş yüzeylerine nüfuz ederek parçacıkların yüzey enerjilerini düşürür. Islak şartlardaki toz parçacıklarının topraklanmasının daha az olması yararlı bir etkidir. Islak öğütmede amorfizasyon oranı kuru öğütmeye göre daha hızlı olduğu tespit edilmiştir [Dolgin ve ark., 1986]. Ancak, öğütülen tozların kirliliğinin artması ıslak öğütmenin bir dezavantajıdır. Bu nedenle MA ve MM işlemlerinin çoğu kuru olarak yapılmıştır. Buna ilave olarak bazı durumlarda örneğin, mekanik aktivasyon altında Cu'nun Cu (OH)<sub>2</sub>'den ayrışması sırasında kuru öğütme ıslak öğütmeden daha etkilidir [Blaskov ve ark., 1994].

Deneylede Planse Gmbh Leckbruck firması tarafından üretilen nikel esaslı PM1000<sup>®</sup> malzemesinin kompozisyonuna benzer bir kompozisyon kullanıldı. PM1000 gibi nikel esaslı ODS alaşımlar, ergime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda bile yüksek çekme ve deformasyon kopma mukavemetine sahiptir [Plansee AG, 2001] bu nedenle yüksek sıcaklık uygulaması gerektiren cam işleme endüstrisi ve uzay araçları için üretilen parçaların yapımında kullanılmaktadır. PM1000 alaşımının mikro yapısı, boyuna yönde uzamış kaba tanelerden ve ikinci yeniden kristalleşme işleminin bir sonucu olan güçlü bir tekstür den oluşur [Heilmaier, 1999]. Bu kaba uzamış mikro yapı, eş eksenli tane yapısına sahip alaşımlardan daha fazla sürünme

direncine sahiptir [Stephens ve Nix, 1985]. PM1000 malzemesi mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen nikel esaslı oksit dağılımıyla mukavemetlendirilmiş (ODS) süper alaşım malzemesidir. Çizelge 3.2’de PM1000<sup>®</sup> malzemesinin bileşimi verilmiştir [Hayama ve ark., 2004].

Çizelge 3.2. Nikel esaslı PM1000<sup>®</sup> malzemesinin bileşimi (% ağırlık)

Alaşım	Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	kalan	20	3	0,3	0,5	0,6

<sup>®</sup>PM1000, Planse Gmbh Leckbruck firmasının tescilli markasıdır.

NiAl oksidasyon direnci en iyi olan intermetalik olarak kabul edilir. Çünkü artan Al miktarı yüzeyde özel bir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidi meydana getirir. Bu oksitte yüksek sıcaklık oksidasyon şartlarında garantili en iyi korumayı sağlar. Özellikle oksidin yüzeye bağlanmasını sağlamak amacıyla reaktif elementlerle desteklendiğinde en iyi koruma sağlamaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’in belirgin faydalarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- düşük yoğunluk
- yüksek ergime sıcaklığı
- yüksek termal iletkenlik
- cazip rijitlik tir.

Yapısal malzemeler gibi Ni-Al alaşımların kullanımında şu faktörler sınırlayıcı etkiye sahiptir;

- oda sıcaklığında zayıf şekil değişimi
- mukavemeti ve yüksek sıcaklıktaki sürünme dayanımı azdır.

Mekanik özelliklerle birlikte oksidasyon direncinin de iyi olması amacıyla Ti, Mo ve  $Y_2O_3$  gibi mikro alaşım elementleri ilave edilir. Eklenen titanyum alaşımının gevrekten sünek yapıya geçiş sıcaklığını, düşük sıcaklıktaki mukavemetini ve yüksek sıcaklık dayanımını önemli oranda yükseltir [Ebrahimi ve Hoyle, 1997]. Dahası döngülü oksidasyon direncini artırır. ODS alaşımlarında yitria dağılımının kullanılması yüksek sıcaklıkta hem oksidasyon direncini hemde mekanik özellikleri artırıcı etkiye sahiptir [Gonzalez-Carrosso, ve ark., 1999].

### **3.5.2. Karıştırıcı (Öğütücü) Çeşitleri**

Mekanik alaşımlama işleminde farklı türde yüksek enerjili öğütücüler kullanılır. Bu farklılık, tasarım, kapasite, öğütme etkisi ve ısıtma, soğutma gibi ek teçhizatlardan kaynaklanır. Öğütücüler, özel ve ticari amaçlar için tasarılırlar. Öğütücü çeşitleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

1. Spex shaker öğütücüleri
2. Planetary bilyeli öğütücüler
3. Atritör öğütücüler
4. Ticari öğütücüler
5. Yeni tasarımlar

### Spex Shaker öğütücüleri

Düşük kapasiteli (10-20 g) bir öğütücü çeşididir. Bu nedenle laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır. Öğütme işlemi için gerekli olan bilye ve tozlar bir kap içerisine yerleştirilir. Bu kap güvenli bir şekilde yerine kilitlenir ve dakikada birkaç bin defa ileri geri sallanır. Kabın her sallanışında bilyeler toz parçacıklarına ve/veya kabın kapaklarına çarparak öğütme ve karıştırma işlemi gerçekleşir.

### Planetary bilyeli öğütücüler

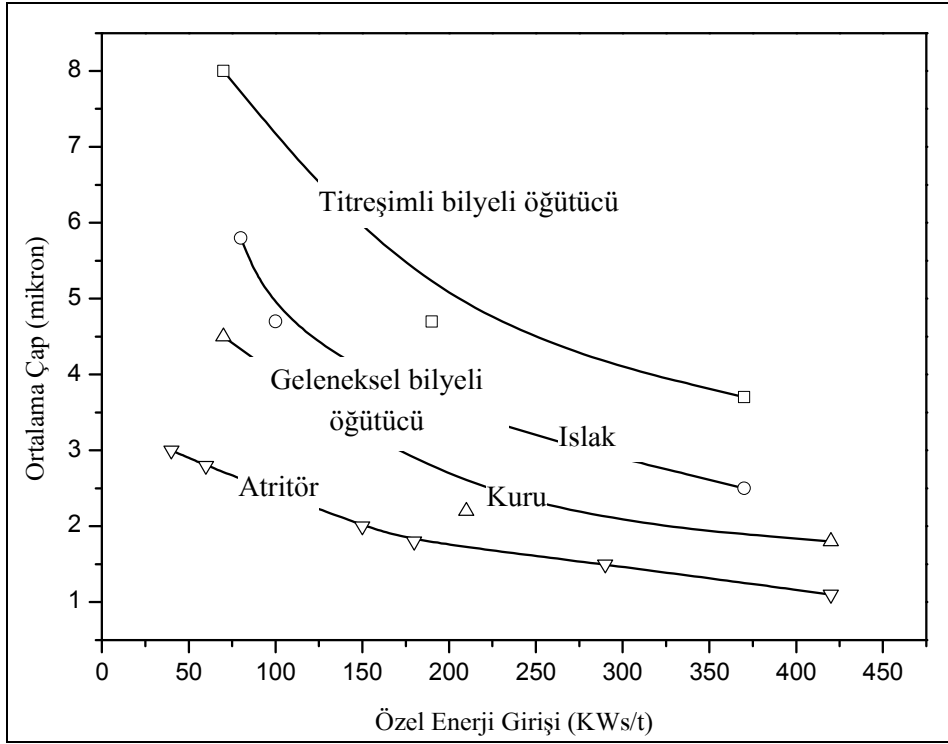
Öğütücü bilye ve tozların konulduğu öğütme kabı, dönen taşıyıcı bir disk üzerine yerleştirilmiştir. Taşıyıcı disk ve öğütücü kabın kendi ekseninde dönmesiyle oluşan merkez kaç kuvveti sebebiyle öğütme kabının içindeki malzemeler harekete geçer. Taşıyıcı disk ve kaplar zıt yönde döndüğü için merkezkaç kuvvetler ardışık olarak, aynı ve zıt yönlerde etkir. Bu etkime, öğütücü bilyelerin kabın iç cidarlarından aşağıya doğru kaymasına neden olur. Bu esnada bilyelerle beraber tozlarda aşağı doğru hareket eder, bu da bilyelerin tozlarla ve kabın iç cidarlarıyla çarpışmasına sebep olur.

### Atritör öğütücüler

Geleneksel bir bilyeli öğütücü, yarım doldurulmuş çelik bilyelerle yatay dönme sonucu meydana gelen darbeden oluşur. Sürekli olarak dönen bilyeler metal tozlarının üzerine düşer ve böylece öğütme başlar. Dönme hızı artarsa öğütme oranı da artar. Ancak yüksek hızlarda bilyeler öğütücü kabın iç cidarlarında karıştırıcı malle birlikte aynı hızda dönerler ve kabın tabanına düşmez, dolayısıyla hız bu kritik

değerin hemen altında olmalıdır. Bu sayede bilyeler maksimum yükseklikten düşerek en yüksek çarpma enerjisi üretmelidir. Dönme bir motor kuvvetiyle sağlanır, hazne içindeki çelik bilyeler motordan sağlanan güçle harekete geçer ve karıştırma başlar. Kuru parçacıklar darbe, dönme, karışma ve kesme gibi çeşitli güçlere maruz kalır. Bilyeler arası çarpışma, bilye ve kabın iç cidar arasında çarpışma ve bilyeler arası ve motorun tahrikiyle dönen karıştırıcı şaft kolları arasındaki çarpışma gibi olaylar toz partikül boyutunu azaltır. Bu nedenle mikron boyutlu tozlar kolayca üretilebilir. Bilyelerin kayması ve parçacıklar arası çarpışma da boyut azalmalarına küçük oranda katkı sağlar. Ayrıca bu güçlerin birleşmesi, diğer darbe tipli öğütücü ekipmanlardan daha küresel parçacıkları meydana getirir.

Atritörde önemli olan, aracın dönmesini sağlamak ve öğütme yapması için gerekli olan güç girişidir. Şekil 3.3'de bakırlı pirit konsantrasyonunun ultra ince öğütülmesinde çeşitli öğütme araçlarının verimliliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Atritör için, geleneksel bilyeli öğütücülerden yada titreşimli bir bilyeli öğütücüden çok daha verimli olduğu söylenebilir. Yaklaşık olarak 100 KWh/ton'luk bir özel enerji girişiyle, atritörde orta büyüklükte parçacık boyutu elde edilirken, geleneksel bilyeli öğütücülerde bu büyüklük hemen hemen iki katı ve bu partikül büyüklüğü titreşimli öğütücülerden elde edilenin 1/3' ü kadardır. Dahası 200 KWh/ton'luk olağan üstü bir enerji girişi olduğunda atritörler de öğütmeyle parçacıkların boyutu mikron altı seviyelere inerken diğer öğütme makineleriyle tamamen küçük parçacıkları etkili bir biçimde üretmek mümkündür.



Şekil 3.3. Çeşitli öğütme araçlarının verimliliklerinin karşılaştırılması  
[Suryanarayana, 2004]

Atritörün temel özellikleri aşağıda verilmiştir:

1. Öğütme aracının hızı geleneksel öğütücülerinkinden üç kat daha fazladır.
2. Şarj etme ve boşaltma işlemleri inert yada vakum altında yapılabilir.
3. İşlem sırasında negatif çekim etkisi ve ölü bölgeler olmamaktadır.
4. Isıtma ve soğutma sistemlerinin ayrı olması nedeniyle işlem yüksek sıcaklıklarda yapılabilir.
5. Bir çoğunda genellikle işlem bilgisayar kontrolü olduğu için parametrelerin ölçümüne ve kontrolüne imkan verir.
6. İşlem kaplarının kapasitesi birkaç gramdan ton mertebesindedir.

### Ticari öğütücüler

Ticari öğütücüler, yukarıda tanımlanan öğütücülerden daha büyük kapasiteye sahip öğütücülerdir. Bunlar tamamen ticari MA işlemlerinde kullanılır. Bir defada yaklaşık 1250 kg tozu öğütme kapasitesine sahiptirler. Öğütme enerjisi ile öğütme zamanı arasında ters bir orantı vardır. Enerji artarsa zaman azalır. Bu konuyla ilgili, SPEX ve Invicta 920/2 tipi öğütücülerle bir çalışma yapılmıştır [Yamada ve Koch, 1993]. Öğütme enerjisi yüksek olan SPEX öğütücünde, ulaşılmak istenen öğütülmüş toz yapısına 20 dakikada ulaşılırken Invicta 920/2 tipi öğütücünde bu süre 20 saat olarak tespit edilmiştir. Kabul gören ana kurallardan biride, SPEX öğütücünde sadece birkaç dakikada yapılan bir işlem atritörde saatler, ticari öğütücünde ise birkaç günde ancak yapılabilir. Bu durum öğütücülerin farklı öğütme etkisinden kaynaklanmaktadır.

### Yeni tasarımlar

Son yıllarda özel amaçlar için birkaç yeni tasarım geliştirilmiştir. Bunlar; öğütücü malzeme olarak bilye yerine çubuklar kullanılan çubuklu öğütme [Shoji ve Austin, 1974, El-Eskandarany ve ark. 1990], titreşimli tezgahta öğütme ve Dymatron tarafından yapılmış olan Megapect ve Megamill-5 yüksek enerji ile titreşen öğütücü üniteleridir.

### **3.6. Mekanik Alaşımlama Mekanizması**

MA yöntemi ile temel çalışmalar biri sünek, diğeri gevrek iki farklı malzemenin kırılma kaynaklanma esasına dayalı ardışık tekrarlar şeklinde homojen ve ince bir yapısal bütünlük sağlaması amaçlanmıştır. Mekanik alaşımlamanın ilk yıllarında, bu

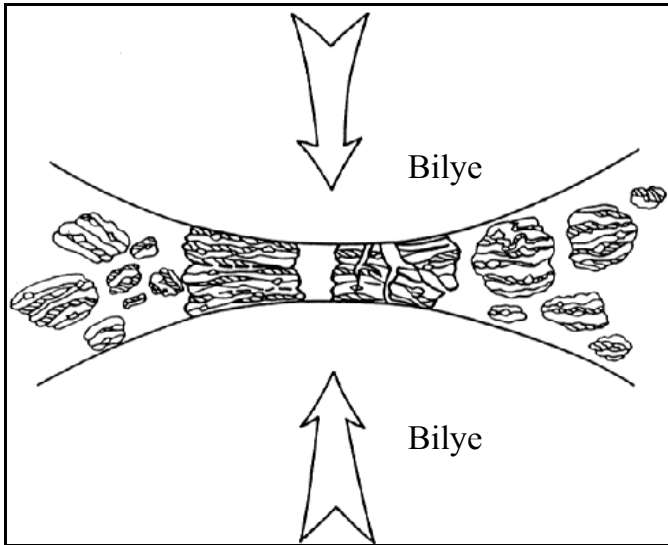
tozlardan en az bir tanesi bağlayıcı olması bakımından yumuşak, diğeri ise sert oksit parçacıklarından meydana gelmekteydi. Metodun gelişmesi ve işlem basamakları sırasında kullanılan parametrelerin, yapısal etkinliğinden yararlanılarak çok farklı alaşım elementlerinin birlikte kullanımını gerçekleştirmiştir. MA işlemini gerçekleştiren özel ekipmanların yanı sıra pek çok etkin parametre vardır (başlangıç toz karakteristiği, içeriği, zaman vb.) fakat çoğu durumda iç yapının incelme hızı, öğütme hızıyla kabaca logaritmik bir ilişkidir. Bu yüzden, başlangıç tozlarının boyutu nispeten önemsizdir. Karışımın türüne bağlı olarak, lameller arası mesafeler birkaç dakika ile bir iki saatte nanometre boyutlarına inebilir. MA'nın nano kristalli malzeme üretmek için yaygınca kullanılmasının sebebi budur [Suryanarayana, 1995].

MA işlemi sırasında toz parçacıkları, kararlı hal aşamasına gelinceye kadar ağır bir deformasyona maruz kalırlar. Zira dislokasyonlar, boşluklar, dizilme hataları ve tane sınırlarındaki artma gibi, pek çok kristal hatalarının varlığı bunu göstermektedir. Bu kusurların varlığı bir katı hal çözültisi oluşturacak olan elementin/elementlerin matris içerisine difüzyonunu artırır. Devam eden MA işlemi ile birlikte, homojenleşen ve incelen mikro yapı sebebiyle difüzyon mesafeleri azalır. Bununla beraber, öğütme sırasındaki çok az sıcaklık artışı, difüzyona yardımcı olur ve böylece alaşım elementlerinin homejenizasyonunda artar sonuçta, bileşenler arasında gerçek alaşımlama ortaya çıkar. Bu işlem genellikle oda sıcaklığında gerçekleşir, ancak bazen istenen alaşımlamanın gerçekleşmesi için, mekanik alaşımlanmış tozun yüksek bir sıcaklıkta ısıtılmasına tabi tutulması gereklidir. Bu şekildeki bir uygulama, intermetalik yapıların istendiği durumlarda tercih edilir. MA işlemi kendi içinde değişik aşamalardan meydana gelir.

### 3.6.1. Mekanik Alaşım Aşamaları

#### Birinci aşama

Mekanik alaşım esnasında öğütücü içerisinde bilyelerle birlikte konan toz karışımının bir kısmı iki bilyenin çarpışması esnasında bilyeler arasında kalır. Genellikle bu toz miktarı her bir çarpışma sırasında yaklaşık 0,2 mg ağırlığında olan 1000 parçacık civarındadır. Çarpışma süreçleri, bilye-bilye, bilye-cidar ve karıştırıcılar-cidar şeklinde farklılık gösterir. Öğütmede bu süreçlerin tümü etkindir, ancak en etkili bilye-bilye çarpışmasıdır. Bu çarpışma esnasında arada kalan toza bir miktar darbe enerjisi yüklenir. Yüklenen bu darbe enerjisi sebebiyle toz parçacıkları levhalaşır, birbiriyle kaynaklaşır, kırılır ve tekrara kaynaklaşır. Bu darbe kuvveti toz parçacıklarını plastik deformasyona uğratarak, sertleşmelerine ve kırılmalarına sebep olur [Suryanarayana, 2001]. Şekil 3.4'de çarpışan iki bilye arasında kalan tozlar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Bilye-bilye çarpışması esnasında arada kalan toz parçacıkları [Koch ve Whittenberger, 1996]

Koruyucu atmosfer altında oluşan yeni yüzeyler, parçacıkların birbiriyle kaynaklaşmasını mümkün kılarak, parçacık boyutunun alaşımın ilk aşamasında büyümesine sebep olur. Öğütmenin ilk aşamalarında toz parçacıkları yumuşaktır (eğer sünek-sünek veya sünek-kırılgan toz kombinasyonu kullanılmıyorsa) ve birbiriyle kaynaklaşma ve büyük toz parçacıkları oluşturma eğilimleri yüksektir. Bu aşamada parçacık boyutu büyüyerek başlangıç parçacık boyutunun üç katına kadar ulaşabilir. Öğütmenin bu aşamasında kompozit parçacıklar başlangıç toz karışımının çeşitli kombinasyonlarını içeren tabakalaşmış bir yapıya sahiptir.

### İkinci aşama

Devam eden deformasyonla birlikte, yorulma mekanizmasıyla ve/veya kırılma levhalaşmış toz parçacıklarının tekrar kırılmasıyla, sertleşme devam eder. Güçlü topaklanma kuvvetlerinin olmaması durumunda bu mekanizmanın oluşturduğu toz parçacıklarının boyutu azalmaya devam edebilir. Bu aşamada kırılma soğuk kaynaklaşmaya nazaran daha fazladır. Öğütücü bilyelerin devam eden darbe etkisinden dolayı tozların sıcaklığı artar. Bu sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur. Sonuçta parçacıkların yapısı kararlı ve başlangıç kompozisyonu açısından homojen bir hale dönüşür. Fakat toz parçacık boyutu aynı kalmaya devam eder.

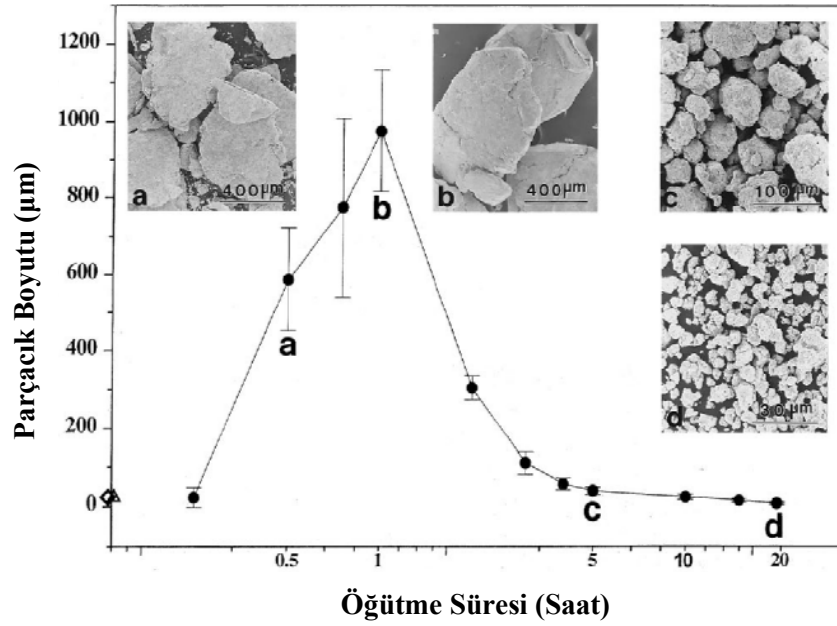
### Üçüncü aşama

Son aşamada, her bir toz parçacığı içerisinde bulunan lameller arasındaki boşluklar azalırken, aynı zamanda bu alaşım tabakalarının sayısı artar. Parçacık içindeki katmanlar arası mesafe azalırken, katman sayısı da artar. Bununla birlikte öğütme işlemi sırasında parçacıkların boyutlarındaki küçülme oldukça düşüktür (%1'den

küçük). Belli bir süre öğütmenin ardından, ortalama parçacık boyutunu artıran kaynaklaşma ve ortalama kompozit parçacık boyutunu azaltan kırılma, miktarları arasında bir denge yakalandığında kararlı hal dengesine ulaşılmıştır. Toz parçacıklarının her birinin kompozisyonu başlangıç karışım kompozisyonundan meydana gelir. Lameller arası mesafe ve dağılım mesafesi 1 µm den daha azdır. Ayrıca gerilme enerjisinin depolanmasından dolayı da parçacıkların mikro sertliği bir doyma noktasına ulaşır. İşlem tamamlandığında, lamelli yapı optik mikroskop da görülemez.

### **3.6.2. Toz Parçacık çaplarının değişimi**

Küçük parçacıklar kırılma olmadan da deformasyona karşı koyabilir ve çok küçük parçacıklarla çok büyük parçacıklar kaynaklaşarak, ortalama bir boyuta ulaşırlar. Öğütme sırasında kullanılan enerjinin çoğu ısı olarak açığa çıkar. Fakat az bir miktarı da tozların elastik ve plastik deformasyonunda kullanılır. Örneğin, konvansiyonel bir bilyeli öğütücüde toz boyutunun azaltılmasına harcanan enerji toplam enerjinin %1'i kadarken, yüksek enerjili öğütme işlemlerinde biraz daha fazla olup %1'den azdır. Yani toplam enerjinin az bir miktarı toz parçacıklarının elastik ve plastik deformasyonu için harcanır. Öğütme işlemi sonunda, aslında her bir parçacık, başlangıç bileşimine sahip olup, tüm başlangıç bileşenlerini içermektedir. Bu aşamadaki parçacık boyutları birbirlerine yakındır [Şekil 3.5.(a-d)]. Çünkü ortalamadan büyük olan parçacık boyutlarının küçülme oranı ile ortalamadan küçük parçacıkların kaynaklaşma sebebiyle büyüme oranı aynıdır [Benjamin, 1976].



Şekil 3.5. MA işlemi boyunca toz boyutu değişimi [Lee ve ark., (1998)]

### 3.7. Mekanik Alaşımlamanın Uygulandığı Toz Kombinasyonları

MA işlemi metallerin ve alaşımların üç farklı kombinasyonuna tatbik etmek mümkündür. Bunlar; sünek-sünek, sünek-kırılğan, kırılğan-kırılğan karakterli toz sistemleridir. Sünek-sünek kombinasyonda mekanik alaşımlama esnasında istenilen alaşımlamanın gerçekleşmesi için karışımın en az % 15'inin sünek bileşen olması gerektiği belirtilmiştir [Benjamin, 1976]. İki farklı sünek bileşen içeren bir sistemdeki alaşımlama mekanizmasıyla ilgili olarak yapılan araştırmada, mekanik alaşımlamanın ilk aşamalarında sünek bileşenlerin bilyeler vasıtasıyla bir mikrodövme işlemiyle levha şeklinden üst üste tabakalaşmış bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir [Benjamin ve Volin, 1974]. Bu süre zarfında bir miktar toz bilye yüzeylerine kaynak olmaktadır. Bilyelerin üzerinin bu şekilde kaplanmış olması bilyelerin aşırı ısınmasını önlediğinden bu durum MA işlemi açısından avantajlıdır. Bir sonraki aşamada ise levhalaşan bu parçacıklar birbirleriyle soğuk kaynaklaşır ve

işleme giren tozların kompozit lamelli görünüm sergileyen bir yapısı oluşur. Bu aşamada, parçacık boyutunda artış gözlenir. MA işleminin ilerlemesiyle birlikte, kompozit toz parçacıkları sertleşir, sertlikle birlikte kırılgenlikleri artar ve bu durum ise parçacıkların eşeksenli boyutlarda kırılmasıyla sonuçlanır. Daha ileri aşamalarda eş eksenli toz parçacıklarının rasgele kaynaklaşmasından dolayı lamel yapı kıvrımlı bir hale dönüşür [Sundaresan ve Froes, 1987]. Bu aşamada; difüzyon mesafelerinin azalması, kafes hata yoğunluğunun artması ve öğütme işlemi esnasında ortaya çıkan ısı sebebiyle alaşımlama gerçekleşmeye başlar. Daha ileri aşamalarda ise atomik seviyedeki gerçek alaşımlama ortaya çıkar ve bu durum katı çözeltilerin, intermetaliklerin ve amorf yapıların oluşması ile sonuçlanır. Bu aşamada katmanlar arası mesafe optik mikroskopla gözlemek mümkün olmayacak kadar incelik [Benjamin ve Volin, 1974].

Geleneksel oksit dağılımı ile mukavemetlendirilmiş (ODS) alaşımlar sünek-gevrek karakterli bileşenler grubuna girmektedir. Bu kombinasyonda, sünek bir matris oksit parçacıkları ile takviye edilmiştir. Öğütmenin ilk aşamalarında bilye-toz-bilye çarpışmaları sebebiyle sünek metal toz parçacıkları yassılaşıırken, kırılgen oksit veya intermetalik parçacıklar kırılır veya ufalanır. Kırılmış bu gevrek parçacıklar sünek bileşenler gömülürler. Sonra bu gevrek bileşenler toz parçacıkları arasındaki kaynaklaşma sebebiyle toz içerisindeki lamel fazlar arasındaki boşluklara yerleşirler. Devam eden öğütmeyle, sünek toz parçacıkları sertleşir, lamelli düz yapı kıvrılarak helisleşir ve iyice incelik. Her bir toz parçacığının bileşimi başlangıç toz karışımının bileşimine yaklaşır. Öğütme devam ettikçe, lamelli yapı daha da incelik ve lameller arası mesafeler azalır. Gevrek parçacıklar ise bu şekilde matris içerisinde homojen olarak dağılır. MA işlemi sırasında sünek-gevrek bileşenlerin alaşımlanmasının gerçekleşmesi için, gevrek parçacıkların kırılması gerektiği gibi aynı zamanda sünek

matris içerisinde yeterli katı çözünürlüğe sahip olmasına da ihtiyaç vardır [Suryanarayana, 2004].

Gevrek-gevrek bileşenli alaşımlama sisteminde başlangıçta alaşımlamanın mümkün olamayacağı düşünülebilir. Nedeni de; sünek bir bileşenin olamaması kaynaklaşmanın oluşmasını engeller ve kaynaklaşmanın olmaması durumunda alaşımlamanın gerçekleşmesi beklenemez. Ancak Si-Ge ve Mn-Bi gibi sistemlerde bu işlemin gerçekleştiği belirtilmiştir [Davis ve Koch, 1987, Davis ve ark., 1988]. Gevrek intermetaliklerin öğütülmesi işleminde de bu yöneme baş vurulmuş ve amorf fazların elde edildiği tespit edilmiştir [Lee ve Koch, 1987]. Tozlar her ne kadar sert olsalar da aralarında meydana gelen deformasyon sertleşmesi (pekleşme) farklılığından dolayı, bir birleşme ve homojen alaşımlama gerçekleştirilebilir. İşlem sırasında İKK kullanılması ile sistem daha fazla aktif hale gelebilir.

### **3.8. Mekanik Alaşımlamanın Kinetiği**

Tüm katı hal reaksiyonlarında işleme giren elemanlar arasında (reaktantlar) bir veya daha fazla faz ortaya çıkar. İşleme giren elemanlar öğütüldükçe reaksiyon hacmi devamlı olarak azalır. Dolayısıyla reaksiyon oranları, başlangıç temas alanlarından ve ürün fazlar içerisindeki bileşenlerin difüzyonundan etkilenir. Çoğu katı hal işlemlerinde, başlangıç temas alanı sabittir ve reaksiyon oranını sınırlayan adım difüzyondur. Bu sebeple katı hal reaksiyonları sıcaklığa bağlıdır ve bu reaksiyonlar ısı vasıtasıyla teşvik edilir. Ancak mekanik olarak teşvik edilen reaksiyonlarda, belli şartlar altında, bir faz değişimiyle reaksiyon oranı artabilir. Mekanik alaşımlama oda sıcaklığında katı hal reaksiyonlarının oluşmasını önleyen bütün engelleri ortadan kaldırmaktadır [Forrester ve Schaffer, 1995].

Reaksiyon ara yüzeyi sadece başlangıç temas alanlarına bağlı değildir. Öğütme sırasında parçacık boyutu küçüldükçe reaksiyon ara yüzeyi artar. Dolayısıyla öğütme sırasında kimyasal reaktivite artar [Gaffet ve ark., 1994]. Artan bu reaksiyon ara yüzeyi, işlem sırasında tozların sürekli olarak kırılıp tekrar tekrar kaynaklaşmasıyla dinamik olarak muhafaza edilir. Bu durumda reaksiyona girmemiş bileşen sürekli olarak temas durumuna gelir. Ayrıca mekanik alaşımlanmış tozlarda difüzyon miktarının yüksek olması da reaksiyon oranını önemli ölçüde artırır. Bunun sebebi difüzyonun, oda sıcaklığında olmasını sağlayan plastik deformasyon yoluyla ortaya çıkan çok sayıda kristal kusurlarının yapı içerisinde bulunuyor olmasıdır [Schaffer ve McCormick, 1992]. Öğütme sırasında reaksiyon oranı özellikle Al ihtiva eden kompozisyonlarda kendiliğinden gerçekleşen yanma olayları olacak kadar artar [Kılınç, 1999].

Kimyasal kinetikler ile öğütme parametreleri arasındaki ilişki araştırılmış ve bilye toz ağırlık oranı ile öğütme süresi arasında ters orantı olduğu görülmüştür [Suryanarayana ve ark., 1992]. Öğütme süresini belirleyen parametrenin bilye-toz çarpışma sayısı değil, bu çarpışma sırasında her bir parçacığın absorbe ettiği enerji miktarı olduğu, ancak kinetiklerin etkin çarpışma sayısı ve çarpışma enerjisinin her ikisine de bağlı olduğu söylenebilir [Schaffer ve McCormick, 1992].

### **3.9. Mekanik Alaşımlamanın Avantajları**

Mekanik alaşımlama yöntemi, deneysel ve üretim süreçleri olarak tüm ikili ve çoklu sistemlere kolaylıkla uyguluna bilmektedir. Bu yüzden MA tekniği üretim ve ticari anlamda çeşitli avantajlar sunmaktadır [Bostan, 2003]. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- Mekanik alaşımlama işlemi, gelişmiş malzemelerin tasarlanmasını sağlayan yeni işleme tekniklerinden bir tanesidir.
- MA işlemi, bir katı hal işlemi olmasından dolayı normal ergitme teknikleriyle üretilmesi zor ve veya imkansız olan elementlerin (WC-Co gibi) üretilebilmesi.
- Birbiri içinde sıvı fazda (Cu-Pb) veya katı fazda (Fe-Cu) çözünmeyen elementlerin alaşımlanması.
- ODS malzemeler, türbin paletlerini üretmek için geliştirilen malzemelerdir. Bu malzemelerin üretimi, MA ile yeni malzeme üretiminde kullanılan özel bir metottur.
- Oldukça farklı ergime sıcaklığına sahip malzemelerden intermetaliklerin üretilebilmesi.
- MA temelde katı malzemelerin bilyeli bir değirmende asal bir ortamda işlendiği bir toz metalurjisi tekniğidir. İşlem içerisinde sıvılar bir kontrol elemanı veya reaktant olarak bulunabilirler.
- MA işlemi bir katı hal difüzyon işlemi olmasından dolayı alaşımlar sıvı halde bulunmayan karışımlardan yapılabilirler.
- Mekanik alaşımlama da dayanım için en önemli rolü, matris içerisine homojen olarak dağılmış oksit parçacıkları üstlenmektedir. Bu parçacıklar; dislokasyon hareketleri için önemli bir bariyer teşkil etmektedir. Yeterli dayanım elde edebilmek için oksit parçacıklarının çok küçük (5-50 nm) ve birbirine oldukça yakın (100-150 nm) dağılmış olması gerekir. MA ile bunu sağlamak mümkündür.
- Matris içerisine homojen olarak dağılmış oksit parçacıkları, toparlanmayı ve yeniden kristalleşmeyi engeller veya yavaşlatır, böylece bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta kararlı bir yapıda olmalarını sağlar.
- MA işleminden sonraki termo mekanik işlemler neticesinde oldukça iri uzun ve birbirine geçmiş taneler elde etmek mümkündür. İri tane yapısı, ikinci yeniden

kristalleştirme işleminden sonra ortaya çıkmakta ve malzemenin yüksek sıcaklıkta tane sınırı kaymasını engellemektedir.

- Mekanik alaşımlama ile elde edilen tozların yapısı tamamen homojen olarak elde edilebilir, böylece segregasyon problemi ortadan kaldırılmış olur.
- Dış etkiler karşı dayanıklı malzeme üretmek mümkündür.
- Fabrikasyonu kolaydır.
- Endüstriyel uygulamalar için karmaşık şekilli ve hassas toleranslar dahilinde malzeme üretimi mümkündür. 0,1mm et kalınlığında saç levha ve 0,4 mm kalınlığında boru malzeme üretilmektedir.
- Nano kristalli malzeme üretimine elverişlidir.
- Bir seferde oldukça fazla miktarda toz üretmek ve alaşımlamak mümkündür.
- Performans/birim fiyat dikkate alındığında ucuz malzeme üretimini mümkün kılmaktadır [Kılınç, 1999].

#### 4. SÜPERALAŞIMLAR

Süperalaşım (SA), Ni, Co, Cr, Nb, Mg ve/veya Fe elementlerinden en az bir tanesince yüzde olarak zengin olup, değişen çevre ve yüksek sıcaklık koşullarında, yüksek gerilme altında yapısal kararlılık gösterir. Bu malzemeler, katı çözeltili matrisi içerisinde ince dağılmış formda, değişik karbürler ve intermetalik fazlar içerirler. Bunlar, 1000-1200<sup>0</sup>C arasında kullanılabilmelerine karşın 1300<sup>0</sup>C'da kısa süreli kullanılabilirler. Alaşımda en iyi kullanım sıcaklığı, ergime sıcaklığının %80'i ( $0,8T_{erg}$ ) ve daha aşağı sıcaklıklardır. Yapılabilecek en genel tanımlama "süperalaşım genellikle VIIIA grubu elementlerce zengin, birkaç mekanik özelliği bir arada sağlayan, yüksek yüzey kararlılığına sahip ve yüksek sıcaklıklarda bu özelliklerinin koruyabilen alaşımdır" şeklindedir.

İlk süperalaşım, östenitik paslanmaz çeliklerin bir modifikasyonu olup günümüzde kullanımda olan çoğu malzeme 1950-1970 yılları arasında geliştirilmiştir. 1980'lerde geliştirilen teknoloji sayesinde bazı elementleri geniş olarak süperalaşımlara katabilme imkanının artmasıyla bugün yoğun ilgi duyulan özel mekanik ve kimyasal özellikler kazanmışlardır. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamaları söz konusu olduğunda süperalaşım diğer tüm ticari metalurjik malzemelerden daha çok tercih edilmektedir. Örneğin, bir uçak turbo jet motorunun toplam ağırlığı 1950'li yıllarda %10'u süperalaşımlardan yapılırken bu oran 1985 yılında %50'ye ve 1993'de ise %60'a ulaşmıştır [Akın, 1998].

##### 4.1. Süperalaşımların Sınıflandırılması

Süperalaşım, genel olarak aşağıdaki ana başlıklar altında ele alınabilir [Suryanarayana, 2004];

- 1) Nikel esaslı süperalaşımalar
- 2) Kobalt esaslı süperalaşımalar
- 3) Demir esaslı süperalaşımalar
- 4) Alüminyum esaslı süperalaşımalar
- 5) Magnezyum esaslı süper alaşımalar

Ayrıca bunların dışında büyük bir alt grup olarak, gösterdiği özellikler nikel esaslı süperalaşımlara benzeyen ancak ağırlıklı olarak demir içeren, Ni-Fe süperalaşımları ayrı bir grup olarak sayılabilir.

#### **4.1.1. Kobalt esaslı süperalaşımalar**

Süperalaşımların gelişiminde önemli rol oynayan kobalt, daha sonra yüksek sıcaklıkta istenilen özellikleri gösteremediği için yaygın kullanım alanını kaybetmiştir.

#### **4.1.2. Demir esaslı süperalaşımalar**

Bileşenler içinde, demir oranı en fazla olan ve sertlik artışının oksitler, karbürler veya intermetalik çökeltilerle sağlandığı alaşımlar demir esaslı süperalaşımlar olarak adlandırılabilir. Bu alaşımlar, oksidasyon, karbürizasyon, sıcak korozyona karşı mükemmel direnç'in yanı sıra yüksek sıcaklık mukavemeti ve oksit dağılımı sayesinde elde edilen kararlı mukavemet yapısı gibi özellikler nedeniyle gaz türbinlerinin yanma odalarında, nükleer atık boşaltma elemanlarında ve cam direnç ısıtıcıları gibi sıcaklığa maruz kalan alanlarda yaygınca kullanılmaktadır [Suryanarayana, 2004].

#### 4.1.3. Alüminyum esaslı süperalaşımalar

Alüminyum esaslı süper alaşımların düşük yoğunluğu, yüksek mukavemeti ve korozyona karşı direnç gösterme özelliklerinin olması bu alaşımları hafifliğin ön plana çıktığı uzay ve havacılık sanayinde kullanımını sağlamıştır. Mekanik alaşımlama sırasında katılan işlem kontrol elemanlarının çözünmesiyle yapıda alüminyum karbürler oluşur [Sunderasan ve Fores, 1987]. Oluşan bu oksit ve karbür parçacıkları yaklaşık 30-50 nm boyutunda olup, sonraki işlemler sonucu oluşacak ultra ince tane boyutunu kararlı hale getirerek mukavemetin % 50 artmasını sağlar. Bu artış, yorulma çatlak ilerlemesine ve gerilmeli korozyon hasarına karşı direnci artırmasının yanında kırılma tokluğunu da yükseltir.

Ayrıca bakır esaslı alaşımlar içine  $Al_2O_3$  ilave edilerek, bu alaşımların elektrik iletkenliği yüksek sıcaklık mukavemeti ve mekanik özelliklerinde artış sağlanmıştır [Blossom ve Brimhall ]. Oksit dağılımıyla mukavemet kazandırılmış (ODS) bakır matris içine  $Al_2O_3$ 'ün ince bir şekilde dağılımı, malzemenin yüksek sıcaklık mukavemeti için önemli olan dislokasyon hareketlerini engelleyerek mukavemetin artmasını sağlar [Flinn ve Trojan, 1981]. Bu konuyla ilgili yapılan bir çalışmada, bakır matris içine  $Al_2O_3$  ve Zr ilavesi ile 1000 °C ye kadar alaşımların yüksek mukavemet özelliği gösterdiği ve buna karşılık elektrik iletkenliğinde ise çok az bir düşmenin olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.1.4. Magnezyum esaslı süperalaşımlar

Mekanik alaşımlama tekniğinin magnezyum esaslı süper alaşımlara uygulanması, ısı ve hidrojen gazı elde etmenin yanında metal hidridlerin de üretimini sağlamıştır. Deniz suyu gibi bir elektrolitle hızlı reaksiyona giren, kısa devreli galvanik hücreler

şeklindeki süper oksitlenen magnezyum alaşımları ısı ve hidrojen gazı üretirler. Buda dalgıçlar için ısı kaynağı ve hidrojen motorlarında yakıt olarak kullanılır. Ayrıca, mekanik alaşımlanmış Mg ve Fe tozları su ile temas sonucunda ısı üreterek hazır yemek ısıtıcısı olarak kullanılırlar. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Son yıllarda mekanik alaşımlanmış metal hidridler üzerine yoğun bir çalışma vardır [Suryanarayana ve ark., 2001, Schulz ve ark., 2001, Klassen ark., 2001 ]. Çünkü metal hidridler, güvenli ve sıvı hidrojenden daha yüksek bir hacim yoğunluğunda hidrojeni depolarlar. Mg-Ni alaşımlarını MA ile üretmek, döküm metalurjisi metoduyla üretmekten daha kolaydır. Magnezyumun yüksek buhar basıncına sahip olması ve iki metalin ergime noktalarının geniş bir aralıkta olması, magnezyum esaslı alaşımları hidrojen depolayan malzemeler olarak kullanılmasını sağlamıştır.

#### **4.1.5. Nikel Esaslı Süperalaşımlar**

Toz metalurjisi tekniği ile üretilip, gaz türbinlerinin sıcak kesimlerinde kullanılan nikel esaslı süperalaşımların gelişimi 1970'li yıllarda metalurji mühendisliğinin önemli buluşlarından birisidir [Immarigeon, 1981]. O zamana kadar işlenmesi hemen hemen mümkün olmayan yüksek mukavemet özellikli, nikel esaslı süperalaşımların ani katılaştırma ve sabit sıcaklıkta metal şekillendirme tekniklerinin beraber uygulanmasıyla kolayca dövülebildiği o yıllarda keşfedilmiştir [Allen ve ark., 1970]. Bu buluş toz metalurjisi tekniğiyle üretilmiş, yüksek performanslı uçak motorlarında kullanılan yüksek mukavemetli disklerin imalatında çığır açmıştır. TM süperalaşım teknolojisi şimdiye kadar mükemmel bir gelişim göstermiş ve SA

tozlardan imal edilen parçalar hem askeri, hem de sivil maksatlı uçak türbinlerinde kullanılmıştır [Dreshfield ve Gray, 1984].

Ni esaslı süperalaşımalar kimyasal bileşim olarak en karmaşık süperalaşımalar. Bunların gelişimi fiziksel metalurjinin gelişimine paralel olarak artmaktadır. Genelde %30-75 Ni ve %30'a kadar Cr ihtiva ederler. Ni ile Cr'un bir arada bulunması yüksek korozyon dayanımı sağlar. 650-1100<sup>0</sup>C sıcaklıkları arasında kullanılan malzemeler içinde yapı özellikleri ilişkisi en iyi bilinen malzemelerdir. İleri teknoloji hava taşıt motorlarının %50'sini nikel esaslı süperalaşımalar oluşturmaktadır. Matris, yüzey merkezli kübik (YMK) ostenit ( $\gamma$ ) yapıdadır. İstenilen kompozisyona ulaşabilmek için 12-13 elementin çok iyi kontrol edilmesi gerekir. Çizelge 4.1.'de Ni esaslı süperalaşımaların kimyasal bileşimi verilmiştir.

Çizelge 4.1. Nikel esaslı süperalaşımaların kimyasal bileşiminde yaklaşık sınırlar

Element	Yaklaşık sınır değerler (% ağırlık)
Ni	47-79
Cr	6-25
Fe	22'ye kadar
Co	10-28,5
Al	6,5'e kadar
Nb	6'ya kadar
Ta	8'e kadar
Ti	6'ya kadar
Mo	10'a kadar
W	12,5'a kadar
C	0,27'ye kadar
Diğer elementler	Eser miktarda B; Zr, Hf, Mg, La, Ce, Y

Yüksek sıcaklıktaki mukavemeti ve korozyona karşı dayanıklılığı nedeniyle, son yıllarda süperalaşımalar dikkatleri üzerine toplamaya başlamıştır. Nikel esaslı süperalaşımalar; gaz türbinleri, nükleer reaktörler, fırınlar vb. yerlerde yüksek sıcaklık

malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Uzay ve gaz türbinlerindeki ilerlemeler, daha iyi özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesini hızlandırmıştır.

#### 4.2. Nikel Esaslı ODS Alaşımlar

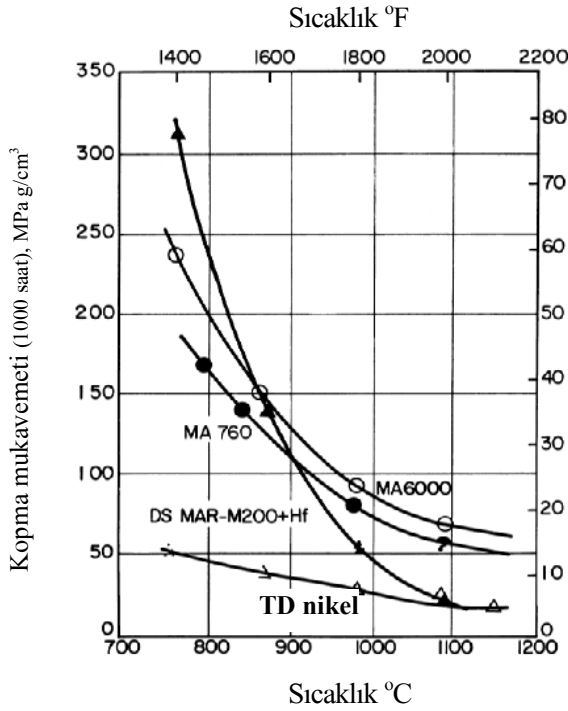
Inco Alloys International ve Plansee Gmbh Leckbruck firmaları günümüzde nikel esaslı ODS süper alaşımları üreten firmalardan sadece ikisidir. Inco Alloys mekanik alaşımlama unvanına sahipken, Plansee de toz metal (PM) unvanına sahiptir. Inco Alloys International tarafından ticari olarak kullanılan mekanik alaşımlanmış nikel bazlı süper alaşımların bileşimlerin Çizelge 3.2’de verilmiştir. Bu alaşımlar, nikel-krom matriste katı çözelti mukavemetine sahiptir ve bunu da küçük miktardaki Al, Ti, W, ve Mo elementleriyle sağlarlar. Aynı zamanda yaklaşık olarak %1 oranında da  $Y_2O_3$  ilave edilir. Tungsten ve molibden ilavesi katı çözelti mukavemetlenmesini sağlarken, titanyum ve tungstenin yanı sıra krom oksitlenme ve sülfürlenme direncini artırır.

Çizelge 4.2. Mekanik alaşımlanmış bazı önemli nikel esaslı süper alaşımların kimyasal bileşimleri

Alaşım	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	W	$Y_2O_3$	Ta	Fe	C
In MA757	Kalan	16	4,0	0,5	-	-	0,6	-	-	-
In MA758	Kalan	30	0,3	0,5	-	-	0,6	-	-	-
In MA760	Kalan	20	6,0	-	2,0	3,5	0,95	-	-	-
In MA6000	Kalan	15	4,5	2,5	2,0	4,0	1,1	2,0	-	-
TMO-2*	Kalan	6	4,2	0,8	2,0	12,4	1,1	4,7	-	-
PM 1000	Kalan	20	0,3	0,5	-	-	0,6	-	3	2,0
MA 754	Kalan	20	0,3	0,5	-	-	0,6	-	1	0,05

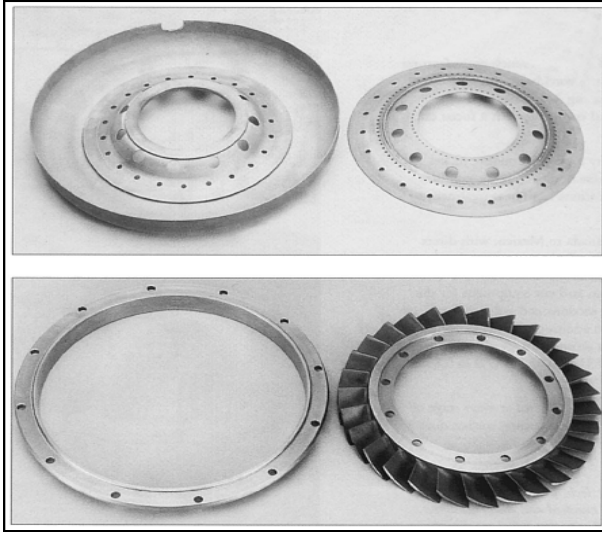
\* Bu alaşım % 9,7 kobalt içerir.

ODS süper alaşımların en önemli avantajı, gerilme kopma özelliklerini artırmasıdır. Şekil 4.1’de türbin bıçak uygulamaları için kullanılan birkaç nikel esaslı süper alaşıma ait 1000 saatteki sıcaklık-özel kopma dayanım mukayesesi yapılmıştır. Mar-M200 nikel esaslı bir süper alaşım olup alaşım elementlerinin ağırlık yüzdeleri; % 9 Cr, % 5 Al, % 2 Ti, % 12 W, % 10 Co, % 1 Nb ve % 1,8 Hf’den oluşur. PWA 454’de nikel bazlı alaşım olup %10 Cr, %5 Al, %1,5 Ti, %12 Ta, %4 W ve %5 Co oranlarından oluşur. Toria dağılımlı Ni ise; %2 ThO<sub>2</sub>’den oluşur. Şekilden de anlaşılacağı üzere MA 6000 alaşımı, vana benzeri uygulamalarda geleneksel bir alaşımdan çok daha uzun süre oluşan gerilmelere dayanabilir. Bu dayanımın esas nedeni, mekanik alaşımlanmış malzemelerde birleştirilmiş dayanım türünün faydası nedeniyledir. Artan Al ve Ti miktarlarından dolayı MA 6000 (Planse tarafından üretilen PM 3030’da) küp şeklindeki uyumlu  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) partikülleri dispersiyonla mukavemetlenmiş etkiye ilave olarak çökelme sertleşmesiyle de katkıda bulunur.



Şekil 4.1. Bazı Ni esaslı SA ait sıcaklık-özel kopma dayanım ilişkisi [Gilman, P. S. ve Benjamin, J. S., 1993]

Mekanik alaşımlanmış nikel esaslı süper alaşımlar temelde üç grup uygulama için düşünülür. Bu uygulamalar; gaz türbün vanaları, türbün kanatçıkları ve korozif atmosferlerde kullanılan levhalar olarak sıralayabiliriz. MA 754, hava araçlarındaki gaz türbün motorlarının sargı ve vanalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Resim 4.1). Bu tür uygulamalarda örneğin gaz türbün vanalarının termal yorgunluk direncinin iyi olması gerekmektedir. Inconel MA 754’de güçlü bir tekstür elde edilir. Tanelerin büyük bir çoğunluğu  $<100>$  yönünde sıralanırlar. Bu sıralanma çubuk boyunca ve ana işlem yönüne paraleldir. Bu tekstürün sonucu olarak uzunlaması yönünde düşük elastik modül 149 Gpa dır. Termal zorlanmalara imkan veren düşük gerilmelerden dolayı termal yorulmaya karşı dirençte düşük çapta artar. MA 758 alaşımı birkaç endüstriyel uygulamada kullanılır. Bu alaşımın içinde bulunan yüksek miktardaki krom aşırı sıcaklıklarda ve çevrelerde dirençli olmasını sağlar. Bu alaşım, yüksek sıcaklık bileşenleri için gerekli olan artan sıcaklık mukavemetine ve aşırı derecede korozif ergimiş cama karşı direncin gerekli olduğu cam endüstrisinde kullanılır. MA 758 alaşımı içten yanmalı motor parçalarında özellikle yakıt enjeksiyon parçalarında kullanılır. MA 754 alaşımının bir endüstriyel alanda uygulanması Japonya’da yapılmıştır. Ticarileşmiş fırın tasarımında fırın içindeki yüksek sıcaklık atmosferini sirküle eden fan yapımında kullanılmıştır. Fan pervanesi için çoğunlukla yuvarlak ve plaka malzemeler kullanılır. Fan 1100 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışır.



Resim 4.1. Inconel MA 754'den yapılmış bazı gaz türbini parçaları [Suryanarayana, 2001]

Gelişen yeni ürün şekilleri ticarileşmiş alaşımlara katılmaya devam etmektedir. MA 754 alaşımından büyük çaplı, ince et kalınlıklı boru imal edilmiştir ve radyant boru uygulamalarında değerlendirilmiştir. MA 758 alaşımı ısı değişimlerinde ve çok yüksek sıcaklıklarda kullanılan işlem ekipmanlarında boru olarak kullanılmaktadır.

MA 754 alaşımı, Amerikan askeri uçak motorlarındaki pirinçten yapılmış nozul klavuz vana ve bandı birleştirmek için kullanılmıştır. Bu uygulamalar için alaşımın en önemli avantajı, termal yorulma direnci, uzun süreli sürünme dayanımına ve yüksek ergime noktasına sahip olmasıdır. MA 6000 alaşımı ileri gaz türbinleri için kanatçık malzemesi olarak geliştirilmiş çok karmaşık bir alaşımdır. İlk ve ikinci aşama türbin vanaları ve bıçakları katı çubuktan makineyle üretilerek kullanıldı. Döküm alaşımlardan farklı olarak MA 6000 ODS ve büyük tane boy-en oranının (10/1'den daha fazla) kombinasyonuyla yüksek sıcaklıktaki kırılma ömrü eğrisi neredeyse düz bir davranış gösterir. Bu kompozisyon nedeniyle MA 6000 oksitlenme ve sülfürlenmeye karşı mükemmel direnç gösterir. Motorlardaki metal sıcaklıklarını

100 °C'ye yada daha fazlaya çıkarıldığı gibi bıçak soğumasını da azaltmaya veya elimine etmeye bu alaşımın karakteristiği izin verir.

#### Bazı elementlerin nikel esaslı süperalaşımlara etkileri

Matris elementleri; Ni esaslı alaşımların en önemli avantajlarından biri de yüksek toleranslı alaşım elementlerinin katılabilmesidir. Co, Fe, Cr, Mo, V, W, Ti ve Al gibi elementler,  $\gamma$  matris içerisinde katı ergiyik yapar. Al, genelde çökelme sertleşmesi oluşturan element olarak da bilinmekle beraber kuvvetli katı eriyik oluşturur. Alaşım içerisinde W, Mo ve Cr kuvvetli katı ergiyik yaparken Fe, Ti, Co ve Co elementlerinin, nikelli zengin katı çözelti ile dayanım artması, özellikle Mo, W, Cr, ve Co elementlerinin, nikelli zengin katı çözelti içerisinde bulunmasıyla ortaya çıkar ve yeniden kristalleşme başlangıcında dislokasyon reaksiyonunu frenler. Ni elementine Co ilavesi, sıcak şekillendirme sıcaklık sahasında sürekliliği iyileştirir. Malzeme içerisinde Cr' un yeterli miktarda katılması malzemenin katı ergiyik dayanımını arttırır. Fakat diğer bir önemli görevi de yüksek sıcaklıkta korozyon dayanımının artırmasıdır. Az miktarda katılan Al, Cr için gerekli olan oksijenin sağlanmasına yardımcı olur. Bundan başka Mo ve Cr, karbonla karbür ( $M_6C$  ve  $M_{23}C_6$ ) teşekkül ettirir. Karbürler tane sınırlarında çökelir, sürünme ve tane sınırı kayması engellenir [Kuşhan, 1996 ]. Bazı elementlerin Ni bazlı süperalaşımlara etkileri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bazı elementlerin Ni esaslı süperalaşımlara etkileri

Element	Alaşım sistemindeki etkisi
Cr	Oksidasyon direncini artırır, $M_{23}C_6$ ve $M_7C_3$ türü karbür oluşturur.
Mo-W	Katı ergiyik oluşturur, $M_6C$ , MC karbürleri oluşturur.
Al-Ti	$\gamma'$ [ $Ni_3(Al, Ti)$ ] türü çökelme sertleşmesi oluşturur ve Ti, MC türü karbür yapar.
Co	$\gamma$ un çözümüne (solvus) sıcaklığını yükseltir.
B-Zr	Kopma dayanımını artırır, yeterli miktarda bor olduğu takdirde borürler oluşur.
C	MC, $M_6C$ , $M_{23}C_6$ , $M_7C_3$ türü çeşitli karbürler oluşturur.
Nb	MC türü karbür oluşturur, $Ni_3Nb$ çökelme sertleşmesi yapar.
Ta	MC türü karbür oluşturur, katı eriyik sertleştiricisidir.

## 5. MALZEME VE METOD

### 5.1. Mekanik Alaşım İle İşleminde Kullanılan Başlangıç Tozları

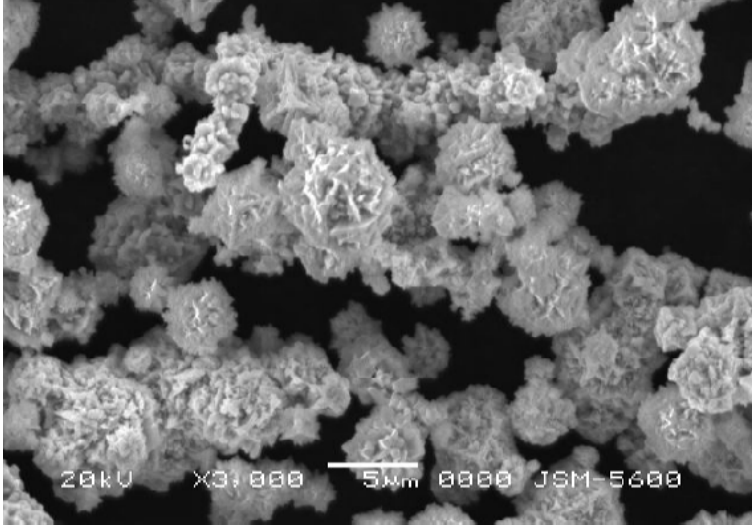
Mekanik alaşım ile süper alaşım tozları elde etmek amacıyla element haldeki değişik metal ve metal dışı tozlar kullanıldı. Ana matrisi nikel olan toz karışımı yüksek enerjili atritör (MA değirmeni) vasıtasıyla öğütüldü. Karışımı oluşturan tozları deney öncesi ve sonrası karakterize etmek amacıyla, Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi (GÜTEF), Malzeme Bilimi Eğitimi Anabilim Dalında bulunan JEOL JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskopunda (SEM), EDAX analizleri Kırıkkale Üniversitesi, Fizik Laboratuvarında bulunan JEOL JEM 3010 markalı cihazda ve toz boyut analizleri; Gazi Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan Malvern Mastersizer E ver 1.2 b cihazında yapılmıştır.

Deneysel süreçte değişik boyutlara sahip (Ni-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tozlar ve yağlayıcı olarak da Zn-Stearat kullanılmıştır. Tozların, başlangıç SEM görüntüleri için silindirik kesitli metal üzerine çift yüzlü iletken bant yapıştırıldı. Bandın diğer yüzeyine tozlar serildi ve tozlar üzerine hava üflenerek yapışmayan tozların yüzeyden uzaklaşması sağlandı. Daha sonra SEM ve EDX analizleri yapıldı. Kullanılan tozlarla ilgili resim ve analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

#### 5.1.1. Nikel tozu

Herhangi bir işleme tabi tutulmayan ana matris elementi nikel tozunun SEM görüntüsü Resim 5.1'de verilmiştir. Resimde, küresele yakın süngerimsi yapıya sahip

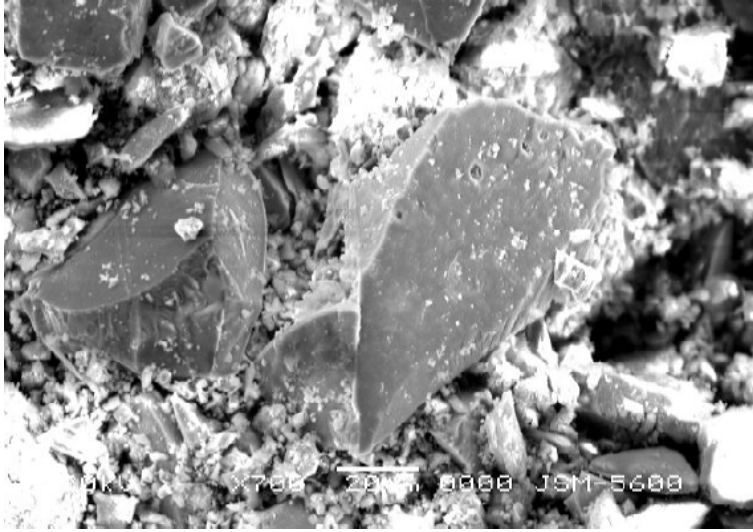
nikel tozları görülmektedir. Toz boyut dağılımı 26  $\mu\text{m}$  ile 4  $\mu\text{m}$  arasında olup ortalama toz boyutunun, toz boyut analizi ile 10,38  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir.



Resim 5.1. MA işleminde kullanılan başlangıç nikel tozunun SEM görüntüsü

### 5.1.2. Krom tozu

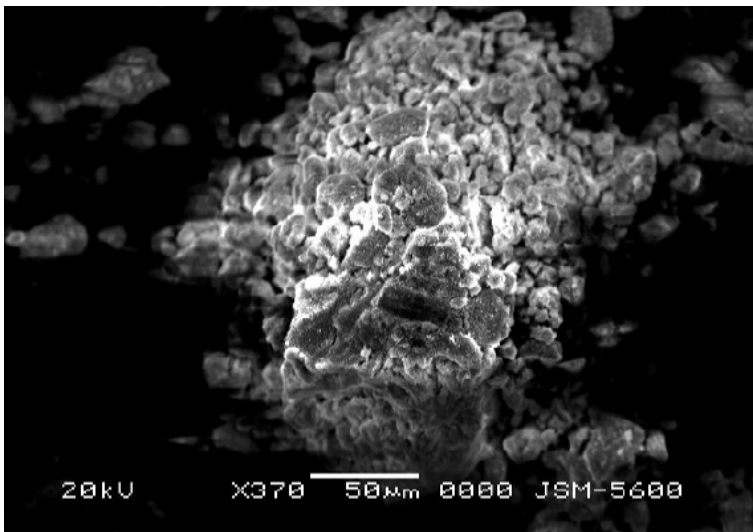
Deneylerde kullanılan krom tozu düzensiz bir geometriye sahip olup (Resim 5.2) keskin köşeli ve düz bir yüzey yapısına sahiptir. Toz boyut dağılımı 126  $\mu\text{m}$  ile 59  $\mu\text{m}$  arasında olup ortalama toz boyutunun, toz boyut analizi ile 87,90  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir.



Resim 5.2. Krom tozlarının SEM görüntüsü

### 5.1.3. $\alpha$ -Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tozu

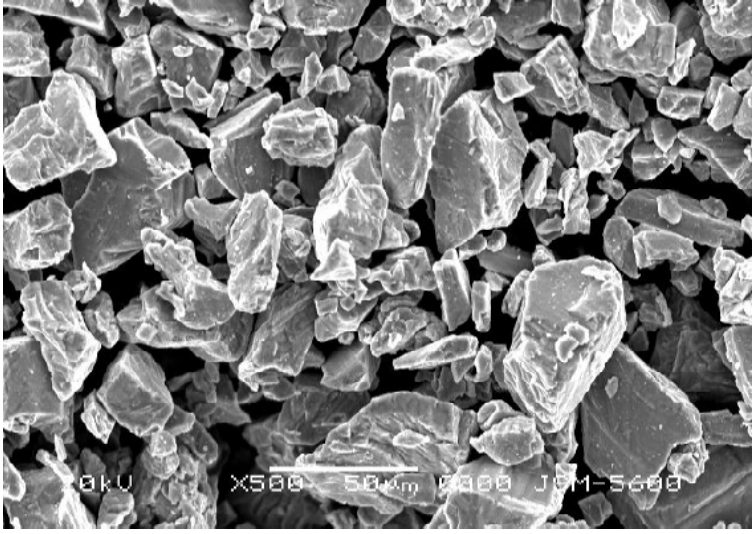
Deneyleerde kullanılan  $\alpha$ -alümina tozu çok ince parçacık boyutuna sahip olup üretici firma katoloğuna göre toz tane boyu 3–6  $\mu\text{m}$  dur. Tozların genelde küresele yakın bir yapıya sahip olduğu (Resim 5.3) ancak topaklaşma eğiliminde olduğu dikkat çekmektedir.



Resim 5.3. Topaklaşmış  $\alpha$ -alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tozlarının SEM görüntüsü

#### 5.1.4. Titanyum tozu

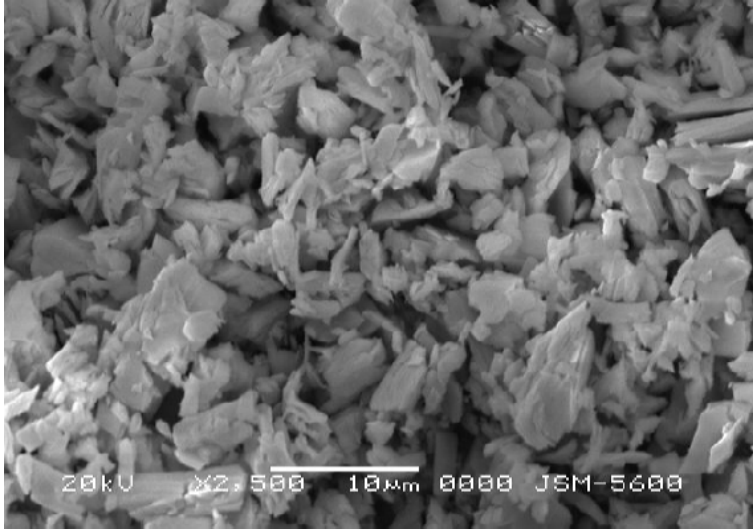
MA işleminde kullanılan titanyum tozları (Resim 5.4) düzensiz bir geometride olup keskin köşeli ve kırılmış yüzeyler düzgün bir yüzey görünümü vermektedir. Toz boyutu 2-50  $\mu\text{m}$  gibi geniş bir aralıkta değişmektedir.



Resim 5.4. Titanyum tozlarının SEM görüntüsü

#### 5.1.5. Yttriyum oksit ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) tozu

Resim 5.5’de görüldüğü gibi yttriyum oksit tozları oldukça düzensiz bir geometride, keskin köşeli, ince levha şeklinde olup düz bir yüzey görünümündedir. Toz boyutu 2-6  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir.



Resim 5.5. Yttrium oksit ( $Y_2O_3$ ) tozlarının SEM görüntüsü

## 5.2. Mekanik Alaşımlama İşlemlerinde Kullanılan Toz Bileşimi

Deneylerde Planse GmbH Leckbruck firması tarafından üretilen PM 1000 ve Inco Alloys International tarafından üretilen Inconel MA 754 nikel esaslı malzemelerin bileşimine benzer Çizelge 5.1’de verilen bir kompozisyon kullanılmıştır. MA işlemi esnasında toz parçacıkları arasında meydana gelen kırılma ve kaynaklaşmanın kolaylaşması ve tozların bilyelere, karıştırıcı kollara ve alaşımlama tankına yapışmasını engellemek amacıyla toz karışımına yağlayıcı olarak % 2 toz Zn-stearat ilave edilmiştir.

Çizelge 5.1. MA deneylerinde kullanılan toz bileşimi (% ağırlık)

Element	Ni	Cr	$Al_2O_3$	Ti	$Y_2O_3$
% Ağırlık	kalan	20	4	0,6	0,4

Deneyleerde kullanılan toz karışımları  $10^{-4}$  g hassasiyetindeki terazide tartılıp, 50'şer gram olarak kilitli naylon torbalara yerleştirilmiştir. Nem ve çevre etkilerinden muhafaza etmek için tozlar, silikajel içeren desikatörde muhafaza edilmiştir.

### 5.3. MA İşleminde Kullanılan Bilye Bileşimleri

Mekanik alaşımlama işleminde öğütücü olarak Ortadoğu Rulman Sanayi'nden (ORS) temin edilen 10 mm çapındaki bilyeler kullanıldı. Üretici firma kataloguna göre ortalama sertlik değerleri 67 HRC olan bilyelerin kimyasal bileşimi ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. MA işleminde kullanılan bilyelerin kimyasal bileşimi (% ağırlık)

Element	C	Mn	Si	P	S	Cr
% Ağırlık	0,95-1,1	maks. 0,5	0,15-0,35	maks. 0,025	maks. 0,0253	1,30-1,60



Resim 5.6. MA işleminde kullanılan öğütücü bilyeler

#### 5.4. Mekanik Alaşımama Deney Düzenegi

Mekanik alaşımama işlemleri, Resim 5.7’ resmi verilen “Unionprocess” firması tarafından imal edilen 2 litrelik öğütme tankına sahip dönme hızı dijital olarak ayarlanabilen SZEGVARI modelli bir atritörde yapılmıştır. Mekanik alaşımama, 450 dev/dak hızda ve 10/1 bilye-toz ağırlık oranı kullanılarak yapılmıştır. Buna göre öğütme tankına her bir seferde toplam 550 g bilye ve toz şarjı yapılmıştır.



Resim 5.7. MA işleminin yapıldığı atritör

Koruyucu atmosfer olarak, HABAŞ’tan temin edilen yüksek saflıktaki (%99,999 oranında) argon gazı kullanıldı. Alaşımama tankı üzerinde bulunan koruyucu atmosfer tahliye vanasına bir hortum bağlandı ve su dolu bir kavanoza daldırıldı, bu sayede sudan çıkan kabarcıklardan gaz akışı kontrol edildi. Argon gazı içindeki nemi kurutmak ve bulunması muhtemel oksijeni yapıdan uzaklaştırmak için gaz, boru içerisine doldurulmuş 650 °C’deki bakır talaşlarının içerisinden geçirilmiştir. Daha fazla oksijeni absorbe etmesi için geniş yüzeyli bakır talaşları tercih edildi. Kullanılan bakır talaşları deneyler esnasında belirli aralıklarla değiştirildi.

## 5.5. Çelik Kazanda MA Deney Parametreleri

Optimum malzeme özelliklerini elde etme ve verimlilik bakımından mekanik alaşımlama işlemi üzerinde etkili olan deney parametrelerinin doğru seçimi önemlidir.

Deneylerde, SZEĞVARI modellenli atritör üzerinde bulunan paslanmaz çelikten yapılmış öğütme tankı kullanıldı. Deneme amaçlı yapılan mekanik alaşımlama deneylerinde önceden hazırlanmış 25 g, mekanik ve oksitlenme özelliklerini tespit etmek için de 50 g toz karışımları kullanıldı. 10/1 bilye-toz ağırlık oranı kullanıldı. Öğütme kabının aşınmaması göz önünde bulundurularak alaşımlama için gerekli olan hız 450 dev/dak olarak seçildi.

Tozun kirlenmesine en önemli etkiye öğütme atmosferi neden olur düşüncesiyle tozların kirlenmesini engellemek ve kırılan yüzeylerin birbirleriyle soğuk kaynamasını hızlandırmak için öğütme kabı içinden argon gazı geçirilerek öğütme tankı içinde bulunan hava kalıntısı tahliye edildi.

### 5.5.1. Deney öncesi yapılan hazırlıklar

Öğütücü maddeler, toz bileşimi için kirlilik oluşturulabilecek imalatlarından kaynaklanan yüzey kirlerinin temizlenmesi amacıyla sentetik tiner içerisinde karıştırılarak yıkandı. Kurumaları için açık havada 30 dakika bekletildikten sonra belli bir seviyeye kadar alkol doldurulmuş alaşımlama tankı içinde 25 dakika boyunca boşta çalıştırılarak hem bilyelerin hemde alaşımlama tankının temizlenmesi sağlandı. Temizleme işlemi sonrası alkol süzülerek, kurutma makinesiyle bilyeler ve

alaşımlama tankı kurutuldu. Bilyeler ve alaşımlama tankı her deney sonrası alkolle yıkanarak kurutulmaları sağlandı. Her alaşımlama sonrası bilyelerin yüzey pürüzlülüğü arttığı için atritörün zorlanmaması için yeni bilyeler kullanıldı. Her deney öncesi alaşımlama tankı, 10 dakika argon gazıyla yıkanarak içerisinde bulunan normal atmosfer kalıntılarında temizlendi.

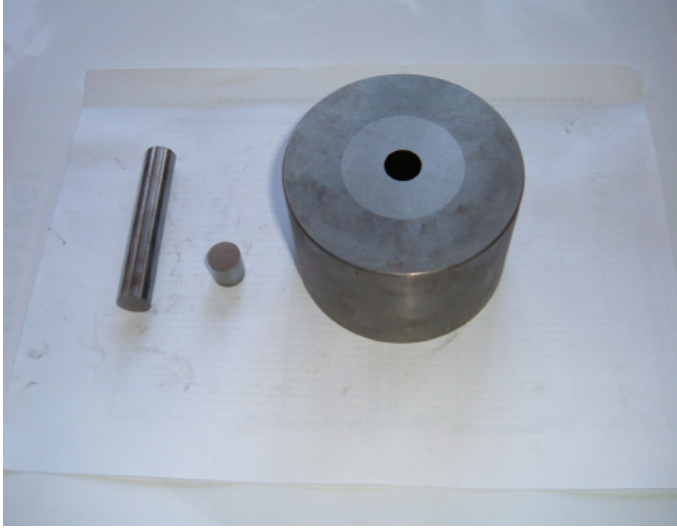
Optimum mekanik alaşımlama süresini tespit etmek amacıyla alaşımlama süreleri değiştirilerek bir seri ön deney yapıldı. Bu amaçla beş farklı (½, 1, 2, 4 ve 8 saat) süre kullanıldı. Deneyler esnasında alaşımlama tankı sürekli olarak su sirkülasyonu ile soğutuldu.

Değişik sürelerde yapılan mekanik alaşımlama deneyleri sonrası elde edilen tozlar temiz bir kaba boşaltıldıktan sonra bekletilmeden küçük plastik kutulara konuldu ve kapakları kapatıldıktan sonra kapak etrafı kağıt bantlarla sarıldı. Kutu içinde bulunması muhtemel hava şırınga ile vakumlandı. Kutu kapağı üzerindeki bu nokta tekrar yapıştırıcı bantla yapıştırıldı.

### **5.5.2. Tozların preslenmesi**

Mekanik alaşımlama işlemi sonrası elde edilen tozlara, yeterli ham yoğunluk elde etmek, sıkışabilirlik ve akışkanlığını artırmak için iki farklı bağlayıcı ilave edildi. Bağlayıcı olarak % 1,7 oranında polietilenglikol (PEG) 1500 ile toz ağırlığının 15/1 kadar akresol kullanıldı. PEG 1500 yüksek saflıktaki etanol içerisinde çözüldürülerek sıvı halde, akresol ise tozlara direkt ilave edilerek seramik bir kayıkta homojen bir karışımın oluşması sağlandı. Bu şekilde hazırlanan tozlar, Resim 5.8'de görülen kalıp içerisinde 250 MPa basınçta 15 mm çapında ve 12~14mm

yükseklğinde olacak şekilde preslendi. Presleme işlemi GÜTEF, Malzeme Bilimi Eğitimi Anabilim Dalı Laboratuvarında bulunan çekme-basma cihazında tek yönlü olarak gerçekleştirildi.



Resim 5.8. Kullanılan Ø 15 mm'lik numune toz kalıbı

### 5.5.3. Süperalaşım blok numunelerin sinterlenmesi

Soğuk presleme işlemi ile elde edilen blok numunelerdeki boşluk yada gözenekleri difüzyon mekanizmasıyla en aza indirmek, yoğunluk artışı, yapıda homojenlik sağlamak, toz parçacıkları arasında yeterli mukavemeti elde edilebilmek ve sinterleme sıcaklığını tespit etmek amacıyla 1125-1150 ve 1200 °C'deki değişik sıcaklıklarda sinterleme ısıl işlemi yapılmıştır. Bu sıcaklıklar arasında en iyi sonuç 1200°C'de elde edilmiştir. Çizelge 5.3'de deneme amaçlı uygulanan sinterleme sıcaklıkları verilmiştir.

Bir sinterleme mekanizması olan tane sınır hareketlerinin etkin olabilmesi için toz yüzeylerinde oksit yada sinterlemeyi olumsuz etkileyecek katmanların oluşmasına

izin verilmemesi için işlem, GÜTEF, Metal Eğitimi Bölümünde bulunan Eurotherm marka tüp fırında atmosfer korumalı (argon gazı) olarak yapılmıştır.

Çizelge 5.3. Deneme amaçlı uygulanan sinterleme işlemleri

Yağlayıcı ve Bağlayıcıların Yapıdan Uzaklaştırma sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)
300 °C'de 1 saat	1125 °C'de 1 saat
350 °C'de 1 saat	1150 °C'de 1 saat
285'de 40 dak ardından 350 °C'de 40 dak	1200 °C'de 1 saat

#### 5.5.4. Sinterleme sonrası uygulanan termo-mekanik işlemler

Blok numunelerin daha ince taneli bir yapıda olmasını sağlamak, yoğunluk artışı sağlamak ve ikinci yeniden kristalleşme işlemi için gerekli enerjiyi depolamak amacıyla numuneler, farklı oranlarda deformasyona tabi tutulmuştur. Numuneler %25, %50 ve %75 oranlarında şahmerdanda dövülerek, farklı enerji seviyesi yüklenmiştir. Bununla, numunelerin iç yapısına yüklenen farklı enerji seviyelerinin ikinci yeniden kristalleşme üzerindeki etkisini tespit etmek amaçlanmıştır. Deformasyon işlemi 1200°C'deki fırından alınan numunenin, şahmerdan altında tek vuruşla kesitinin küçültülmesi şeklinde yapılmıştır. Deformasyon oranları numune yüksekliğinin %25,50,75'ne tekabül eden kalınlıkta ortası boşaltılmış soğuk metal malzeme üzerinde yapıldı. Fırından alınan numunenin dövme ortamına varıncaya kadar soğumasını önlemek için seramik kayık üzerinde çelik kutuya yerleştirildi ve bu kutunun üzerine de çelik plaka konuldu. Bu çelik kutuların bir nevi yapay ısı kaynağı görevi görmeleri sayesinde numunelerin soğuması engellenmiştir.

### 5.5.5. Deforme edilmiş numunelerin ikinci yeniden kristalleşmesi

Farklı oranlardaki deformasyonun, ikinci yeniden kristalleşme sıcaklığı üzerindeki etkisini araştırmak için numunelere bir saatlik bekleme süresinde Çizelge 5.5'deki sıcaklıklar da ikinci yeniden kristalleşme işlemi uygulanmıştır. Bu termo-mekanik işlemlerle, hem yeniden kristalize olmuş ideal taneleri hemde bu tanelerin oluştuğu sıcaklığı tespit etmek amaçlanmıştır.

Çizelge 5.4. Numunelerin deformasyon oranları ve ikinci yeniden kristalleşme sıcaklıkları

Deney No	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Deformasyon oranı	%25	%50	%75	%25	%50	%75	%25	%50	%75
Deformasyon sıcaklığı	1300°C			1325°C			1350°C		

### 5.5.6. Toz blok numunelerin yoğunluk ölçümleri

Presleme sonrası elde edilen blok numunelerin ağırlıkları  $10^{-4}$  hassasiyetindeki terazide tespit edilmiştir. Blok numune yoğunluğu, ağırlık/hacim formülünden hesap edilmiştir. Ham yoğunluk ise, blok numune yoğunluğu/karışım yoğunluğu formülünden hesap edilmiştir. Sinterleme, deformasyon ve ikinci yeniden kristalleşme sonrası yoğunluk ölçümlerinde Arşimet prensibi kullanılmıştır.

### 5.6. Seramik Kazanda MA Deney Parametreleri

Bu çalışmada, Çizelge 5.1' de belirtilen ve çelik kazan için kullanılan bileşim esas alınmıştır. Ancak 16 ve 24 saat MA işlemleri esnasında atritörün zorlandığı görülmüş ve yağlayıcı (Zn-Stearat) miktarı % 2 den % 2,5'a çıkarılmıştır. MA işleminde

kullanılan bilyelerin kimyasal bileşimi Çizelge 5.2’ de verilmiştir. Deney, 450 dev/dak hızda ve 10/1 bilye-toz ağırlık oranı kullanılarak, Resim 5.7’deki deney düzeneğinde yapılmıştır. Deney parametreleri ve deney öncesi yapılan hazırlıklar çelik kazanlı MA işleminde olduğu gibidir. Seramik kazan kullanımı ve MA süresinin (½, 1, 2, 4, 8, 12, 16 ve 24 saat) artırılması, bu çalışmayı diğerinden farklı kılan unsurlar olmuştur.

### **5.6.1. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik ve toz boyutu değişimi**

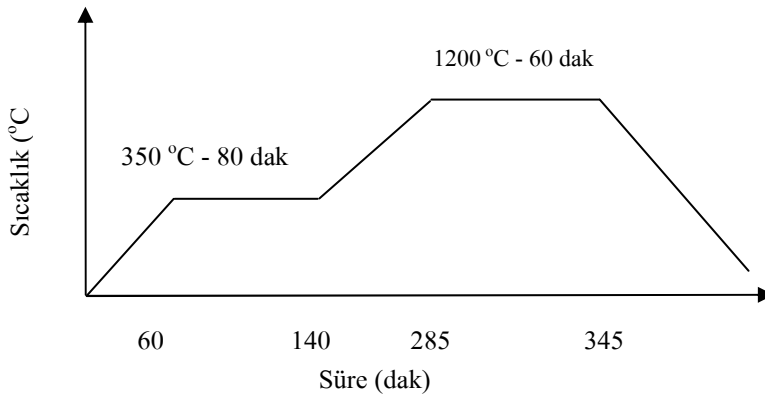
Farklı sürelerde mekanik alaşımlanan tozların karakterizasyonu için toz boyut analizi Malvern Mastersizer E ver 1.2 b cihazında ve mikro sertlik testleri 10 g yük altında SHIMADZU HVM-2 cihazında yapılmıştır. Mikro sertlik çalışmalarında tozlar, reçine içerisine soğuk gömme tekniği ile gömülmüştür. Metalografik hazırlıklar yapıldıktan sonra Marbel dağlayıcısı ile dağlanmışlardır. Ayrıca Sinterleme, deformasyon ve ikinci yeniden kristalleşme sonrası mikro sertlik ölçümlerinde de metalografik hazırlık ve dağlama işlemi yapılmıştır.

### **5.6.2. Tozların preslenmesi**

Seramik kazanda değişik süreler ile MA işlemine tabi tutulan süperalaşım tozları, yeterli ham yoğunluğa sahip blok numuneler elde etmek için preslenmişlerdir. Tozların preslenmesinde bağlayıcı olarak 15/1 (toz/bağlayıcı) oranında akresol kullanılmıştır. Presleme işlemi GÜTEF, Malzeme Eğitimi Anabilim Dalı Laboratuvarında bulunan çekme-basma cihazında tek yönlü olarak yapılmıştır.

### 5.6.3. Süperalaşım blok numunelerin sinterlenmesi

Soğuk presleme işlemi ile elde edilen blok numunelerdeki boşluk yada gözenekleri difüzyon mekanizmasıyla en aza indirmek, yoğunluk artışı, yapıda ideal homojenlik sağlamak ve toz parçacıkları arasında yeterli mukavemeti elde edilebilmek amacıyla Karabük Tek. Eğt. Fak., Metal Eğitimi Ana Bilim Dalında bulunan “THERMAL TECHNOLOGY GMBH” markalı fırında  $10^{-5}$  mbar vakum altında sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme işlemi Şekil 5.1’de verilen sıcaklık-zaman eğrisi kullanılarak yapılmıştır. İşlem sonrası numuneler yaklaşık 12 saat sonra fırından çıkarılmıştır.

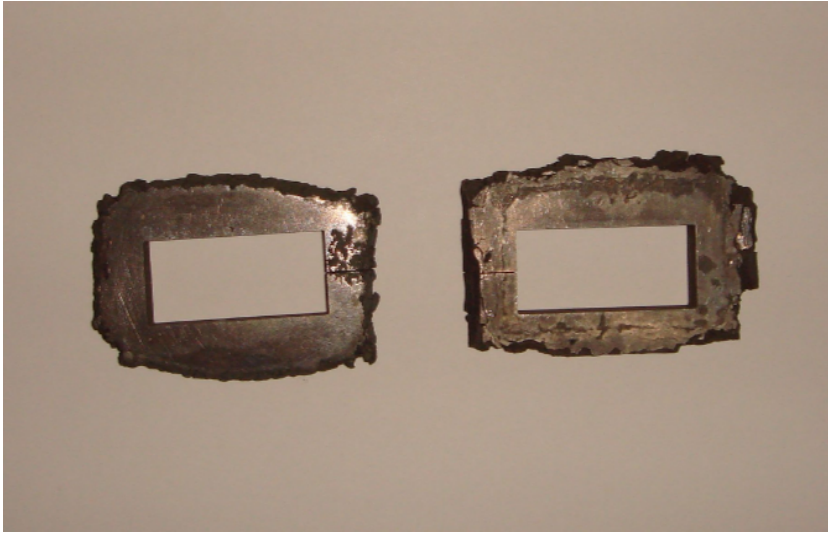


Şekil 5.1. Sinterleme işlemi sıcaklık-zaman eğrisi

### 5.6.4. Termo-mekanik işlemler ve ikinci yeniden kristalleşme

Daha önce yapılan termo-mekanik çalışmalarda, 1200 °C’den %75 deformasyon oranının ikinci yeniden kristalleşme için en uygun sıcaklık ve deformasyon oranı olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, çapraz kırılma ve oksitlenme deney numunesi üretilen sinterlenmiş toz blokları da 1200 °C den %75 oranında deforme edilmişlerdir.

Çapraz kırılma deneyinde sağlıklı sonuç almak amacıyla termo-mekanik işlem sonrası numunelerin kenarlarındaki oksitli ve çatlak içeren kısımlarını kullanmanın uygun olmayacağı düşüncesi ile numunelerin orta (deney için uygun olan) kısımları, tel erozyonla kesilerek boşaltılmıştır. Resim 5.9’da içi boşaltılmış numune resimleri verilmiştir. Deney için kesilen numunelerin, mikro sertlik ölçümleri ve mikro yapı incelemeleri yapılmıştır. İkinci yeniden kristalleşme ısıl işlemi için hazır hale gelen numunelere, daha önceki yaptığımız çalışmalarda belirlenmiş olan 1325°C’de 1 saat ısıl işlem uygulanmıştır.



Resim 5.9. Orta kısımları tel erozyonla boşaltılmış numuneler

#### **5.6.5. Blok Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri**

Presleme sonrası elde edilen blok numunelerin ağırlıkları  $10^{-4}$  hassasiyetindeki terazide tespit edilmiştir. Blok numune yoğunluğu, Eşitlik 5.1’deki ağırlık/hacim ve ham yoğunluk ise blok numune yoğunluğu/karışım yoğunluğu formülünden hesap edilmiştir. Sinterleme, deformasyon ve ikinci yeniden kristalleşme sonrası yoğunluk ölçümlerin de Arşimet prensibi kullanılmıştır.

$$g_{phy} = \frac{m_{pa}}{V_{ph}},$$

$$g_{hy} = \frac{g_{phy}}{g_{ky}} \times 100 \quad (5.1)$$

Burada;

$g_{py}$  = preslenmiş toz ham yoğunluğu

$m_{pa}$  = preslenmiş tozların ağırlığı

$V_{ph}$  = preslenmiş tozların hacmi

$g_{hy}$  = preslenmiş toz ham yoğunluğu

$g_{phy}$  = ham yoğunluk

$g_{ky}$  = karışımın yoğunluğu

### 5.6.6. Çapraz kırılma deneyi

Sinterleme, termo-mekanik işlem (1200 °C’de %75 oranında deformasyon) ve ikinci yeniden kristalleşme (1325 °C’de 1 saat) sonrası numunelerin ham mukavemet değerlerini tespit etmek amacıyla Şekil 5.2’de verilen çapraz kırılma test aparatında mukavemet ölçümleri yapılmıştır. Çapraz kırılma deney numuneleri ASTM Designation: B 312 – 96 Standard da “Test Method for Green Strength for Compacted Metal Powder Specimens” de belirtilen şartlarda hazırlanmış ve teste tabi tutulmuşlardır. Test öncesi numune yüzeylerine metalografik hazırlama işlemi uygulanmıştır. Kırma testinde, işlem hızı 0,040 kN/s olan hidrolik pres kullanılmıştır. Kırma işlemi için 4 numune hazırlanmış ve kırılma mukavemetleri Eşitlik 5.2’deki formül kullanılarak hesap edilmiştir.

$$\text{ÇKM} = \frac{3.P.L}{2.t^2.w} \text{ (MPa)} \quad (5.2)$$

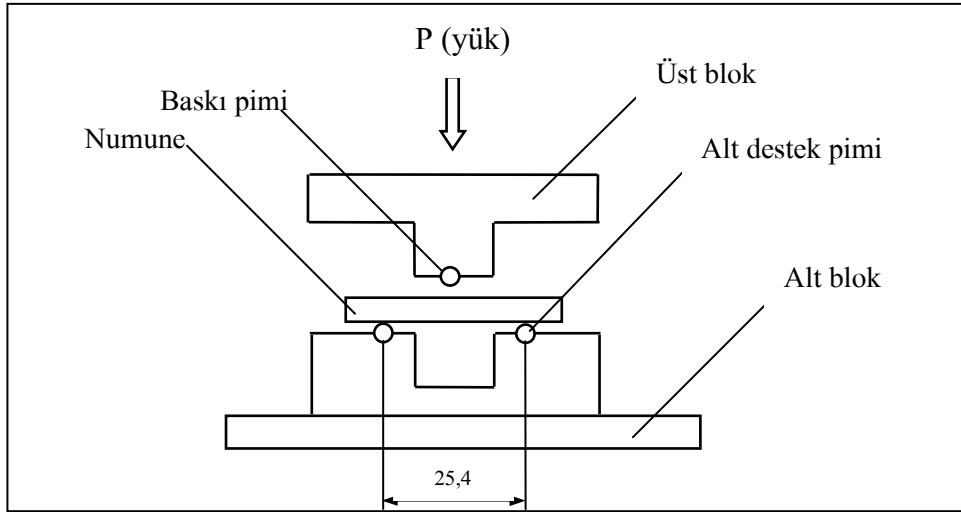
Burada;

P= Numune kırıldığı anda ölçülen yük (N)

L= Destekler arası mesafe ( $25,4 \pm 3$  mm)

t = Numune yüksekliği (6,35 mm)

w= Numune genişliği (12,70 mm)



Şekil 5.2. Çapraz kırılma deney aparatının şematik gösterimi (ASTM international, Designation: B 312 – 96)

### 5.6.7. Oksitlenme deneyi

%75 deformasyon sonrası 1 saat İYK işlemi uygulanan numuneler, oksitlenme deneyleri için tel erozyonla kesilmiştir. Dikdörtgen kesitli numuneler yüzdelik hassasiyete sahip dijital kumpas ile ölçülmüş ve numune yüzey alanlarının yaklaşık

31 cm<sup>2</sup> olduğu hesap edilmiştir. Numunelerin tüm yüzeyleri 1200 mesh'lik zımparalama işleminden sonra 6 µm'luk elmas pasta ile parlatılmıştır. Oksitlenme deneyi normal atmosfer ortamında 1000°C'de ve dört farklı (1, 10, 50 ve 100 saat) sürelerde yapılmıştır. Birim alandaki ağırlık artışı 10<sup>-4</sup> hassasiyete sahip terazide tartılmıştır. Numunelerin oksitlenme sonrası yüzey görünümleri ve kırık yüzey görüntüleri GÜTEF, Malzeme Bilimi Eğitimi Anabilim Dalında bulunan JEOL JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskopunda (SEM), X-RD analizleri ise Türkiye Atom Enerjisi Kurumunda (TAEK) bulunan Bruker D 8 Advance markalı cihazda oda sıcaklığında yapılmıştır.

## 6. DENEY SONUÇLARI

### 6.1. Çelik Kap Mekanik Alaşımlama Deneysel Sonuçları

Optimum mekanik alaşımlama süresini tespit etmek amacıyla oksitler ve element haldeki tozlar 10 mm çapındaki bilyelerle ½, 1, 2, 4 ve 8 saat yüksek enerjili değirmende öğütülerek nikel esaslı ODS süper alaşım tozu elde edilmiştir. Ayrıca, mekanik alaşımlama işlemi esnasında bilyelerin yüzey pürüzlülüğünün artmasından dolayı atritörün zorlandığı görüldü ve 8 saat olarak planlanan öğütme işlemi 7 saatte sonlandırıldı. Bu aşamadaki toz morfolojisinin SEM ve toz boyut analizi yapılarak bir sonraki aşama için bir referans kabul edildi. Bu sürelerle ait tozlar SEM, EDAX ve mikro sertlik cihazıyla karakterize edilmiş ve aşağıda zamana bağlı olarak ayrı ayrı ve toz boyutu analizleri de ekte verilmiştir. Ayrıca, Çelik kapta 8 saat MA tozlar karakterize edildikten sonra homojen dağılımlı yapının elde edildiği görülmüş ve mikro yapı incelemelerinde 8 saat MA tozların kullanılmasına karar verilmiş ve bu amaçla, yaklaşık 500 g toz üretilmiştir. Bu tozlar, Ø 15 mm olan kalıpta, yaklaşık 250 MPa'da preslenerek blok numune haline getirildikten sonra sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında numunelere, 1200°C'den değişik oranlarda (%25-50-75) deformasyon uygulanmış ve değişik sıcaklıklarda (1300-1325-1350 °C) İYK işlemi uygulanarak mikro yapı incelemeleri yapılmıştır.

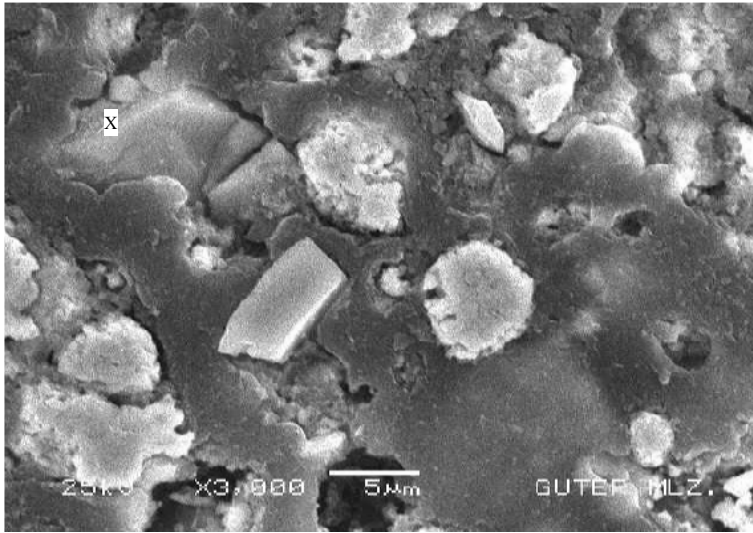
#### 6.1.1. MA Sonrası toz yapıları

##### ½ Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

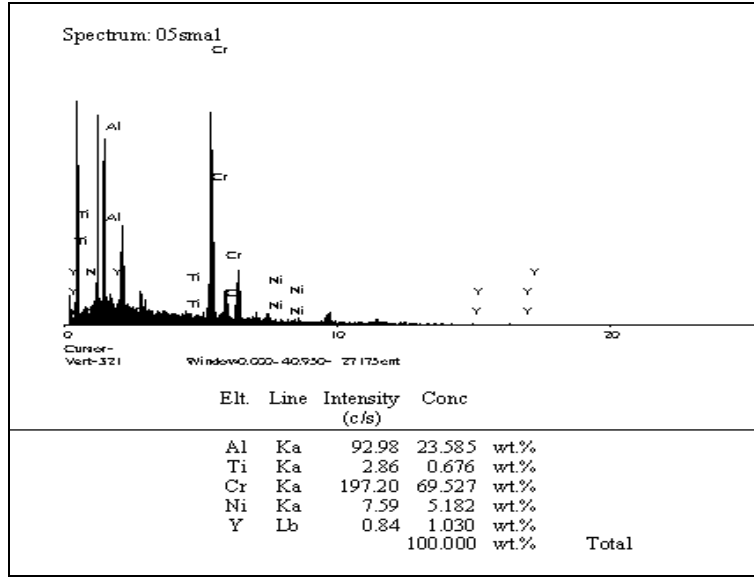
Ön mekanik alaşımlama deneylerinin ilki olan bu deney sonunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüsü Resim 6.1'de verilmiştir. Tozların henüz birbiri ile karışım

yapmadığı ve genelde element halinde bulunduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlamanın bu aşamasında, sert tozlar kırılmaya devam ederken yumuşak tozların ise öğütmeye bağlı olarak deforme olduğu ve kaynaklandığı görülmüştür. Öğütmeye devam ettikçe sert tozların kırılmaya bağlı olarak eş eksenli hale geldiği yumuşak tozların da uzamaya başladığı dikkat çekmektedir. Toz boyut analizinde, ortalama toz boyutunun yaklaşık 9 µm olduğu tespit edilmiştir.

Resim 6.1'deki iri toz parçacığı üzerinde gösterilen X noktasından alınan EDAX sonucuna göre, bu parçacığın krom tozu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.1). Ayrıca Resim 6.1'deki X noktasında bileşimi oluşturan tozların da belirli oranlarda mevcut olduğu görülmüştür.



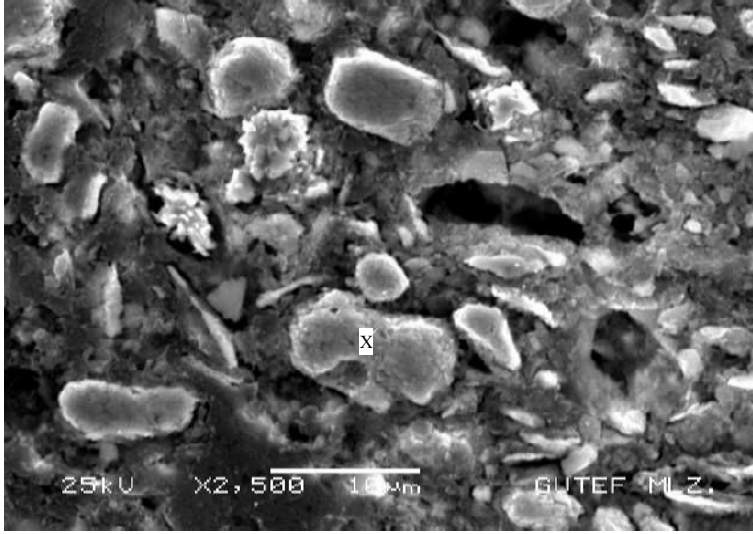
Resim 6.1. ½ Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü



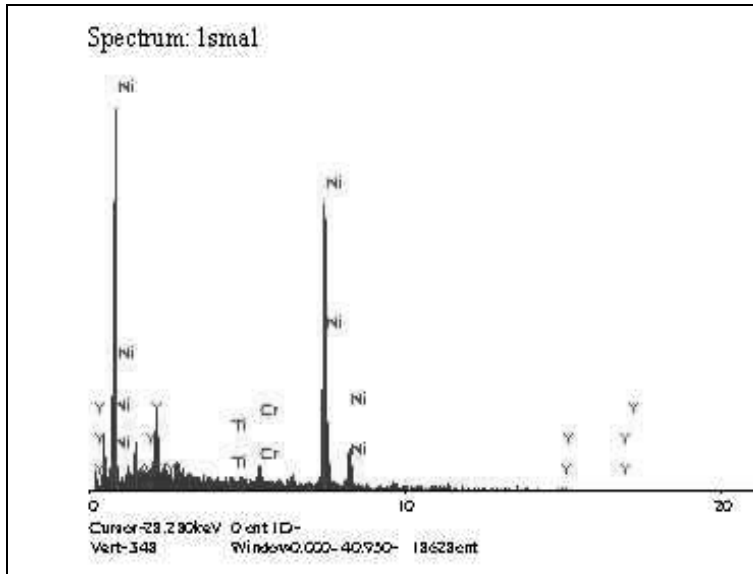
Şekil 6.1. Resim 6.1'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonucu

### 1 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Mekanik alaşımlamanın bu aşamasında Resim 6.2'de sert toz tanelerinde kırılma ile birlikte incelleme ve yumuşak toz tanelerinde ise soğuk kaynak ve deformasyona bağlı uzamanın hakim olduğu görülmüştür. Ortalama toz boyutlarının bir önceki aşamaya nazaran büyüdüğü ve 11µm olduğu tespit edilmiştir. Resim 6.2'de birkaç toz parçacığının, soğuk kaynakla birleşmesi sonucu irileştiği görülmektedir. Bu parçacığın üzerinde gösterilen X noktasından alınan EDAX analiz sonucu Şekil 6.2'de verilmiştir. Bu analiz sonucunda, Ni, Y, Ti ve çok az miktarda Cr'un pikleri görülmekte ve bu toz tanesinin kısmi olarak mekanik alaşımlandığı düşünülmektedir.



Resim 6.2. 1 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü

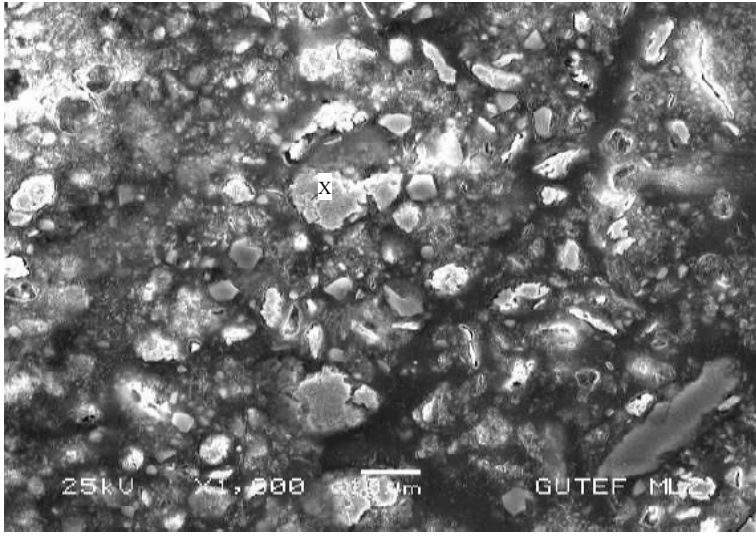


Şekil 6.2. Resim 6.2'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonucu

### 2 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

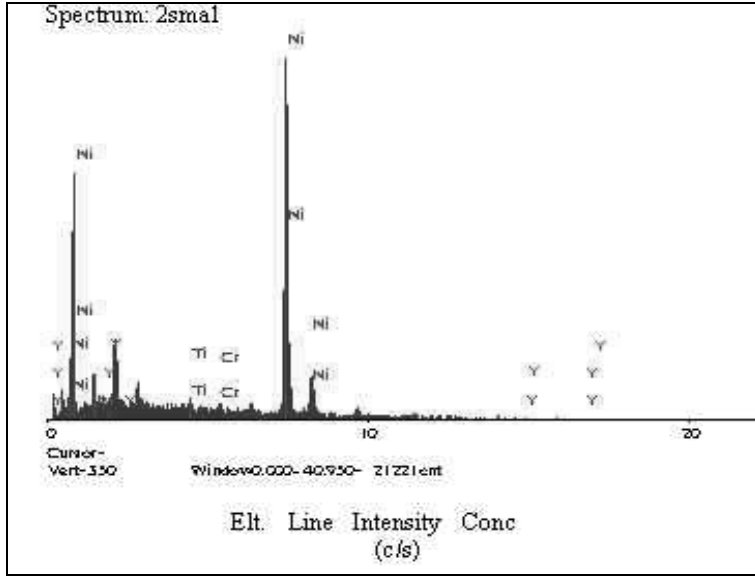
2 saat süreyle MA değirmeninde işleme tabi tutulan tozlarda, heterojen bir boyut dağılımı dikkat çekmektedir. Resim 6.3'de tozların, eş eksenli tane yapılarının zaman

zaman bozularak tozların boy/en oranının 10/1'e kadar çıktığı tespit edilmiştir. Bununla beraber kaynaklaşma nedeniyle büyümüş toz parçacıklarının olduğu görülmüştür. Ortalama toz boyut analizine göre bu aşamadaki toz tanelerinin boyutunun yaklaşık 9 µm olduğu ve bir önceki aşamaya nazaran kırılmanın devam ettiği tespit edilmiştir.



Resim 6.3. 2 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü

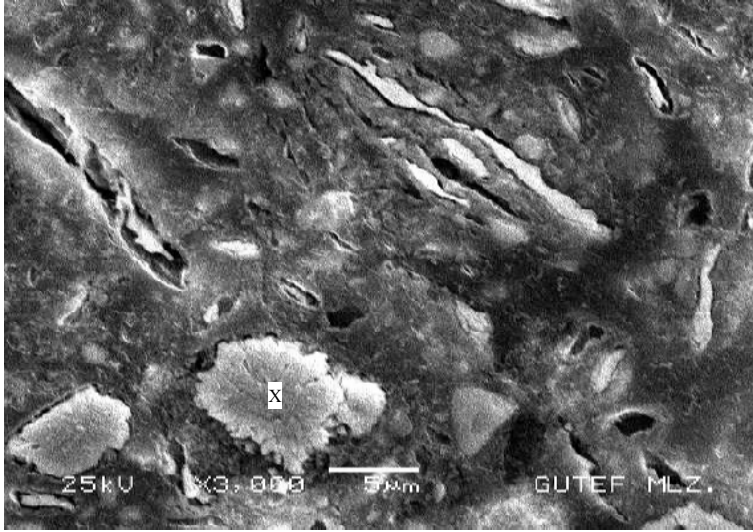
Şekil 6.3'de Resim 6.3'deki toz tanesi üzerindeki X ile gösterilen noktadan üzerinden alınan EDAX analizi verilmiştir. Analizi yapılan bu toz parçacığının nikel ağırlıklı olduğu ve karışımı oluşturan diğer tozların varlığı da piklerden görülmektedir.



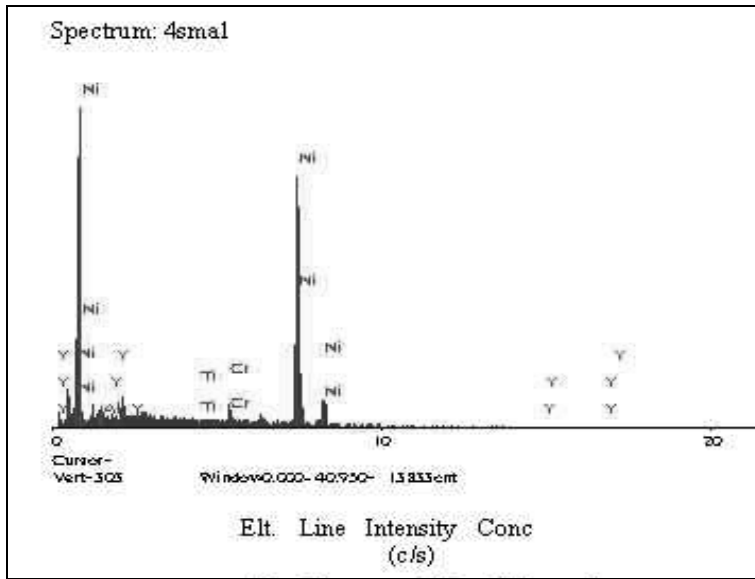
Şekil 6.3. Resim 6.3'deki X noktasından alınan EDAX analiz sonucu

#### 4 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Mekanik alaşımlama işleminin bu aşamasında, toz parçacıklarının irileştiği ve bu irileşen toz parçacıklarının tamamına yakın bir kısmının, kaynaklaşma sonucu oluşan katmanlı (lamelli) yapıya sahip olduğu görülmüştür (Resim 6.4). Resimdeki katmanlı yapıdan kopmaların başlamasıyla, toz parçacıklarının yeniden kırılma sürecine girdiği görülmektedir. Ortalama toz boyut analizine göre de bu aşamadaki toz taneleri boyutunun yaklaşık 21µm olduğu, bir önceki aşamaya nazaran kaynaklaşmanın daha etkin olduğu ve bu nedenle de tanelerin irileştiği görülmüştür. 4 saat MA işlemi sonunda toz parçacıklarının yaklaşık 12 µm daha iri olduğu söylenebilir. Resim 6.4'daki ince toz tanesi üzerindeki X noktasından alınan EDAX analizindeki pikler, nikel tozunun yanı sıra bileşimi oluşturan diğer tozların var olduğunu da göstermektedir. 4 saatlik MA süresi homojen dağılımlı süperalaşım toz elde edilmesinde yeterli olmadığını göstermiştir.



Resim 6.4. 4 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü

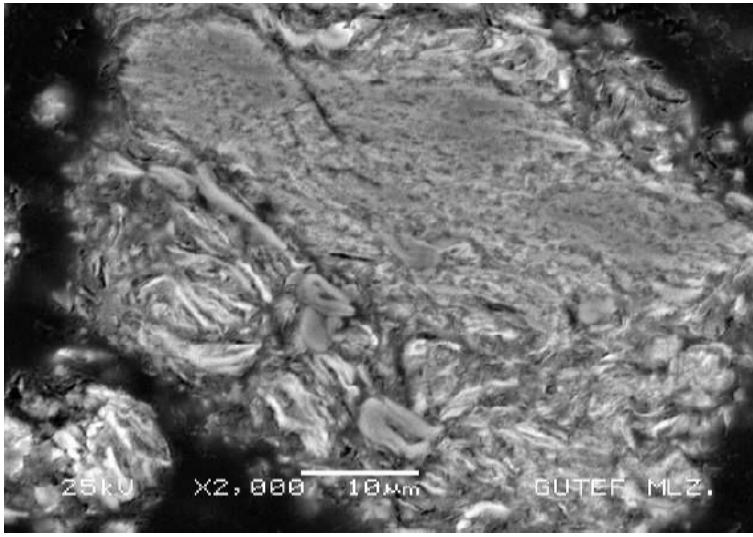


Şekil 6.4. Resim 6.4'deki X noktasından alınan EDX analiz sonuçları

#### 7 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Resim 6.5'te 7 saat mekanik alaşımlanmış toz yapısı görülmektedir. Bu yapıda, farklı büyüklükte birbiri ile kaynaklaşmış tozların yanı sıra lameller halinde birbirine

mekanik olarak kilitlemiş tozlar görülmektedir. Tozların tamamen lamelli bir yapıdan oluştuğu görülmüştür. Bu aşamada, deformasyon pekleşmesine bağlı sertlikteki artış, parçacıklardaki kırılmayı artırmış ve önceki aşamaya nazaran kırılmanın daha hakim olmasına ve tanelerin incelmesine neden olmuştur. Ortalama toz boyut analizine göre 7 saat sonunda toz parçacık boyutu yaklaşık 11µm olarak ölçülmüştür.

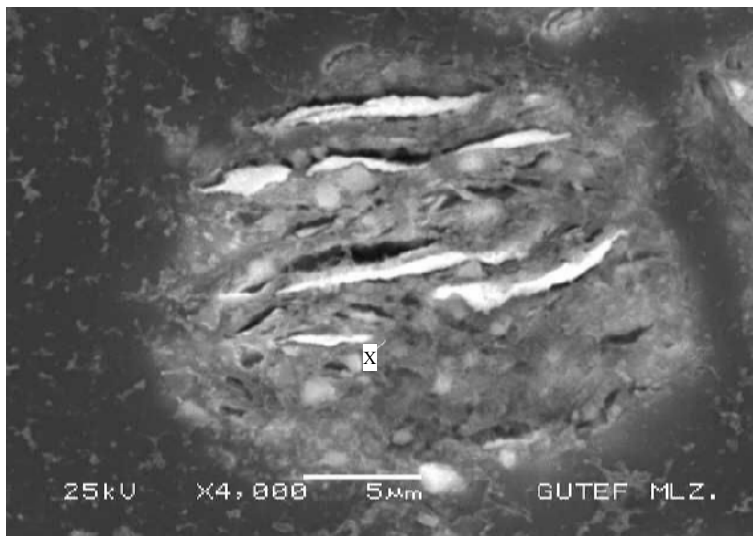


Resim 6.5. 7 Saat mekanik alaşımlanmış tozlarda ince lamelli yapının SEM görüntüsü

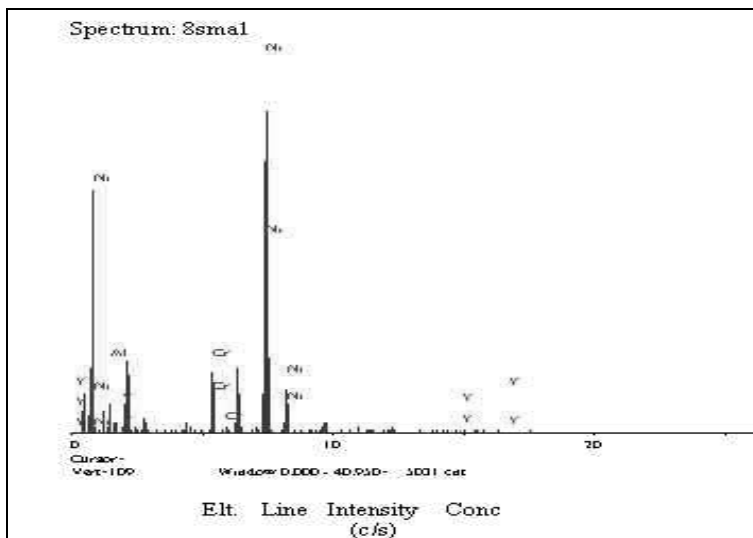
#### 8 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Resim 6.6'daki SEM fotoğrafında yapı, bileşim kompozisyonu bakımından daha homojen bir görüntü vermektedir. Alaşımlanmış toz tanelerinin her biri, başlangıç kompozisyon oranlarına sahip olup, tüm başlangıç bileşenlerini içerdiği söylenebilir. Şekil 6.5'de, Resim 6.6'daki toz tanesi üzerindeki X noktasından alınan EDX analizi, bileşimi oluşturan tüm tozların hemen hemen aynı pik seviyesini vermektedir. Ayrıca toz tanelerindeki lameller arası mesafenin azaldığı ve dağılımın homojen olduğu

görülmektedir. 7 saat yapılan MA işlemi ile karşılaştırıldığı zaman, kırılmanın çok aşırı olmadığı, kırılma ve kaynaklaşmanın dengede olduğu kararlı hal yapısına ulaşıldığı görülmektedir. Ortalama toz boyut analizine göre bu aşamadaki toz tanelerinin boyutu yaklaşık  $10\mu\text{m}$  olup, bir önceki aşamaya göre toz taneleri  $1\mu\text{m}$  incelmıştır.



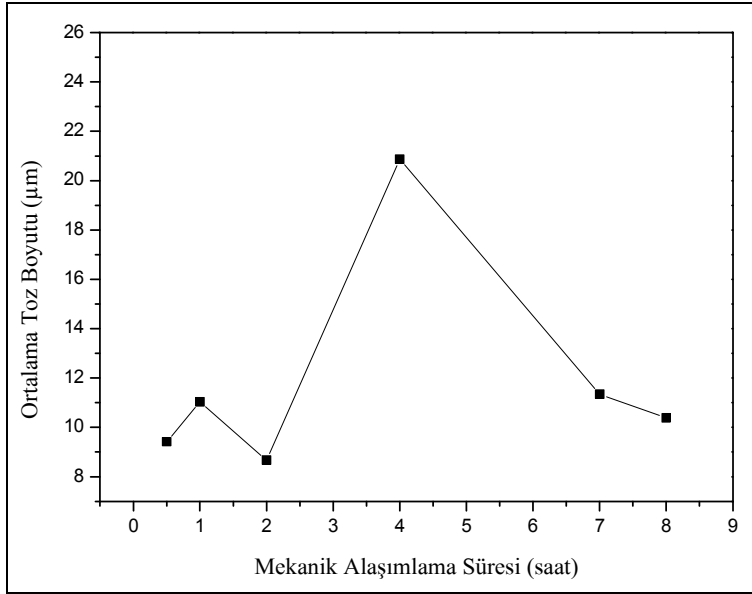
Resim 6.6. 8 Saat mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüsü



Şekil 6.5. Resim 6.6'deki X noktasından alınan EDX analiz sonucu

### 6.1.2. Mekanik alaşımlama sũresine bağlı toz boyutu değişimi

şekil 6.6'da mekanik alaşımlama sũresine bağlı toz boyut değişimi grafik halinde verilmiştir. Ayrıca, ekte verilen ortalama toz boyut analizlerinde, ½ saatlik alaşımlama sonunda başlangıç tozlarının kırılma aşamasında olduğu ve bu nedenle de toz parçacıkları arasındaki değişimin fazla olmadığı görũlmüřtür. 1 saatlik alaşımlama sonunda, toz parçacıkları arasında zaman zaman meydana gelen kaynaklaşmalar toz parçacıkları arasındaki boyut değişiminin artmasına neden olmuştur. 2 saatlik mekanik alaşımlama sonunda kaynaklaşan tozlarda kırılmanın hakim olmasıyla birlikte toz parçacıkları arasındaki boyut değişiminin daraldığı görũlmüřtür. 4 saatlik mekanik alaşımlama sonunda, tozlarda kaynaklaşmanın daha hakim olduğu ve kırılmayla birlikte de toz parçacıkları arasındaki boyut değişiminin daha fazla olduğu görũlmüřtür. 7 saatlik mekanik alaşımlama sonunda ise, kaynaklaşan tozlardaki deformasyon pekleşmesinin etkisiyle kırılmanın daha etkin olduğu ve bu nedenle de toz parçacıkları arasındaki boyut değişiminin daraldığı görũlmüřtür. 8 saatlik mekanik alaşımlama sonunda da, kırılma ve kaynaklaşmanın denge durumuna yaklaşması nedeniyle toz parçacıkları arasındaki boyut değişiminin bir önceki aşamadan 1µm küçük olduğu görũlmüřtür.

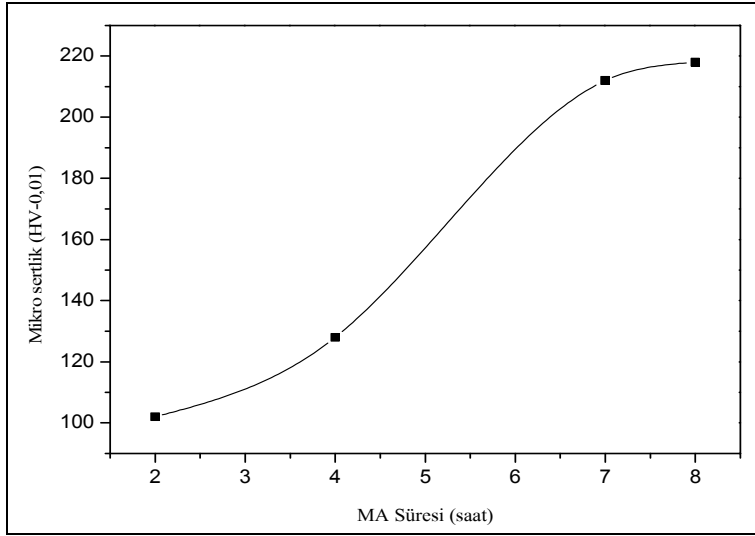


Şekil 6.6. Mekanik alaşım süresine bağlı toz boyutu değişimi

### 6.1.3. Mekanik alaşım süresine bağlı mikro sertlik değişimi

Mekanik alaşım süresine bağlı toz mikro sertlik değerleri grafik halinde Şekil 6.7’de verilmiştir. ½ ve 1 saat MA işlemine tabi tutulmuş tozlar elementel halde buldukları için karışımın sertliği tam olarak tespit edilememiştir. 2 saat MA işlemi sonunda tozların sertliği 102 HV olarak ölçülmüştür. Artan deformasyonla birlikte 4 saatlik MA işlemi sonunda tozların sertliği 128 HV olmuş ve 7 saat MA işlemi sonunda sertlik 212 HV’ ye ulaşmıştır. 8 saatin sonunda sertlik 218 HV olmuştur.

Şekil 6.7’de görüldüğü gibi toz partiküllerinin mikro sertlik değerleri, artan MA süresi ile artmaktadır. 7 ve 8 saat MA işlemi sonunda sertlik değerlerindeki artış miktarı azalmakta ve 8 saat sonunda toz parçacıklarındaki sertliğin kararlı hale geldiği söylenebilir.



Şekil 6.7. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik değişimi

#### 6.1.4. Süperalaşım tozunun preslenmesi

Her malzemenin soğuk şartlarda belli bir sıkıştırabilirlik sınırı vardır. Bunun üstündeki değerlerde uygulanan basıncın hemen hemen hiçbir etkisi yoktur [Bostan, B. 2003]. Deneme amaçlı süper alaşım blok numune üretiminde, optimum presleme hızı ve basıncı için öncelikle presleme hızı sabit kalmak koşulu ile 2000-900-600-400-200 MPa arasında değişik basınçlar kullanılmıştır. PEG 1500 bağlayıcıyla yapılan preslemede, özellikle yüksek basınçlarda süper alaşım tozların, kalıptan bir bütün halinde çıkmadıkları ve pul levha şeklinde döküldüğü veya katmanlaştığı görülmüştür. Nadiren sağlam çıkan blok numunelerin, ham yoğunlukları % 81 olarak ölçülmüştür. Ancak hem MA esnasında deformasyon pekleşmesi nedeniyle tozların sert olması ve kalıp iç yüzey pürüzlülüğünün artması hem de kalıbın çatlaması nedeniyle yüksek presleme basıncından vazgeçilmiştir. Bu nedenle, sürtünmeyi azaltmak amacıyla kalıp iç yüzeyleri metil alkol ile temizlenmiş ve SONMAK AŞ'den temin edilen aseton-stearik asit kalıp yağlayıcısı kullanımına ve basıncın düşürülmesi yoluna gidilmiştir.

PEG 1500 bağlayıcıyla, Ø 15 mm'lik kalıpta 250 MPa presleme basıncı sonrası yaklaşık %70~74 ham yoğunluğa sahip süperalaşım blok numuneler elde edilmiştir. Bu blok numuneler, çelik kaptan 8 saat mekanik alaşımlanan tozlardan elde edilmiştir. Elde edilen blok numunelerin, ideal sinterleme, deformasyon sıcaklığı, % deformasyon oranı ve İYK sıcaklığını tespit etmek amacıyla bir çok deneyle mikro yapı incelemesi yapılmıştır. Bu mikro yapı incelemeleri İYK konu başlığı altında verilmiştir. Ayrıca, yuvarlak kesitli kalıpta 250 MPa presleme basıncı ve akresol bağlayıcı kullanarak 4 tane blok numune üretilmiş ve numunelerin kalıptan bir bütün halde çıktıkları görülmüştür. Resim 6.7'de akresol bağlayıcı kullanılarak 250 MPa basınçta preslenen süper alaşım blok numune resmi verilmiştir.

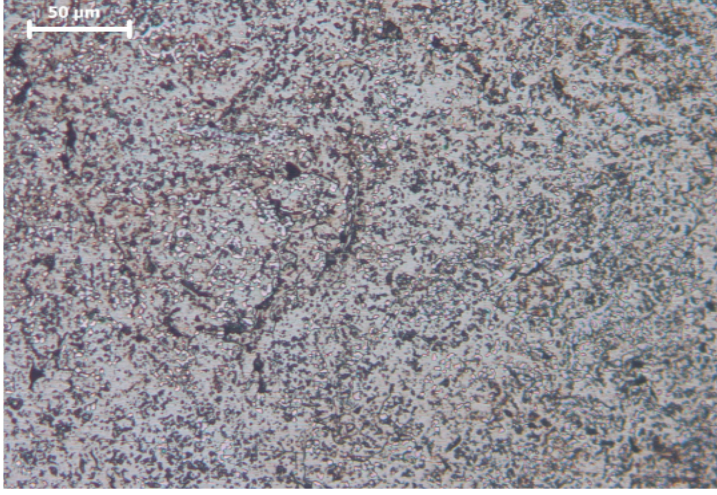


Resim 6.7. Presleme sonrası süperalaşım blok numune resmi

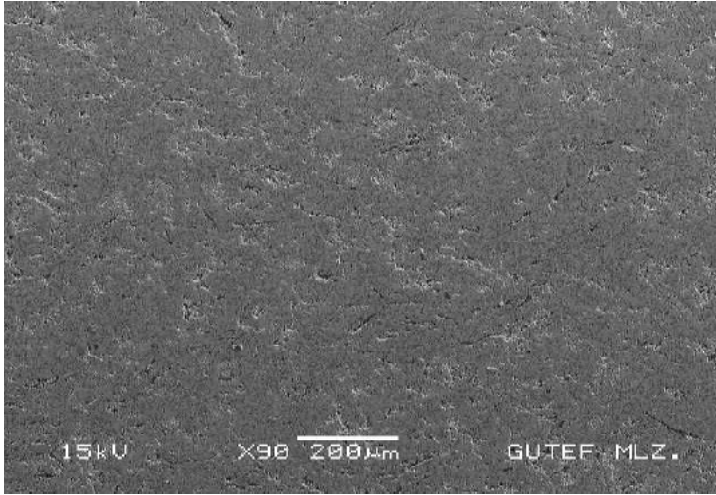
#### **6.1.5. Süperalaşım blok numunelerin sinterlenmesi**

PEG 1500 bağlayıcı kullanılarak preslenen blok numunelerin sinterleme sonrası yoğunlukları %82~86 yükselirken sertlikleri ise 120 HV olmuştur. Resim 6.8. sinterleme sonrası numuneye optik mikroskop ve Resim 6.9. sinterleme sonrası

numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Sinterleme sonrası yapılan optik mikroskop incelemelerinde çapları yaklaşık 5-8  $\mu\text{m}$  olan alt tanelerin oluştuğu görülmüştür (Resim 6.8).



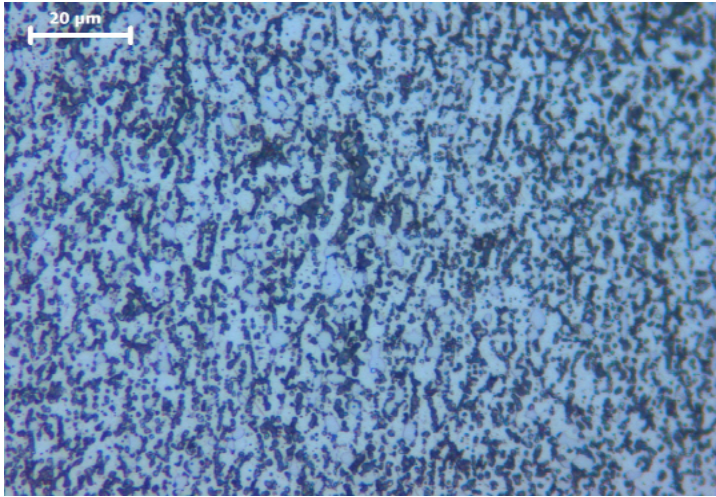
Resim 6.8. Sinterleme sonrası numunenin optik mikroskop görüntüsü (Marbel dağılayıcı)



Resim 6.9. Sinterleme sonrası numunenin SEM görüntüsü (Marbel dağılayıcı)

### 6.1.6. Termo-mekanik işlemler

Bu işlemler, iç yapının incilmesi, numune yoğunluğunun artması ve ikinci yeniden kristalleşme için gerekli olan iç enerjiyi artırmak amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla sinterleme sonrasında numuneler farklı oranlarda (%25, %50 ve %75) 1200°C'den şahmerdan vasıtasıyla tek vuruşta deforme edilmiştir. Sinterleme sonrası yapıda görülen alt tanelerin, termo-mekanik işlem sonrası da oluştuğu görülmüştür. Resim 6.10'da %75 oranında deforme edilen yapıdaki alt taneler görülmektedir.



Resim 6.10. %75 Deforme edilmiş numunenin optik mikroskop görüntüsü (x500)

### 6.1.7. İkinci yeniden kristalleşme (İYK) ısıl işlemi

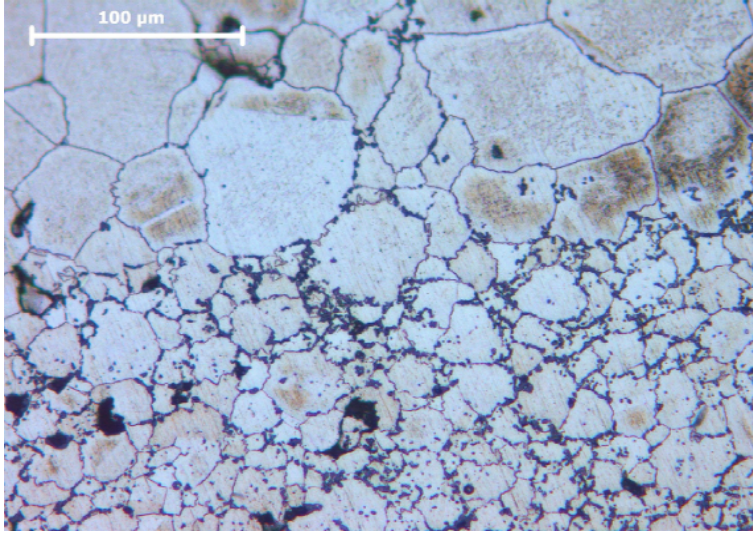
Deformasyon oranlarının, yapının yeniden kristalleşmesi üzerine etkisini incelemek için %25-50-75 oranlarında deforme edilmiş numuneler 1300-1325-1350°C sıcaklıklarda bir saatlik yeniden kristalleşme ısıl işlemine tabi tutulmuşlardır. Yeniden kristalleşme sonunda elde edilen mikro yapılar ayrıntılı olarak verilmiştir.

### 1300 °C'de İkinci yeniden kristalleşme

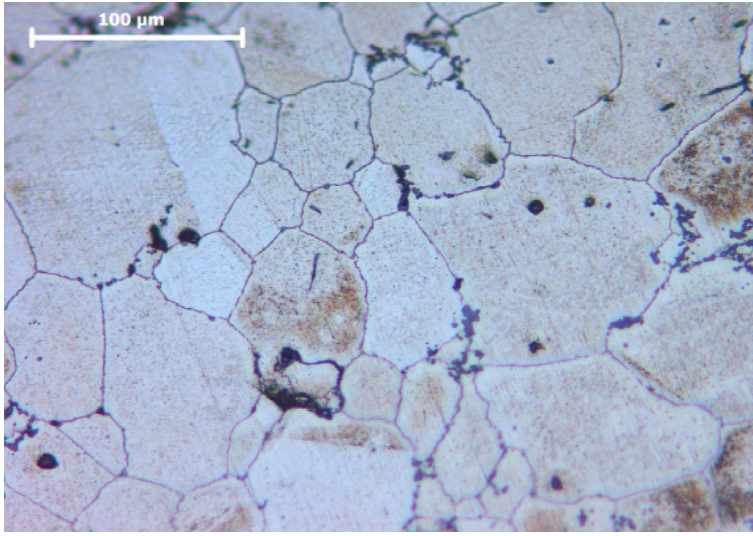
#### *%75 Oranında deforme edilen numunede 1300°C'de İYK*

%75 oranında deforme edilen ve 1300°C'de yeniden kristalize olan, dövme yüzeyine yakın kaba taneli bölgeden ince taneli bölgeye geçiş Resim 6.11'da görülmektedir. Dövme yüzeylerinde deformasyon enerjisi fazla olduğu için yeniden kristalleşme bu bölgelerde daha önce başlayarak tanelerin daha büyük boyutta olmasını sağlamıştır. Bu kaba tanelerin 100 µm boyutuna kadar olduğu tespit edilmiştir. Dövme yüzeyinden merkeze doğru azalan deformasyon enerji seviyesine bağlı olarak da yeniden kristalleşen tanelerin boyutlarında azalma olmuştur. Tanelerin eş eksenli, uzamış ve genellikle girintili-çıkıntılı (testere dişli) tane sınırlarından meydana geldiği görülmektedir (Resim 6.11). Bu tanelerin boyutları yaklaşık 20-40 µm arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamalarında, testere dişli görünümündeki bu tane sınırlarının birbiri üzerinden kaymaları zor olacağından malzemenin sürünme dayanımını artırması amaçlanmıştır.

Resim 6.12'de %75 deforme olmuş yapının 1300°C'de yeniden kristalize olan taneleri verilmiştir. Deformasyon yüzeyine yakın bölgelerden elde edilen tanelerin boyutları 20-100 µm arasında dağılım göstermektedir. Tanelerin eş eksenli ve zaman zamanda 2/1 boy/en oranında olduğu görülmektedir. Ayrıca bu taneleri birleştiren sınırların daha az girintili-çıkıntılı oldukları ve görülmektedir.



Resim 6.11. %75 Deforme edilmiş ve 1300°C'de İYK yapı (x200)

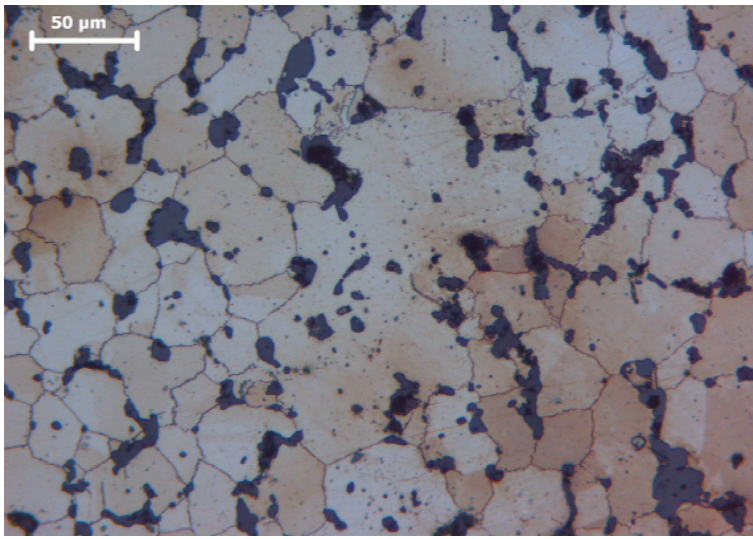


Resim 6.12. %75 Deforme edilmiş ve 1300°C'de İYK yapı (x200)

*%50 Oranında deforme edilen numunede 1300°C'de İYK*

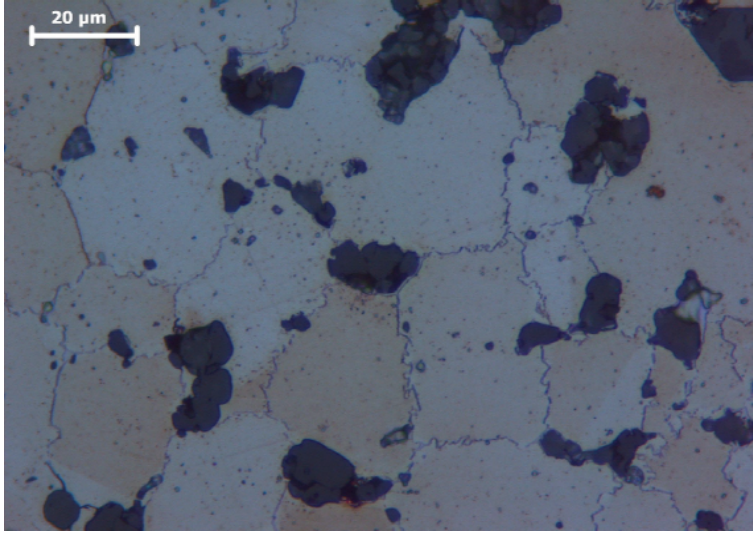
%50 deforme olmuş yapının 1300°C'de yeniden kristalize olan taneleri Resim 6.13'de verilmiştir. Yeniden kristalize olan tane boyutları 10-50 μm arasında değişmektedir. Taneler genellikle düzensiz ve zaman zaman da eş eksenli bir

geometridedirler. Tanelerin boy/en oranı 3/1'e kadar çıkmaktadır. Ayrıca, bu aşamada tanelerin yeniden kristalleşmesi hala devam etmekte olduğu, boy/en oranı yaklaşık 4/1 olan iki tanenin birleştiği tane sınırının tam olarak kaybolmadığından anlaşılmaktadır. Bu nedenle de, bu aşamanın yeniden kristalleşme için uygun olmadığı düşünülmektedir.



Resim 6.13. %50 Deforme edilmiş ve 1300°C'de İYK yapı (x200)

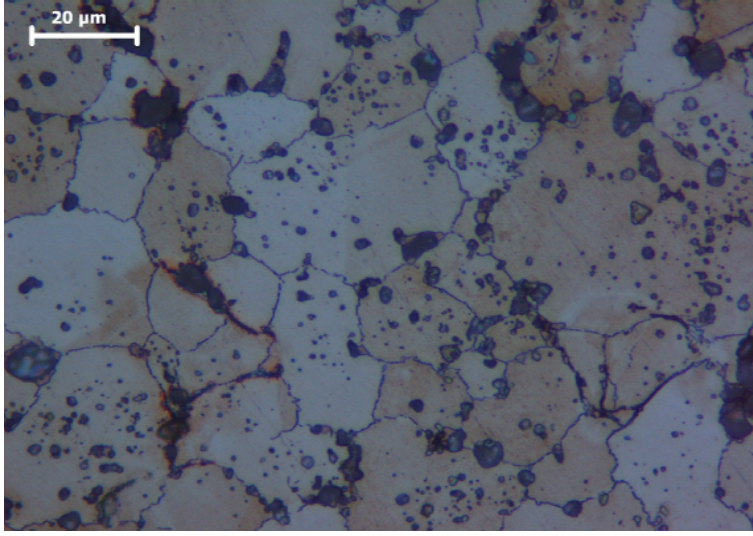
Aynı aşamaya ait yapının yeniden kristalleşmiş taneleri Resim 6.14'de verilmiştir. Buradaki tane sınırlarının tamamına yakın kısmı testere dişli geometriye sahiptirler.



Resim 6.14. %50 Deforme edilmiş ve 1300°C'de İYK yapı (x500)

*%25 Oranında deforme edilen numunede 1300°C'de İYK*

Resim 6.15'de %25 deforme olmuş yapının 1300°C'de yeniden kristalleşmiş yapısı verilmiştir. Tane boyutları yaklaşık 5-40 μm arasında değişiklik göstermekte ve düzensiz, zaman zaman da eş eksenli bir geometriye sahiptirler. Özellikle tane sınırlarında ve tane içlerinde oksit parçacıkları bulunmaktadır. Gerek %50 deforme olmuş, gerekse %25 deforme olmuş numunelerde daha fazla görülen bu parçacıklar deformasyon miktarındaki düşüğe paralel olarak artış göstermektedir. Resimden bu aşamada da tanelerin yeniden kristalleşmesi devam etmekte ve iki tanenin birleştiği tane sınırının tam olarak kaybolmadığı gözlemlenmektedir. Bu nedenle de, bu aşamanın da bir önceki aşama gibi yeniden kristalleşme için uygun olmadığı düşünülmektedir.

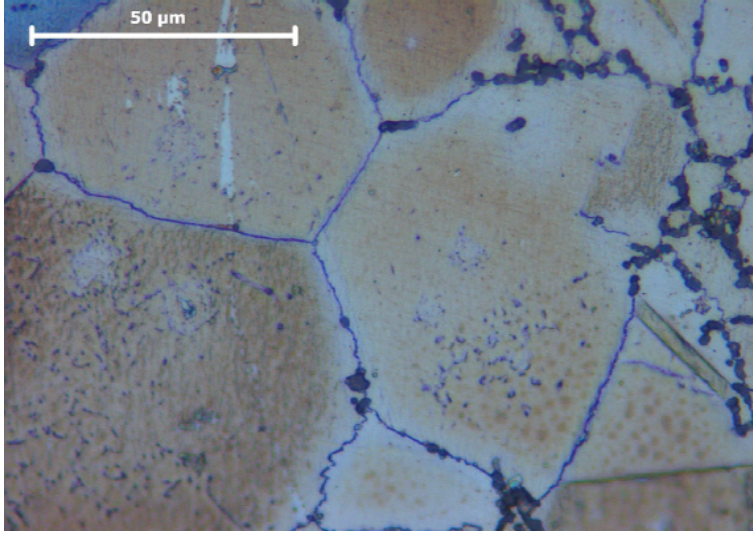


Resim 6.15. %25 Deforme edilmiş ve 1300°C’de İYK yapı (x500).

#### 1325°C’de İkinci yeniden kristalleşme

#### *%75 Oranında deforme edilen numunede 1325°C’de İYK*

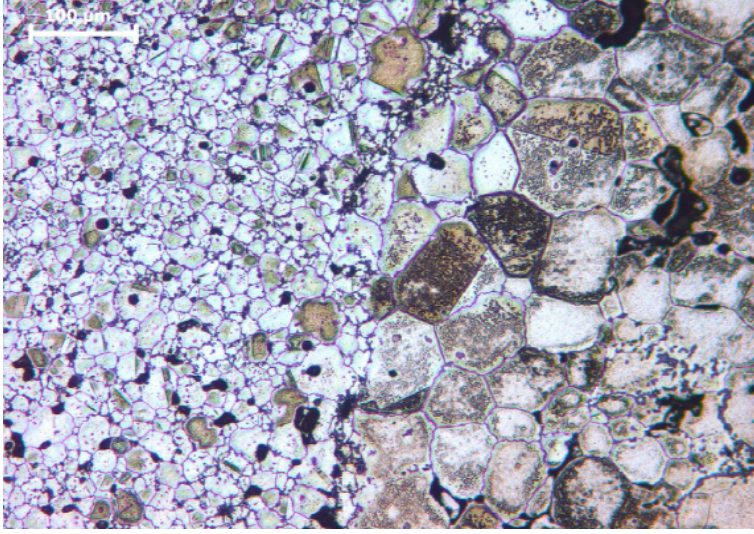
Resim 6.16’de %75 deforme olmuş yapının 1325°C’de yeniden kristalleşmiş olan taneleri verilmiştir. Deformasyon yüzeyine yakın bölgelerden elde edilen tanelerin, ortalama boyutları 50-100 μm arasında, eş eksenli ve 2/1 boy/en oranında olduğu görülmektedir. Tane sınırlarının da testere dişi geometrisinde olduğu görülmektedir.



Resim 6.16. %75 Deforme edilmiş ve 1325°C İYK yapı (x500)

%75 oranında deforme edilen ve 1325°C’de yeniden kristalleşmiş dövme yüzeyine yakın kaba taneli bölgeden ince taneli bölgeye geçiş Resim 6.17’da verilmiştir. Dövme yüzeylerinde, deformasyon enerjisi fazla olduğu için yeniden kristalleşme bu bölgelerde daha önce başlayarak tanelerin daha büyük boyutta olmasını sağlamıştır. Bu kaba tane boyutlarının, 100 μm ve üzeri olduğu görülmektedir.

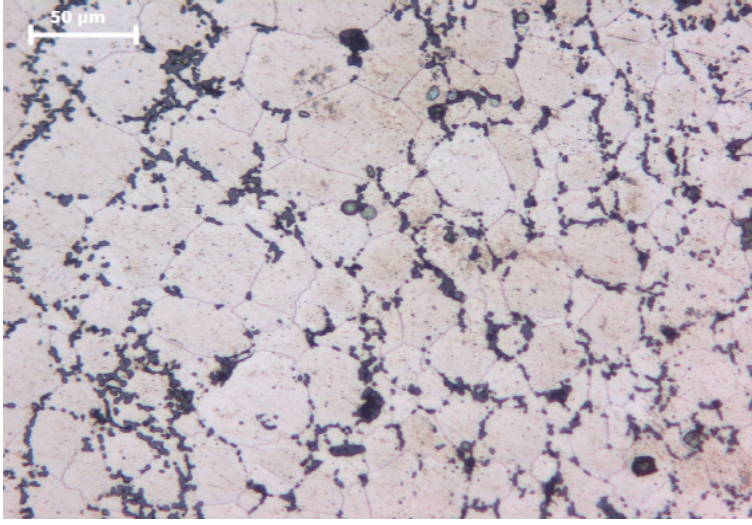
Dövme yüzeyinden merkeze doğru uzaklaştıkça azalan deformasyon enerji seviyesine bağlı olarak da yeniden kristalleşen tanelerin boyutlarında azalma görülmektedir. Tanelerin eş eksenli, 2/1 boy/en oranında ve ortalama boyutları yaklaşık 30-50 μm arasında olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta yeniden kristalleşen tanelerin bir önceki sıcaklıkta yeniden kristalleşen tanelerden kaba olduğu görülmektedir.



Resim 6.17. %75 Deforme edilmiş ve 1325°C'de İYK yapıda iri ve ince taneli bölge (x100)

*%50 Oranında deforme edilen numunede 1325°C'de İYK*

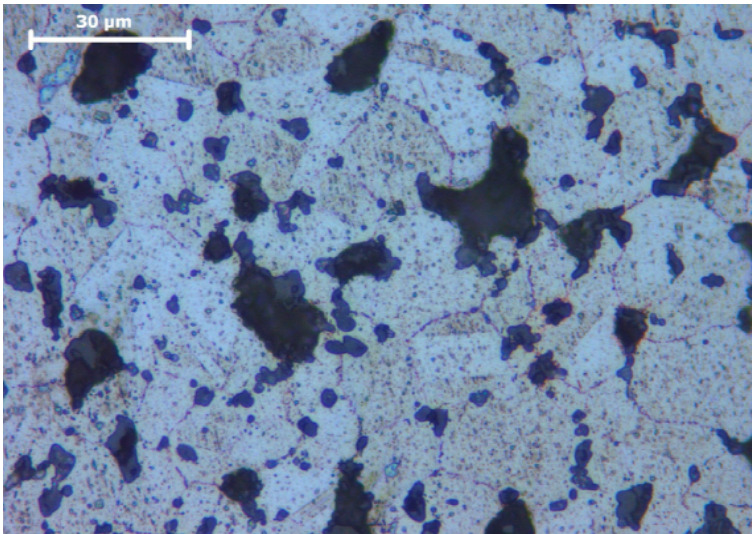
Resim 6.18'de %50 deforme olmuş yapının 1325°C'de yeniden kristalleşmiş taneleri verilmiştir. Taneler, yaklaşık 10-60 µm arasındaki boyutlarda olduğu ve çoğunlukla eş eksenli ve 2/1 boy/en oranında olduğu görülmektedir. Tane sınırları düz ve girinti-çukurlu bir geometriye sahiptir. Bir önceki aşamaya nazaran (%75 deformasyona göre) tanelerin daha küçük olduğu görülmektedir.



Resim 6.18. %50 Deforme edilmiş ve 1325°C'de İYK yapı (x200)

*%25 Oranında deforme edilen numunede 1325°C'de İYK*

Resim 6.19'da %25 oranında deforme edilen ve 1325°C yeniden kristalleştirilen numuneye ait mikro yapı verilmiştir. Numune iç yapısına verilen deformasyon enerji miktarının az olması nedeniyle yeniden kristalleşen tane boyutları yaklaşık 25-30 µm arasında değiştiği ve hemen hemen tamamının eş eksenli olduğu görülmektedir.

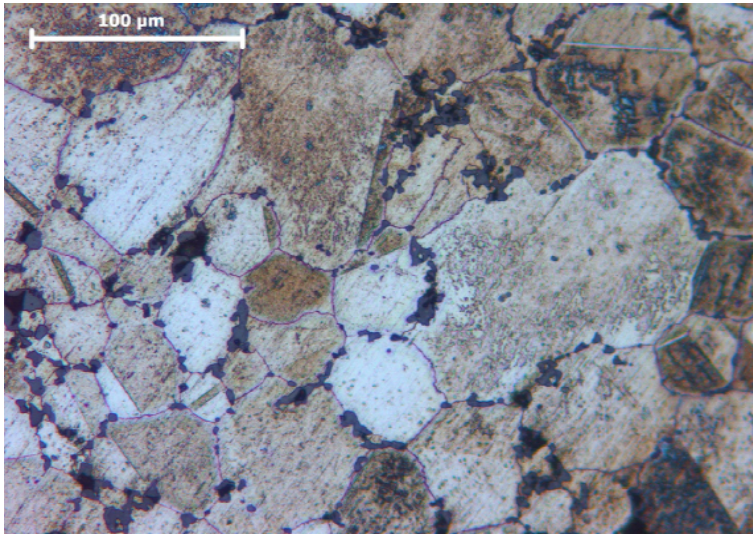


Resim 6.19. %25 Deforme edilmiş ve 1325°C'de İYK yapı (x500)

### 1350°C’de İkinci yeniden kristalleşme

#### *%75 Oranında deforme edilen numunede 1350°C’de İYK*

%75 oranında dövülen ve 1350°C’de yeniden kristalleşmiş dövme yüzeyine yakın kaba taneli bölgeden ince taneli bölgeye geçiş Resim 6.20’de verilmiştir. Dövme yüzeylerine yakın bölgelerde yeniden kristalleşme neticesinde elde edilen kaba tanelerin boyutlarının 100 µm’yi aştığı görülmüştür. Dövme yüzeyinden uzaklaştıkça azalan deformasyon enerji seviyesine bağlı olarak da tanelerin yaklaşık boyutları 30-60 µm arasında değiştiği görülmüştür. Taneler, eş eksenli ve aynı zamanda uzamış bir geometride, tane sınırlarının ise düz bir yapıda olduğu görülmüştür.

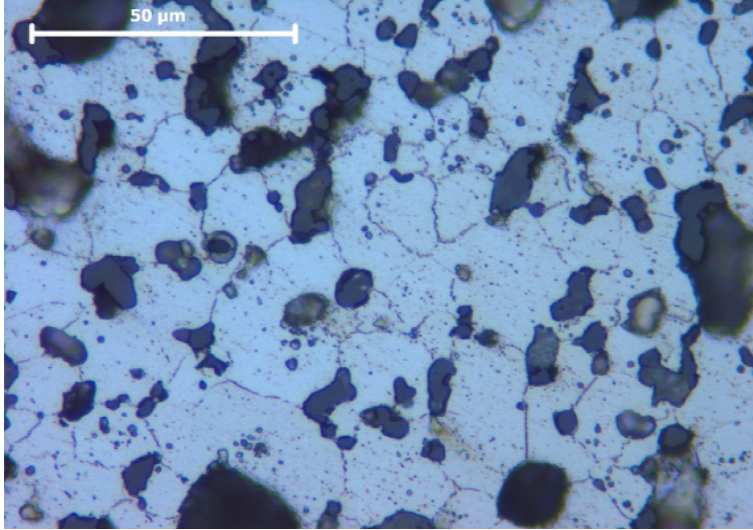


Resim 6.20. %75 Deforme edilmiş ve 1350°C’de İYK yapı (x200)

#### *%50 Oranında deforme edilen numunede 1350°C’de İYK*

Resim 6.21’de %50 oranında dövülen ve 1350°C Yeniden kristalleşmiş numuneye ait mikro yapı görülmektedir. Numune iç yapısına verilen deformasyon enerji miktarı ve

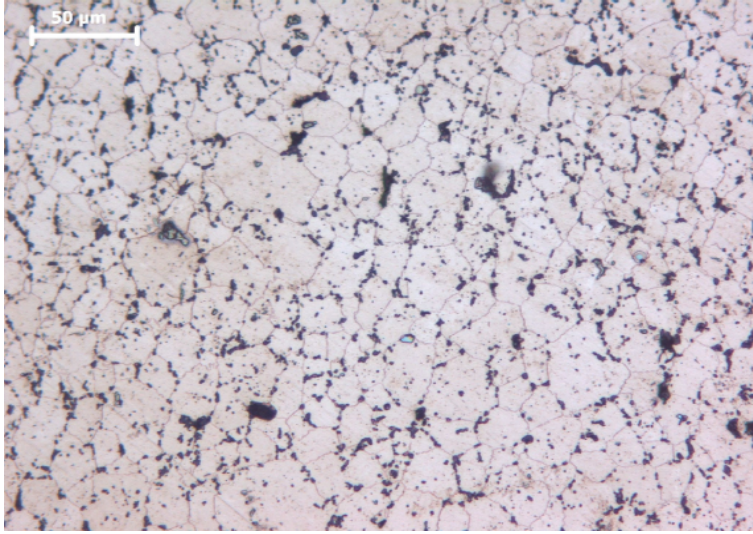
yeniden kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak yeniden kristalleşen tane boyutlarının yaklaşık 25-60  $\mu\text{m}$  arasında ölçülmüştür. Tane boyut geometrisi ise eş eksenli ve 2/1 boy/en oranında olduğu görülmüştür.



Resim 6.21. %50 Deforme edilmiş ve 1350°C'de İYK yapı (x500)

*% 25 Oranında deforme edilen numunede 1350°C'de İYK*

Resim 6.22'de %25 deforme olmuş yapının 1350°C'de yeniden kristalleşmiş taneleri görülmektedir. Taneler, yaklaşık 10-50  $\mu\text{m}$  arasındaki boyutlarda olduğu ölçülmüş ve çoğunlukla eş eksenli, zaman zamanda 3/1 boy/en oranında olduğu görülmüştür. Tane sınırları düz ve nadiren de olsa testere dişi geometriye sahip olduğu görülmüştür. Bir önceki aşamaya nazaran (%50 deforme edilmiş yapı) tanelerin daha küçük olduğu görülmüştür.



Resim 6.22. %25 Deforme edilmiş ve 1350°C'de İYK yapı (x200)

Değişik sıcaklık ve deformasyon oranlarında İYK sonucu elde edilen tane büyüklükleri Şekil 6.8'deki grafikte verilmiştir. Bu sonuçlar, mikro yapı fotoğraflarına göre tahmini değerler esas alınarak verilmiştir. Buna göre, artan İYK sıcaklığına ve deformasyon oranına bağlı olarak tane büyüklüğünde belirgin bir artış olduğu görülmektedir.

Mikro yapı incelemelerine göre, %75 oranında deforme edilen ve 1350°C'de 1 saat İYK işlemi uygulanmış numuneden elde edilen tane yapısının daha iri olduğu görülmüştür. Ancak deformasyon oranı İYK sıcaklığının yüksek olması nedeni ile İYK sonrası numune yüzeyinde kabarmalar görülmüş ve bu nedenle, %75 oranında deforme edilen ve 1325°C'de 1 saat İYK işlemi uygulanmış numuneden elde edilen tane yapısının mekanik ve oksitlenme deneylerine daha uygun olduğu düşünülmüş ve bu parametreler kullanılmıştır.

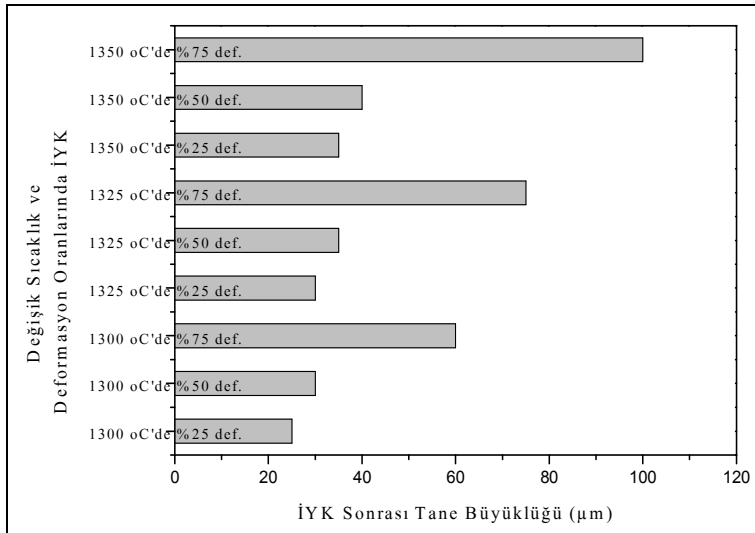
Ni esaslı süperalaşımlarda tane büyüklüğü önemli mikro yapısal bir parametredir. Küçük taneler, oda sıcaklığında üstün tokluk, mukavemet ve yorulma dayanımı

sağlarken, kaba taneler ise yüksek sıcaklıklarda daha iyi sürünme dayanımı sağlarlar. İkiz tane yapıları genelde istenmez. Tane sınırlarında kesik (sürekli olmayan) karbür çökmesi, sürünme esnasında tane sınırı kaymasını engelleyerek sürünme dayanımını ve sünekliği artırır. Ancak, karbürler tane sınırlarında sürekli bir film şeklinde çökelse darbe direnci, sürünme dayanımını ve sünekliği düşürdüğü belirlenmiştir. Diğer taraftan, tane sınırlarında karbür çökeltisi yoksa, sürünme esnasında tane sınır hareketi engellenemeyeceği için tane sınırlarında çatlamlar meydana gelir [Bradley, 1989, Kuşhan, 1996]. Ancak oluşan bu çökelti veya partiküllerin küçük olması tercih edilir.

Bu konu ile ilgili yapılan benzer bir çalışmada [Lee ve ark., 1997], değişik sıcaklıklarda haddeleme işleminin 1315°C'de 1 saat İYK işlemi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Lee ve arkadaşlarının MA 754 süperalaşımı üzerinde yaptıkları bu çalışmada, değişik sıcaklıklarda (727-940-971 ve 985°C) haddeleme işlemi uygulanan numuneler 1315°C'de 1 saat ikinci yeniden kristalleşme işlemine tabi tutulmuşlar ve haddeleme sıcaklığı arttıkça İYK tanelerin boy/en oranlarında artış tespit etmişlerdir. Bu çalışmada şu sonuçlar alınmıştır; 985°C'de haddelenen numunelerde İYK sonrası tane boyları 2893,5 µm, tane boy/en oranı 12,11 µm, 971°C'de haddelenen numunelerde İYK sonrası tane boyları 346,6 µm, tane boy/en oranı 7,59 µm, 940°C'de haddelenen numunelerde İYK sonrası tane boyları 183,3 µm, tane boy/en oranı 5,88 µm ve 772°C'de haddelenen numunelerde ise İYK sonrası tane boyları 159,3 µm olurken tane boy/en oranı 4,64 µm olmuştur.

Sıcak presleme gerilim oranı ve sıcaklığının, mikro yapı ve İYK üzerindeki etkisini araştıran başka bir çalışmada da, MA 754 süperalaşım tozları, farklı sıcaklıklarda (900-1000-1200°C) sıcak izostatik presleme işleminden sonra sıcak haddeleme ile

15,7 mm kalınlıkta plaka şekline getirilmiş ve 1120°C’de bir saat sinterleme işlemi uygulanmıştır [Lee ve ark., 1998]. Sinterleme sonrası plakalardan makinede işleme ile çapı 8 mm ve uzunluğu 12 mm olan yuvarlak presleme numuneleri elde edilmiştir. Numuneler, haddeleme yönüne ters ekseninde alınmıştır. Farklı sıcaklık (900-1000-1200°C) ve farklı sıcak pres gerilme ( $1 \text{ s}^{-1}$  ve  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) oranlarının, tane çapına etkisi araştırılmıştır.  $1 \text{ s}^{-1}$  gerilme oranında; 900°C’de deforme edilen numunenin ortalama tane boyutu çapı 0,67 mikron, 1000°C’de 0,74 mikron ve 1200°C’de deforme edilen numunenin ortalama tane boyutu çapı 1,03 mikron olduğu tespit edilmiştir.  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  gerilme oranında ise; 900°C’de deforme edilen numunenin ortalama tane boyutu çapı 1,10 mikron, 1000°C’de 1,25 mikron ve 1200°C’de deforme edilen numunenin ortalama tane boyutu çapı 2,68 mikron olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre birim zamandaki deformasyon hızı ve deformasyon sıcaklığı artııkça ortalama tane boyutu çapının da arttığı görülmektedir.



Şekil 6.8. Değişik sıcaklık ve deformasyonda İYK tane büyüklükleri

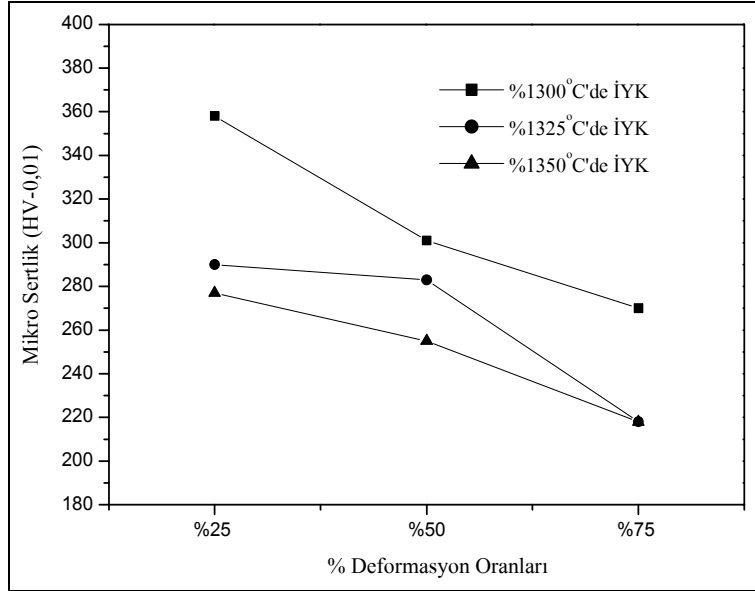
### 6.1.8. İkinci yeniden kristalleşme sonrası mikro sertlikler

Numune iç enerji miktarının ikinci yeniden kristalleşme üzerinde önemli bir etkisi vardır. Eğer, numune iç enerji miktarı az ise ikinci yeniden kristalleşme için gerekli aktivasyon enerjisi artar. Aynı zamanda, yeniden kristalize olan yapıdaki dislokasyon miktarının azalması, yeniden kristalleşmemiş yapıya göre daha gerilmesiz bir yapının oluşmasını sağlar. Dislokasyonlar, ikinci yeniden kristalleşmenin erken başladığı tane yapısında, geç başlayan göre daha düzenli olur.

Şekil 6.9'da değişik oranlarda (%25, 50, 75) deforme edilmiş ve değişik sıcaklıklarda (1300°C, 1325°C, 1350°C) ikinci yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numunelerin mikrosertliklerinde meydana gelen değişiklikler verilmiştir. Grafikte, % 25, 50, 75 oranında deforme edilen ve 1300°C'de ikinci yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanan numunelere ait mikrosertliklerin 358, 301, 270 HV olduğu, 1325°C'de ikinci yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanan numunelere ait mikrosertliklerin 290, 283, 218 HV olduğu ve 1350°C'de ikinci yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanan numunelere ait mikrosertliklerin ise 277, 266 ve 218 HV olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlarda, deformasyon miktarı düştükçe mikrosertliklerin yükseldiği, artan deformasyon miktarıyla da mikrosertlikte düşme olduğu dikkat çekmektedir.

Deformasyon oranı arttıkça numuneye yüklenen iç enerji miktarı artmaktadır. İkinci yeniden kristalleşme esnasında iç enerjisi fazla olan numunelerde, tane içindeki ve tane sınırındaki hatalar daha erken kaybolmakta ve yapıda bulunan dislokasyonlar daha erken düzenli hale gelmektedir. Bu nedenle sertlikte düşme meydana gelmiştir.

Ayrıca, artan ikinci yeniden kristalleşme sıcaklığı numune yapısında bulunan yapısal hataların daha erken kaybolmasına neden olduğu için sertlikte azalma görülmüştür.



Şekil 6.9. % 25-50-75 Deformasyon ve İYK sonrası mikro sertlik değişimi

## 6.2. Seramik Kapta MA İşlemine Tabi Tutulan Tozların Deney Sonuçları

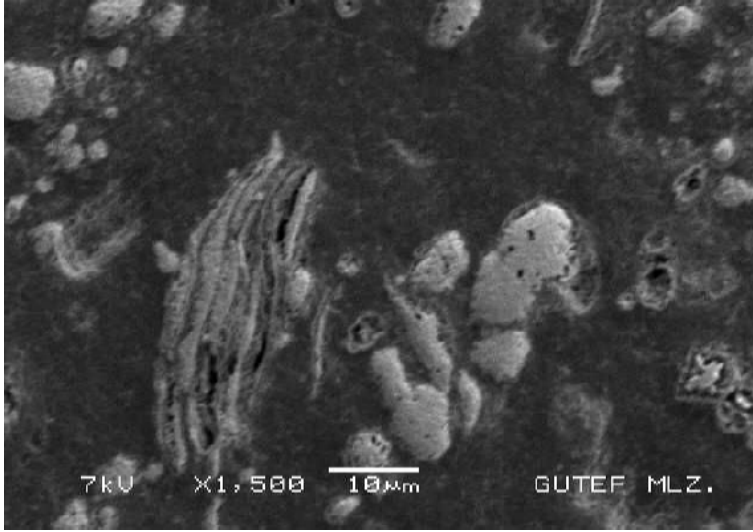
### 6.2.1. Mekanik alaşımlama deney sonuçları

Çelik kap, mikro yapı incelemelerinde kullanılan tozların üretimi esnasında deforme olduğu için karıştırıcı kollar ile kap cidarı arasına bilyelerin sıkıştığı görülmüş ve mekanik ve oksitlenme deneylerinde kullanılacak tozlar üretilenmemiştir. Bu problemi aşmak için aynı toz bileşimi seramik kapta öğütülmüştür. Seramik öğütme kabında yapılan 8 saatlik MA işleminde istenilen miktarda (her öğütmede 50 g olmak üzere toplam 700 g) toz başarılı bir şekilde üretilmiştir. Seramik öğütme kabı kullanılarak 8 saat mekanik alaşımlanmış tozlara; presleme, sinterleme, %75 deformasyon ve 1325°C'de İYK işlemlerinden sonra mekanik ve oksitlenme deneyleri uygulanmıştır.

Ayrıca, seramik öğütme kabı kullanımı esnasında atritörün verimli (karıştırıcı kollar ile kap cidarı arasına bilyelerin sıkışmaması ve seramik kaptaki deformasyonun olmaması) çalışması nedeni ile artan mekanik alaşımlama süresinin toz boyutu ve geometrisine etkisini tespit etmek amacıyla element haldeki tozlar, 10 mm çapındaki bilyelerle ½, 1, 2, 4, 8, 12, 16, ve 24 saat yüksek enerjili değirmende öğütülerek nikel esaslı ODS süper alaşım tozu elde edilmiştir. Bu sürelerle ait toz mikro yapısı SEM, mikro sertlik ve toz boyutu incelemeleriyle karakterize edilmiştir. Ortalama toz boyut analizleri ekte verilmiştir.

#### ½ Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Mekanik alaşımlama deneylerinin ilki olan bu deney sonunda elde edilen tozlara ait SEM görüntüsü Resim 6.23'de verilmiştir. Tozlar henüz birbiri ile karışım yapmadığı ve genelde element halinde ayrı olarak bulunduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlamanın bu aşamasında, sert tozlar kırılmayla birlikte boyutlarında incelme ve eş eksenli hal alma eğilimi, yumuşak tozlar ise öğütmeye bağlı deformasyon ve az da olsa katmansı yapıda oldukları görülmüştür. Toz boyut analizinde, ortalama toz boyutu 11,43 µm olduğu görülmüştür.

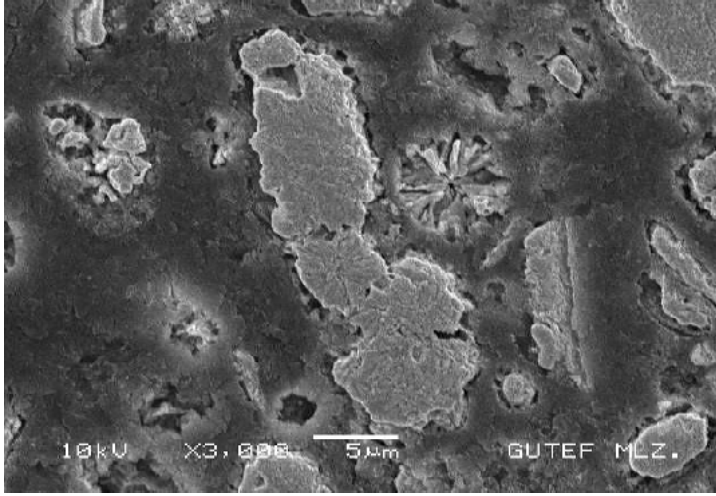


Resim 6.23. ½ Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Çelik kazanda ½ saat öğütülmüş tozlarla kıyaslandığında, her iki kazanda da kırılmanın hakim olduğu, ancak seramik kazanda soğuk kaynak sonucu oluşan lamelli yapı ortalama toz boyutunu artırmıştır. Çelik kazanda ortalama toz boyutu 9 µm, seramik kazanda 11,43 µm dur.

#### 1 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Mekanik alaşımlamanın bu aşamasında sert toz tanelerinde kırılma ile birlikte incelme ve yumuşak toz tanelerinde ise soğuk kaynak ve deformasyona bağlı uzama görülmüştür (Resim 6.24). Bu aşamada soğuk kaynak sonucu irileşen toz parçacıkların, eş eksenli yapılarının bozulduğu ve tane boy/en oranının 6/1 olduğu tespit edilmiştir. Toz boyut analizi, ortalama toz boyutunun 16,09 µm olduğunu göstermiştir. ½ saat öğütülmüş tozlarla kıyaslandığında, bu aşamada tozlarda soğuk kaynağın etkili olduğu görülmüştür.

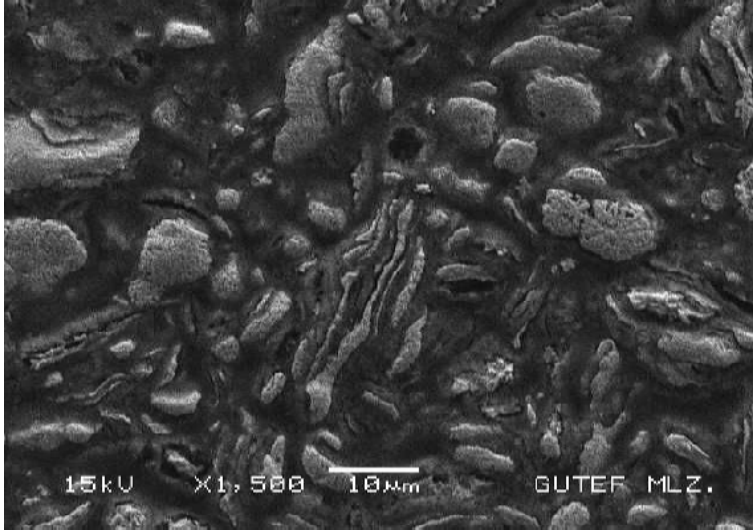


Resim 6.24. 1 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Çelik kazanda 1 saat öğütülmüş tozlarda soğuk kaynak sonucu tane boy/en oranı 3/1 civarındayken seramik kazanda ise 8/1 oranındadır. Bu aşamada seramik kazanda öğütülen tozlar arasında soğuk kaynağın, çelik kazana göre daha etkili olması nedeniyle ortalama parçacık boyutu daha fazladır. Çelik kazanda ortalama toz boyutu 11μm, seramik kazanda ise 16,09 μm dur. Seramik kazanda, bilyelerden elde edilen öğütme enerjisinin daha fazla olduğu düşünülmektedir.

### 2 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

2 saat süreyle seramik kazanda MA işlemine tabi tutulan tozlarda, heterojen bir boyut dağılımı dikkat çekmektedir. Resim 6.25’de tozların, eş eksenli tane yapısının bozulduğu ve toz boy/en oranının yaklaşık 40/1 ~ 10/1 arasında olduğu tespit edilmiştir. MA işleminin bu aşamasında soğuk kaynaklaşma ve deformasyona bağlı uzamanın devam ettiği görülmüştür. Toz boyut analizi, ortalama toz boyutunun 24,14 μm olduğunu göstermiştir. 1 saat öğütülmüş tozlarla kıyaslandığında, bu aşamada da tozlarda soğuk kaynağın etkili olduğu görülmüştür.

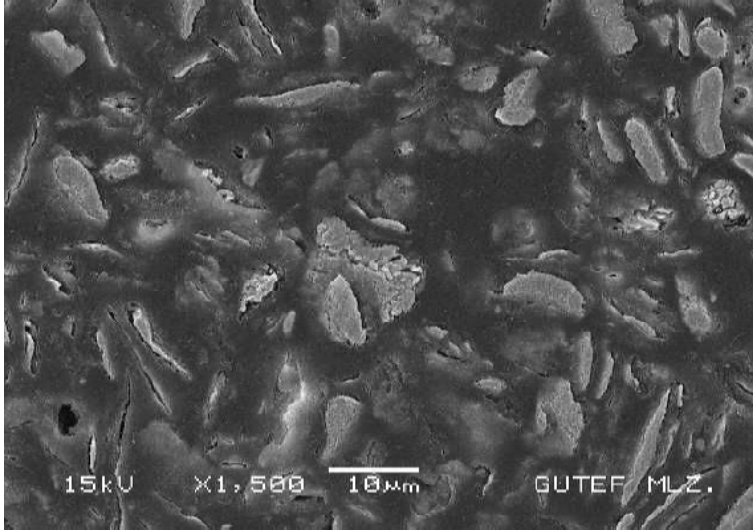


Resim 6.25. 2 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Çelik kazanda 2 saat öğütülmüş tozlarda soğuk kaynak ve deformasyon sonucu tane boy/en oranı 10/1 civarındayken seramik kazanda ise bu oran 40/1'e çıkmıştır. Bu aşamada seramik kazanda öğütülen tozlar arasında soğuk kaynak ve deformasyon nedeniyle ortalama parçacık boyutu 24,14  $\mu\text{m}$  çıkarken, çelik kazanda ise kırılmanın etkin olması ile 9  $\mu\text{m}$ 'a düşmüştür. Bu aşamadaki öğütme işleminde de seramik kazanda bilyelerden elde edilen öğütme enerjisinin, çelik kazana göre daha fazla olduğu düşünülmektedir.

#### 4 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Resim 6.26' da toz parçacıklarının bir önceki aşamaya göre daha az oranda heterojen boyut dağılımına sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu aşamada, tane boy/en oranı yaklaşık 10/1 dir. Ancak, kırılma nedeniyle eş eksenli hal alma eğiliminde olduğu düşünülmektedir. Toz boyut analizinde, toz parçacıklarının bir önceki aşamaya (2 saat) oranla tozlar da deformasyon pekleşmesine bağlı kırılma tespit edilmiştir. Bu kırılma sonucu ortalama toz boyutu 22,55  $\mu\text{m}$  inmiştir.



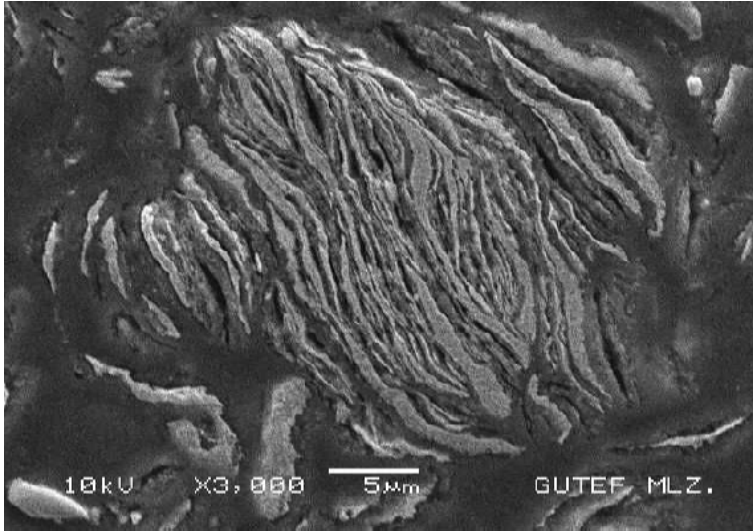
Resim 6.26. 4 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Her iki kazanda da 4 saat öğütülmüş tozlarda soğuk kaynak ve deformasyon sonucu tane boy/en oranı yaklaşık 15/1 civarında olduğu ve toz parçacıklarındaki lamelli yapının artığı görülmüştür. Bu aşamada, seramik kazanda öğütülen tozlar kırılma aşamasındadır. Çünkü 2 saat seramik kazanda öğütülmüş tozlarda ortalama boyut 24,14  $\mu\text{m}$  iken, 4 saat sonunda 22,55  $\mu\text{m}$  düşmüştür. Çelik kazanda ise soğuk kaynak ve deformasyonun etkili olması nedeni ile ortalama toz parçacık boyutu 20,87  $\mu\text{m}$ 'a çıkmıştır.

#### 8 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

Resim 6.27'deki SEM fotoğrafında tozlar, eş eksenli ve katmanlı bir yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir. Bir önceki aşamaya göre toz boyut dağılımı daha homojendir. Ayrıca bir önceki aşamada da olduğu gibi, MA süresine bağlı olarak artan deformasyon pekleşmesi ile tozlarda kırılma ve incelme devam etmektedir ve 8 saat sonunda toz boyutununun 16  $\mu\text{m}$  indiği görülmektedir. Resim 6.27'de lameller arası mesafenin yaklaşık 1-2  $\mu\text{m}$  ve lamel boy/en oranı yaklaşık 25/1 civarında

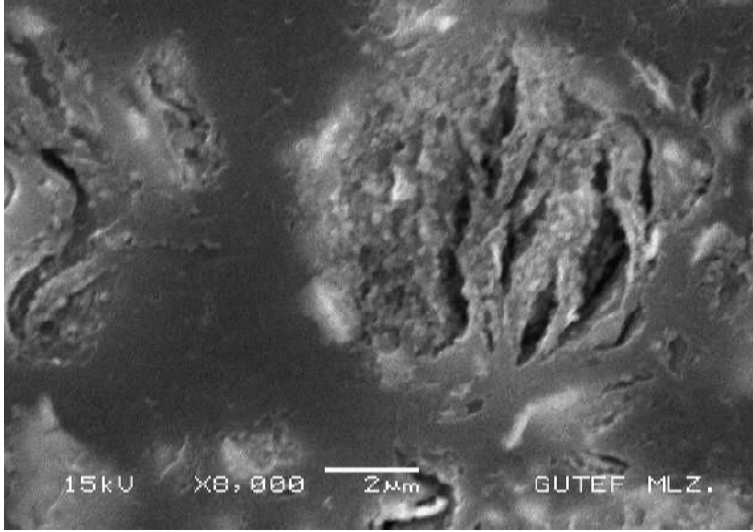
olduğu görülmektedir. Toz boyut analizi, ortalama toz boyutunun 16,11  $\mu\text{m}$  ve 4 saat öğütülmüş tozlarla kıyaslandığında, bu aşamada da tozlarda pekleşmeye bağlı kırılmanın etkili olduğu görülmüştür.



Resim 6.27. 8 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

#### 12 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

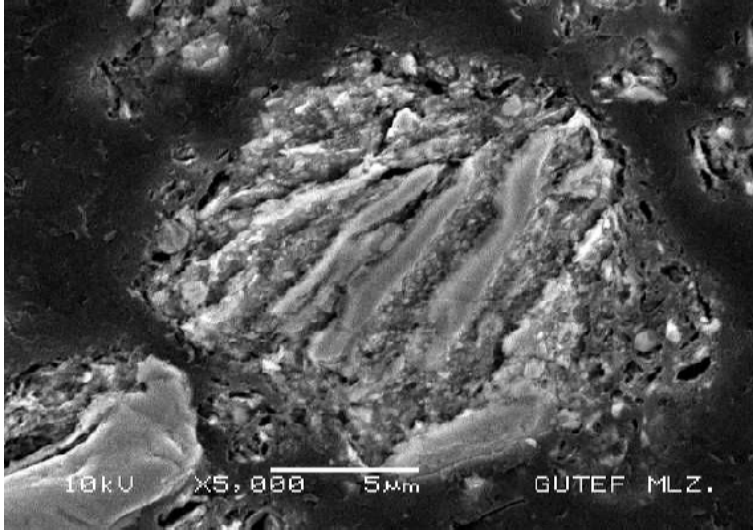
MA işleminin bu aşamasında tozlar, alaşım elementleri bakımından daha homojen ve küresel bir yapıya sahip oldukları görülmüştür (Resim 6.28). Toz boy/en oranları yaklaşık 1/1 civarında olduğu ve kırılmanın bu aşamada da devam ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca, tozlarda soğuk kaynak sonucu oluşan lamelli yapının MA süresine bağlı olarak giderek daraldığı görülmüştür. Resim 6.28’de lameller arası mesafenin yaklaşık 1 $\mu\text{m}$  olduğu görülmektedir. Lamel boy/en oranı yaklaşık 10/1 civarındadır. Toz boyut analizi, ortalama toz boyutunun 10,96  $\mu\text{m}$  ve 8 saat öğütülmüş tozlarla kıyaslandığında ise 12 saat sonunda tozlarda pekleşmeye bağlı kırılmanın etkili olduğu görülmüştür.



Resim 6.28. 12 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

#### 16 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

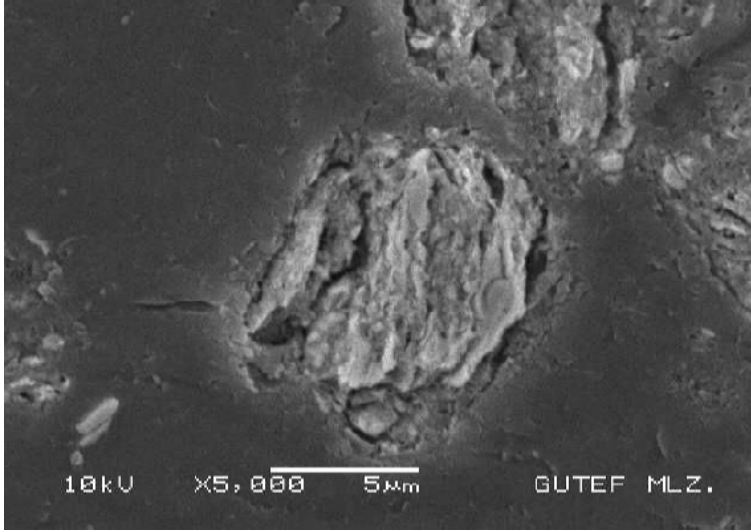
MA işleminin bu aşamasında tozlar homojen görümlü ve tane boy/en oranları yaklaşık 1/1 civarında küresel bir boyut dağılımına sahip oldukları görülmüştür (Resim 6.29). Ayrıca, lameller arası mesafenin kapandığı ve lamelerin boy/en oranı yaklaşık 15/1 ila 10/1 arasında olduğu görülmektedir. Toz boyut analizi, kırılmanın bu aşamada da devam ettiğini ve toz boyutunun 6,51  $\mu\text{m}$  olduğu göstermiştir. Ayrıca, tozlarda soğuk kaynak sonucu oluşan lameller arasındaki mesafe bir önceki aşamaya göre zaman zaman kapandığı zaman zamanda 1  $\mu\text{m}$  dan az olduğu görülmüştür.



Resim 6.29. 16 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

#### 24 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

24 saat MA işlemi sonunda elde edilen toz morfolojisi Resim 6.30'da verilmiştir. Bu aşamadaki toz boyutu, devam eden kırılma sonucu mikron altı değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca soğuk kaynak sonucu oluşan lameller arası mesafenin tamamen kapandığı ve tozların küresel yapıyı korudukları dikkat çekmektedir. Lameller, 12 ve 16 saat öğütülmüş toz yapısındaki lamellere göre daha ince oldukları görülmüştür. Lamel boy/en oranları yaklaşık 10/1 civarındadır. Toz boyut analizi, ortalama toz boyutunun 4,95  $\mu\text{m}$  olduğu göstermiştir.

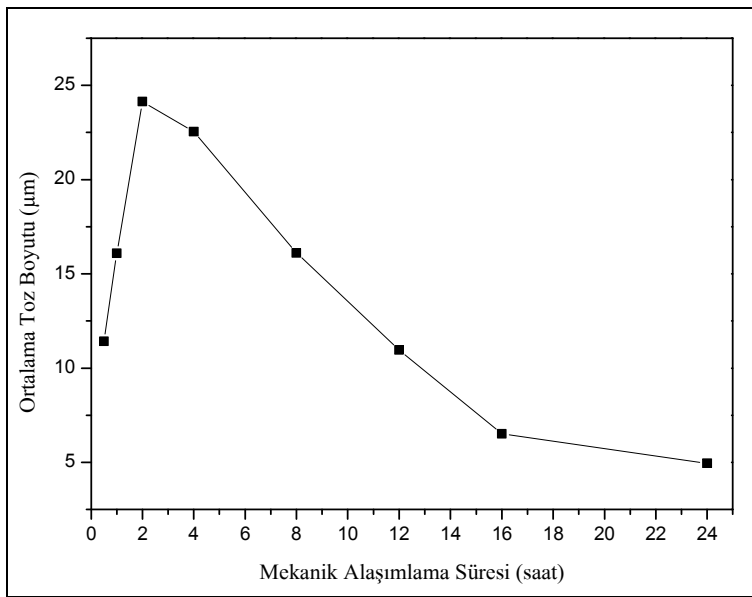


Resim 6.30. 24 Saat mekanik alaşımlanmış tozların yapısı

### 6.2.2. Toz boyut analizleri

Artan mekanik alaşımlama süresinin toz boyutuna etkisini tespit etmek amacıyla element haldeki tozlar 10 mm çapındaki bilyelerle ½, 1, 2, 4, 8, 12, 16, ve 24 saat, seramik kazanlı yüksek enerjili değirmende öğütülerek nikel esaslı ODS süper alaşım tozu elde edilmiştir. Bu sürelerle ait toz boyut analizleri bir grafik halinde Şekil 6.10'da verilmiştir. Bu grafiğe ve SEM fotoğraflarına göre ½ saat alaşımlanan tozlar 11,43 µm olup genelde elementel halde ve soğuk kaynaklaşmanın etkin olmaması nedeni ile toz parçacıklarının irileşmediği görülmüştür. 1 saatlik alaşımlama sonunda, toz parçacıkları arasında meydana gelen kaynaklaşmalar toz boyutunun artmasına (16,09 µm) neden olmuştur. 2 saatlik mekanik alaşımlama sonunda tozlarda kaynaklaşmanın hakim olmasıyla birlikte toz boyutunda gözle görülen bir artış (24,14 µm) tespit edilmiştir. 4 saatlik MA sonunda, kaynaklaşan tozlar da deformasyon pekleşmesine bağlı sertlik artışı nedeni ile kırılmanın (22,55 µm) başladığı tespit edilmiştir. 8 saat MA uygulanmış tozlarda kırılmanın daha etkin olması sonucu boyutlarında gözle görülen bir azalma (16,11 µm) tespit edilmiştir. 12

saat sonunda, pekleşme sonucu toz sertliğindeki artışa bağlı kırılmanın devam etmesiyle toz boyutlarının 10,96  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. 16 saat MA işlemi sonunda da tozlardaki kırılmanın düzenli olarak devam ettiği görülmüştür (6,51  $\mu\text{m}$ ). 24 saat MA işlemi uygulanmış tozlardaki kırılmanın devam ettiği ve önceki aşamalara göre daha az miktarda olduğu görülmüştür (4,95  $\mu\text{m}$ ).



Şekil 6.10. Mekanik alaşım süresine bağlı toz boyutu değişimi

Çelik kazanda en fazla 8 saate kadar öğütme işlemi yapılmıştır. Bu nedenle Şekil 6.11'de her iki kazanda 8 saat'e kadar değişik sürelerde öğütülmüş tozlara ait ortalama parçacık boyutları karşılaştırılmıştır. Her iki kazanda da artan MA süresine bağlı olarak başlangıçta, parçacık boyutlarında bir artış görülmektedir. Parçacık boyutlarındaki soğuk kaynağa bağlı bu artış seramik kazanda 2 saat sonunda (24,14  $\mu\text{m}$ ) gerçekleşirken, çelik kazanda ise 4 saat sonunda (20,87 $\mu\text{m}$ ) gerçekleşmiştir. Bunun yanında, pekleşmeye bağlı kırılma seramik kazanda 2 saat sonunda başlarken, çelik kazanda ise 4 saat sonunda başlamıştır. Bu sonuç, seramik kazanda öğütücü bilyelerden elde edilen öğütme enerjisi, çelik kazanda elde edilen öğütme

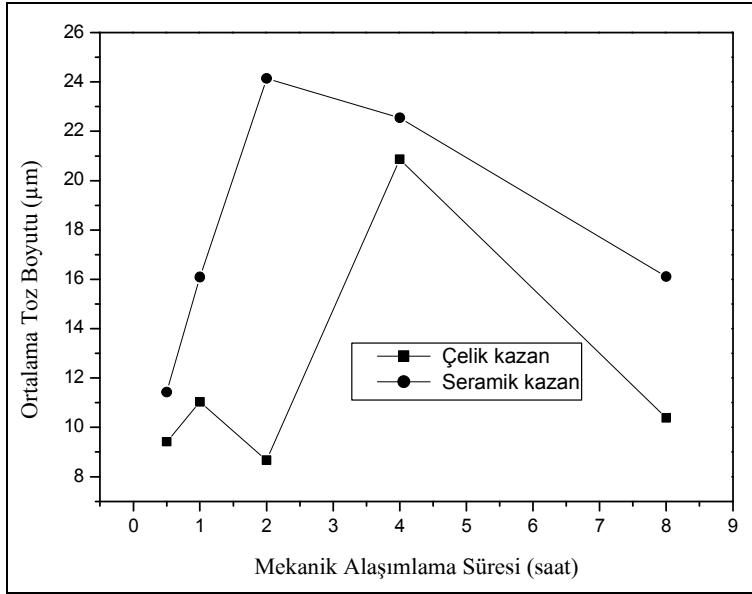
enerjisinden daha fazla etkili olduğunu göstermektedir. Seramik kazanda, 2 ile 4 saat arasında öğütülen tozlardaki kırılma ve kaynaklaşmanın belli bir dengede devam ettiği ve pekleşmeye bağlı kırılma aşamasının henüz başladığı görülmüştür. Çünkü, 2 saat sonunda 24,14  $\mu\text{m}$  olan toz parçacık boyutu, 4 saat sonunda 22,55  $\mu\text{m}$ 'a düşmüş ve toz parçacık boyutunda gözle görülür bir azalma olmamıştır. 4 saat sonunda seramik kazanda kırılma aşamasının başladığı, çelik kazanda ise soğuk kaynak aşamasının devam ettiği düşünülmektedir. Çelik kazanda 8 saat öğütülmüş tozlarda ortalama toz parçacık boyutunun 10,38  $\mu\text{m}$ 'a düşmesiyle kırılma aşamasının daha etkili olduğu görülmüştür. Seramik kazanda ise toz parçacık boyutunun 16,11  $\mu\text{m}$  olduğu görülmüştür. Her iki kazanda 8 saat sonunda tozlarda pekleşme sonucu kırılma daha etkin ve taneler genellikle eş eksenli yapıdadır. Toz parçacıkları lamelli yapıda olup, lameller arası mesafe 1-2  $\mu\text{m}$  ve lamellerin boy/en oranı yaklaşık 15/1 civarında olduğu görülmüştür.

Her iki kazanda 8 saate kadar yapılan öğütme işleminde, MA işleminin üç aşaması da görülmüştür. Toz parçacıklarının soğuk kaynak sonucu irileşmesi birinci aşamayı (seramik kazanda 2 saat sonunda başlarken çelik kazanda 4 saat sonunda başladı), deformasyon pekleşmesi nedeniyle gerçekleşen kırılma ikinci aşamayı (seramik kazanda 2-8 saat arasında gerçekleşirken çelik kazanda 4-8 saat arasında gerçekleşti) kırılma ve kaynaklaşmanın belli bir dengede devam etmesi (her iki kazanda da 8 saat sonunda) üçüncü aşamayı oluşturduğu düşünülmektedir. Ancak, seramik öğütme kabı ile 8 saat öğütülen tozlarda lamelli yapının oluştuğu ve 8 saatin üzerinde yapılan MA işlemlerinde ise tozlarda kırılmanın devam ettiği görülmüştür. Çizelge 6.1'de çelik ve seramik öğütme kaplarında elde edilen ortalama toz boyutları bir tablo halinde verilmiştir.

Nikel esaslı bir süperalaşım üzerinde yapılan benzer bir çalışmada, dönme hızı 710 dev/dak olan bir atritörde, farklı bilye çapları ile farklı sürelerde MA işlemi denenmiştir [Evin, E. (2003)]. 10 mm çapında çelik bilye ve kazan ile 2 saat MA işlemi sonunda ortalama toz boyutu 18,84  $\mu\text{m}$ , 5 saat MA işlemi sonunda ortalama toz boyutu 27,52  $\mu\text{m}$ , 10 saat MA işlemi sonunda ortalama toz boyutu 23,20  $\mu\text{m}$  olduğu belirtilmiştir.

Demir esaslı bir süperalaşım üzerinde yapılan başka bir çalışmada da, dönme hızı 1200 dev/dak olan bir atritörde, çapı  $\frac{1}{4}$ " olan bilyelerle farklı sürelerde MA işlemi denenmiştir [Kılınç, 1999].  $\frac{1}{4}$ " mm çapında çelik bilye ve kazan ile 1 saat MA işlemi sonunda ortalama toz boyutu 72,63  $\mu\text{m}$ , 2 saat MA işlemi sonunda ortalama toz boyutu 62,84  $\mu\text{m}$ , 10 saat MA işlemi sonunda ortalama toz boyutu 12,54  $\mu\text{m}$ , 24 saat MA işlemi sonunda ortalama toz boyutu 6,18  $\mu\text{m}$  ve 48 saat MA işlemi sonunda ise ortalama toz boyutu 12,05  $\mu\text{m}$  olduğu belirtilmiştir.

Nikel esaslı süperalaşım üzerinde yapılan [Evin, E. (2003)] çalışmada elde edilen sonuçlar ile bizim deneylerde elde ettiğimiz sonuçlar bire bir benzerlik göstermektedir. Çünkü, MA işleminin ilk saatlerinde parçacık boyutları artmakta ve artan MA süresi ile parçacık boyutları azalmaktadır. Literatürdeki çalışmada [Evin, E. (2003)], 710 dev/dak kullanılmasına rağmen 10 saat sonunda parçacık boyutları 23,20  $\mu\text{m}$  olmuştur. Bu çalışmada, 450 dev/dak kullanılmasına rağmen parçacık boyutları 8 saat sonunda 10,38  $\mu\text{m}$  olmuştur. Bu sonuç, bu çalışmada atritörden elde edilen enerjinin daha verimli kullanıldığını göstermiştir.



Şekil 6.11. Her iki kaptan MA süresine bağlı toz boyutu değişimi

Çizelge 6.1. Çelik ve seramik öğütme kaplarında elde edilen ortalama toz boyutları

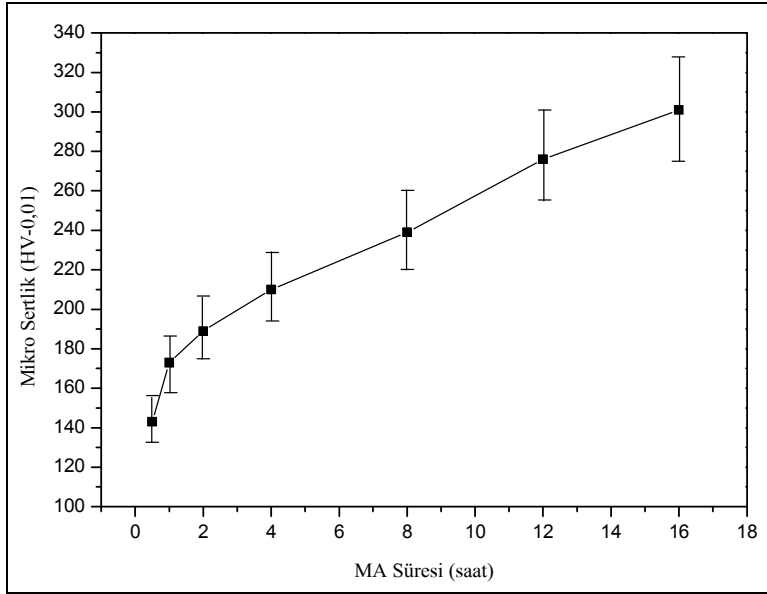
	MA süresi (Saat)	½	1	2	4	7	8	12	16	24
Ortalama Toz Boyutu (µm)	Seramik öğütme kabı	11,43	16,09	24,14	22,55		16,11	10,96	6,51	4,95
	Çelik öğütme kabı	9,42	11,03	8,67	20,87	11,34	10,38			

### 6.2.3. Mekanik alaşım süresine bağlı mikro sertlik değişimi

Mekanik alaşım süresine bağlı toz mikro sertlik değerleri grafik halinde Şekil 6.12’de verilmiştir. ½ saat MA işlemine tabi tutulmuş tozlar genelde elemental halde olup sertlikleri 143 HV olarak ölçülmüştür. 1 saat MA işlemi sonunda tozlardaki deformasyon miktarının artmasıyla sertlik 173 HV’ ye çıkmıştır. 2 saat MA işlemi sonunda hakim olan soğuk kaynaklaşma nedeniyle toz parçacık boyutu artarken sertlikleri de 189 HV’ ye çıkmıştır. 4 saatlik MA işlemi sonunda artan deformasyon pekleşmesi nedeni ile toz parçacık boyutlarında azalma, sertliklerinde ise artma

tespit edilmiştir (210 HV). 8 saat MA işlemi sonunda tozlarda lameli yapı hakim olup, sertlik değeri 239 HV olarak tespit edilmiştir. Tozlardaki lamelli yapının artması, artan MA sürelerinde toz sertlik ölçümlerini zorlaştırmıştır. Çünkü, sertlik cihazının batıcı ucu lameller arasına geldiğinde sertlik değerlerinin düşük çıkmasına neden olmuştur. Bu nedenle sertlik ölçümleri titizlikle yapılmıştır. 12 saatin sonunda tozlardaki kırılma ve sertlik artışının devam ettiği tespit edilmiştir (276 HV).

Lameller arası mesafe homojen dağılımlı mekanik alaşımlanmış süperalaşım ODS tozların elde edilmesi için önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, lameller arası mesafenin artan MA süresine bağlı olarak, 8 saatte 2  $\mu\text{m}$ , 12 saatte 1 $\mu\text{m}$ , 16 saatte 0,5  $\mu\text{m}$  ve 24 saatte ise tamamen kapanması homojen dağılımlı süperalaşım ODS tozların elde edildiğini göstermiştir. 16 saat MA işlemi sonunda, soğuk kaynak sonucu oluşan toz parçacıklarındaki lameller arası mesafenin ve parçacık boyutlarındaki azalmanın devam ettiği görülmüştür. Diğer taraftan, artan deformasyon pekleşmesi nedeniyle sertlik 301 HV olarak tespit edilmiştir. 24 saat MA işlemi sonunda toz parçacıklarının kırılmaya devam etmesi ve mikron altı seviyelerde olmaları nedeniyle sertlik ölçümleri yapılamamıştır.



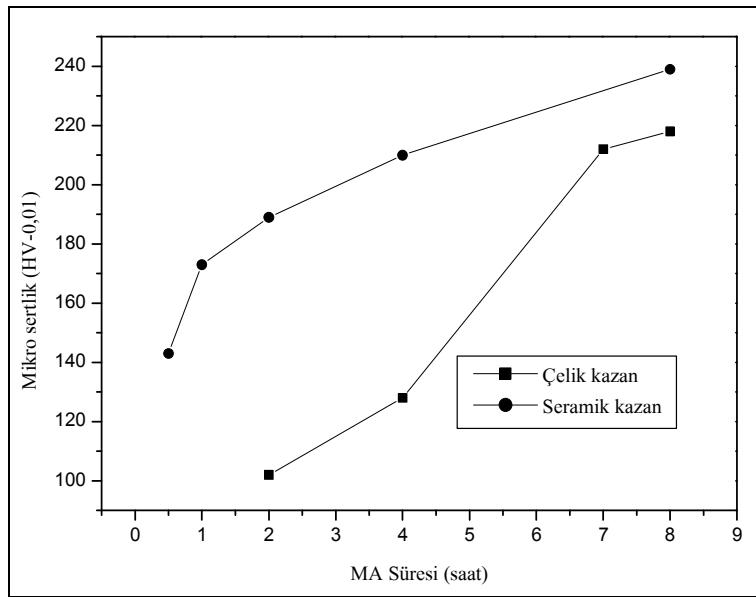
Şekil 6.12. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik değişimi

Şekil 6.13’de Her iki kazanda 8 saat’e kadar değişik sürelerde öğütülmüş tozlara ait mikro sertlikler karşılaştırılmıştır. Çelik kazanda  $\frac{1}{2}$  ve 1 saat öğütülmüş tozlar elemental halde ve kırılma aşamasında oldukları için sertlik ölçümleri yapılamamıştır. Her iki kazanda da artan MA süresi tozlarda sertlik artışına neden olmuştur. Seramik kazanda düşük sürelerde öğütülmüş tozlardaki mikro sertlik artışı, çelik kazanda öğütülmüş tozlardaki mikro sertlik artışından daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Örneğin, seramik kazanda 4 saat öğütülen tozların mikro sertlik değerleri ile çelik kazanda 7 saat öğütülen tozların mikro sertlik değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, seramik kazanda öğütücü bilyelerden elde edilen öğütme enerjisi, çelik kazanda elde edilen öğütme enerjisinden daha fazla olduğunu göstermektedir.

Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda da, MA süresi attıkça tozların mikro sertlik değerlerinin arttığı belirtilmiştir. Nikel esaslı süper alaşım tozları değişik çaptaki (6-5/6" ve 10 mm) bilyelerle değişik sürelerde (5-10-15 ve 24 saat) dikey bir atritörde

öğütülmüşler ve artan MA süresi ile toz mikro sertliklerinin arttığı belirtilmiştir [Evin, E., 2003].

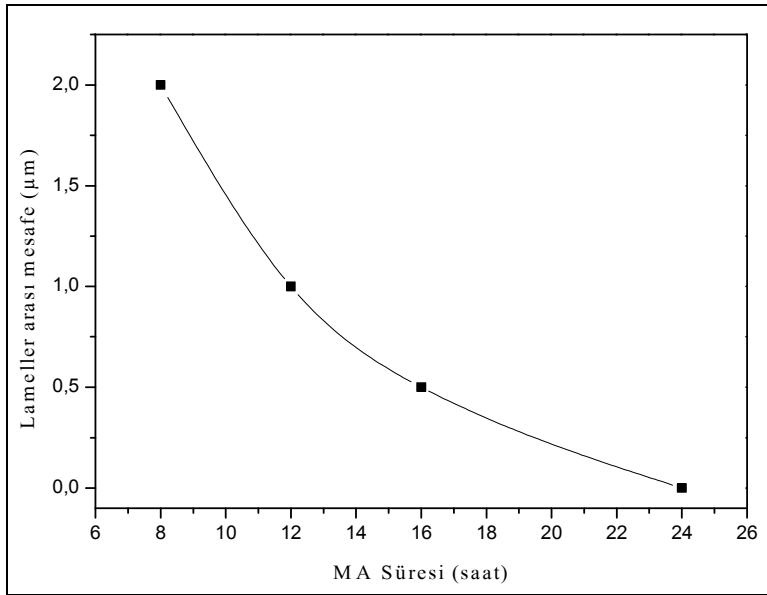
Bu konu ile ilgili yapılan başka bir çalışmada da demir esaslı süper alaşım tozları dikey bir atritörde değişik sürelerde (1-2-10-24 ve 48) saat) öğütülmüş ve artan MA süresi ile toz mikro sertliklerinin arttığı belirtilmiştir. 1 saat MA işlemi sonunda tozların mikro sertliği 292 HV, 2 saat sonunda 313 HV, 10 saat sonunda 323 HV, 24 saat sonunda 382 HV ve 48 saat sonunda ise 525 HV olduğu tespit edilmiştir [Kılınç, 1999]. Başka bir çalışmada da Ni esaslı süperalaşım tozları laboratuvar amaçlı bir atritörde değişik süreler de öğütülmüş ve artan MA süresine bağlı olarak toz mikro sertliklerinin arttığı görülmüştür [Zibiral, 1996].



Şekil 6.13. Mekanik alaşımlama süresine bağlı mikro sertlik değişimi

Artan MA süresine bağlı olarak lameller arası mesafe değişimi Şekil 6.14'de verilmiştir. Artan MA süresi ile lamelli yapının incelmesi ve lameller arası mesafenin azaldığı tespit edilmiştir. Lamelli yapının 8 saat sonunda meydana geldiği, lameller

arası mesafenin yaklaşık 2  $\mu\text{m}$  ve lamel boy/en oranı 15/1 olduğu tespit edilmiştir. 12 saat sonunda lameller arası mesafe (1  $\mu\text{m}$ ) ve lamel boy/en oranının azaldığı (10/1) görülmüştür. 16 saat sonunda, tozların küresel yapıyı korudukları, lameller arası mesafenin kapanmaya devam ettiği (0,5  $\mu\text{m}$ ) ve lamel boy en oranının 10/1 civarında olduğu görülmüştür. 24 saat sonunda da tozlar küresel yapıda olup, lameller arası mesafenin tamamen kapandığı ve lamel boy en oranının 10/1 civarında olduğu görülmüştür. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, artan öğütme süresine bağlı olarak lamelli yapının inceldiği ve lameller arası mesafenin azaldığı belirtilmiştir. [Suryanarayana, 2004].



Şekil 6.14. MA süresine bağlı lameller arası mesafe değişimi

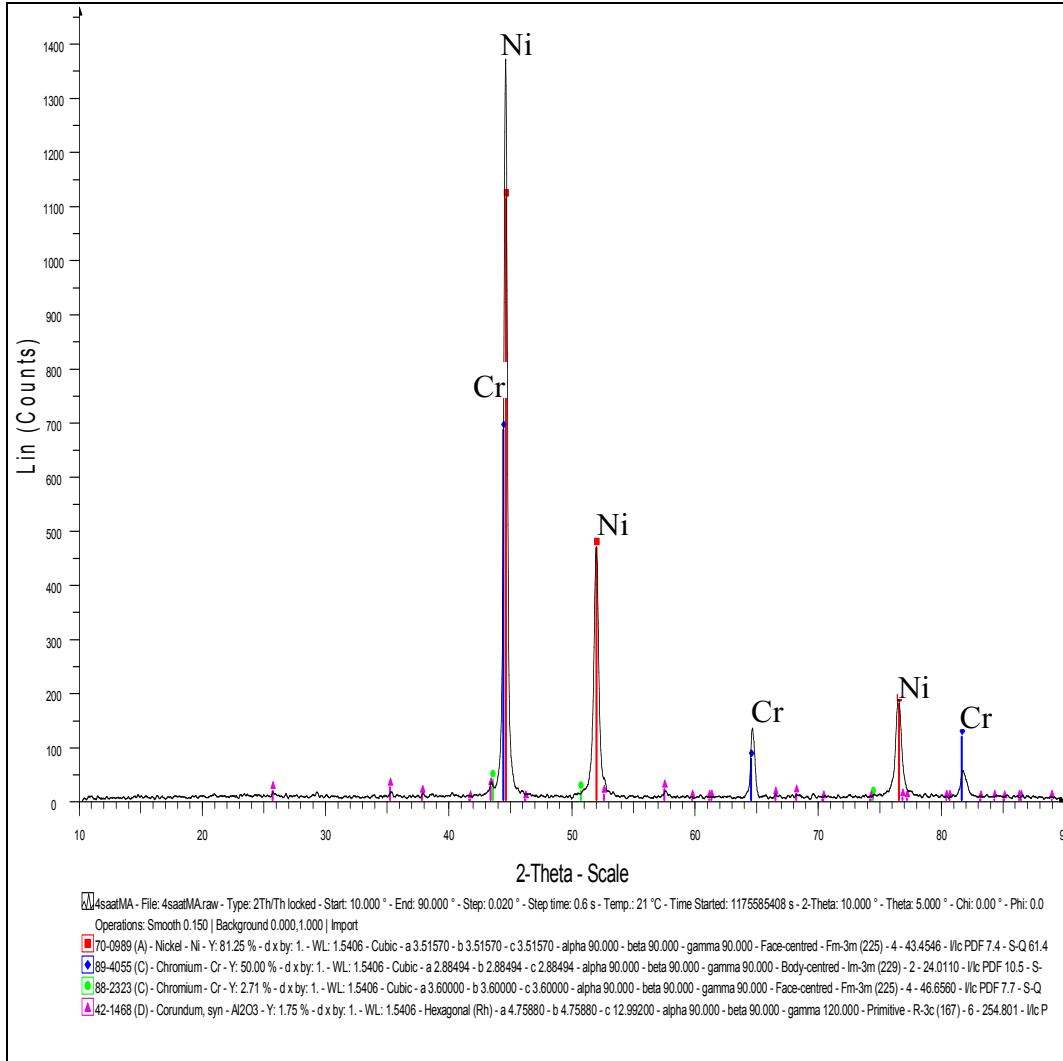
#### 6.2.4. Tozların X-RD analizleri

Öğütme esnasında tozlar arasında meydana gelebilecek muhtemel bileşikleri tespit etmek amacıyla seramik kazanda, farklı sürelerde (4, 8, 12, 16, 24 saat) öğütme işlemi uygulanan tozların X-RD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil

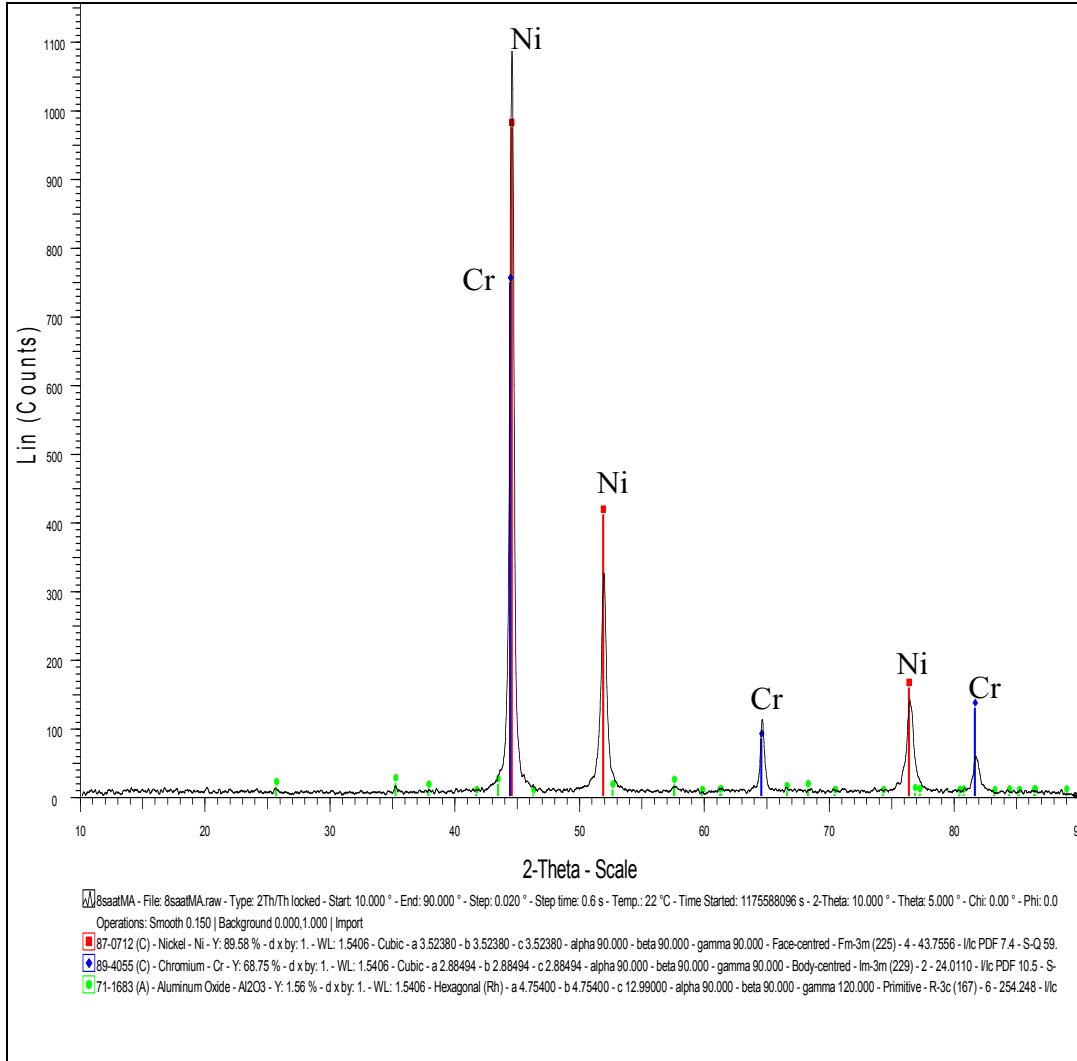
6.15-19'de sırası ile verilmiştir. X-RD analizleri, 4, 8, 12, 16 ve 24 saat sonunda toz yapılarında farklı bir bileşik yada amorf yapının henüz oluşmadığını göstermiştir.

Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada, ön alaşımlanmış iki farklı toz bileşimi, (Ni-%13,3Al- %2,1 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ni-%50Al- %2,1 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) titreşimli bilyeli öğütücüde 50 saat öğütülmüş ve XRD analizleri yapılmıştır. MA esnasında tozların tamamen B2-NiAl bileşimine dönüştüğü tespit edilmiştir [Grahle ve Arzt, 1997]. PM 1000 ile benzer bileşim ve mikro yapıya sahip olan MA 754 alaşımında saf Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in yerine yitrium alüminanın var olduğu belirtilmiştir [Howson ve ark., 1980]. Bu bileşiklerin alaşımın üretimi esnasında, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacıklarının bir çoğu Al ile katı çözelti içerisinde reaksiyona girmeleri ile oluştuğu belirtilmiştir [Sha ve Bhadeshia 1994].

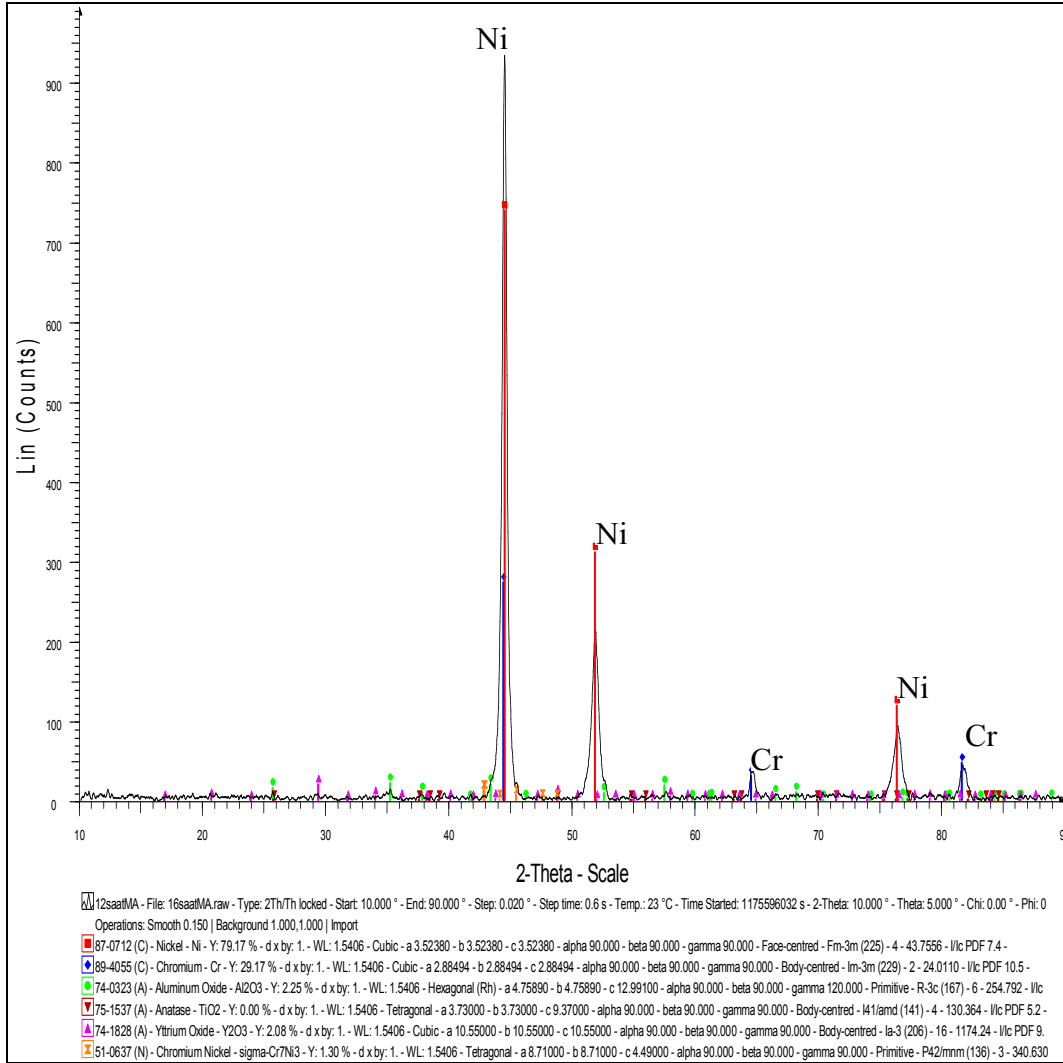
Uzun süreli ( 50 saat ve üzeri) yapılacak öğütme işlemlerinde, Ni-Al- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alaşım sistemlerine ait bileşiklerin oluşabileceği düşünülmektedir.



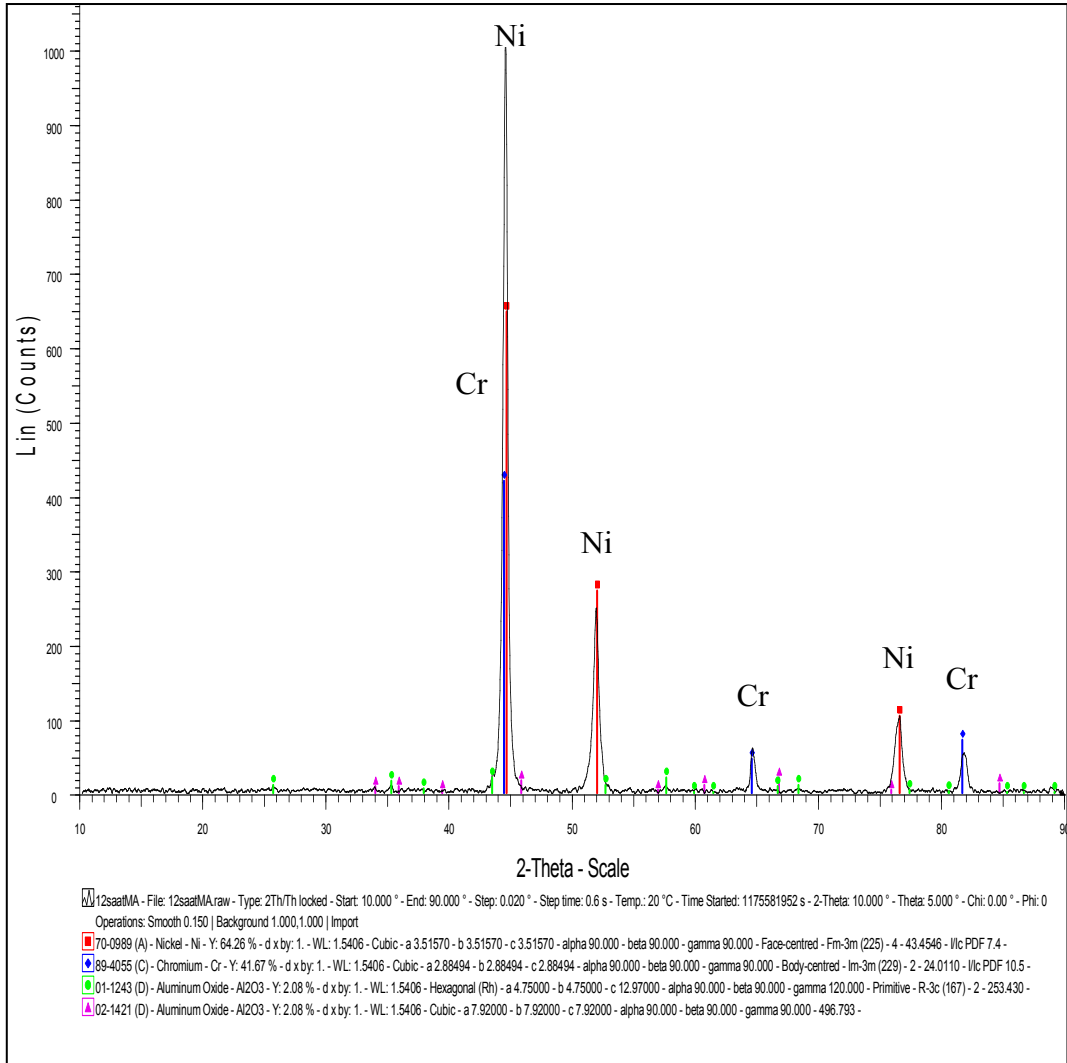
Şekil 6.15. 4 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi



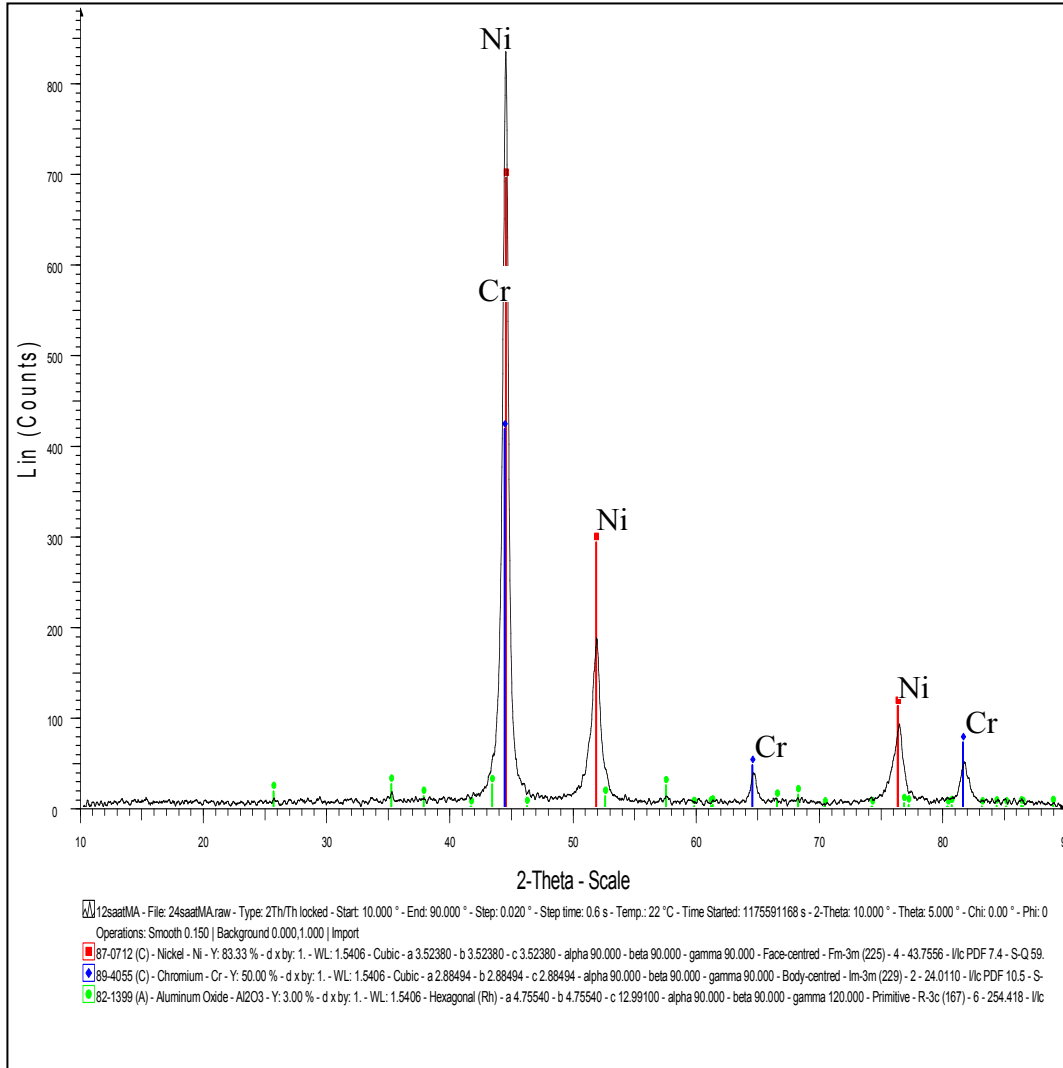
Şekil 6.16. 8 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi



Şekil 6.17. 12 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi



Şekil 6.18. 16 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi



Şekil 6.19. 24 Saat MA sonrası tozların X-RD analizi

### 6.2.5. Tozların preslenmesi ve sinterlenmesi

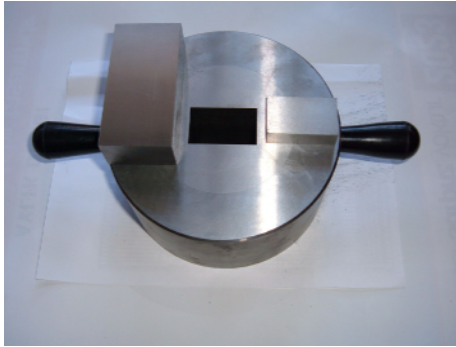
Seramik kapta 8 saat MA işlemi uygulanan tozlardan çapraz kırılma ve oksitlenme deney numunesi hazırlamak için sinterleme ve %75 deformasyondan kaynaklanan hacim daralması da hesap edilerek yaklaşık 160 g toz'a 15 g akresol ilave edilerek karıştırılıp preslenmiştir. Çelik kapta 8 saat MA işlemi uygulanmış tozların preslenmesinde akresol bağlayıcı iyi sonuç verdiği için seramik kapta üretilen tozların preslenmesi esnasında da akresol kullanılmıştır. Tozlar yaklaşık 30 MPa

presleme basıncında preslenmiş ve 30x50x30 (genişlik x boy x yükseklik) ebatlarında blok numuneler elde edilmiştir. Yüksek presleme basıncında tozların kalıptan blok numune şeklinde çıkmadıkları görülmüş ve bu nedenle düşük presleme basıncı kullanılmıştır. Düşük presleme basıncının, blok numune ham yoğunluğuna ve sinterleme sonrası yoğunluğuna olumsuz etkisi görülmüştür. Ancak, mekanik ve oksitlenme deneyleri, numunelerin %75 deformasyon ve 1325°C'de 1 saat İYK işleminden sonra uygulandığı için düşük presleme basıncının etkisi önemini yitirmektedir. Çünkü, Ø15 mm'lik kalıpta yüksek presleme basıncı (250 MPa) ile preslenen yuvarlak kesitli numunelerin % 75 deformasyon sonrası yoğunlukları %96 civarında olmuştur. Mekanik ve oksitlenme deneylerinde kullanılacak numuneler, 30 MPa presleme basıncı ile presleme, 1200°C'de 1 saat sinterleme ve %75 deformasyon işlemleri sonrası yoğunluğu %95'e çıkmış ve İYK sonrasında ise %92 olmuştur. Termo mekanik işlemlerle numune yoğunluğunda meydana gelen bu artışın, düşük presleme basıncından kaynaklanan düşük yoğunluk etkisini ortadan kaldırdığı görülmüştür.

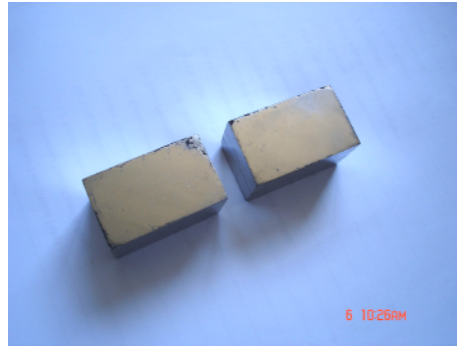
Resim 6.31.a'da çapraz kırılma numuneleri için toz kalıbı verilmiştir. Sinterleme işleminde Şekil 5.1'deki sıcaklık-zaman eğrisi kullanılarak yapılmıştır. Resim 6.31.b'de ise çapraz kırılma testi için hazırlanan blok numunelerin sinterleme sonrası görüntüsü verilmiştir.

Sinterleme için itici güç sisteminin serbest enerjisinin düşürülmesidir. Tanelerin büyümesi ile toplam tane sınırı alanının azalması, gözenek hacmindeki azalma veya gözeneklerin küreselleşmesi gibi etkenler sistemin serbest enerjini azaltır [German, 1994]. Sinterleme esnasında kütle hareketini sağlayan itici güç genellikle parçacık yüzey enerjisidir. Birim hacim başına düşen yüzey enerjisi parçacık çapı ile ters

orantılıdır. Yüzey enerjisi, yüzey alan ile ifade edilir. Be nedenle daha fazla yüzey alanına sahip olan küçük parçacıklar daha fazla yüzey enerjisine sahip oldukları için daha hızlı sinterlenmektedirler [German, 1984]. Başka bir ifade ile yüzey alanının artırılması sinterlemede itici kuvvetin artması demektir. Bu durum tüm sinterleme aşamaları için geçerlidir [Hirschhorn, 1969]. 24 saat MA sonunda toz boyutları çok küçük ( $4,91\mu\text{m}$ ), fakat yüzey alanları ve yüzey enerjileri daha fazla olduğu için sinterlemede daha sağlıklı sonuç alınmıştır.



(a)



(b)

Resim 6.31. Çapraz kırılma kalıbı ve sinterlenmiş blok numuneler

a) kalıp b) blok numuneler

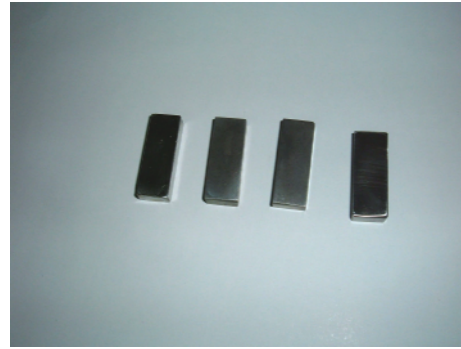
### 6.2.6. Termo-mekanik işlemler ve ikinci yeniden kristalleşme

Çelik öğütme kabında 8 saat MA işlemi uygulanmış tozların, % deformasyon oranı ve İYK bağlı olarak yapılan mikro yapı incelemelerinde, %75 deforme edilen ve  $1350^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat İYK işlemi yapılan numunede tane yapısının iri olduğu, ancak İYK sonrası numune yüzeyinde yüksek sıcaklık ve iç enerji fazlalığından kaynaklanan kabarmalar görülmesi nedeni ile %75 deformasyon ve  $1325^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat İYK sonrasında elde edilen tane yapısının mekanik ve oksitlenme deneyleri için daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu mikro yapıdan elde edilen bilgiler

doğrultusunda, seramik öğütme kabında 8 saat MA işlemi uygulanmış tozlar, 160 g halinde akresol bağlayıcı ile preslenip sinterlendikten sonra iç yapının inceltilmesi, ikinci yeniden kristalleşme için gerekli iç enerjinin ve yoğunluğun artırılması için numuneler 1200°C'den şahmerdan vasıtasıyla %75 oranında deforme edilmiş ve 1325°C'de 1 saat İYK işlemi uygulanmıştır. 6.32.a ve 6.32.b' de sinterleme sonrası, %75 deforme edilmiş numunelerin tel erozyonla içleri boşaltılmış resimleri görülmektedir.



(a)

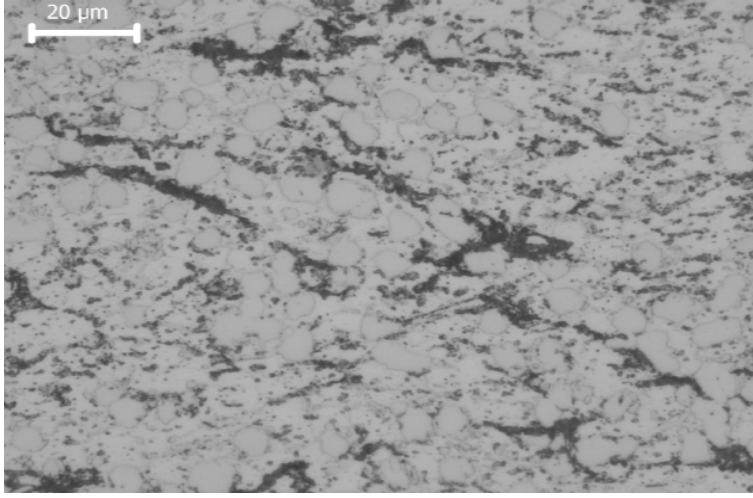


(b)

Resim 6.32. %75 Deformasyon sonrası

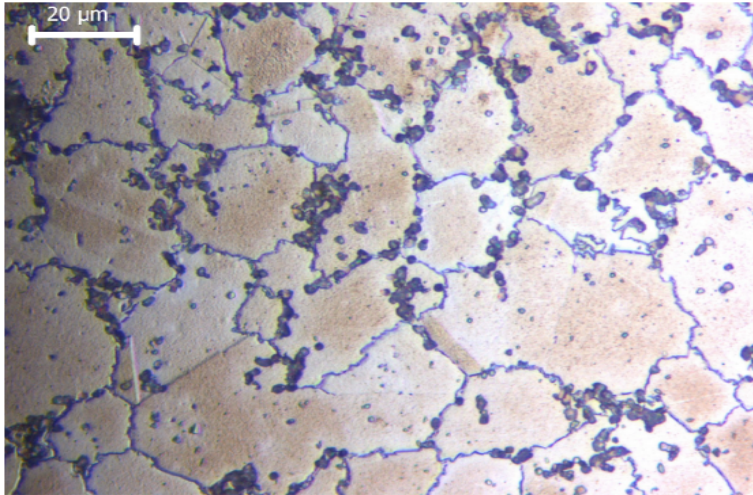
a) tel erozyonla içleri boşaltılmış numuneler b) iç kısımları

Resim 6.33'de % 75 oranında deforme edilen ve %95 yoğunluğa sahip mekanik ve oksitlenme deneylerinde kullanılan numunenin Marbel dağlayıcı ile dağlanmış mikro yapısı verilmiştir. Termo-mekanik işlem sonrasında yapıda yaklaşık 5-10 µm arasında alt tanelerin oluştuğu görülmüştür.

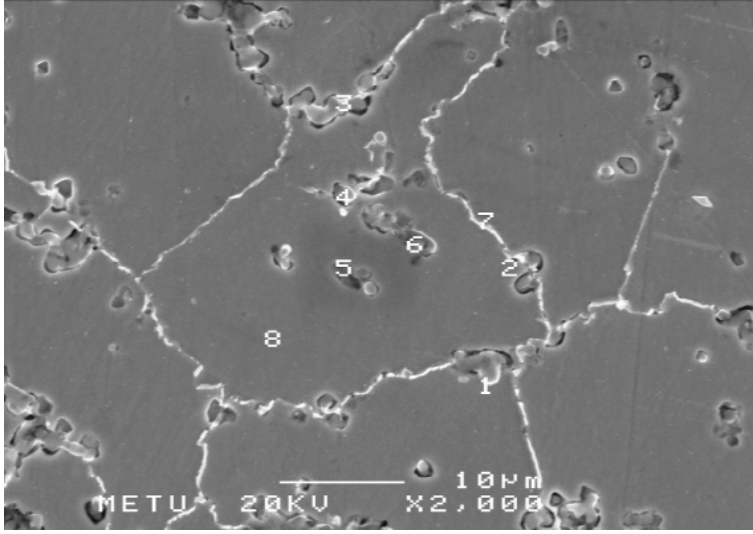


Resim 6.33. %75 Deforme edilmiş numuneye ait optik mikroskop görüntüsü (x500)

Resim 6.34'de %75 deformasyon sonrası 1325°C'de 1 saat ikinci yeniden kristalleşen ve %92 yoğunluğa sahip yapının, Marbel dağılayıcı ile dağlanmış optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Bu numune mekanik ve oksitlenme deneylerinde kullanılmıştır. Yapıda, yaklaşık 80 μm boyutunda düzensiz şekilli taneler ve testere dişli tane sınırları dikkat çekmektedir. Resim 6.35'de ise aynı numunenin İYK sonrası SEM görüntüsü verilmiştir.



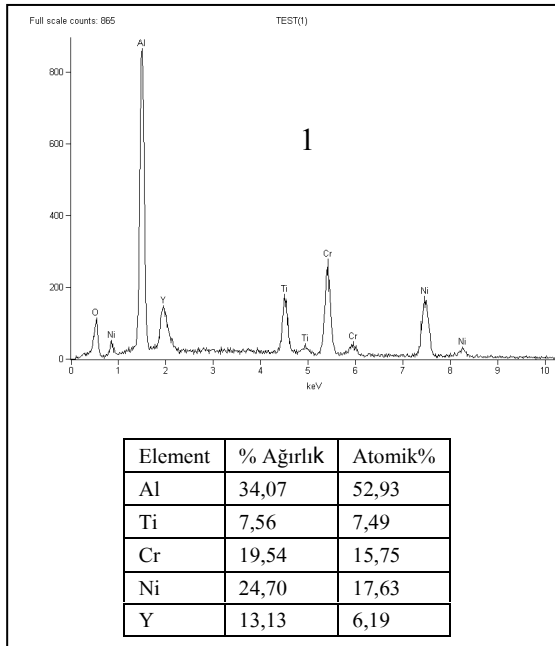
Resim 6.34. %75 Deformasyon sonrası 1325°C'de 1saat İYK sonrası taneler ve tane sınırlarındaki oksit parçacıkları optik mikroskop görüntüsü



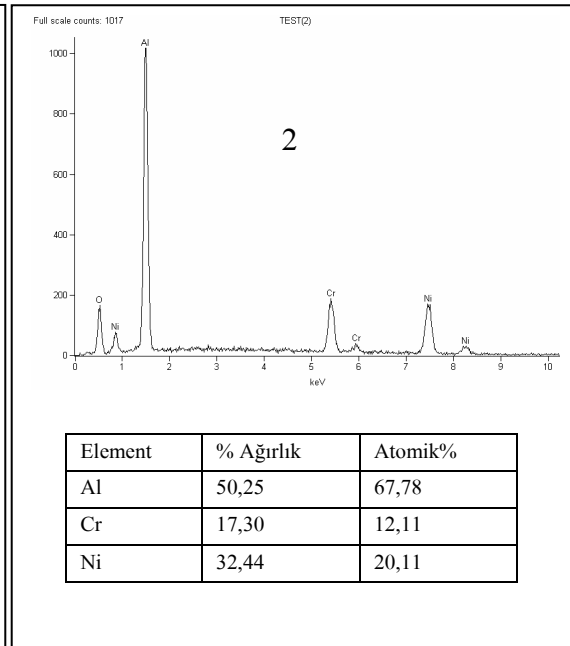
Resim 6.35. Resim 6.34'deki numune içerisindeki 8 değişik noktadan alınan nokta analizi SEM görüntüsü

Optik mikroskop ve SEM çalışmalarında, tane sınırlarında yer alan partiküller dikkat çekmektedir. Bu partiküllerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla Resim 6.34'de verilen yapı EDAX analizi ile araştırılmıştır. Resim üzerindeki numaralı kısımlarda yapılan incelemeler Şekil 6.20.a, 6.20.b, 6.20.c, 6.20.d, 6.20.e, 6.20.f, 6.20.g, 6.20.h' da verilmiştir. Bu sonuçlar, tane sınırlarındaki partiküllerin deneysel süreç esnasında meydana gelen oksitler olduğunu göstermiştir. Bu oksitlerin, ikinci yeniden kristalleşme esnasında tane sınır hareketlerini engelleyerek tane büyümesini yavaşlattığı düşünülmektedir.

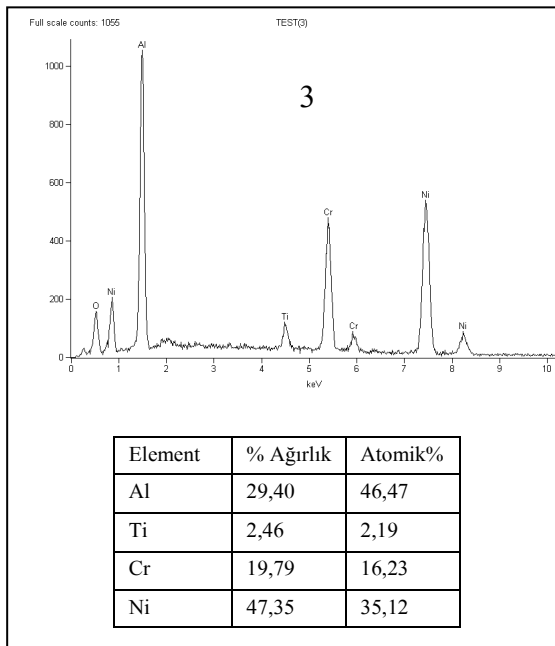
İnce ve iyi dağılmış, birbirinden bağımsız parçacıkların nanometre mesafesindeki varlığı serbest dislokasyonlar ve düşük açılı tane sınırları üzerinde hissedilebilir bir iğnesel güç etkisi meydana getirir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmanın TEM mikroskopisinde oksit partiküllerinin küçük açılı tane sınırlarında var olduğu ve bu partiküllerin kama etkisi meydana getirdiği belirtilmiştir [Hayama ve ark., 2004].



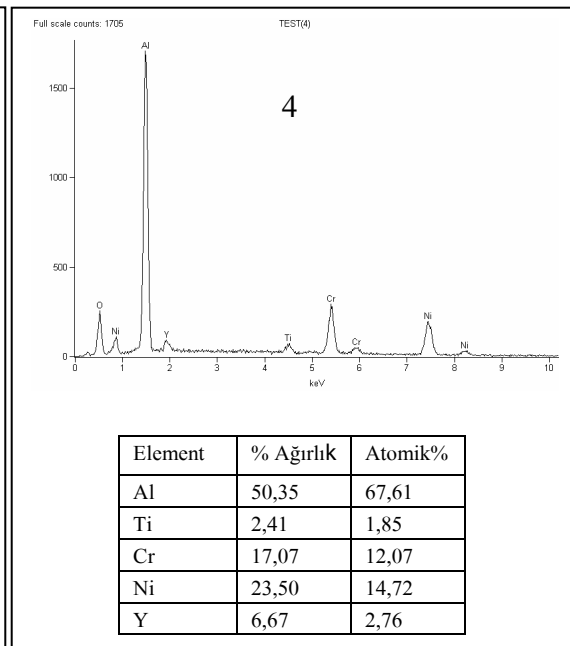
(a)



(b)



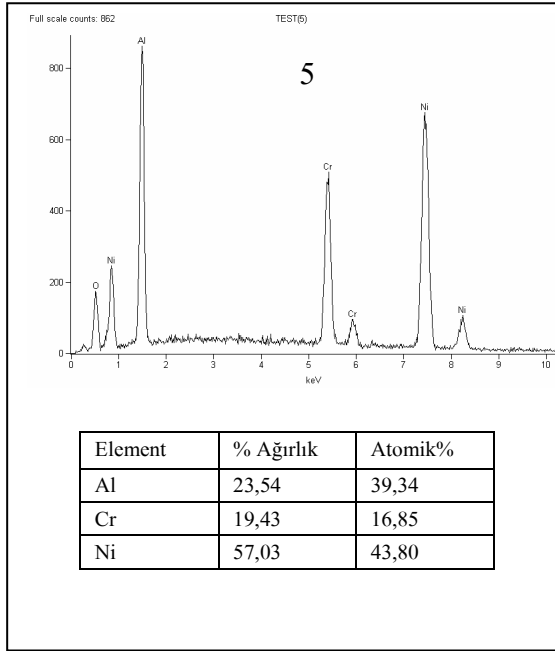
(c)



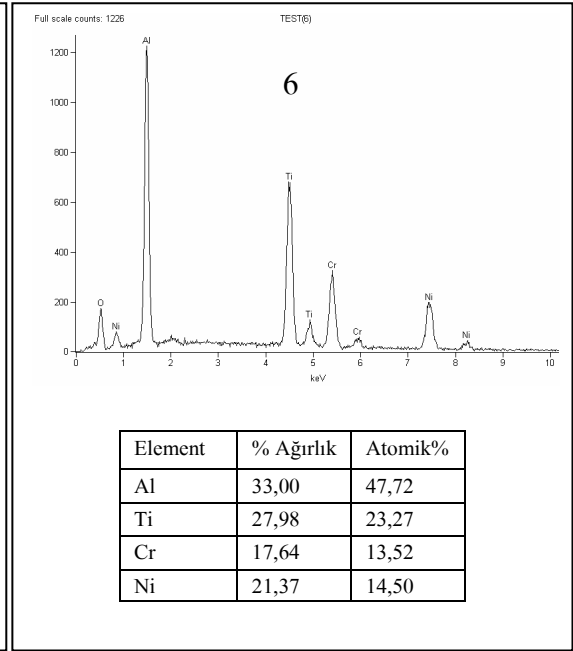
(d)

Şekil 6.20. EDX Analiz sonuçları

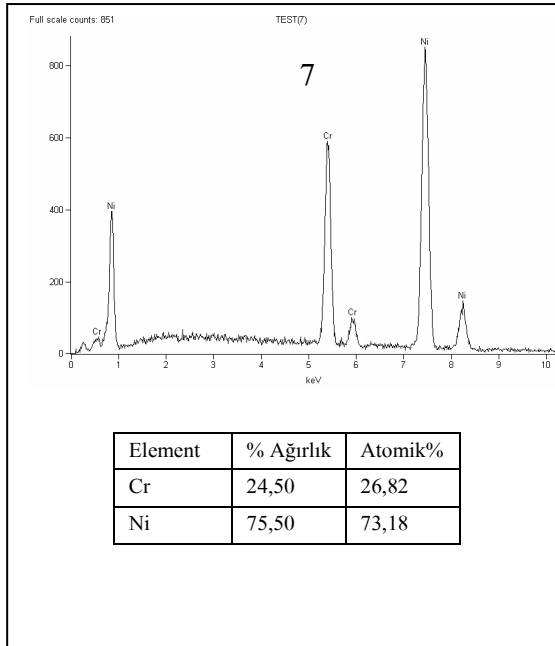
a) 1 nolu bölge b) 2 nolu bölge c) 3 nolu bölge d) 4 nolu bölge  
e) 5 nolu bölge f) 6 nolu bölge g) 7 nolu bölge h) 8 nolu bölge



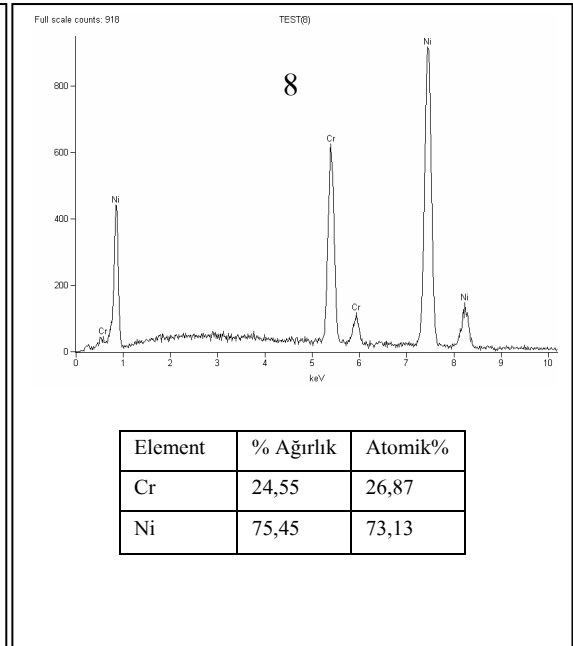
(e)



(f)



(g)

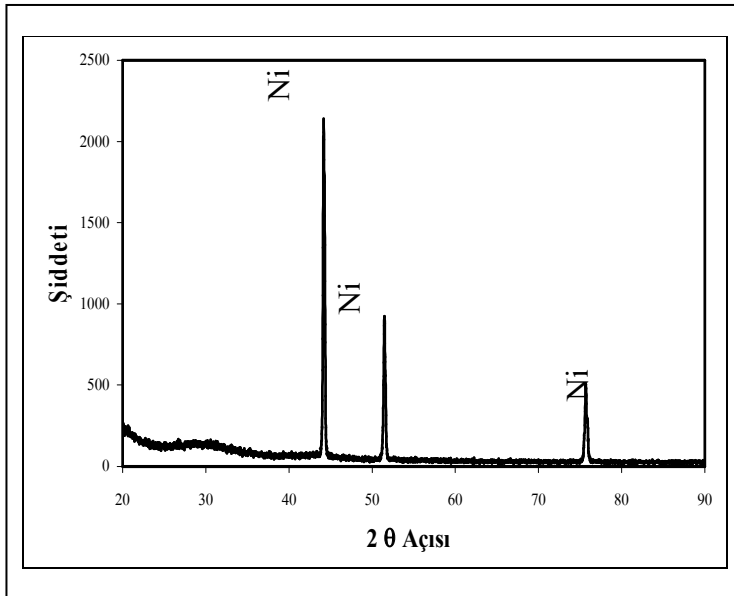


(h)

Şekil 6.20. (Devam) EDX Analiz sonuçları

- a) 1 nolu bölge b) 2 nolu bölge c) 3 nolu bölge d) 4 nolu bölge  
e) 5 nolu bölge f) 6 nolu bölge g) 7 nolu bölge h) 8 nolu bölge

Resim 6.34 ve 6.35'deki yapının Türkiye Atom Enerjisi Kurumunda (TAEK) bulunan Bruker D 8 Advance markalı cihazda XRD analizleri, oda sıcaklığında yapılmıştır. Yapılan XRD analizinde, 44,20-51,50 ve 75,76  $2\theta$  açısında sırasıyla %100-50 ve 40 oranında pik şiddeti tespit edilmiştir. Numune analizinden elde edilen  $2\theta$  açıları, nikelin  $2\theta$  açısına benzerlik göstermiştir. Çünkü, nikelin; 44,370-51,596 ve 76,084  $2\theta$  açısında sırasıyla %100-50 ve 40 oranında pik şiddeti gösterdiği Hull tarafından tespit edilmiştir [Hull, 1921]. Numune X-RD sonuçları, nikel elementi X-RD sonuçları ile karşılaştırıldığında,  $2\theta$  açılarının küçüldüğü görülmüştür. Bu küçülmenin, nikel matris içine ilave edilen alaşım elementlerinin (özellikle krom), mekanik alaşımlanması, sinterlenmesi, deformasyonu ve İYK'si esnasında matris içerisinde katı çözelti (Ni-Cr katı çözeltisi) oluşturması, kristal kafes parametrelerini kısmen de olsa değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 6.21'de, Resim 6.34 ve Resim 6.35'deki yapının XRD analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 6.21. Resim 6.34 ve Resim 6.35'deki yapının XRD analiz sonucu

Ayrıca, Ni-Al alaşım sistemine ait kararlı  $Ni_3Al$  intermetalik bileşiğinin de artan Al miktarına bağlı olarak oluşabileceği düşünülmektedir. Bu kararlı bileşikler, yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemelerin mükemmel mekanik özellik göstermesini sağlar. Çünkü bu bileşikler,  $800^{\circ}C$  gibi yüksek sıcaklıklarda bile kararlı yapılarını korur ve malzemelerin çok iyi akma dayanımı göstermesini sağlar [Prasad ve ark., 2000, Lapin, 1998, Schindler ve ark., 1999]. Ancak, bu çalışmada, numunelerde bu tür bileşikler tespit edilmemiştir.

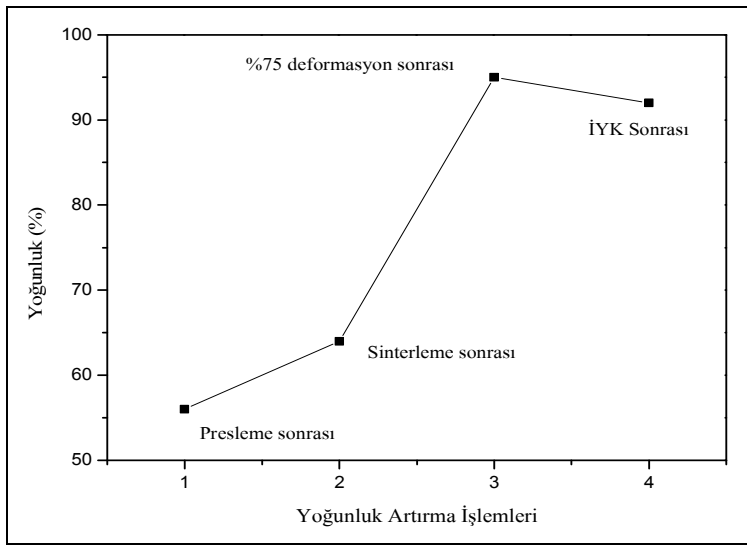
Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, soğuk yığıma vasıtasıyla %24-44 oranında deforme edilen PM 1000 süperalaşımının ısıtma davranışlarının araştırıldığı bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada ki X-RD analizlerinde alaşımın yapısında kararlı olarak bulunan Y-Al-O bileşiklerinin  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $Al_5Y_3O_{12}$ ,  $Al_2Y_4O_9$  ve  $Al_2O_3$  bileşiklerini oluşturduğu tespit edilmiştir [Hayama ve ark., 2004]. Bu bileşiklerin ODS süperalaşımında var olan  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  Sistemine ait olduğu belirtilmiştir.

### 6.2.7. Blok numunelerin yoğunluk ölçümleri

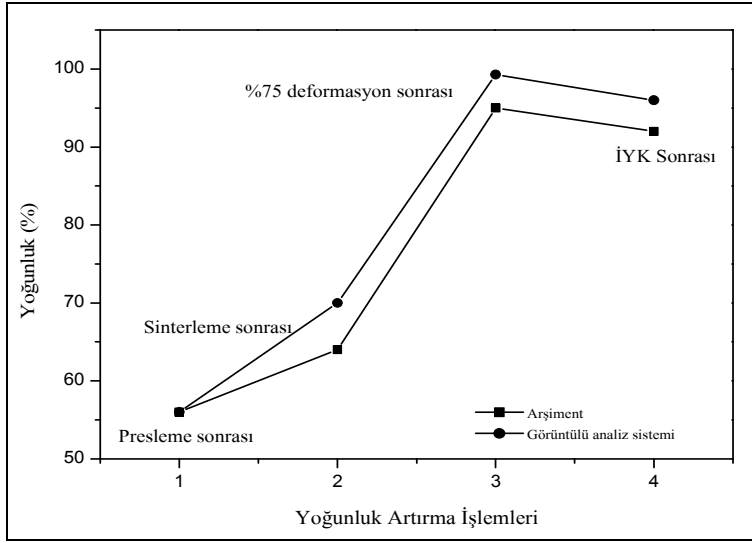
Seramik kapta 8 saat MA tozların mekanik (çapraz kırılma) ve oksitlenme özelliklerini test etmek amacı ile tozlar 160 g halinde preslenerek blok numune üretilmiştir. Presleme sonrası elde edilen blok numunelerin ağırlıkları belirlenmiş ve blok numune yoğunluğu, ağırlık/hacim formülünden hesap edilmiştir. Ham yoğunluk ise, blok numune yoğunluğu / karışım yoğunluğu formülünden %56 olarak hesap edilmiştir. Sinterleme, %75 deformasyon ve ikinci yeniden kristalleşme sonrası yoğunluklar Arşimet prensibi ile hesaplanmıştır. Sinterleme sonrası yoğunluk % 64'e çıkmıştır. %75 deformasyon sonrasında numune yoğunluğu gözle görülür bir artış ile % 95'e çıktığı tespit edilmiştir. İkinci yeniden kristalleşme sonrası ise çok az bir

azalma ile yoğunluğun % 92 oranında olduğu tespit edilmiştir. İYK sonrası yoğunluk düşüşü, İYK esnasında yüksek sıcaklığa bağlı prozite artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 6.22'deki grafik de verilmiştir. Ayrıca, Clemex Image Analysis System (Görüntülü analiz sistem) programı kullanılarak, yüzey alandaki gözenek yoğunluğu hesap edilerek numune yoğunlukları bulunmuştur. Bu analizde, yüzey alandaki gözenek yoğunluğunun üç boyutlu olarak devam ettiği kabul edilmektedir. Görüntülü analiz sistemi ile bulunan sonuçlar Arşimet prensibi ile bulunan sonuçlara paralellik göstermiştir (sinterleme sonrası %70, %75 deformasyon sonrası %99,9 ve bir saat İYK sonrası %96). Her iki yöntemle ait sonuçlar Şekil 6.23'de verilmiştir.

Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Blok numune haline getirilen nikel esaslı bir süperalaşım tozu, presleme sonrası yoğunluğu teorik yoğunluğun %73'ü olduğu ve sinterleme sonrası yoğunluğu teorik yoğunluğun %82'si olduğu tespit edilmiştir [Evin, 2003].



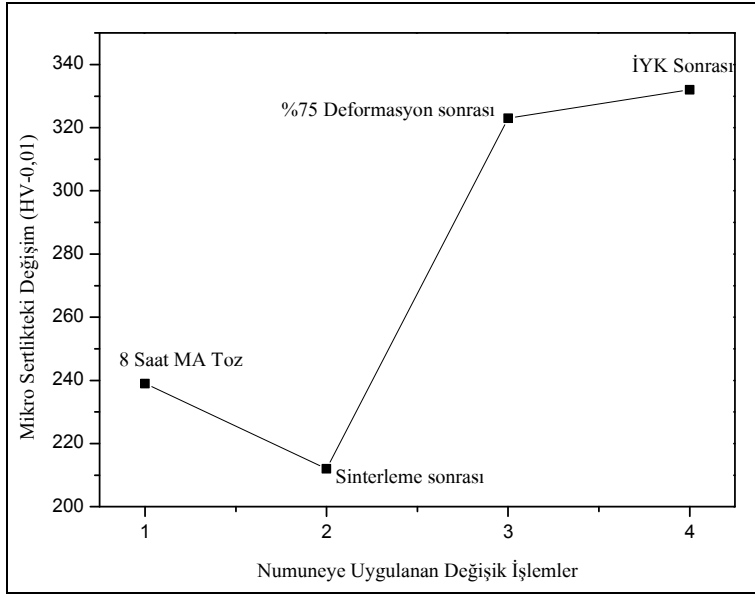
Şekil 6.22. Seramik kapta 8 saat mekanik alaşımlanmış tozun yoğunluk değişimi



Şekil 6.23. Seramik kapta 8 saat MA tozun görüntülü analiz sistem ve Arşimet prensibi yoğunluk karşılaştırması

### 6.2.8. Blok numunelerin mikro sertlik ölçümleri

8 saat MA işlemi sonrası toz mikro sertliğinin 239 HV olduğu tespit edilmiştir. Presleme işlemi ile blok numune haline getirilen tozların sinterleme işlemi sonrası mikro sertlikleri 212 HV'ye düşmüştür. Toz yapısında, soğuk deformasyona bağlı artış gösteren dislokasyonlar toz sertliğinin artmasına neden olmuştur. Sinterleme ısıl işlemi, toz partiküllerindeki dislokasyon sayısını azalttığı için sertlikte düşme görülmüştür. %75 deformasyon sonrası blok numune yapısındaki iç enerji artışı sertliğin tekrar artmasına neden olmuştur (323 HV). 1325 °C' de ikinci yeniden kristalleşme işlemi uygulanan numunenin sertlik değeri 332 HV olmuştur. Yapıda var olan kararlı oksitlerin deformasyon nedeni ile oluşan ve sıcaklık etkisiyle hareket eden dislokasyonları engellemiştir. Değişik işlemler sonunda sertlikte meydana gelen değişim Şekil 6.24'de verilmiştir.



Şekil 6.24. Değişik işlemler sonunda sertlikte meydana gelen değişim

Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin, Nimonic 80 A süper alaşımının sertlik ve deformasyon davranışı dövme şartlarına (dövme sıcaklığı ve dövme hızı) bağlı olduğu belirtilmiş ve dövme şartları ile sertlik arasındaki ilişki incelenmiştir. Numune sertlikleri değişik sıcaklıklarda yapılan sıcak presleme deneyinden sonra ölçülmüş ve azalan dövme sıcaklığı ve artan gerilmeye bağlı olarak sertliğin arttığı tespit edilmiştir. 1150°C de sıcak dövülen numune sertliği 300-340 HV, 1100°C de sıcak dövülen numune sertliği 290-360 HV, 1050°C de sıcak dövülen numune sertliği 310-360 HV ve 1000°C de sıcak dövülen numune sertliğinin de 340-440 HV arasında değiştiği tespit edilmiştir [Kim ve ark., 2001]. Yapılan başka bir çalışmada da, demir esaslı bir süperalaşım tozları sıcak presleme, 2 saat 1150°C de sinterleme ve 1000°C de %30 ve 50 haddeleme işleminden sonra 1350°C de 2 saat İYK işlemi uygulanmış ve bu işlem sonunda numune mikro sertliklerinin 330 HV olduğu tespit edilmiştir [Kılınç, 1999].

### 6.2.9. Çapraz kırılma deneyi

Çapraz kırılma deneyi için hazırlanan numuneler Şekil 5.2'deki aparat vasıtasıyla deneye tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Çapraz kırılma deney sonuçları

Deney adı	Deney adeti	Kırılma esnasında ölçülen ortalama yük (KN)	Ortalama Kopma Mukavemeti (MPa)
Üç Noktalı Eğme	4	14.430	1073.592

Eşitlik 5.2'deki sabit değerler hesap edildiğinde  $0.0744xP$  eşitliği bulunur. Bu eşitlikten faydalanılarak her numune için çapraz kırılma mukavemet değerleri hesap edilmiş ve ortalama bir değer alınmıştır.

$$\text{ÇKM} = \frac{3.P.L}{2.t^2.w} \text{ (MPa)}$$

Resim 6.36. (a-b)'de kırma işlemi uygulanmış numuneler verilmiştir. Kırma işlemi sonunda, destek pimlerinin temas ettiği bölgelerde numune yüzeyi deforme olmuştur. Bu durum, üretilen numunelerin istenilen mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

Ni-12.6 Al-20 Ir-5 Nb Dörtlü alaşım sisteminin oda sıcaklığındaki % 0,2 akma gerilmesinin 1132 MPa olduğu tespit edilmiştir. SEM incelemesinde kırık yüzeyin yumuşak-çukur (ductile-dimple) kırılma yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir [Yu ve ark., 2000]. Yapılan başka bir çalışmada, ticari adı HSS, M2 olan ve toz metal

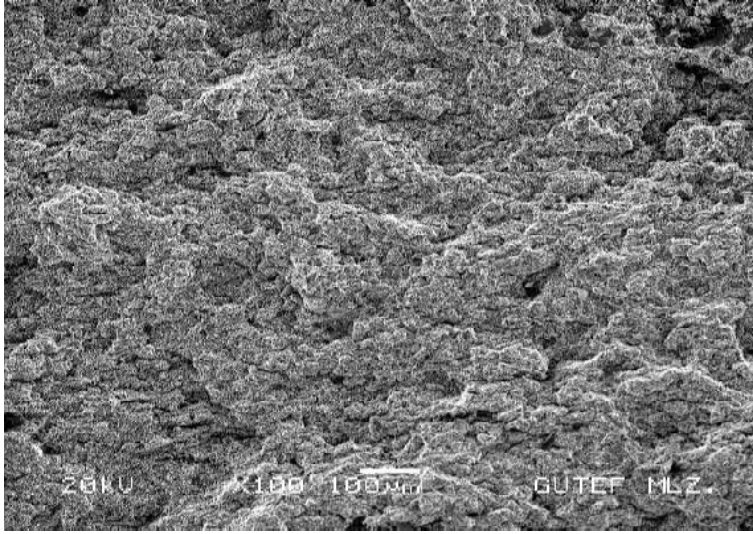
yöntemi ile üretilen demir esaslı yüksek hız çelik tozları 1255°C’de vakum ortamında 30 dakika sinterlendikten sonra 600°C’de 30 dakika hidrojen döngüsüne maruz bırakılmışlar. Bu ısıl işlemlerden sonra sertlikleri ölçülmüş ve üç noktadan eğme deneyleri yapılmış. Deneysel sonucunda, 1250 MPa eğme mukavemeti ve 888 HV sertlik değeri elde edilmiştir [Romano ve ark., 2006].

NiAl tozlarına Ti, Ta ve Mo ilave edilerek Szegvari modelli bir atritörde mekanik alaşımlama işlemi uygulanmış ve sıcak ekstrüzyon ile yoğunlukları artırılmıştır. Mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla oda sıcaklığında basma deneyi uygulanmış ve 1453 MPa akma mukavemetine sahip olduğu ve çukur yapıya kırılma yüzeylerinin olduğu tespit edilmiştir [Hwang ve ark., 1992].

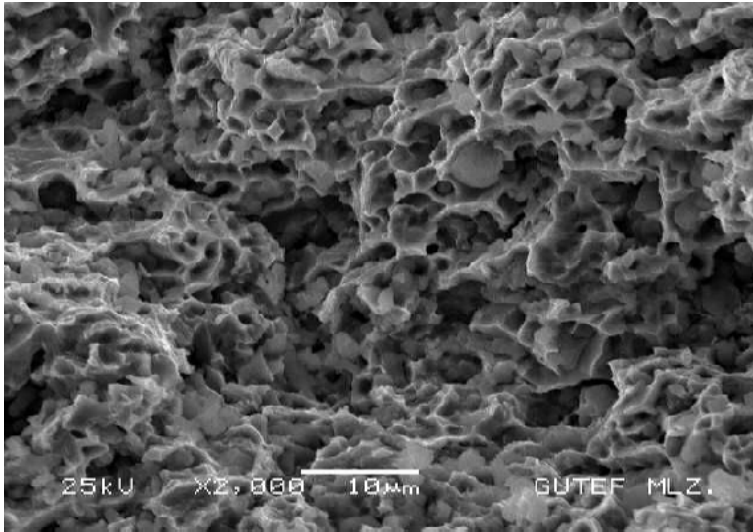


Resim 6.36. Kırma işlemi uygulanmış numuneler  
a) ön görünüş b) yan görünüş

Resim 6.37 ve 6.38’ de kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde kırık yüzeylerin engebeli, gözenekli ve hücreli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Keskin kırılmış yüzeylerin olmaması ve çukur yapının varlığı bize kırılmanın sünek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yapı içerisinde çapları 2-3  $\mu\text{m}$  olan oksit partiküllerinin homojen dağılımı görülmüştür.



Resim 6.37. Genel kırık yüzey SEM görüntüsü



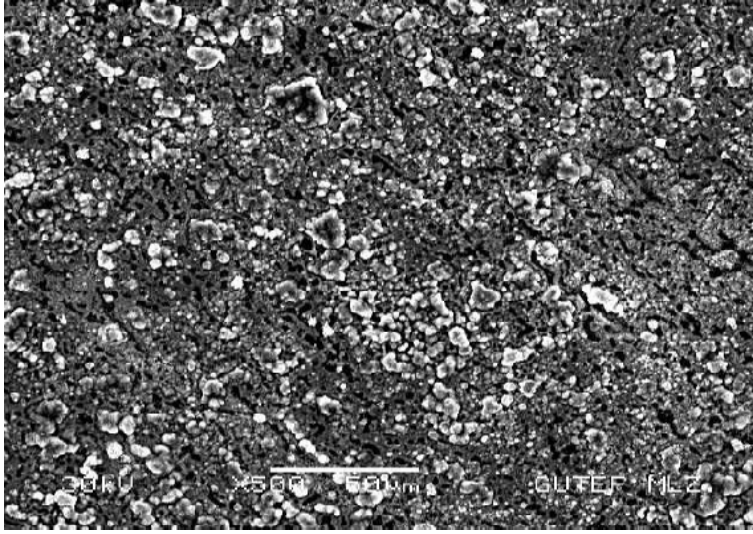
Resim 6.38. Çukur Kırık yüzey SEM görüntüsü

#### 6.2.10. Oksitlenme deneyi

1000°C sıcaklıkta 1, 10, 50 ve 100 saat normal atmosfer şartlarında oksitlenen numunelerin, yüzey görüntüleri ve kırık yüzey SEM ve X-RD incelemeleri yapılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

### 1 Saat oksitlenme deneyi

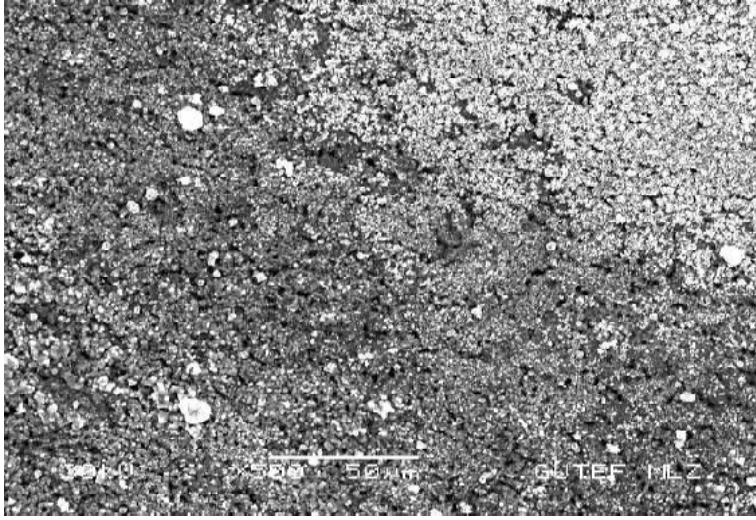
1 saat oksitlenme sonunda, numune yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüsü Resim 6.39'da verilmiştir. Resimde, az miktarda bölgesel bir oksit filmi olduğu ve oluşan oksit filminin ince, oksit partiküllerinin de küçük olduğu dikkat çekmektedir.



Resim 6.39. 1 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü

### 10 Saat oksitlenme deneyi

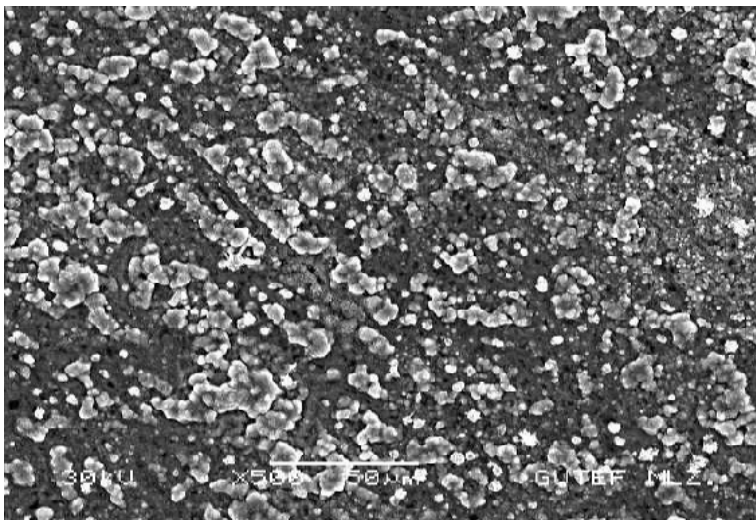
10 saat oksitlenme sonunda, numune yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüsü Resim 6.40'da verilmiştir. Resimde, oksit filminin 1 saat oksitlenmeye göre yüzeyi daha fazla kapladığı görülmektedir.



Resim 6.40. 10 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü

#### 50 Saat oksitlenme deneyi

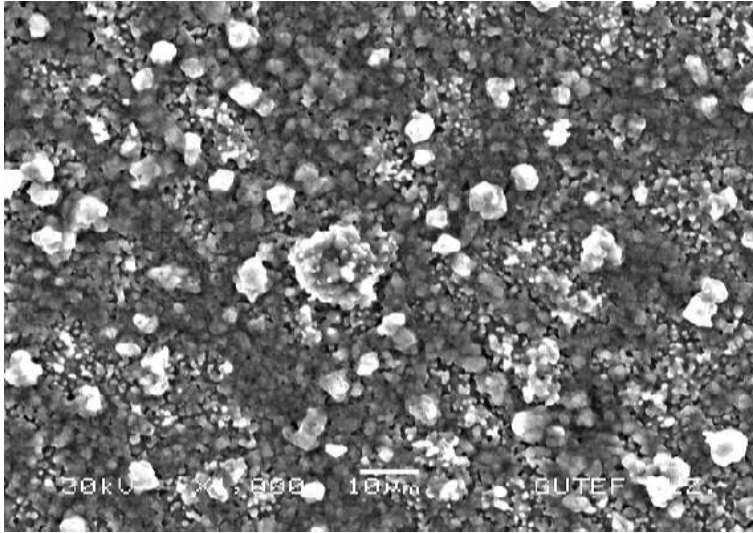
50 saat oksitlenme sonunda, numune yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüsü Resim 6.41'de verilmiştir. Resimde, oksit filminin hemen hemen tüm numune yüzeyini kapladığı ve oluşan oksit partiküllerinin de büyüdüğü görülmektedir. Ayrıca, oksit filminde gözle görülür bir artış olduğu dikkat çekmektedir.



Resim 6.41. 50 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü

### 100 Saat oksitlenme deneyi

100 saat oksitlenme sonunda, numune yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüsü Resim 6.42’da verilmiştir. Resimde, oksit filminin tüm numune yüzeyini kapladığı, yüzeyde oluşan oksit partiküllerinin büyüdüğü (1-10 µm) görülmektedir. Ayrıca, numune yüzeyinde oluşan oksitlerin önceki aşamalara nazaran daha homojen bir görüntü verdiği dikkat çekmektedir.



Resim 6.42. 100 Saat oksitlenen numune yüzeyinin SEM görüntüsü

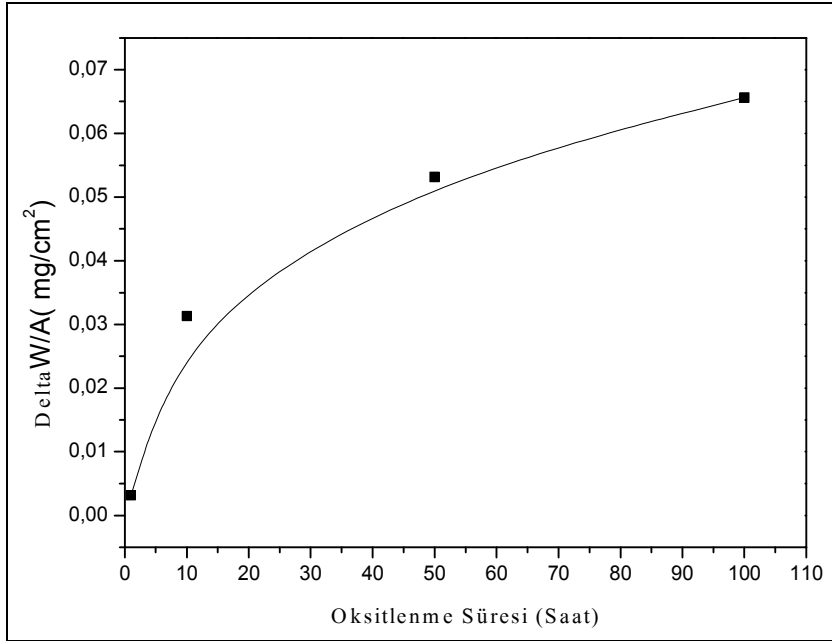
### **6.2.11. Oksitlenme kinetiğinin belirlenmesi**

Oksitlenme deneyleri 1000°C’de dört farklı süre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonrası, birim alandaki ağırlık artışı  $10^{-4}$  hassasiyete sahip terazide tespit edilmiştir. Oksitlenme deneyleri sonrasında elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3’de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 6.3. Oksitlenme deneyleri sonrası elde edilen değerler

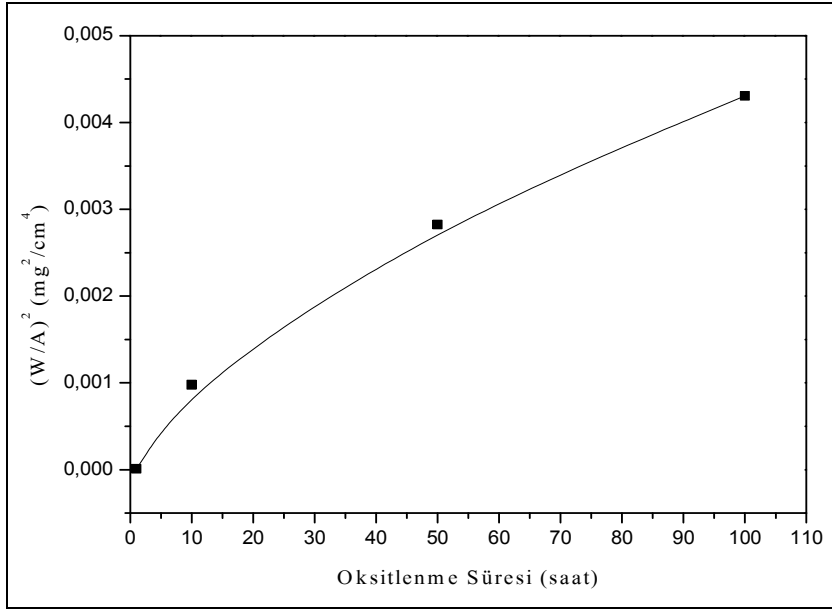
	<b>1000°C</b>	
<b>1 saat oksitlenme</b>	<b>ΔW</b>	:0,1x10 <sup>-3</sup> g
	<b>ΔW/A</b>	:0,0031452 mg/cm <sup>2</sup>
	<b>Alan</b>	:31,79364 cm <sup>2</sup>
	<b>Oksit kalınlığı</b>	:2-3 μm
<b>10 saat oksitlenme</b>	<b>ΔW</b>	:1x10 <sup>-3</sup> g
	<b>ΔW/A</b>	:0,0312940 mg/cm <sup>2</sup>
	<b>Alan</b>	:31,954915 cm <sup>2</sup>
	<b>Oksit kalınlığı</b>	:11 μm
<b>50 saat oksitlenme</b>	<b>ΔW</b>	:1,7x10 <sup>-3</sup> g
	<b>ΔW/A</b>	:0,0531594 mg/cm <sup>2</sup>
	<b>Alan</b>	:31,97982 cm <sup>2</sup>
	<b>Oksit kalınlığı</b>	:17 μm
<b>100 saat oksitlenme</b>	<b>ΔW</b>	:2,1x10 <sup>-3</sup> g
	<b>ΔW/A</b>	:0,0656060 mg/cm <sup>2</sup>
	<b>Alan</b>	:32,00923 cm <sup>2</sup>
	<b>Oksit kalınlığı</b>	:20 μm

Malzemenin oksitlenme karakterini tespit için birim alandaki oksitlenme sonucu ağırlık artışı,  $\Delta W/A$  miktarıyla, oksitlenme süresi arasında bir grafik çizildiğinde parabolik altı bir değişim gözlenmektedir. Bu değişim Şekil 6.25'de gösterilmiştir. Şekil 6.25'de görüldüğü gibi artan oksitlenme süresi ile birlikte numunelerin ağırlığında az bir artış olmaktadır. 1000°C'de 100 saat oksitlenme işleminden sonra bile 0,0656060 mg/cm<sup>2</sup>'lik bir oksitlenme davranışı tespit edilmiştir. Bu durum malzemenin çok iyi oksitlenme direncine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.25.  $\Delta W/A$  Miktarıyla, oksitlenme süresi arasındaki ilişki

Ni esaslı ODS süperalaşımın oksitlenme karakterini tespit etmek amacıyla, parabolik oran kanununu Şekil 6.25'deki oksidasyon davranışına uygulamada,  $(\Delta W/A)^2 = k_p \cdot t$  eşitliği kullanılabilir. Burada;  $k_p$  parabolik oran sabiti,  $t$  oksidasyon süresi (saat),  $\Delta W/A$  ise birim alandaki oksitlenme miktarı ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) olarak kullanılmaktadır. parabolik oran sabiti  $k_p$ 'nin tespit edilebilmesi için,  $(\Delta W/A)^2$  ile oksidasyon süresi ( $t$ ) arasındaki değişim bir grafik halinde çizildiğinde Şekil 6.26'daki eğim elde edilir.



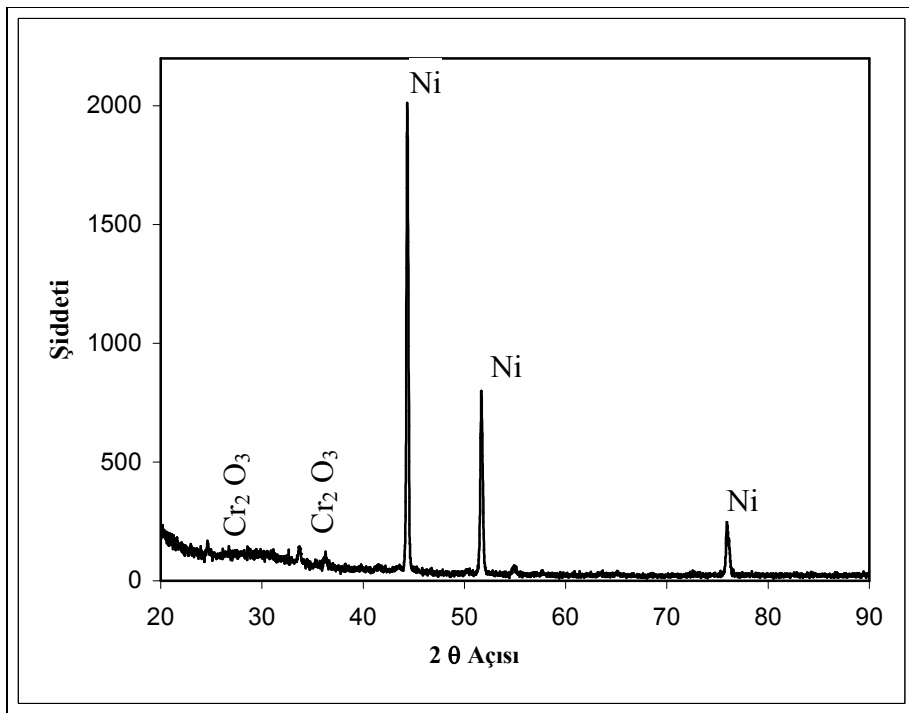
Şekil 6.26. ( $\Delta W/A$ )<sup>2</sup> Miktarıyla, oksitlenme süresi arasındaki ilişki

Ni esaslı ODS süperalaşımının oksitlenme karakterini tespit amaçlı yapılan bir çalışmada, farklı sıcaklık (900 ve 1000°C) ve sürelerde (5, 10, 50, 100 saat) numuneler saf oksijen altında oksitlenme deneyine tabi tutulmuş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir [Evin, 2003]. Her ne kadar süperalaşım malzemelerinde bu tür oksitlenme neticesinde çoğunlukla parabolik oksitlenme tavrı görülse de bu malzemelerin çok uzun süreli yüksek sıcaklık ortamlarına maruz kalacakları düşünülürse, parabolik altı oksitlenmenin daha çok istenen bir oksitlenme tavrı olduğu düşünülebilir. Bu tür oksitlenmede oksit yapıcı alaşım elementleri daha uzun sürelerde yapıdan uzaklaşır, dolayısıyla kimyasal bileşim değişimi yavaş gerçekleşir, bu da malzeme ömrünün artmasına sebep olur.

### 6.2.12. Oksitlenme sonrası X-RD analizleri

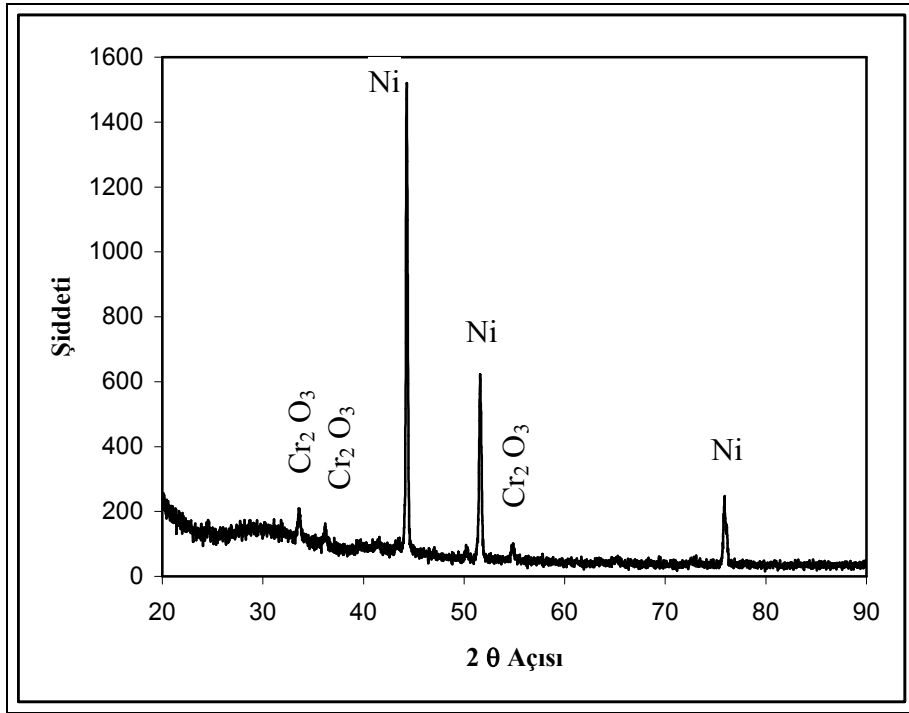
Değişik sürelerde (1, 10, 50, 100 saat) oksitlenmiş numunelerin yüzeylerinden alınan X-RD analizleri Şekil 6.(27-30)'da verilmiştir. Şekil 6.27'de 1 saat süreyle oksitleme

işlemi uygulanan numunenin X-RD analizinde, Ni esaslı süperalaşımların yüzeyinde oluşması istenen koruyucu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'ün çok az miktarda oluştuğu görülmektedir. Analizde, 24,96 ve 33,86 2 tetha ( $2\theta$ ) açılarında krom oksit'in varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  rhombohedral kristal yapıya sahip olup, bu yapıya ait en iyi pikler 58,430 ve 82,116 2 tetha açılarında olduğu belirlenmiştir.



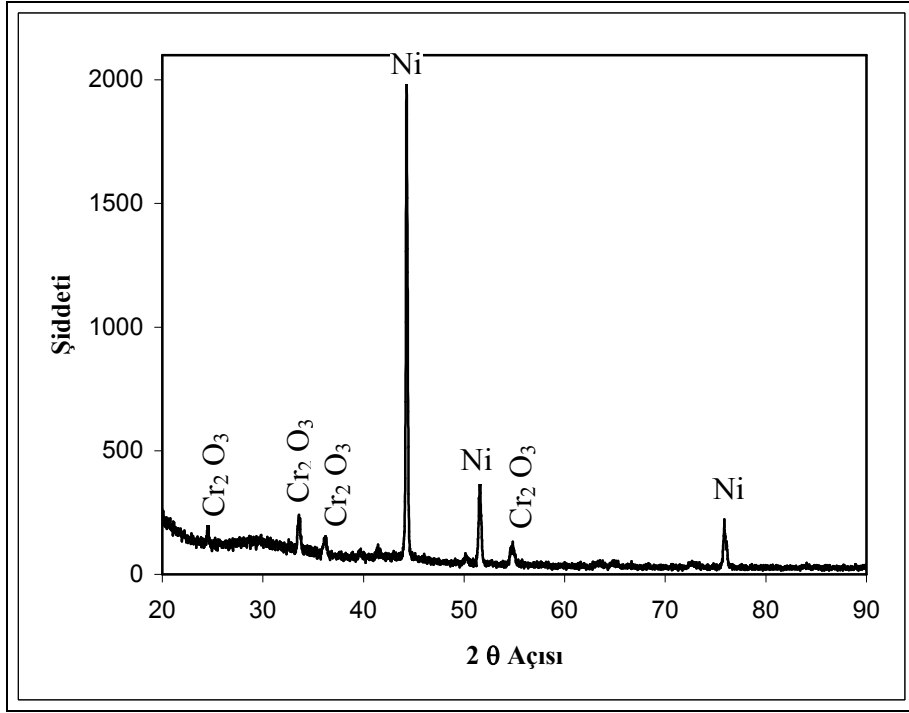
Şekil 6.27. 1 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi

Şekil 6.28'de 10 saat süreyle oksitleme işlemi uygulanan numunenin X-RD analizi verilmiştir. Numune yüzeyinde oluşan koruyucu oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) pik şiddeti, 1 saat oksitlenen numune pik şiddetine göre arttığı görülmektedir.



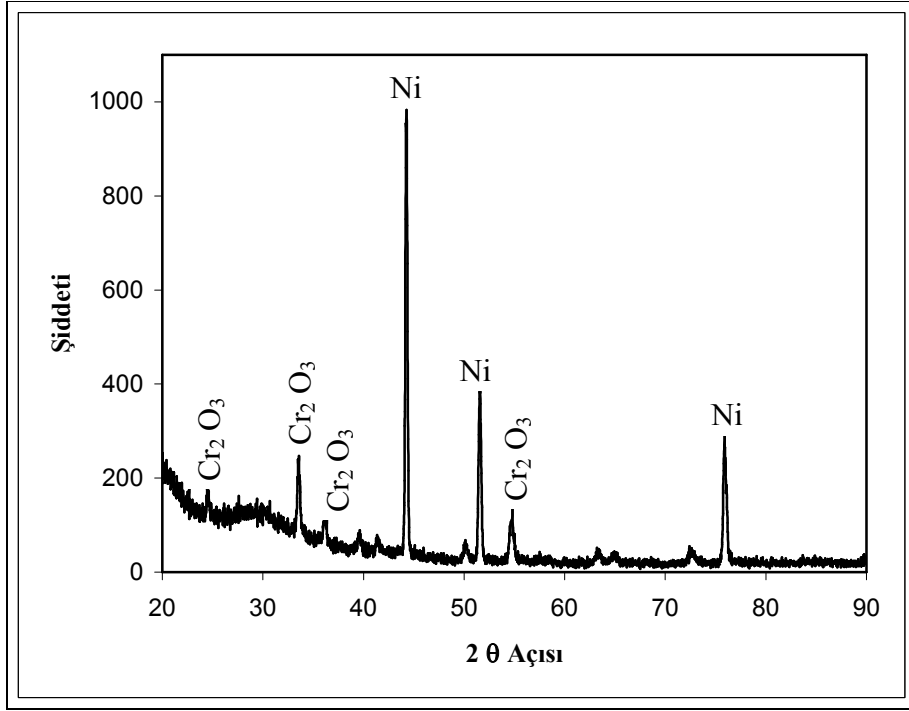
Şekil 6.28. 10 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi

Şekil 6.29’da 50 saat süreyle oksitleme işlemi uygulanan numunenin X-RD analizi verilmiştir. Numune yüzeyinde oluşan koruyucu oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) film kalınlığı, oksitlenme süresine bağlı olarak arttıkça  $2\theta$  açısının pik şiddeti de artmaktadır. 1 ve 10 saat oksitlenen numune pik şiddetine göre 50 saat oksitlenen numunenin pik şiddetinde artış görülmektedir.



Şekil 6.29. 50 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi

Şekil 6.30'da 100 saat süreyle oksitleme işlemi uygulanan numunenin X-RD analizi verilmiştir. Numune yüzeyinde oluşan koruyucu oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) pik şiddetinin, 1, 10 ve 50 saat oksitlenen numune pik şiddetine göre daha da arttığı görülmektedir. Tüm X-RD analizlerinde,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hemen hemen benzer  $2\theta$  açısı ile pik verdiği görülmüştür. Ayrıca, numune oksitlenme zamanı ve yüzeyde oluşan oksit film kalınlığı arttıkça oluşan koruyucu oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) piklerinin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.30. 100 Saat oksitlenmiş numunenin yüzeyinden alınan X-RD analizi

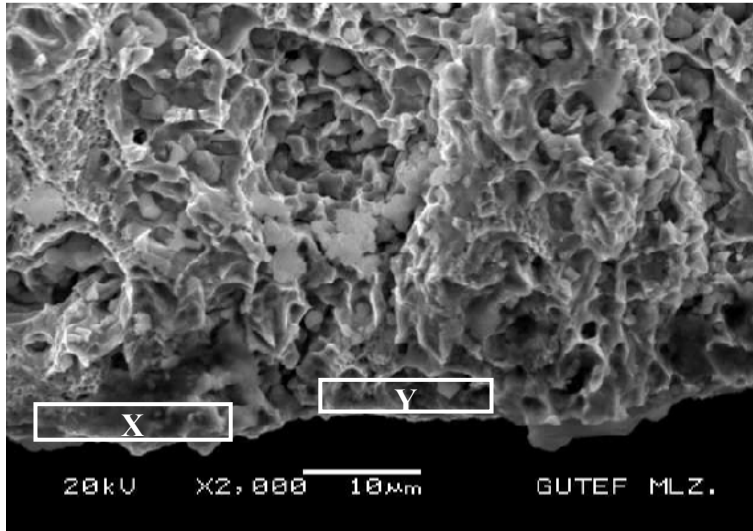
### 6.2.13. Oksitlenme sonrası kırık ve parlatılmış yüzey SEM analizleri

Değişik sürelerde oksitleme işlemi uygulanan numuneler, kırık yüzey SEM analizleri için sıvı azot içerisinde 30 sn bekletildikten sonra kırılmıştır. Numunelerin darbe almamış bölgeleri kırık yüzey SEM incelemelerinde kullanılmıştır. Kırık ve parlatılmış yüzeylerden elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Ayrıca numunelerin yüzeylerindeki element miktarını tespit etmek amacıyla EDAX analizleri yapılmıştır.

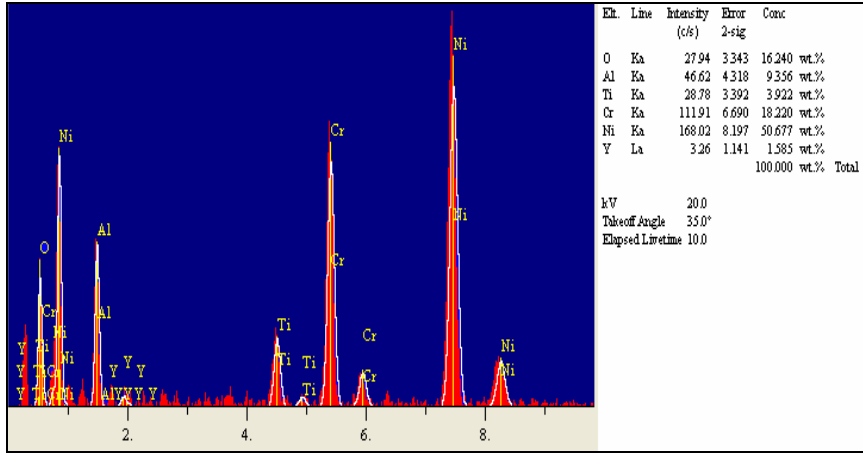
#### 1 Saat oksitlenme sonrası kırık ve parlatılmış yüzey analizi

Resim 6.43'de 1 saat oksitleme işlemi uygulanmış numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Resimde, numune kenarında bulunan çukurlarda oksit tabakası

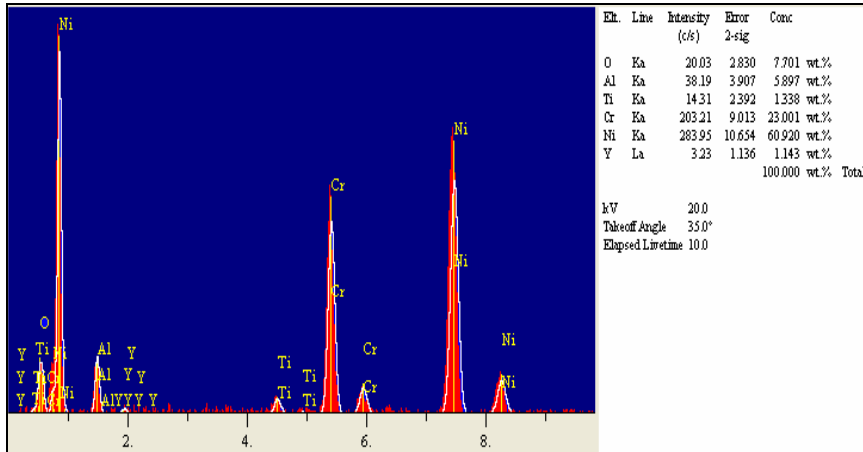
görülmektedir. Bu oksitlerin, düz ve keskin bir şekilde kırıldıkları görülmektedir. bu sonuçlardan, numune yüzeyinde oluşmaya başlayan oksit tabakasının matrise göre (matris çukur tip kırılma yüzeyleri olduğu için sünek özellikte) gevrek kırılma özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Numune yüzey SEM incelemelerinde de (Resim 6.39) yüzeyde bölgesel oksitlenmenin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Resim 6.43'deki X bölgesinden alınan EDAX analizinde oksijen miktarının %16 (Şekil 6.31), Y bölgesinden alınan EDAX analizinde ise %7,7 (Şekil 6.32) olduğu tespit edilmiştir.



Resim 6.43. 1 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü

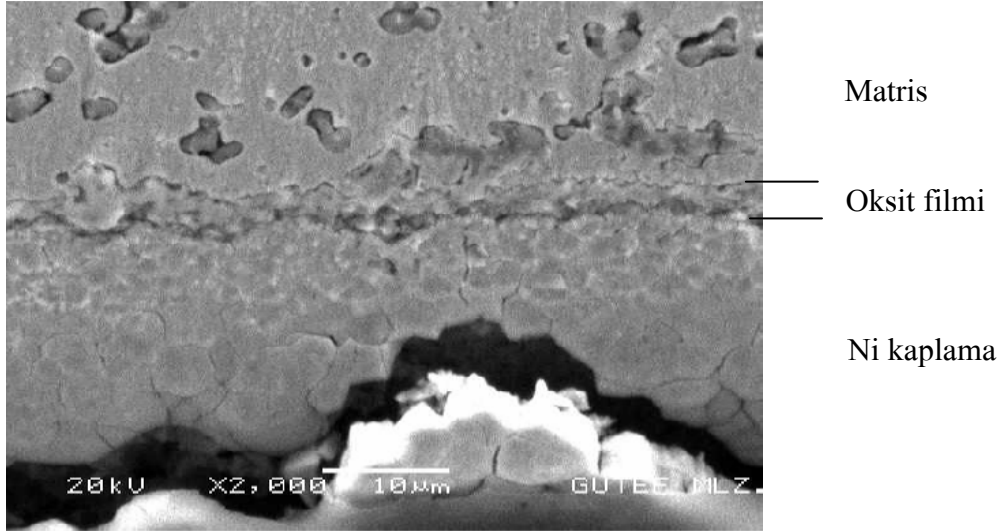


Şekil 6.31. Resim 6.43'deki X bölgesinden alınan EDAX analizi



Şekil 6.32. Resim 6.43'deki Y bölgesinden alınan EDAX analizi

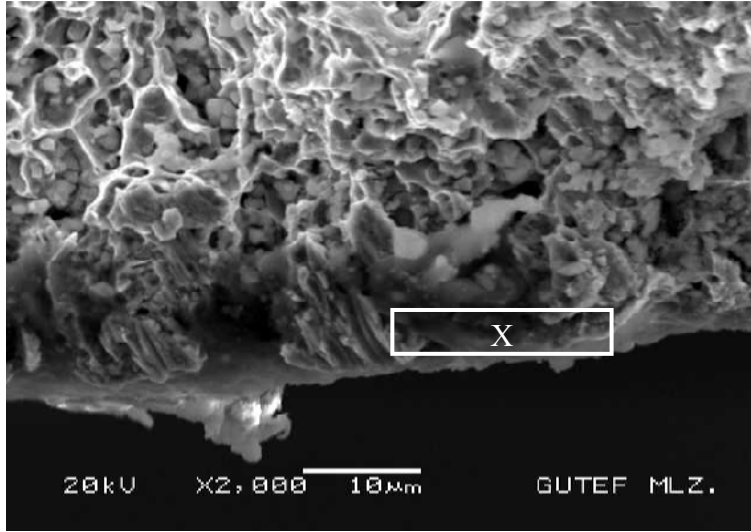
Resim 6.44'de 1 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsünde, yaklaşık 3  $\mu\text{m}$  civarında oksit filminin olduğu ve bazı bölgelerde ise 1-2  $\mu\text{m}$  arasında olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar numune yüzeyinde bölgesel oksitlenme olduğunu ve oksit filminin yüzeyi korumak için yeterli kalınlığa ve sürekliliğe sahip olmadığını göstermiştir.



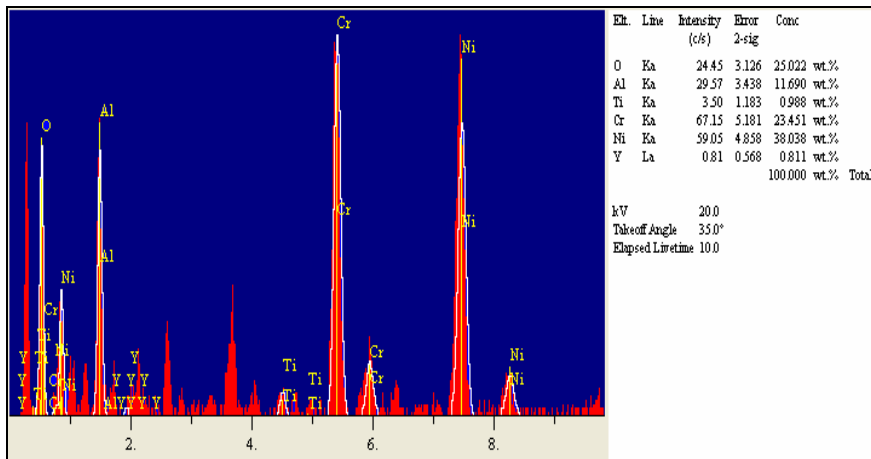
Resim 6.44. 1 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü

#### 10 Saat oksitlenme sonrası kırık ve parlatılmış yüzey analizi

Resim 6.45’de 10 saat oksitleme işlemi uygulanmış numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Resimde, 10 saat oksitlenme sonunda numune yüzeyinde sürekli film şeklinde koruyucu oksit tabakasının oluşmaya başladığı ve oksit yoğunluğunda arttığı görülmüştür. Oksit yüzeylerindeki kırılmanın 1 saat oksitlenmede olduğu gibi düz ve keskin olduğu görülmektedir. Numune yüzey SEM incelemelerinde de (Resim 6.40) yüzeydeki oksitlenmenin daha geniş bir alanda oluştuğu ve Şekil 6.28’deki XRD analizlerinde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pikleri 1 saat oksitlenmeye kıyasla arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, Resim 6.41’deki X bölgesinden alınan EDAX analizinde oksijen miktarının % 25 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.33).

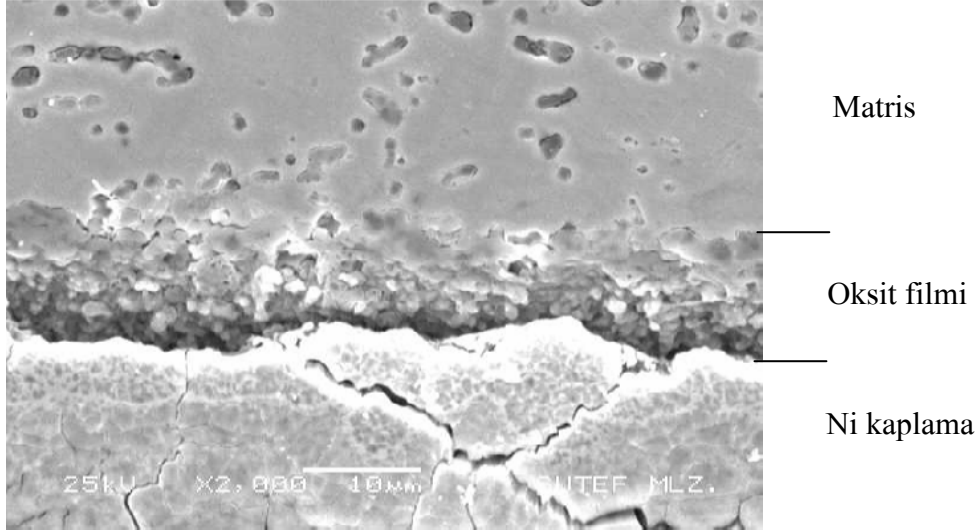


Resim 6.45. 10 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü



Şekil 6.33. Resim 6.45'deki X bölgesinden alınan EDAX analizi

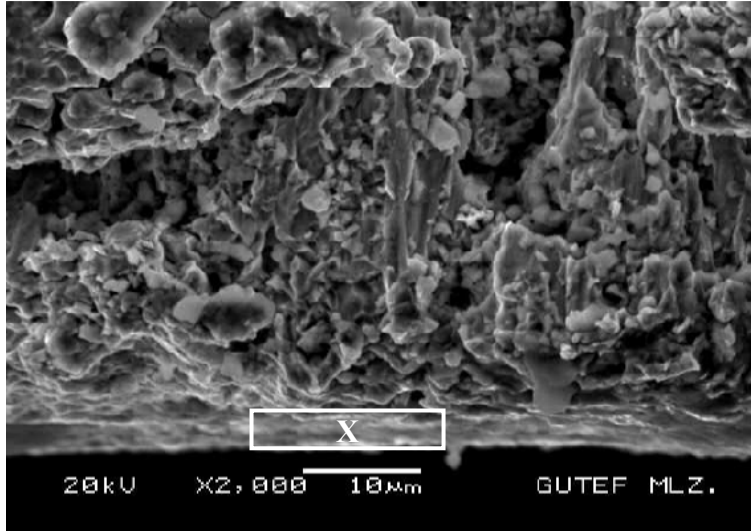
Resim 6.46'da 10 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsünde, yaklaşık 11  $\mu\text{m}$  civarında oksit filminin oluştuğu ve bu oksit filminin tüm yüzeyi kapladığı dikkat çekmektedir. Bu sonuçlar numune yüzeyinde oksit filminin yüzeyi korumak için yeterli kalınlığa ulaştığını ancak yoğunluğunun düşük olduğunu göstermiştir.



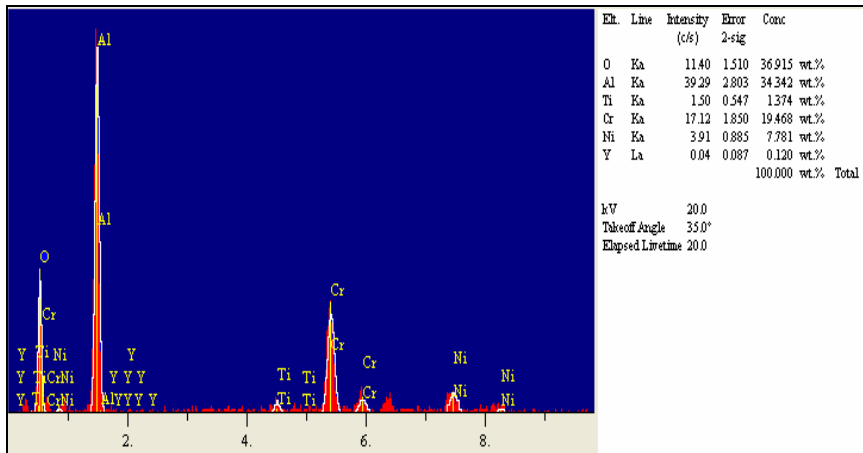
Resim 6.46. 10 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü

#### 50 Saat oksitlenme sonrası kırık ve parlatılmış yüzey analizi

Resim 6.47'de 50 saat oksitleme işlemi uygulanmış numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Resimde, 50 saat oksitlenme sonunda numune yüzeyinde film şeklinde koruyucu oksit tabakasının katmansı yoğun bir yapıda olduğu görülmüştür. Oksit yoğunluğu arttıkça, oksit yüzeylerindeki kırılmanın, keskin köşeli gevrek kırılma şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Numune yüzey SEM incelemelerinde (Resim 6.41) yüzeydeki oksit filminin tüm numune yüzeyinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.29'daki XRD analizlerinde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pikleri, 10 saat oksitlenmeye göre daha şiddetli ve Resim 6.47'deki X bölgesinden alınan EDAX analizinde ise oksijen miktarının % 36,9 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.34).

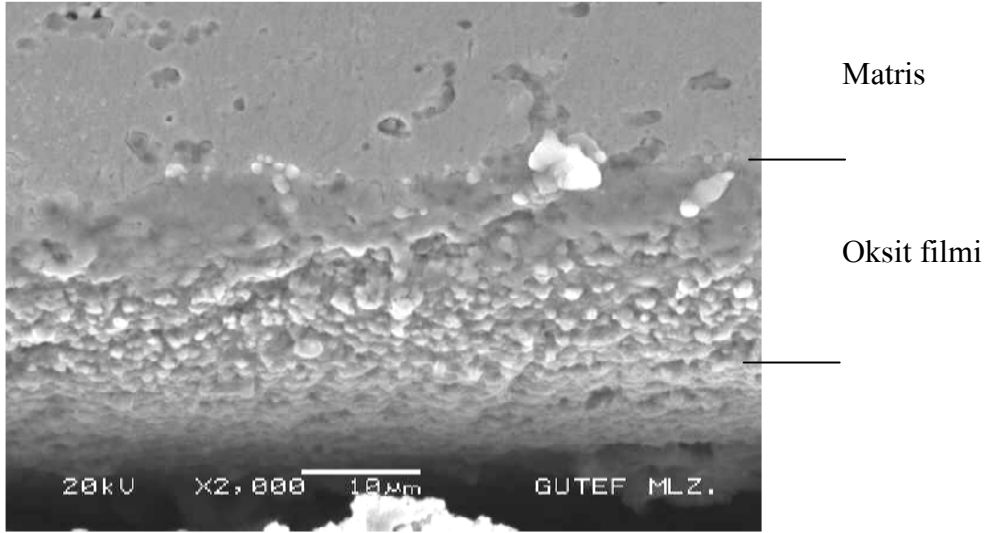


Resim 6.47. 50 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü



Şekil 6.34. Resim 6.47'deki X bölgesinden alınan EDAX analizi

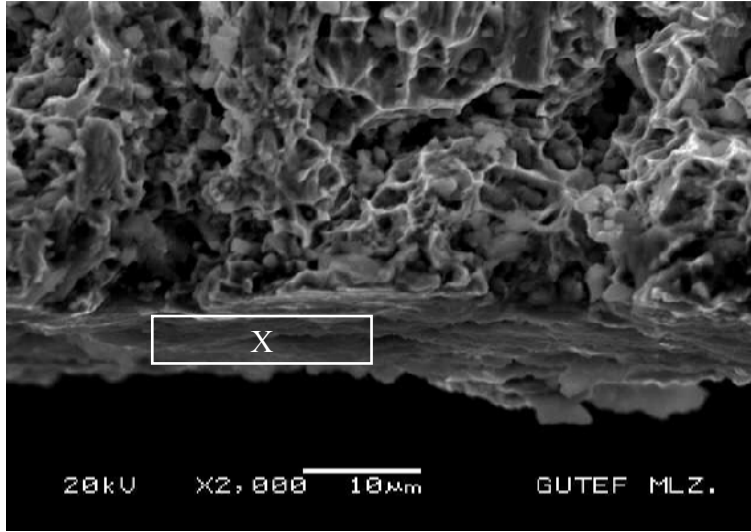
Resim 6.48'de 50 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsünde, yaklaşık 17 µm civarında oksit filminin olduğu ve bu oksit filminin tüm yüzeyi yoğun bir şekilde kapladığı dikkat çekmektedir. Bu sonuçlar numune yüzeyindeki koruyucu oksit film kalınlığı ve yoğunluğunun oksitlenme süresine bağlı olarak arttığını göstermiştir.



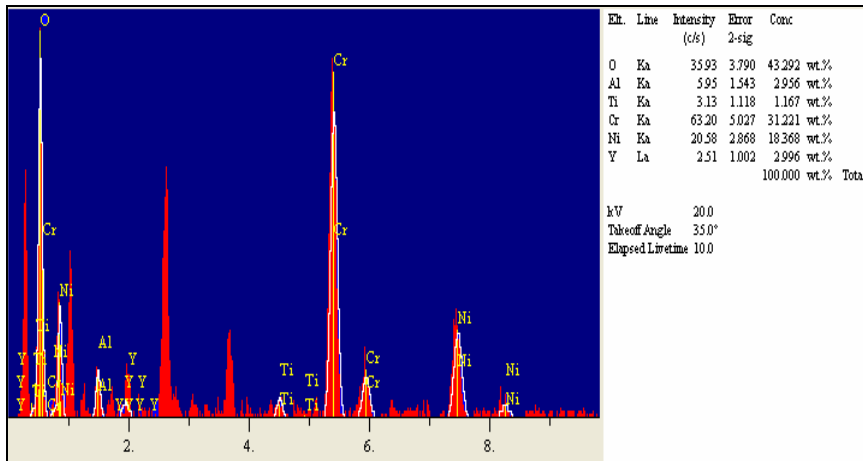
Resim 6.48. 50 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü

#### 100 Saat oksitlenme sonrası kırık ve parlatılmış yüzey analizi

Resim 6.49'da 100 saat oksitleme işlemi uygulanmış numunenin kırık yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Resimde, 100 saat oksitlenme sonunda numune yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasının daha yoğun bir katmansı yapıda olduğu görülmüştür. Oksitlenme süresi arttıkça oksit yoğunluğu artmış ve oksit kırılma yüzeylerinin de daha keskin köşeli kırılma özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Numune yüzey SEM incelemelerinde (Resim 6.42) yüzeydeki oksit filminin tüm numune yüzeyinde homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.30'daki XRD analizlerinde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pikleri, 50 saat oksitlenmeye göre daha şiddetli olduğu ve Resim 6.43'deki X bölgesinden alınan EDAX analizinde ise oksijen miktarının %43 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.35).



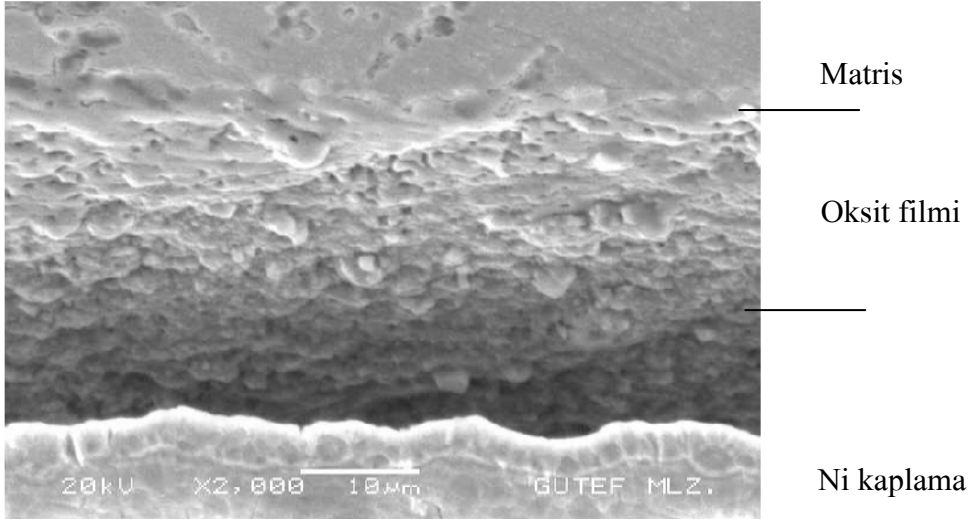
Resim 6.49. 100 Saat oksitlenme sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü



Şekil 6.35. Resim 6.49'daki X bölgesinden alınan EDAX analizi

Resim 6.50'de 100 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsünde, oksit kalınlığının çok artış göstermediği ve 50 saat oksitleme sonrası elde edilen kalınlıkla hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Oksit film kalınlığının, 100 saatin sonunda 20 µm civarında olduğu tespit edilmiştir. bu aşamada, yüzeyde meydana gelen oksit filminin, 50 saat oksitlenmeye göre çok daha yoğun olduğu dikkat çekmektedir. Bu oksit yoğunluğunun birim alandaki ağırlık artışında etkili olduğu

düşünülmektedir. Ayrıca, oksidin matrise sütunsal bir bağlantı şekli ile sıkıca bağlandığı görülmüştür.



Resim 6.50. 100 Saat oksitlenme sonrası parlatılmış yüzey SEM görüntüsü

Bu konu ile ilgili Gonzales ve arkadaşları [Gonzales ve ark., 1999] Ni-Al esaslı ODS intermetalik alaşımın oksitlenme kinetiğini belirlemek için numuneleri, 900 ile 1200°C'deki sıcaklık aralığında 0,5-1-10-100 saat oksitlenme işlemine tabi tutmuşlar, her bir deney sonrası, numunelerde zamanına bağlı kütle artışı tespit etmişler, 900°C'de oksitlenen numunede parabolik oksitlenme ve 900°C'nin üzerinde ise parabolik altı oksitlenmenin olduğunu tespit etmişlerdir.

Nikel esaslı süperalaşım üzerinde yapılan başka bir çalışmada da [Evin, (2003)] numuneler, 5-10-50 ve 100 saat oksitlenmeye maruz bırakılmış ve deneyler esnasında, numunelerde zamanına bağlı kütle artışı olduğu ve numunelerin parabolik oksitlenme kinetiğinin olduğu tespit edilmiştir. yüksek sıcaklık uygulamaları için parabolik veya parabolik altı oksitlenme, malzemede oksitleyici alaşım elementinin azalmasına daha az yol açtığı için genellikle tercih edilmektedir.

Yüzey pürüzlülüğünün MA 956 demir esaslı süper alaşımın oksitlenme tavrına etkisini araştıran başka bir çalışmada [Türker ve Akgül, 2002], yüzey kalitesi iyi olan numunelerde oksit ağırlığı ve kalınlığının zamana bağlı olarak arttığını oksit filminin daha homojen bir görüntü verdiğini, ayrıca yüzey kalitesi iyi olan numunelerde parabolik, yüzeyi pürüzlü numunelerde ise parabolik altı oksitlenmenin olduğunu tespit etmişlerdir.

Literatürde yapılan başka bir çalışmada da, sıcak ekstrüzyonla üretilmiş Ni esaslı 718 süperalaşımı 1100°C'de, değişik sürelerde (10-180 saat arasında) oksitleme işlemine tabi tutulmuş ve 80 saat ve üzerinde oksitlenen numunelerde Nb'ca zengin Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filminin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, oksit ağırlığı ve kalınlığının zamana bağlı olarak arttığını ve 160 saat oksitlenen numunenin yüzeyden matrise doğru gittikçe mikro sertliğinin arttığını tespit etmişlerdir [Geng ve ark., 2007].

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüksek enerjili Szegvari tipi bir atritör kullanılarak nikel esaslı süperalaşım toz karışımı (%75 Ni, %20 Cr, %4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0.6 Ti, %0.4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) inert gaz ortamında, ½, 1, 2, 4, 7 ve 8 saat, farklı sürelerde MA işlemine tabi tutulmuşlardır. Ayrıca, seramik kazanda çelik bilyeler kullanılarak ½, 1, 2, 4, 8, 12, 16, ve 24 saatlik farklı sürelerde MA işlemi tekrar yapılmıştır. 8 saat MA işlemi sonrası tozlara, soğuk presleme, sinterleme, termo-mekanik işlemler, ikinci yeniden kristalleşme, mekanik ve oksitlenme deneyleri yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Hem çelik kazanda hem de seramik kazanda öğütülen tozlarda, Artan MA süresine bağlı olarak toz boyutlarında küçülme, toz sertliklerinde artma ve lameller arası mesafede de daralma tespit edilmiştir. Seramik kazandaki öğütme işleminin, çelik kazanda yapılan öğütmeye nazaran daha verimli olduğu belirlenmiştir. MA sonrası yapılan X-RD analizlerinde 24 saate kadar öğütülmüş tozlarda, herhangi bir bileşiğe rastlanmamıştır.
2. Azalan İYK sıcaklığı ve deformasyon oranlarında numunelerin mikro sertliklerinde artış tespit edilmiştir. Diğer taraftan, artan İYK sıcaklığı ve deformasyon oranlarında ise İYK tane büyüklüklerinin arttığı ve bu tanelerin 100 µm civarında olduğu tespit edilmiştir.
3. Sinterleme sonrası % 74 olan numune yoğunluğu, termo-mekanik işlemler sonrasında % 95 çıkmış ve İYK sonrasında ise % 92 olduğu tespit edilmiştir. Bu düşüş İYK esnasında meydana gelen gözenek miktarındaki artışa bağlanmıştır. Uygulanan termo-mekanik işlem (% 75 deformasyon) sonrasında numune mikro serliği, sinterleme sonrası elde edilen değerden fazla olduğu tespit edilmiştir.

Görüntülü analiz sistemine göre numune yoğunluğu ölçümleri Arşimet metodunu doğrulamıştır.

4. Sinterleme, 1200°C'den %75 deformasyon ve 1325°C'de 1 saat İYK sonrası numunelerin mekanik özelliklerini tespit amaçlı yapılan çapraz kırılma deneyinde, 1073,5 MPa kırılma mukavemetinin olduğu ve SEM analizlerinde sünek tip kırılmanın olduğu tespit edilmiştir. Çapraz kırılma numunelerinden alınan EDAX analizleri tane sınırlarında oksitlerin var olduğunu tespit etmiştir. Bu oksit oluşumlarının üretim aşamalarında meydana geldiği düşünülmektedir.

5. Elde edilen süperalaşım numunelerin oksitlenme kinetiğini belirlemek üzere hazırlanan parçalar, 1000°C'de normal atmosfer şartlarında 1, 10, 50 ve 100 saatlik sürelerle oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Numune yüzeylerinde oluşan oksit filminin oksitlenme süresine bağlı olarak arttığı ve süreklilik arz eden bir film şeklinde teşekkül ettiği ve alttaki metale iyi yapıştığı tespit edilmiştir. Oksitlenme kinetiğinin parabolik altı bir oksitlenme olduğu söylenebilir. Parabolik oksitlenme davranışı, oksitlenmenin zamana ve süreye bağlı olmadığını, difüzyon kontrollü olduğunu tarif eder ve koruyucu tavrı bakımından özellikle yüksek sıcaklık malzemelerinde aranan oksitlenme davranışıdır.

### 7.1. Öneriler

- Öğütücü maddenin, deneylerde kullanılan toz karışımına etkisini belirlemek amacı ile tozlar, seramik bilyelerle öğütülmelidir.
- Termo-mekanik işlem türü ve sıcaklığının İYK üzerine etkisini tespit amacı ile daha çok çalışma yapılmalıdır.

- Termo-mekanik işlemlerin, ikinci yeniden kristalleşen tane boyutları üzerine etkisini belirlemek amacı ile çalışmalarda kullanılan Ni esaslı süperalaşım numunelere değişik oranlarda haddeleme veya ekstrüzyon işlemi uygulanmalıdır.
- Deneylerde kullanılan süperalaşımın tüm mekanik özelliklerinin belirlenmesi için daha çok çalışmaya ihtiyaç vardır. Ayrıca sıcak presleme basıncı ve sıcaklığının mekanik özelliklere etkisini belirlemek amacı ile tozlar sıcak preslenmelidir.
- MA yöntemi ile üretilen ürünlerin özelliklerini tespit etme ve süperalaşımın mekanik ve diğer özelliklerinin tespit edilmesinde yaşanan zorlukların aşılması için teferruatlı ekipmanlara ihtiyaç vardır. Bu amaçla bu alanda bilimsel disiplinler arası işbirliği ve daha çok yatırım gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

Abe, O., Suzuki, Y., “Mechanochemically assisted preparation of BaTiO<sub>3</sub> powder”, *Mater. Sci. For.*, 225-227: 563-568 (1996).

Aikin, B. J. M., Juhas, J. J., In: Froes, F. H., Hebeisen, J. C. Eds., “Advanced Particulate Materials and Processes” *NJ: Metal Powder Industries Feration*, Princeton, 287-294 (1997).

Alexander, G.B., Iler, R. K., West, S. F. *US Patent 2,972,529*, February 21 (1961).

Allen, M.M., Athey, R.L. and Moore, J.B., “Application of powder metallurgy to superalloys forging”, *Metals Engr. Quart.*, Feb., 1 (1): 20-30, (1970).

Akın, C., “Elektron bombardıman ve TIG kaynak yöntemleri ile Fe-Ni esaslı Hastelloy X süperalaşımına varestreint testinin uygulanması” Yüksek lisans tezi, *Osman Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.*, Eskişehir, 6-7 (1998).

Ansell, G.S., “In Oxide Dispersion Strengthening” ed. G.S. Ansell, T. D. Cooper and F. V. Lenel, *Gordon and Breach*, New York, 61 (1968).

Arık, A., Türker, M. Ve Sarıtaş, S., “Mekanik alaşımlama ile alüminyum matriksli alüminyum karbür ( Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) kompozit malzeme üretimi”, *2. Ulusal Toz Met. Konf.*, Ankara, Eylül, 433-440 (1999).

Avvakumov, E.G., Senna, M., Kosava, N. V., “Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies” *Kluwer academic publishers*, Boston, MA: 187-195 (2001).

Avvakumov, E. G., Karakchiev, L. G., Gusev, A. A., Vinokurova, O.B., “Preparation of dispersed ceramic materials by soft mechonochemical synthesis”, *Journal of Nanocryst. Mater.*, 13: 245-250 (2002).

Bakan, H. İ., “Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen Cu-%25 Cr elektrik kontak malzemesinin sinterleme davranışlarının incelenmesi”, Doktora tezi, *İTÜ, Fen Bil. Enst.*, İstanbul, 26-27 (1999).

Benjamin , J.S., and Volin, T.E., “The Mecanism of mechanical alloying for composite metal powder production”, *Metal.Trans.*, 5: 1929-1934 (1974).

Benjamin , J.S. “Mechanical Alloying”, *Sci. Amer.*, 234(5): 40-48 (1976).

Benjamin , J.S., “Mechanical alloying -A Perspective”, By Artz, E. And Shultz, E., Editors, *Proc. Conf. On New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, Calw-Hirsau 3-37 (1988).

Betteridge, W., “The Nimonic Alloys”, *In: Edward Arnold*, London, UK: 5 (1959).

Bhattacharya, A. K., Artz, E., “Temperature rise during mechanical alloying”, *Scripta Metall.*, 27(6): 749-754 (1992).

Blossom, N. W. and Brimhall D. B. “ Properties of ODS Precipitation Hardened Copper Powders”, PM Special Feature, *American Chemet Corp.* East Helena, Montana, USA.

Bostan, B., “Al-C’nun MA işlemleri ile sentezlenmesi”, Doktora tezi, *G.Ü. Fen Bil. Enst.*, Ankara, 1-113 (2003).

Bradley, E., F., “Superalloys”, *A Technical Guide ASM international metal parks* 170-327 (1989).

Calka, A., Radlinski, A. P., “Formation of TiB<sub>2</sub> by mechanical alloying” *J. Less Common Metals* 161: L23-L26 (1990).

Calka, A.,”Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying”, *Appl. Phys. Lett.*, 59: 1568-1569 (1991).

Calka, A., Williams, J. S., “Synthesis of nitrides by mechanical alloying”, *Mater. Sci. For.*, 88: 787-794 (1992).

Calka, A., Nikolov, J.J., Williams, J.S., “Formation, Structure and Stability of Iron Nitrides Made by Reactive Ball Milling”, *Mater. Sci. For.*, 225: 527-532 (1996).

Carey-Lea, M., “decomposition of silver and mercury halide”, *Phil. Mag.*, 5: 34-46 (1892).

Caron, P., Khan, T., ”Improvement of creep strength in a nickel-base single-crystal superalloy by heat treatment”, *Mat. Sci. Eng.*, 61: 173-184 (1983).

Charlot, F., Gaffet, E., Zeghmati, B., Bernard, F., Niepce, J. C., “Mechanically activated synthesis studied by x-ray diffraction in the Fe-Al system”, *Mater. Sci. Eng.*, A262: 279-288 (1999).

Chevenard, P., “Possibility of age hardening nickel-chromium alloys”, *Compete. Rendu.*, 189: 846 (1929).

Chen, G., Wang, K., Wang, J., Jiang, H., Quan, M., In: deBarbadillo, J. J., et al., eds. “Mechanical Alloying for Structural Applications”, Materials Park, OH: *ASM. International*, 183-187 (1993).

Chen, Y., Williams, J. S., “Hydriding reaction induced Ball Milling”, *Mater. Sci. For.*, 225:881-888 (1996).

Chin, Z. H., Perng, T. P., “Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying”, *Mater. Sci For.*, 235:121-126 (1997).

Coolidge, W. D., “Thoria-dispersed tungsten” *Proc. Am. Inst. Elect. Eng.*, 96 (1910).

Davis, R.M., and Koch, C.C., “Mechanical alloying of brittle components: Silicon and Germanium” *Scripta Matallgica*, 21:305-10 (1987).

Davis, R.M., McDermott, B., Koch, C.C., “MA of brittle materials”, *Metall. Trans.*, A19:2867-2874 (1988).

Dreshfield, R.H. and Gray, H.R., “P/M Superalloys”, A Troubled Adolescent proc., Seminar on P/M Superalloys, Current and Future, *Int. Powder Metallurgy Conf.*, Toronto, Canada, 1-20 (1984).

Ebrahimi, F., Hoyle, T.G., “Brittle-to-ductile transition in polycrystalline NiAl”, *Acta Mater.*, 45: 4193-4204 (1997).

El-Eskandarany, M. S., Aoki, K., Suzuki, K., “Rod milling for solid-state formation of Al<sub>30</sub>Ta<sub>70</sub> amorphous alloy powder”, *J. Less Common Metals*, 167:113-118 (1990).

El-Eskandarany, M. S., Aoki, K., Suzuki, K., “Difference between mechanical alloying and mechanical disordering in the amorphization reaction of Al<sub>50</sub>Ta<sub>50</sub> in a

rod mill”, *J. Alloys compounds*, 177:229-244 (1991).

El-Eskandarany, M. S., “Solid state nitridation reaction of amorphous tantalum aluminium nitride alloy powders: the role of amorphization by reactive ball milling”, *J. Alloys Compounds*, 203:117-126 (1994).

Erdem, M. ve Türker, M., “Farklı sürelerde mekanik alaşımlanan nikel esaslı süperalaşım tozun karakterizasyonu”, *13. Uluslar arası metalurji ve malzeme kongresi*, İstanbul, 930-936 (2006).

Ermakov, A. E., Yurchikov, E. E., Barinov, V. A., “Magnetic properties of amorphous Y-Co powders prepared by mechanical milling”, *Phys. Met. Metallogr.*, 52(6): 50-58 (1981).

Evin, E. “Nikel esaslı bir süperalaşımın mekanik alaşımlama Yöntemi ile üretilmesi ve mikroyapı-oksitleme özelliklerinin araştırılması”, Doktora tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bil. Enst.*, Elazığ 1-142 (2003).

Fair, C.H., and Wood, J.U., “MA of Iron-Aluminum intermetallics”, *Powder Met.*, 36: 123-128 (1993).

Fisher J.J., deBarbadillo, J. J., Shaw, M. J., “High temperature alloys minimize furnace downtime”, *Heat Treating*, 23 (5): 15-16 (1991).

Fisher J.J., Weber, J.H., “Mechanical alloying spreads its wings”, *Advanced Materials And Process*, 138(4): 43-50 (1990).

Flinn, R. A. and Trojan, P. K. “Engineering Materials and Their Applications” *Sec. ed. Houghton Mifflin Company*, Boston, Massachusetts, 434 (1981).

Frazier, W. E., Koczak, M. J., “Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminum-titanium alloys”, *Scripta Metal.* 21: 129-134 (1987).

Forrester, J.S., and Schaffer, G.B., “The chemical kinetics of mechanical alloying”, *Metal. Mater. Trans. A*, 26A: 163-173 (1995).

Fukunaga, T., Nakamura, K., Suzuki, K., Mizutani, U., “Amorphization of immiscible Cu-Ta system by mechanical alloying and its structure observation”, *J. Non-Cryst. Solids*, 117: 700-703 (1990).

Gaffet, E., and Malhouroux-Gaffet, N., "Nanocrystalline MoSi<sub>2</sub> phase formation induced by mechanical activated annealing", *J. Alloys and Compounds*, 205: 27-34 (1994).

Gaffet, E., Malhouroux, N., Abdellaoui, M., "Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system", *J. Alloys Compounds*, 194: 339-360 (1993).

Gauthier, V., Josse, C., Gaffet, E., Bernard, F., Larpin, J. P., "Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process", *Mater. Sci. Eng.*, A265: 117-128 (1999).

German, R. M., "Powder Metallurgy Science", second ed., *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, New Jersey, 1-472 (1994).

German, R. M., "Powder Metallurgy Science", *Metal Powder Industries Federation* Princeton, New Jersey, 1-279 (1984).

Gilman, P. S., Benjamin, J. S., "Powder systems and application" In: ASM Handbook, Powder metallurgy, formerly ninth edition, *Metals Handbook*, 7: 722-727 (1993).

Gonzales, G., Sagarzazu, A., Villalba, R., Ochoa, J., D'Onofrio, L., "Effect of the milling media on the phases obtained in mechanically alloyed equiatomic Fe-Co", *Mater. Sci. For.*, 360: 355-360 (2001).

Gonzalez-Carrosso, J.L., Perez, P., Adeva, P., Chao, J., "Oxidation behaviour of an ODS NiAl-based intermetallic alloy", *Intermetallics*. 7: 69-78 (1999).

Goodwin, P. S., Mukhopadhyay, D. K., Suryanarayana, C., Froes, F. H., WardClose, C. M. "Titanium" In: Blenkinsop, P., et al. editors, '95, London, UK, 3: 2626-2633 (1996).

Grahle, P., and Arzt, E., "Microstructural development in dispersion strengthened NiAl produced by mechanical alloying and secondary recrystallition", *Acta Mater.*, 45(1): 201-211(1997).

Gutmanas, E. Y., Trudler, A., Gotman, I., "Processing and properties of dense Cu nanocomposites", *Mater. Sci. For.*, 386: 329-334 (2002).

Gutman, E. M., "Mechanochemistry of Materials", *Cambridge International Science Publishing*, Cambridge, UK, 1-212 (1998).

Hausner, H.H., and Smith, W.E., "Modern developments in powder metallurgy", *Metal Powder Int. Fed.* Princeton, 6: 1-4 (1973).

Hayama, A.O.F., Sandim, H.R.Z., Lins, J.F.C., Hupalo, M.F., Padilha, A.F., "Annealing behaviour of the ODS nickel-based superalloy PM 1000", *Materials Sci. And Eng.*, A 371: 198-209 (2004).

Heinicke, G., "Tribiochemistry", *Akademie Verlag*, Berlin, 169-189 (1984).

Hirschhorn, J. S., "Introduction to Powder Metallurgy", *American Powder Metallurgy Institute*, New Jersey, 5(1): 35-44 (1969).

Howson, T. E., Stulga, J.E., Tien, J.K., "Creep and stress rupture of a mechanically alloyed oxide dispersion and precipitation strengthened nickel-base superalloy", *Metall. Trans.*, 11A: 1599 (1980).

Huang, B. L., Perez, R. J., Crawford, P. J., Nutt, S. R., Lavernia, E. J., "The synthesis of nanocrystalline Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> by cryogenic high energy ball milling of metglas", *Nanostructured Mater.* 7: 57-65 (1996).

Hull, A. W., "X-Ray crystal analysis of thirteen common metals" *Phys. Rev.* 17: 571-590 (1921).

Hwang, S. J., Nash, P., Dolar, M., Dymek, S., "The production of intermetallics based on Ni-Al by mechanical alloying", *Mater. Sci. For.*, 88: 611-618 (1992).

Immarigeon, J.P., "The superalloys, Materials for gas turbine hot section components", *Canadian Aeronautics and Space Journal*, 27(4): 336-350 (1981).

Ivanov, E., "Preparation of Cu<sub>x</sub> Hg<sub>1-x</sub> solid solutions by mechanical alloying", *Mater. Sci. For.*, 88: 475-480 (1992).

Iverson, P. K., Cowlam, N., Soletta, I., Cocco, G., Enzo, S., Battezzati, L., "The influence of hydrogen contamination on the amorphization reaction of CuTi alloys", *Mater. Sci. Eng.*, A134: 859-862 (1991).

Iverson, P. K., Soletta, I., Cowlam, N., Cocco, G., Enzo, S., Battezzati, L., "Evidence of chemical short range order in amorphous CuTi alloys produced by mechanical alloying", *J. Phys. C: Condens. Matter*, 4: 1635-1645 (1992).

Jangg, G., Kuttner, F., Korb, G., "Production and properties of dispersion hardened aluminum", *Aluminium* 51: 641-645 (1975).

Jangg, G., "New Materials by Mechanical Alloying Techniques", In: Arzt, E., Schultz, L., editors, *DGM Informationsgesellschaft*, Germany, Oberursel, 39-52 (1989).

Kılınc, Y., "Demir bazlı süperalaşımların mekanik alaşımlama metodu ile üretilmesi ve özelliklerinin araştırılması", Doktora tezi, *G.Ü.Fen Bil.Enst.*, Ankara, 1-116 (1999).

Kis-Varga, M., Beke, D. L., "Phase transition in Cu-Sb systems induced by ball milling", *Mater. Sci For.*, 225: 465-470 (1996).

Kim, D.K., Kim, D.Y., Ryu, S.H., Kim, D.J., "Application of nimonic 80 A to the hot forging of an exhaust valve head", *Journal of Mater. Proces. Tech.* 113: 148-152 (2001)

Klassen, T., Oehring, M., Bormann, R., "Microscopic mechanisms of metastable phase formation during ball milling of intermetallic TiAl phases", *Acta materials*, 45: 3935-3948 (1997).

Klassen, T., Herr, U., Averbach, R.S., "Ball milling of systems with positive heat of mixing: effect of temperature in Ag-Cu", *Acta Materials*, 45: 2921-2930 (1997).

Klassen, T., Oelerich, W., Bormann, R., "Nanocrystalline Mg-based hydrides: Hydrogen storage for the zero-emission vehicle", *Mater. Sci. For.*, 360: 603-608 (2001).

Koch, C.C., "Materials synthesis by mechanical alloying", *Annu. Rev. Material Sci.*, 1: 2943-2951, (1970).

Koch, C.C., Cavin, O.B., McKamey, C.G., and Scabrough, J.O., "Preparation of amorphous Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by MA", *Apply. Phys. Lett.*, 43: 1017-1019 (1983).

Koch, C. C., “Materials Synthesis by mechanical alloying”, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19: 121-143 (1989).

Koch, C.C., “Processing of metals and alloys, Comprehensive Treatment”, In: Cahn, R.W., editor, *Materials Science and Technology-A*, Weinheim, Germany: VCH, 15: 193-246 (1991).

Koch, C.C., Pathak, D., Yamada, K., “Mechanical Alloying for Structural Applications”, In: deBarbadillo, J. J., et al., editors, *ASM International Materials Park*, OH, 205-212 (1993).

Koch, C.C., and Whittenberger, J.D., “Mechanical milling/alloying of intermetallics”, *Intermetallics*, 4: 339-355 (1996).

Koloshkin, S.D., Tomlin, I. A., Andrianov, G. A., Baldokhin, U. V., Shelekhov, E.V., “Phase transformations and hyperfine interaction in mechanically alloyed Fe-Cu solid solution”, *Mater. Sci. For.*, 235: 565-570 (1997).

Kuhrt, C., Schropf, H., Schultz, L., Arzt, E. “Mechanical Alloying for Structural Applications”, In: deBarbadillo, J.J., et al., editors, *ASM. International Materials Park*, OH, 269-273 (1993).

Kuşhan, M. C. “Elektron bombardıman kaynaklı Fe-Ni esaslı süperalaşım Inconel 718’in ısı tesiri altındaki bölgesinde mikro çatlakların incelenmesi” Doktora tezi, *Osman Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.*, Eskişehir, 1-17 (1996).

Lapin, J., “High temperature creep of precipitation-strengthened Ni<sub>3</sub>Al-based alloy”, *Intermetallics*, 7:599-609 (1999).

Larson, J. M., Luhman, T. S., Merrick, H. F., “Manufacture of Superconducting Material”, In: Meyerhoff, R. W., editor, *ASM International Materials Park*, OH 155-163 (1997).

LeBrun, P., Froyen, L., Delaey, L., “The modeling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations”, *Mater. Sci.*, 39: 243-316 (1992).

Lee, P.Y., and Koch, C.C., “Formation of amorphous Ni-Zr alloys by mechanical alloying of mixtures of the intermetallic compounds Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub> and NiZr<sub>2</sub>”, *Appl.*

*Phys. Lett.*, 50: 1578-1580 (1987).

Lee, J-H., Tunderman, J-H., deBarbadillo, J.J, “Effect of finishing temperature of hot rolling on recrystallization and mechanical properties of MA 754 plate”, *Scripta Mater.*, 37(12): 1995-2001 (1997).

Lee, J-H., Paik, K-W., Park, L-J., and Kim, Y-G., “The effect of high temperature deformation conditions on the secondary recrystallization of MA 754 plate”, *Scripta Mater.*, 38 (5): 789-794 (1998).

Lee, P.Y., Yang, J-L., Lin, H-M., “Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Ta powders”, *Journal Mater. Sci.*, 33: 235-239 (1998).

Li, Z. L., Williams, J. S., Calka, A., “Temperature effect of Si milling in NH<sub>3</sub>”, *Mater. Sci. For.*, 269: 271-276 (1998).

Lin, G., Young-sang, N., Nho-kwang, P., “Oxidation behavior of alloy 718 at high temperature”, *Materials Design*, 28: 978-981 (2007).

Lu, L., Lai, M.O., “Mechanical Alloying”, *MA:Kluwer*, Boston, 1-276 (1998).

Luton, M. J., Jayanth, C. S., Disko, M. M., Matras, M., Vallone, J., “Multicomponent Ultrafine Microstructures”. In: McCandlish, L. E., Polk, D. E. Siegel, R. W., Kear, B. H., editors, *Mater. Res. Soc.*, Pittsburgh, PA, 132: 79-86 (1989).

Martinez-Sanchez, R., Estrada-Guel, I., Jaramillo-Vigueras, D., De la Torre, S. D., Gaona-Tiburcio, C., Guerrero-Paz, J., “Atmospheric and milling-device effects on the activation energy for crystallization of a partially amorphized Ni-Mo alloy”, *Mater.Sci. For.*, 386: 135-140 (2002).

Moore, J. J., Feng, H.J., “Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters”, *Prog. Mater. Sci.*, 39: 243-316 (1995).

Nicoara, G., Fratiloiu, D., Nogues, M., Dormann, J. L., Vasiliu, F., “Ni-Zn Ferrite nanoparticles prepared by ball milling”, *Mater. Sci. For.*, 235: 145-150 (1997).

Ohtani, T., Maruyama, K., Ohshima, K., “Synthesis of copper, silver and samarium chalcogenides by mechanical alloying”, *Mater. Res. Bull*, 32: 343-350 (1997).

Okada, K., Kikuchi, S., Ban, T., Otsuka, N., “ Difference of mechanochemical factors for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders upon dry and wet grinding”, *J. Mater. Sci. Let.*, 11: 862-864 (1992).

Padella, F., Paradiso, E., Burgio, N., Magini, M., Martelli, S., Guo, W., Iasonna, A., “Mechanical alloying of the Pd,Si system in controlled conditions of energy transfer”, *J. Less Common Metals* 175: 79-90 (1991).

Park, Y.-H., Hashimoto, H., Watanabe, R., “Morphological evolution and amorphization of Ti/Cu and Ti/Al powders mixtures during vibratory ball milling” *Mater. Sci For.*, 88: 59-66 (1992).

Radlinski, A. P., Calka, A., “Mechanical alloying of high melting point intermetallics”, *Materials Science Engineering*, A 134: 1376-1379 (1991).

Prasad, Y.V.R.K., Sasidhara, S., and Sikka, V.K., “Characterization of mechanisms of hot deformation of as-cast nickel aluminide alloy”, *Intermetallics*, 8:987-995 (2000).

Romano, P., Velasco, F.J., Torralba, J.M., Candela, N., “Processing of M<sub>2</sub> powder metallurgy high-speed steel by means of stretch consolidation”, *Mater. Sci. And Eng.* A 419: 1-7 (2006).

Ruhle, M., And Karlo, G., “Novels ODS superalloys manufacture and properties heat resistant materials”, *Proc.of The First Int. Conf.*, USA, 23-26: 45-59, (1991).

Sá Lisboa, R. D., Perdigão, M. V. N. V., Kiminami, C. S., Botta, F. W. J., “Phase evolution and microstructural characterization of high-energy ball milled Al-Si-Fe-Ni alloys”, *Mater. Sci For.*, 386: 59-64 (2002).

Schulz, R., Liang, G., Huot, J., “Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys: Structure, Properties, and Modelling”, In: Dinesen, A. R., Eldrup, M., Juul Jensen, D., Linderoth, S., Pedersen, T. B., Pryds, N. H., Schrøder Pedersen, A., Wert, J. A., editors, *Risø National Laboratory*, Roskilde, Denmark, 141-153 (2001).

Schaffer, G.B., McCormick, P.G., “Mechanical alloying”, *Meter. Forum*, 16: 91-97 (1992).

Schelleng, R.D., and Donachie, S.J., "Mechanical alloyed aluminum", *Metal Powder Report*, 38: 357-359 (1983).

Schindler, I., Machacek, J., and Spittel, M., "Recrystallization in as-cast polycrystalline intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al", *Intermetallics*, 7:83-87 (1999).

Senna, M., "Incipient chemical interaction between fine particles under mechanical stress - a feasibility of producing advanced materials via mechanochemical routes", *Solid State Ionics*, 63: 3-9 (1993).

Sha, W., Bhadeshia, H. K. D. H., "Characterization of mechanically alloyed oxide dispersion-strengthened nickel-based superalloy MA760", *Matall. Trans.*, 25A: 705-714 (1994).

Shoji, K., Austin, L. G., "A model for batch rod milling", *Powder Technol.*, 10: 29-35 (1974).

Sundaresan, R., Froes, F.H., "Mechanical alloying", *Journal of Metals*, 8: 22-27 (1987).

Suryanarayana, C., Chen, G.H., Froes, F.H., "Millings maps phase identification during mechanical alloying", *Scripta Metal. Mater.*, 26: 1727-1732 (1992).

Suryanarayana, C., "Does a disordered  $\gamma$ -TiAl Phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders?", *Intermetallics*, 3:153-160 (1995).

Suryanarayana, C., "Nanocrystalline materials", *Internatl. Mater. Rev.*, 40: 41-64 (1995).

Suryanarayana, C., Ivanov, E., Noufi, R., Contreras, M.A., Moore, J. J., "Phase selection in a mechanically alloyed Cu-In-Ga-Se powder mixture" *J. Mater. Res.*, 14: 377-383 (1999).

Suryanarayanan, C., Ivanov, E., Boldyrev, V. V., "The Science and Thecnology of mechanic Alloying", *Mater. Sci. Eng.*, A304: 151-158 (2001).

Suryanarayana, C., Ivanov, E., Konstanchuk, I. G., In: Kim, N. J., Lee, C. S., Eylon, D., editors, Proc LIMAT Pohang, *Pohang University of Science and Technology*,

Korea, 1: 261-268 (2001).

Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Marcel Dekker*, New York, 1-466 (2004).

Takacs, L., "Self-sustaining reactions induced by ball milling", *Prog. Mater.Sci.*, 47: 355-414 (2002).

Tokimitsu, K., "Synthesis of metastable Fe<sub>3</sub>C, Co<sub>3</sub>C and Ni<sub>3</sub>C by mechanical alloying method", *Mater. Sci. For.*, 235: 127-132 (1997).

Türker, M., Özdemir, A.T., Ögel, B. ve Yavuz, A., "Al-SiC tozlarının alaşımlama değirmeninde öğütme zamanının kompozit toz yapısına etkisinin araştırılması", *2. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı*, Ankara, 425-431 (1999).

Türker, M., Akgül, S "Yüzey pürüzlülüğünün Fe esaslı süperalaşım MA 956'nın döngülü oksitlenme tavrına etkisi", *11. Uluslar Arası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, 1228-1235 (2002).

Tonejc, A., Duzevic, D., Tonejc, A. M., "Effects of ball milling on pure antimony, on Ga---Sb alloy and on Ga+Sb powder mixture; oxidation, glass formation and crystallization", *Mater. Sci. Eng.* A134: 1372-1375 (1991).

Tyong, J.C., and Ma, Z.Y., "Microstructural and mechanical characteristics of instu metal matrix composites", *Met. Sci. And Eng. Reports.*, 29: 49-113 (2000).

Umemoto, M., Liu, Z. G., Masuyama, K., Tsuchiya, K., "Ball milling of fullerene and mechanical alloying of fullerene-matal systems", *Mater. Sci For.*, 312: 93-102 (1999).

Weeber, A.W., Bakker,H., DeBoer, F.R., "The preparation of amorphous Ni-Zr powder by grinding the cristalline alloy", *Europhys. Lett.* 2: 445-448 (1986).

Wilcox, B.A., Clauer, A.H., "The Superalloys", In: Sims, C. T., Hagel, W. C., editors, *JW&Sons*, New York: Wiley, 197 (1972).

Yamada, K., Koch. C. C., "The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition", *J. Mater. Res.*, 8: 1317-1326 (1993).

Yamazaki, T., Tereyama, K., Shimazaki, T., Sigimoto, K., “Mechanical alloying between Ni powder and liquid Ga”, *J. Mater. Sci. Lett.* 16: 1357-1359 (1997).

Yen, B. K., Aizava, T. Kihara, J., “Synthesis and formation mechanisms of molybdenum silicides by mechanical alloying”, *Mater. Sci.Eng.*, A220: 8-14 (1996).

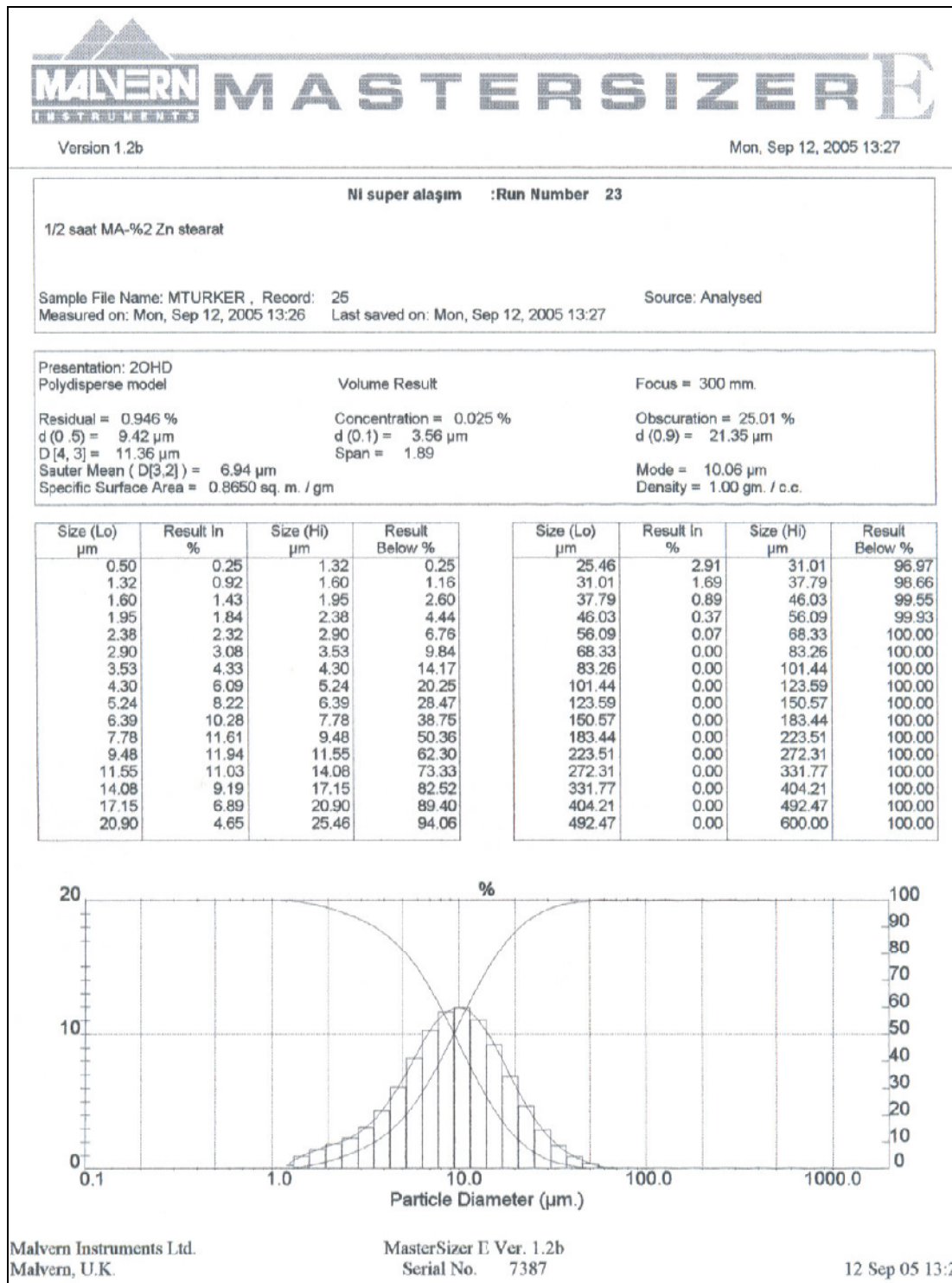
Yu, X. H., Yamabe-Mitarai, Y., Harada, H., “The formation of an FCC/L1<sub>2</sub> lamella structure in Ni-12,6 Al-20 Ir-5Nb refractory superalloys”, *Scripta Mater.*, 43: 671-676 (2000).

Zbiral, J., “Tensile properties of mechanically alloyed/milled ODS-Ni-based alloys”, *Metall. Mater. Trans. A*, 27A: 1371-1377 (1996).

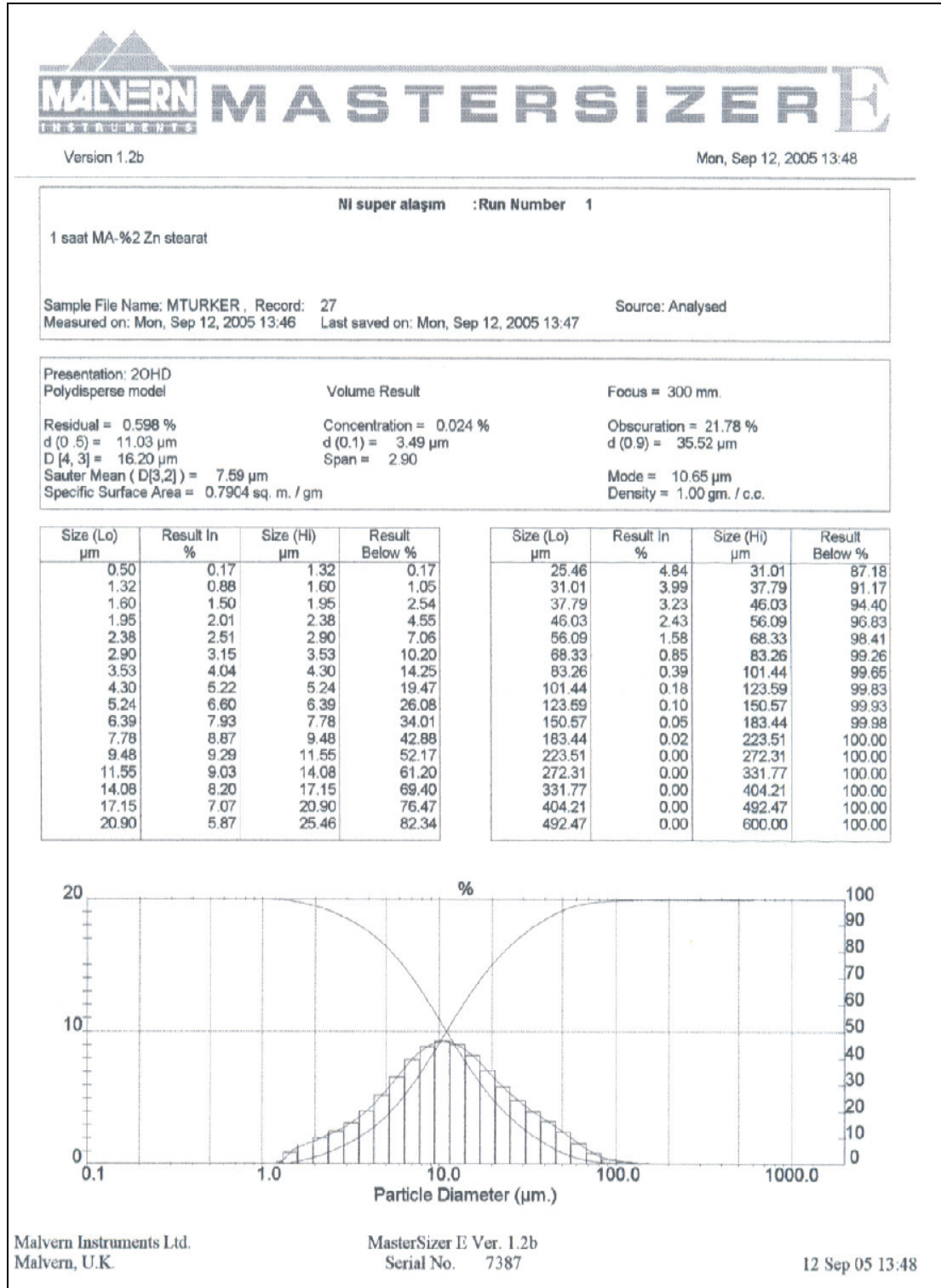
Zhang, Y. F., LU, L., Yap, S. M., “Prediction of the amount of PCA for mechanical alloying”, *J. Mater. Procces Technol.* 89: 260-265 (1999)

**EKLER**

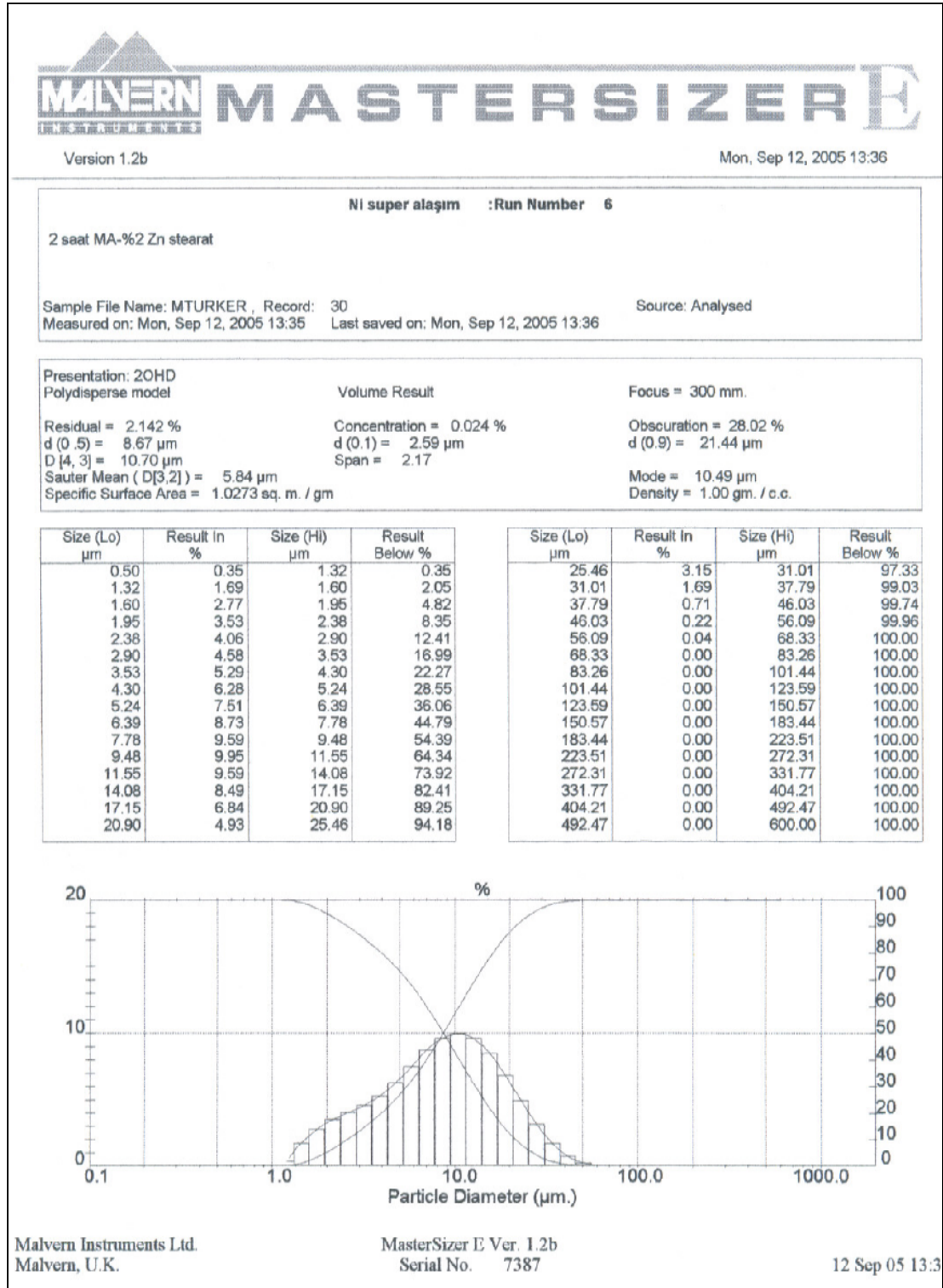
## EK-1. Çelik kaptta ½ saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu



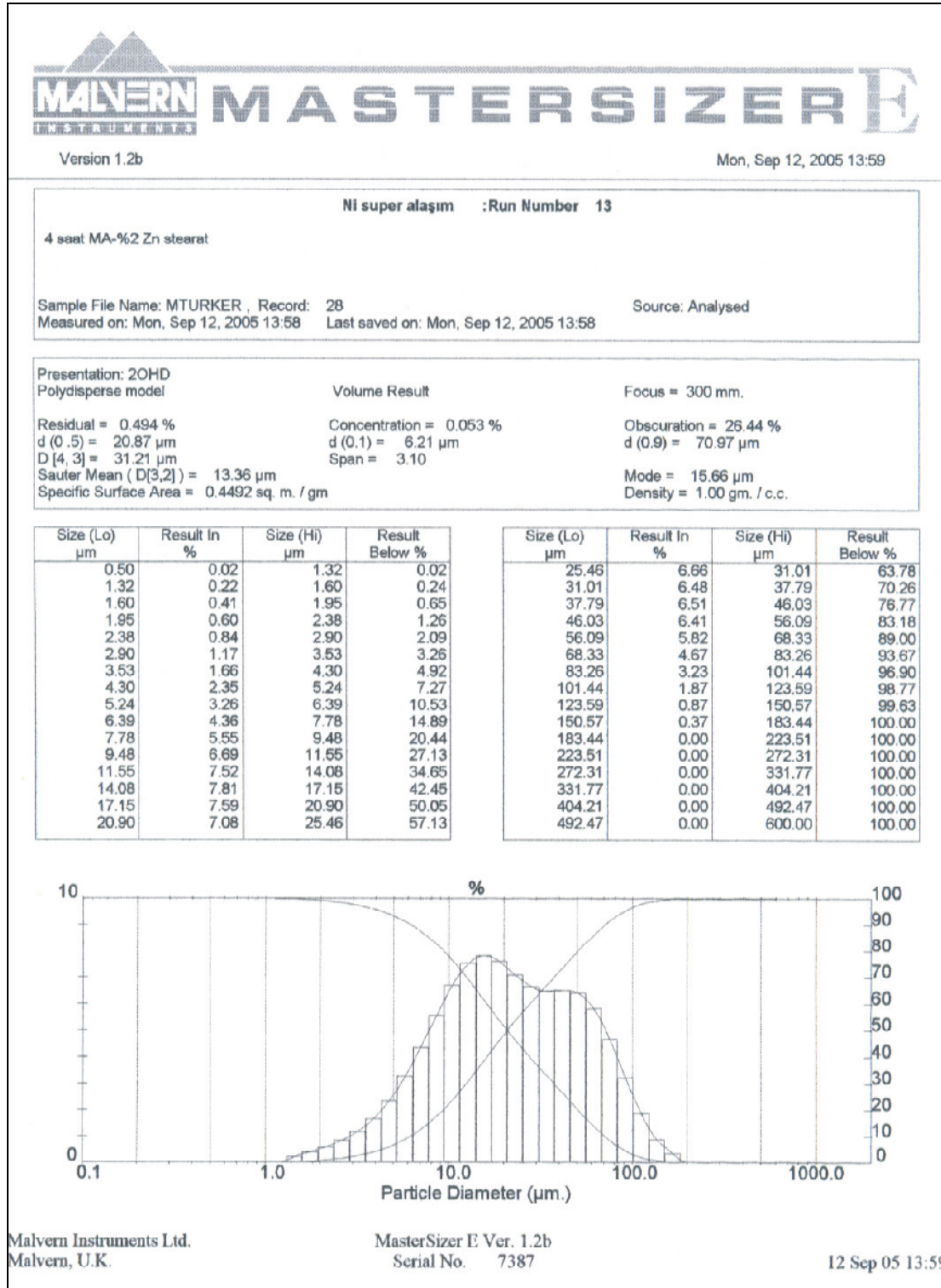
## EK-2. Çelik kaptı 1saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu



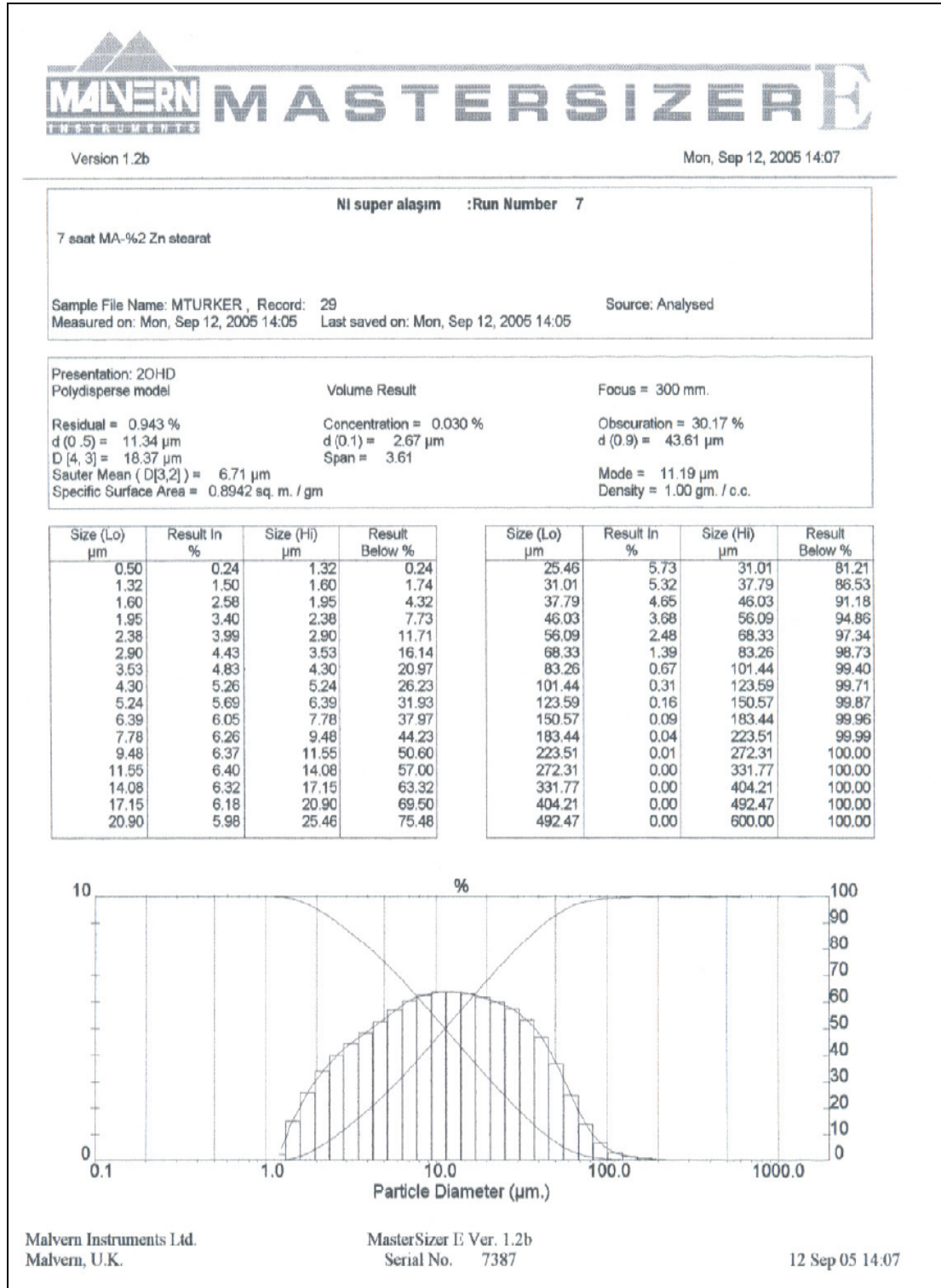
## EK-3. Çelik kaptta 2 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu



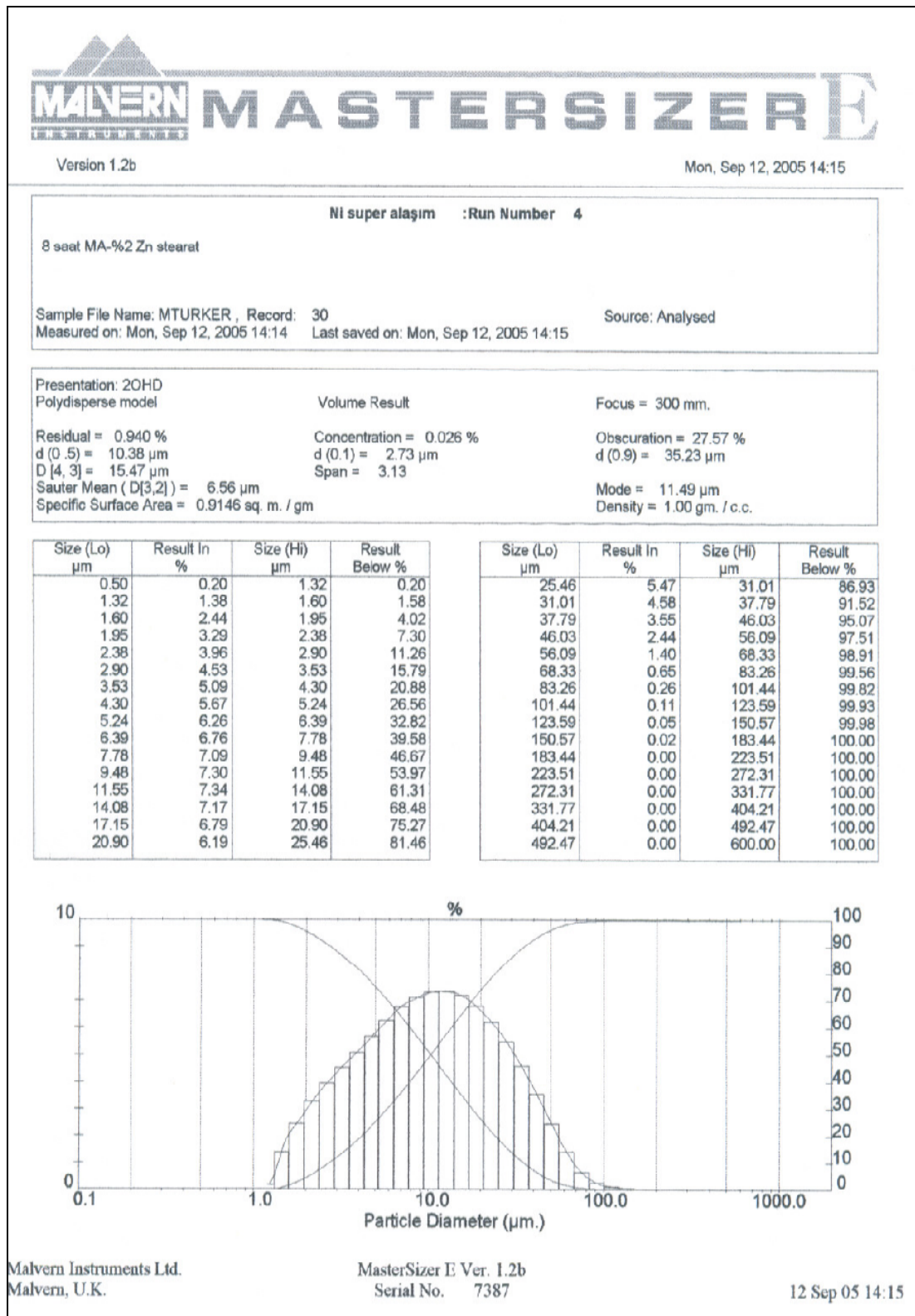
## EK-4. Çelik kaptta 4 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu



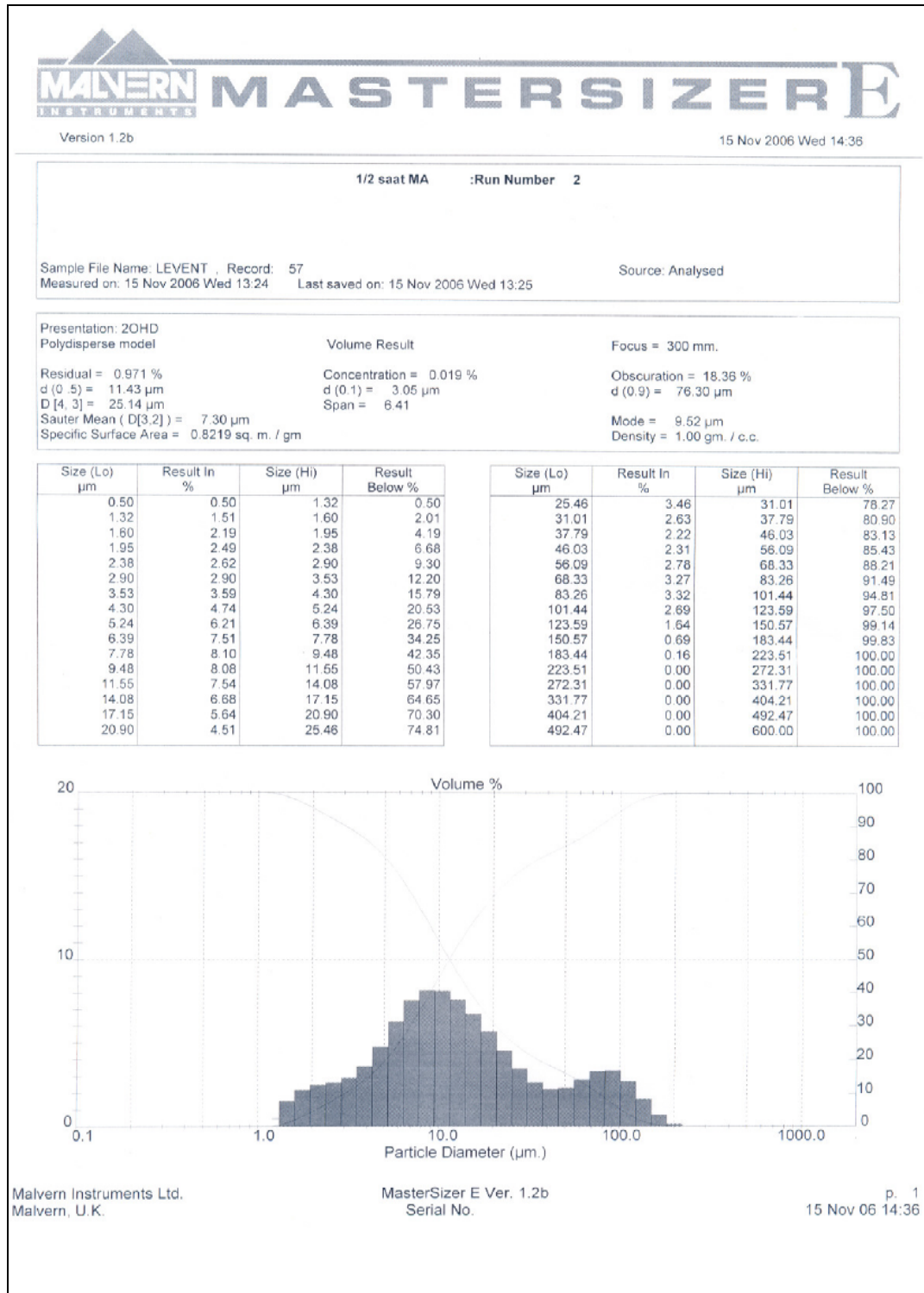
## EK-5. Çelik kaptta 7 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu



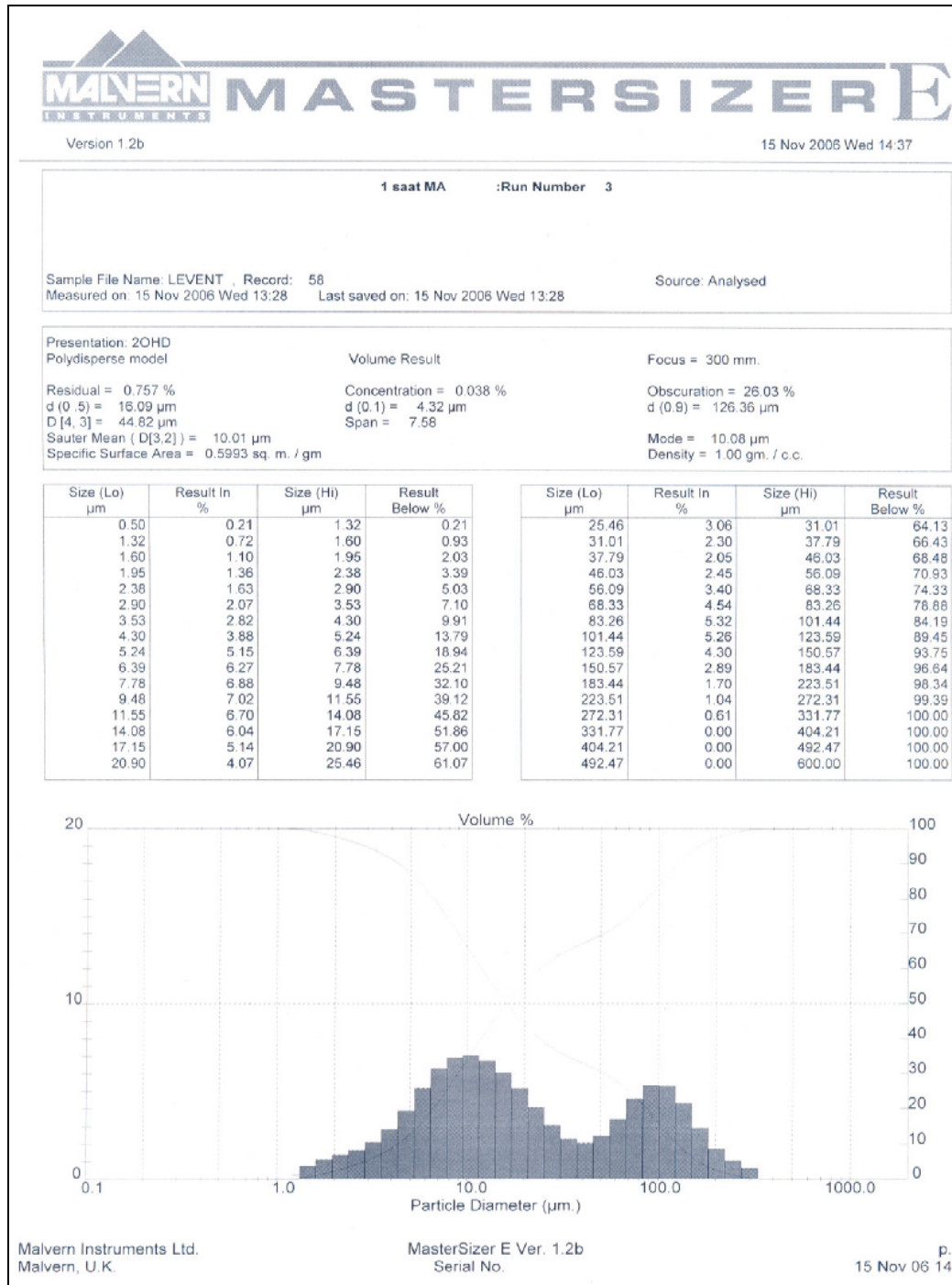
## EK-6. Çelik kaptta 8 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analiz sonucu



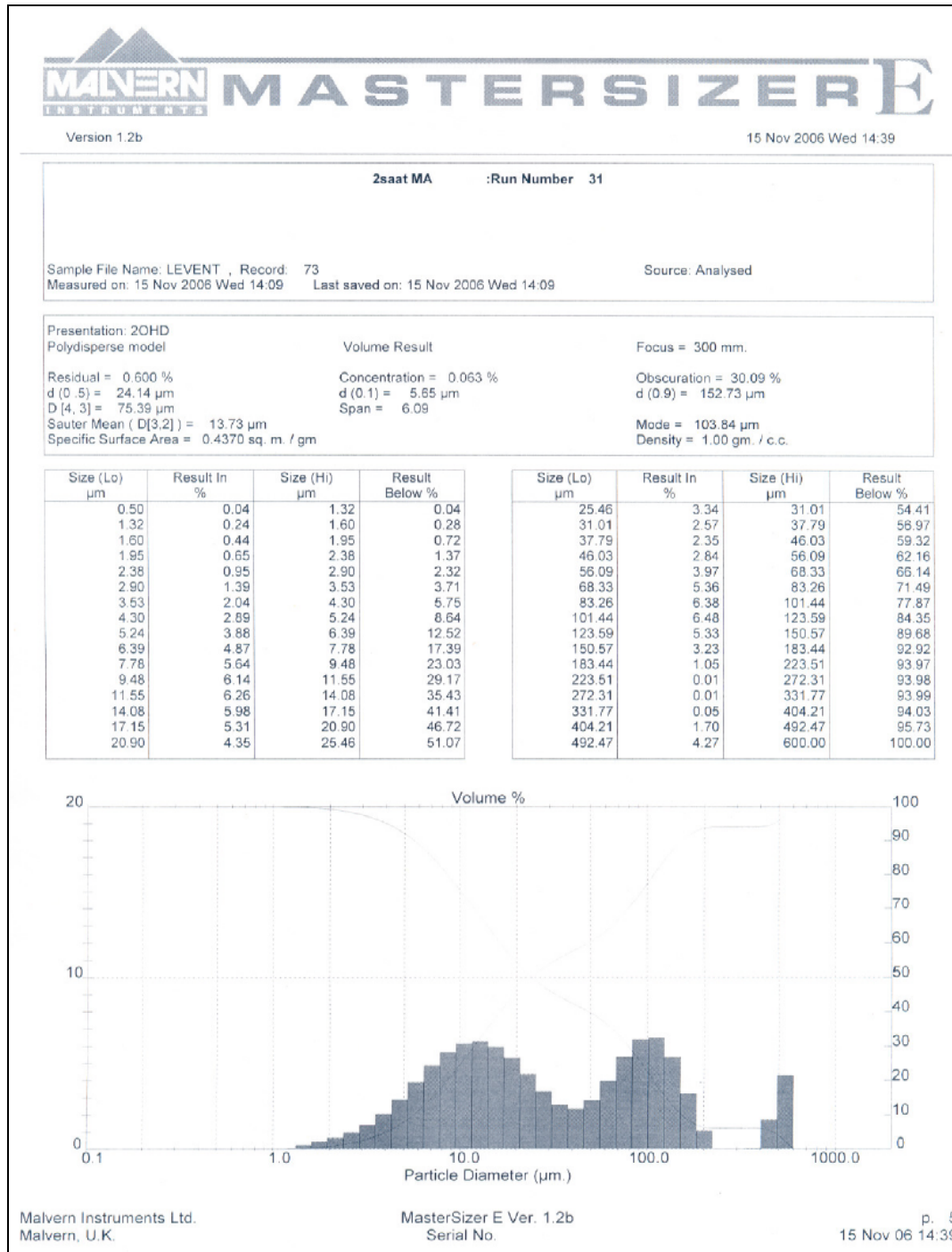
EK-7. Seramik kapta ½ saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



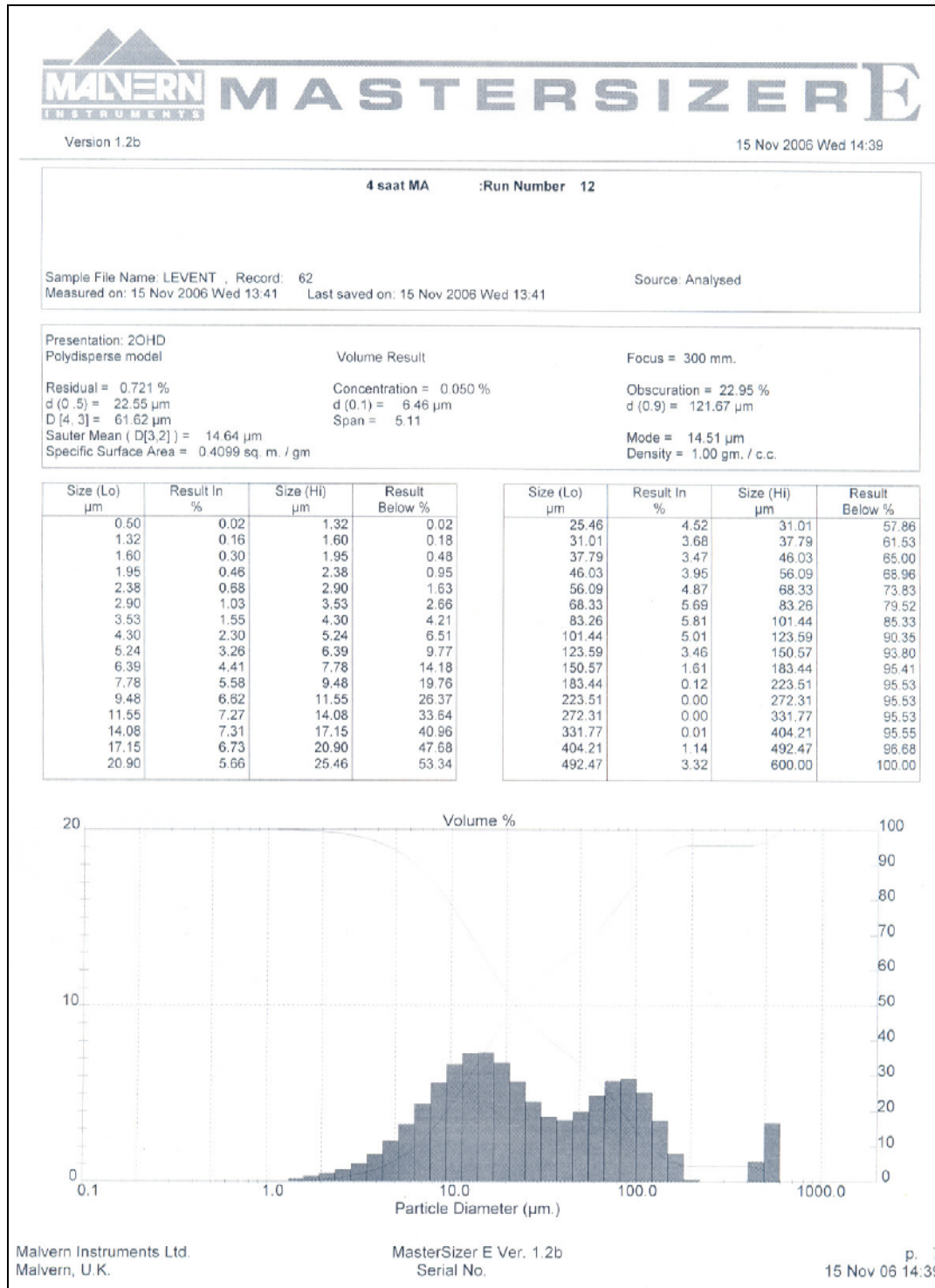
## EK-8. Seramik kapta 1 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



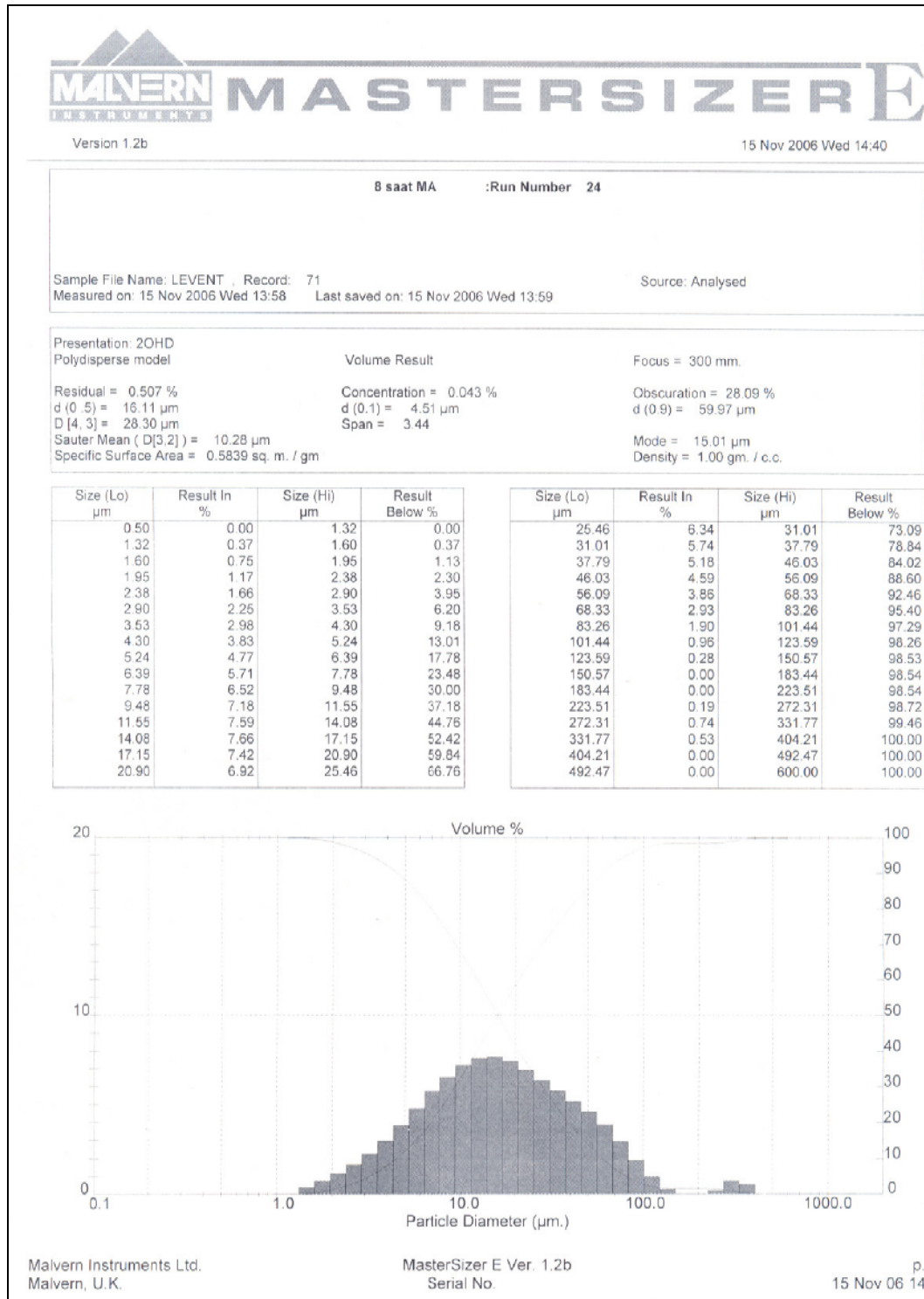
## EK-9. Seramik kapta 2 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



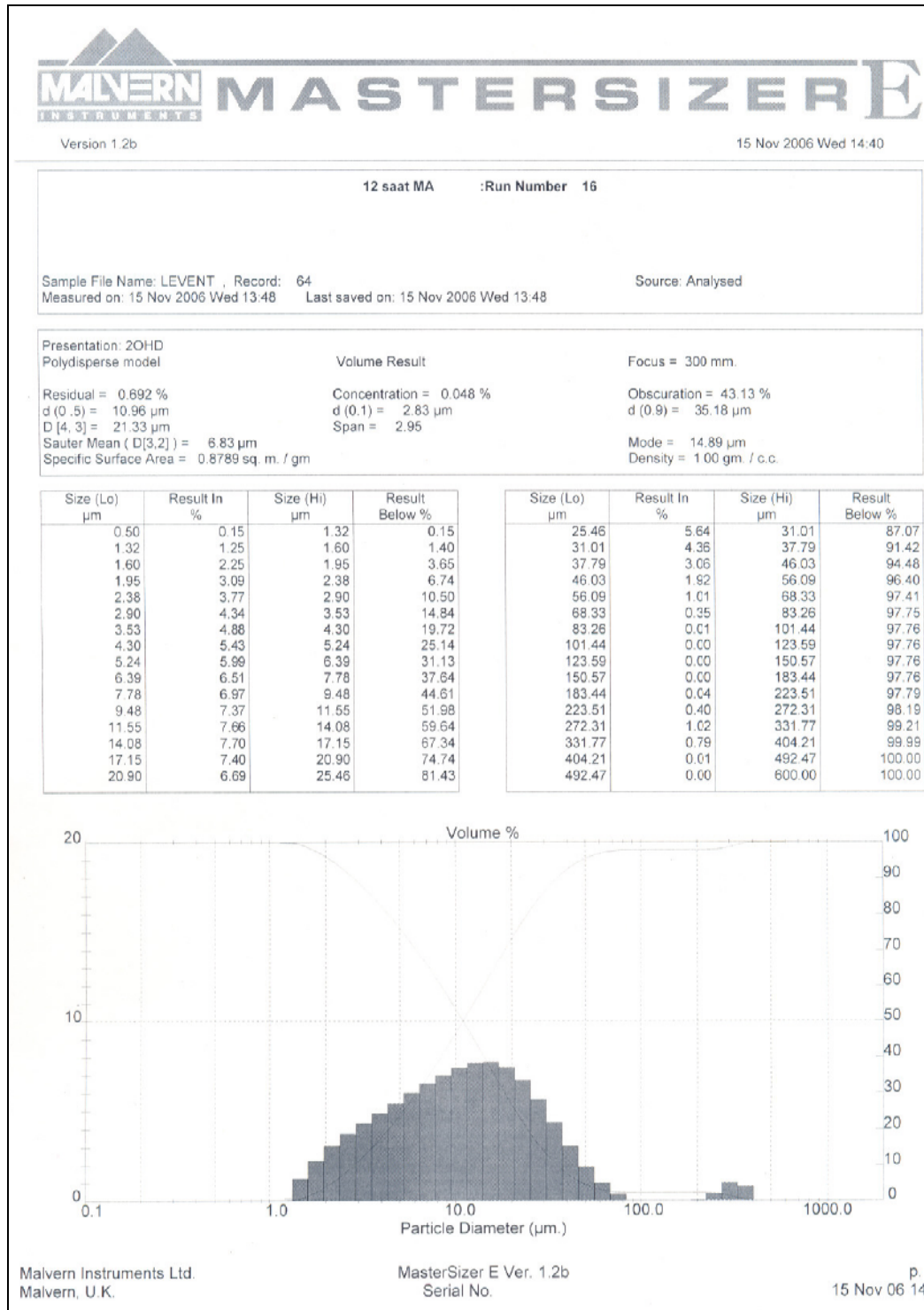
EK-10. Seramik kapta 4 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



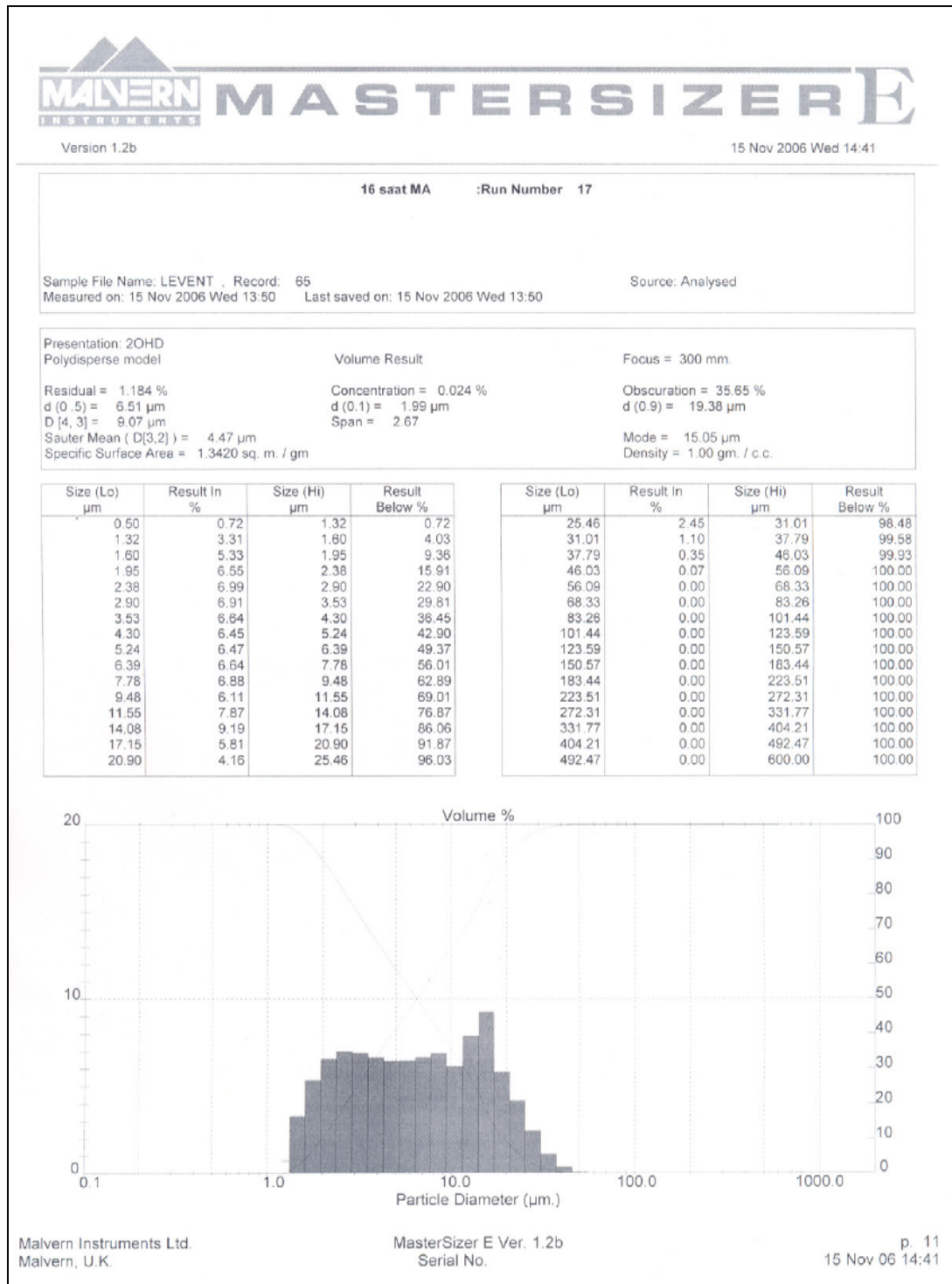
## EK-11. Seramik kapta 8 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



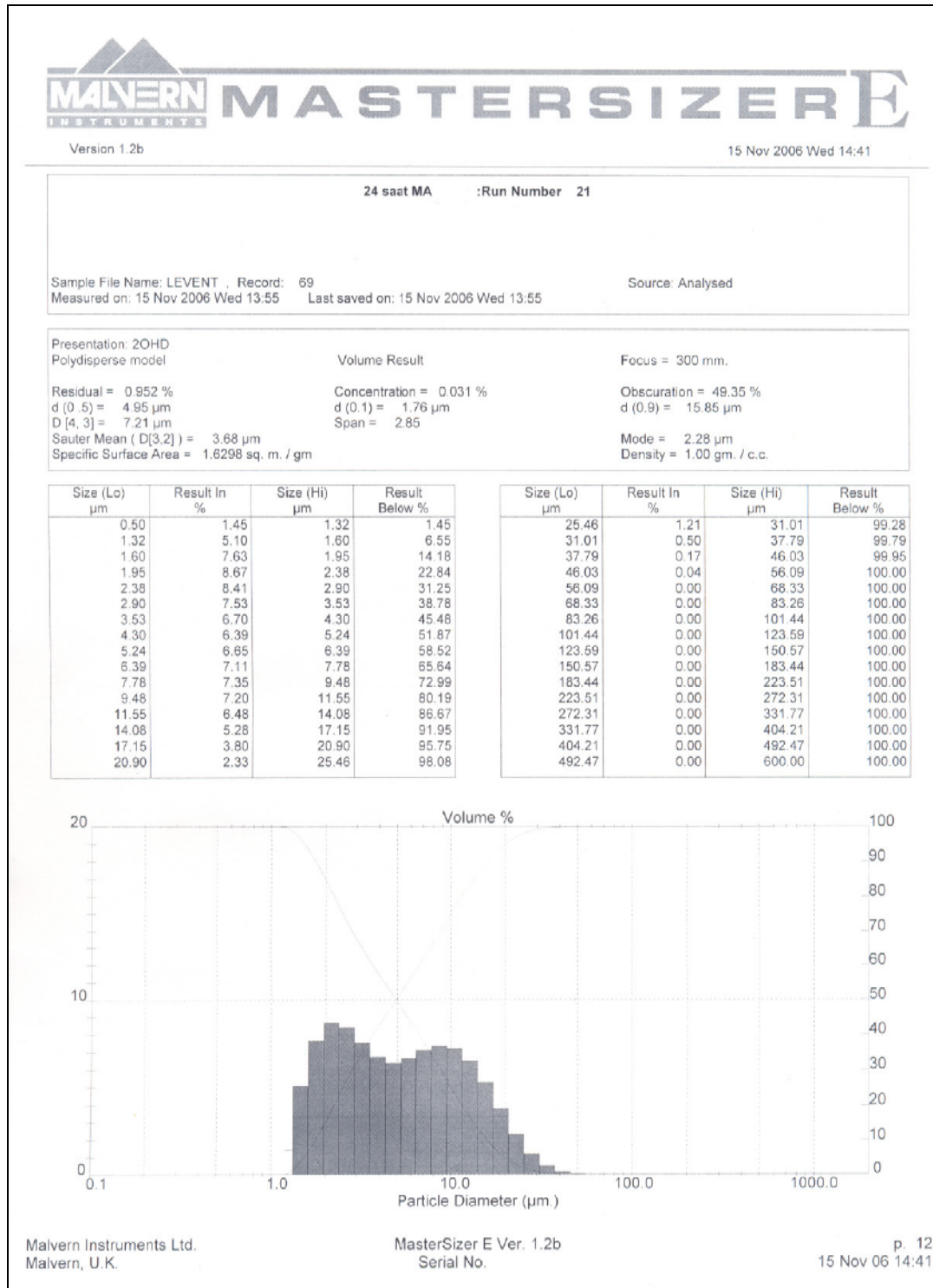
EK-12. Seramik kapta 12 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



## EK-13. Seramik kapta 16 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



EK-14. Seramik kapta 24 saat mekanik alaşımlanmış tozların boyut analizi



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERDEM, Mehmet  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 10.04.1975 NİĞDE-Ulukışla  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 0 (312) 538 15 62  
e-mail : [cmerdem51@yahoo.com](mailto:cmerdem51@yahoo.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Metal Eğt. Bölümü	2001
Lisans	Marmara Üniversitesi / Metal Eğt. Bölümü	1997
Lise	Ulukışla End. Mes. Lisesi	1991

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1998-2007	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Erdem, M. ve Türker, M., “Farklı sürelerde mekanik alaşımlanan nikel esaslı süperalaşım tozun karakterizasyonu”, *13. Uluslar arası metalurji ve malzeme kongresi*, İstanbul, 930-936 (2006).