

## Hızlı katılaştırma ve mekaniksel alaşımlama yöntemleri ile üretilen $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$ alaşımının yapısal ve ısıl özellikleri

*Microstructure and thermal properties of  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alloy produced by rapid solidification and mechanical alloying methods*

Musa GÖĞEBAKAN\*, Nazlı CANAL

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 46100, Kahramanmaraş

• Geliş tarihi / Received: 19.04.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 31.01.2023

### Öz

Bu çalışmada,  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  at.% de alaşımı hızlı katılaştırma yöntemi ile ince şeritler halinde ve mekaniksel alaşımlama (MA) yöntemi ile tozlar halinde elde edilmiştir. Alaşımların morfolojik özellikleri, faz tanımlaması, parçacık boyutu ve parçacıkların dağılımı gibi yapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Alaşımların kristalleşme sıcaklıkları, aktivasyon enerjisi ve faz dönüşüm sıcaklıkları gibi ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiştir. Hızlı katılaştırma metodu ile üretilen şeritler amorf yapıda, MA metodu ile üretilen tozlar ise nanokristal yapıda elde edilmiştir. XRD sonuçları, 200 saatlik alaşımlama işleminden sonra toz alaşımların kristal boyutlarının 15 nm' nin altına düştüğünü ve  $Al_3Ni$  ve  $Al_{18}Nd_3$  gibi fazların nanokristal yapıda oluştuğunu göstermiştir. Amorf alaşımların aktivasyon enerjisi Kissinger metodu ile hesaplanmıştır. Amorf alaşımın birinci kristalleşme pikinin başlama sıcaklığı için aktivasyon enerjisi 482 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu çalışma amorf alaşım üretmek için hızlı katılaştırma, nanokristal alaşım üretmek için MA metodunun uygun olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Amorf alaşım, Hızlı katılaştırma, Mekaniksel alaşımlama, Nanokristal

### Abstract

In this study,  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  (at.%) alloy was produced as thin ribbons by rapid solidification method and as powders by mechanical alloying method. The structural properties of the alloys such as morphological properties, phase identification, particle size and distribution of particles were investigated using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Thermal properties of the alloy such as crystallization temperatures, activation energy and phase transformations were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The ribbons produced by the rapid solidification method were obtained in amorphous structure, and the powders produced by mechanical alloying were obtained in nanostructure. The XRD results showed that after 200 h of alloying process, the crystal size of the powder alloys decreased below 15 nm and nanostructured phases such as  $Al_3Ni$  and  $Al_{18}Nd_3$  were formed. The activation energy of the amorphous alloy was calculated by the Kissinger method. The activation energy for the initiation temperature of the first crystallization peak was calculated as 482 kJ/mol. This study showed that rapid solidification method is suitable for producing amorphous alloy and mechanical alloying method is suitable for producing nanocrystalline alloy.

**Keywords:** Amorphous alloy, Rapid solidification, Mechanical alloying, Nanocrystalline

\* Musa GÖĞEBAKAN; gogebakan@ksu.edu.tr

## 1. Giriş

### 1. Introduction

Alüminyum elementi; demir ve bakır gibi insanların ilk çağlardan beri kullandıkları elementlerden sonra keşif edilmesine rağmen, günümüzde demirden sonra en çok kullanılan malzemedir. Ayrıca alüminyuma eklenen alaşım elementleri, alüminyumun mukavemet ve sertlik özelliklerini daha da iyileştirerek onu diğer metallere üstün kılmaktadır. Dolayısıyla, alüminyum alaşımları mukavemetlerinin yüksek olması, iyi korozyon direnci, düşük özgül ağırlık, elektrik ve ısıyı iyi iletme, kolay şekillendirilebilme gibi özelliklerinden dolayı kullanım alanları giderek artan vazgeçilmez malzemeler haline gelmiştir (Inoue, 1998; Troeger & Starke, 2000; Kaya vd., 2012; Chen vd., 2013). Alüminyumun mevcut özelliklerini iyileştirerek kullanım alanlarını artırmak amacı ile alüminyuma farklı oranlarda alaşımlama elementleri eklenerek yeni alaşımlar üretilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bir malzemenin özelliklerinin yalnızca ilave edilen alaşımlama elementlerine değil aynı zamanda uygulanan üretim tekniğine de bağlı olduğunu göstermiştir.

Al-esaslı alaşımlar farklı tekniklerle üretilebilmektedir. Bu teknikler arasında en çok kullanılanlar; fiziksel buhar biriktirme, geleneksel katılaştırma, hızlı katılaştırma, gaz atomizasyon, döküm ve mekaniksel alaşımlama gibi tekniklerdir. Alaşım üretmek için bu tekniklerden biri kullanılırken, üretilecek malzemenin miktarı, maliyeti, geometrik yapısı, alaşım bileşenlerinin erime sıcaklıkları ve elde edilmesi hedeflenen mikro yapı gibi durumlar dikkate alınmalıdır. Son yıllarda bu teknikler kullanılarak birçok Al-esaslı alaşım üretilmiştir. Ancak bazı durumlarda, Al elementinin ergime sıcaklığının düşük olması nedeniyle, özellikle yüksek ergime sıcaklığına sahip bileşenlerden oluşan alaşımlar için Al-esaslı alaşımların üretilmesi oldukça zordur. Bu tür zorlukların üstesinden gelmek için, genellikle MA tekniği kullanılır. Bu teknik bir katı-katı reaksiyonu olduğu için, alaşımı oluşturan elementlerin eritilmesine gerek olmaksızın alaşım üretilebilmektedir. Böylece, bu teknik kullanılarak elementlerin erime sıcaklıkları dikkate alınmadan alaşımlar kolayca üretilebilir. Dolayısıyla MA tekniği ile erime sıcaklıkları birbirinden farklı olan elementlerle alaşım üretmek mümkündür. Bunun yanında, diğer tekniklerle üretilmesi oldukça zor ve hatta imkânsız olan alaşımlar MA tekniği ile üretilebilmektedir. Bu tekniğin diğer bir önemli avantajı ise, hedeflenen mikro yapıya ulaşıldığı zaman alaşımlama işlemi sonlandırılıp istenilen mikro yapıya sahip malzemenin üretilmesinin mümkün olmasıdır (Suryanarayana, 2001).

Amorf, nanaokristal, kuazikristal gibi alaşımlar, aynı kompozisyona sahip kristal alaşımlardan daha iyi özellikler sergilediği için çok araştırılan malzeme grubundadır (Inoue, 1998; Inoue, 2000; Avar vd., 2008; Avar & Gogebakan, 2009; Viet vd., 2015; Li vd., 2022). Bu alaşımlar yarı-kararlı alaşımlar olarak adlandırılır. Bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda faz dönüşüme uğrayarak kristal yapıya geçerler ve oda sıcaklığındaki üstün özellikleri kaybolur. Dolayısıyla, bu alaşımların kristal hale geçiş sıcaklıklarının bilinmesi önemlidir. Bu sıcaklık kristalleşme sıcaklığı ( $T_x$ ) olarak adlandırılmaktadır. Diğer taraftan amorf alaşımların düşük sıcaklıklarda kontrollü kristalleştirilmesi ile amorf yapı içerisinde nanokristal parçacıklar oluşabilmektedir. Nanokristal yapıdaki parçacıkların, amorf yapı içerisinde homojen dağılımı, faz yapısı, parçacık boyutu, parçacık hacim oranı gibi mikroyapısal parametreler malzemenin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Bazı alaşımlarda nanokristallerin amorf yapı içerisinde homojen olarak dağılımı malzemenin mekanik özelliklerini 2-3 kat artırmaktadır (Maurya vd., 2016; Mudry vd., 2021).

Mevcut çalışmada,  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımı hızlı katılaştırma yöntemi ile ince şeritler halinde ve MA yöntemi ile tozlar halinde elde edilmiştir. Alaşımların morfolojik özellikleri, faz tanımlaması, parçacık boyutu ve parçacıkların dağılımı gibi yapısal özellikleri ile kristalleşme sıcaklıkları, aktivasyon enerjisi ve faz dönüşüm sıcaklıkları gibi ısıl özellikleri detaylıca incelenmiştir.

## 2. Materyal ve metod

### 2. Material and method

Bu çalışmada  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımı hızlı katılaştırma ve MA teknikleri ile üretilmiştir. Alaşımlar hızlı katılaştırma tekniği ile şeritler halinde ve MA tekniği ile tozlar halinde elde edilmiştir. Alaşımların üretilmesi için gerekli elementler (Al, Ni, Fe, Nd) en az %99,7 saflıkta Alfa Aesar ve Merck firmasından temin edildi. Alaşımı oluşturan Al, Ni, Fe ve Nd elementlerinin bazı özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Bu çalışmada kullanılan elementlerin bazı özellikleri  
**Table 1.** Some properties of the elements used in this study

Element sembol	Erime sıcaklığı (K)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Atom kütlesi (g/mol)	Kristal yapı	Atomik çap (Å)	Örgü parametresi (Å)
Al	933.5	2.70	26.98	YMK*	1.43	4.05
Ni	1728	8.91	58.69	YMK	1.25	3.52
Fe	1811	7.87	55.85	HMK*	1.27	2.87
Nd	1290	7.00	144.24	Hekzagonal	1.82	3.66

YMK\*: Yüzey merkezli kübik, HMK\*: Hacim merkezli kübik

Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> alaşımını önce Fritsch Pulverisette-5 marka MA cihazı ile tozlar halinde üretilmiştir. Alaşım, argon atmosferinde 250 ml hacimli paslanmaz çelik havan içinde ve 15 mm çapa sahip bilyeler ile bilye-toz kütle oranı 10:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Alaşımı oluşturan tozların açık havada oksitlenmesini önlemek amacıyla, elementler Ar atmosferinde kapalı bir ortamda (glove-box) içerisinde tartılarak hazırlanmıştır. MA işlemi esnasında cihazın içerisindeki sıcaklık artışı önlemek için cihaz 30 dakika çalıştıktan sonra 30 dakika duracak şekilde programlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ve 200 saat) cihazdan numuneler alınarak incelenmiştir. Alaşım üretiminin ikinci aşamasında Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> alaşımını hızlı katılaştırma tekniği ile ince şeritler halinde üretilmiştir. Bunun için Edmund Bühler marka Eriyik döndürme (Melt-spinning) cihazı kullanılmıştır. Hızlı katılaştırılmış şeritleri üretmek için cihaz diskinin dönme hızı 30 m/s olarak ayarlanmış ve alaşımlar şerit halinde yaklaşık 4-5 mm genişliğinde ve 20-80 µm kalınlığında üretilmiştir. Alaşımların ısısal özellikleri, Perkin Elmer Sapphire marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile incelendi. DSC analizleri için yaklaşık 20-25 mg miktarında numuneler kullanılmıştır. DSC analizi 350–950 K arasında; 5, 10, 20, 40 K/dakikalık ısı artış oranında ve nitrojen atmosferi altında yapıldı. Alaşımın mikro yapısı, kristal boyutundaki değişim ve ısısal işlem sonrası faz dönüşümleri, Panalytical Philips X'Pert PRO marka X-ışını difraksiyonu (XRD) cihaz ile 40 kV ve 30 mA, monokromatik CuK<sub>α</sub> radyasyonu (λ = 0.154 nm), 20° den 100° ye kadar 0.02° adım aralığında yapılmıştır. MA tekniği ile üretilen alaşımların morfolojik özellikleri ZEISS EVO LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile BSD detektörü kullanılarak incelenmiştir.

### 3. Bulgular ve tartışma

#### 3. Results and discussions

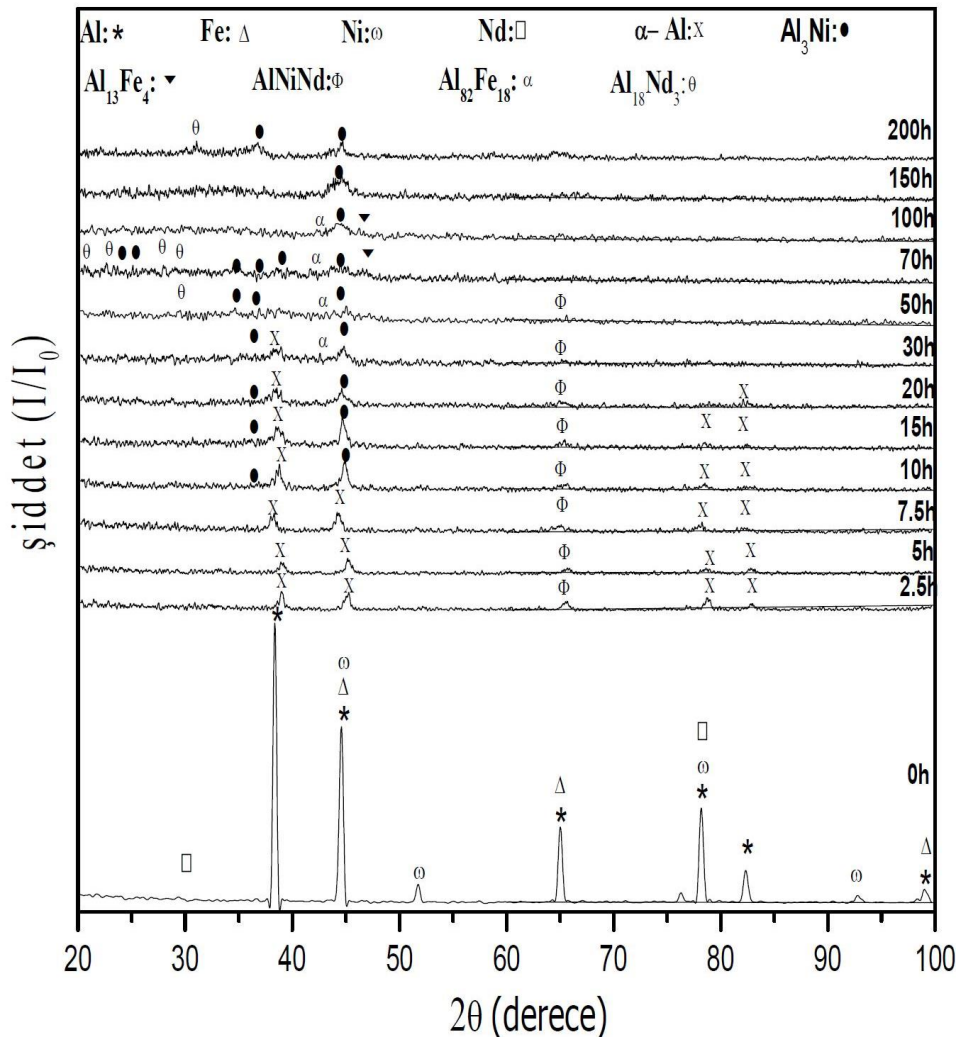
Bu çalışmada Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> alaşımını önce MA tekniği ile tozlar halinde üretildi. Alaşımlama işlemi 200 saate kadar sürdürüldü ve belli sürelerde cihazdan numuneler alınarak incelendi. Böylece seçilen zaman aralıklarında alaşımın mikro yapısı, oluşan fazlar ve bunların alaşımlama sürelerine bağlılığı incelendi. MA ile tozlar halinde üretilen Al<sub>85</sub>Ni<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> alaşımının mikro yapısı ve faz dönüşümleri XRD cihazı ile incelenmiştir. Şekil 1'de alaşımın XRD grafiği görülmektedir. Bu grafiğe alaşımlama işlemi yapılmayan başlangıç elementel tozlarının XRD sonuçları da (0 saat = 0 h) eklenmiştir. Şekil 1'de açıkça görüleceği gibi alaşımlama işlemine tabi tutulmayan tozların XRD grafiğinde Al, Ni, Fe ve Nd elementlerinin pikler görülmektedir. Elementlerden yansıyan piklerden bazıları aynı açıdan yansıyarak üst üste gelmiştir. 2.5 saatlik alaşımlama işlemi sonrası bu piklerin şiddetlerinin hızlı bir şekilde azaldığı ve bazılarının kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç, 2.5 saatlik alaşımlama işlemi sonrası elementel tozların birbirleri ile reaksiyona girmesi sonucu yeni fazların oluşmaya başladığını göstermektedir. Alaşımlama işleminin bu zaman aralığında oluşan yeni fazlardan biri α-Al (Nd, Fe, Ni) fazıdır. α-Al(Nd, Fe, Ni) fazı elementel tozların birbirleri ile reaksiyona girmesi sonucu oluşmuştur. Bu faz Nd, Fe ve Ni içerdiği için aynı zamanda aşırı doymuş Al fazı olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1'de, α-Al (Nd, Fe, Ni) fazının piklerinin; 2θ=39°, 2θ=44°, 2θ=78° ve 2θ=83° açılardan yansıdığı görülmektedir. Nd, Fe ve Ni elementlerinin Al içerisindeki çözülme miktarları sınırlıdır. Bu miktar MA işlemi ile artırılabilir. Diğer taraftan Nd, Fe, Ni elementlerinin Al içerisinde çözünme miktarları aynı değildir. Örneğin Nd, Al içerisinde %10 dan fazla çözülebilirken, Ni elementinin Al içerisinde çözünme miktarı en fazla %10 kadardır (Suryanarayana, 2001). Fe'nin Al içerisindeki çözünme miktarı oda sıcaklığında %0,003 iken bu miktar ötektik sıcaklığında %0,05 oranına ulaşabilmektedir. Dolayısıyla Al-esaslı alaşımlara sertleştirici bir özellik kazandıran Fe'nin Al içerisindeki çözülme miktarı oldukça düşüktür. 10-20 saatlik alaşımlama işlemi sonrası, α-Al (Nd, Fe, Ni) fazından yansıyan piklerin şiddetlerinde azalmalar görülürken, 2θ=37° ve 2θ=46° yansıma açılarında yeni pikler gözlenmiştir. Bu yeni piklerin Al<sub>3</sub>Ni intermetalik fazından yansıdığı tespit edilmiştir. Bu durum alaşımlama işlemi sırasında katı-hal reaksiyonunun meydana geldiğini ve MA işlemi

sırasında ortaya çıkan enerjinin faz dönüşümlerine neden olduğunu göstermektedir. 30 saatlik alaşımlama işlemi sonunda  $2\theta=43^\circ$  açısında  $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{18}$  fazından yansıyan pik gözlenmiş ve 50 saatlik alaşımlama işleminden sonra  $\alpha$ -Al fazından yansıyan piklerin şiddetleri azalarak tamamen kaybolmuştur. Diğer taraftan Şekil 1’de alaşımlama süresinin artmasıyla piklerin şiddetlerinin azalarak genişlediği görülmektedir. Bu durum, parçacıkların kristal boyutunun azalmasından kaynaklanmaktadır (Krifa vd., 2013). Daha uzun süreli MA işlemleri sonucu  $\text{Al}_{18}\text{Nd}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  ve  $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{18}$  fazlarından yansıyan pikler gözlenmiştir. 200 saatlik alaşımlama işleminden sonra ise sadece  $\text{Al}_{18}\text{Nd}_3$  ve  $\text{Al}_3\text{Ni}$  fazlarından yansıyan pikler gözlenmiştir.  $\text{Al}_3\text{Ni}$  ve  $\text{Al}_{18}\text{Nd}_3$  fazlarının nanokristal yapıda olduğu ve kristal boyutlarının 15 nm’nin altına düştüğü belirlenmiştir. 200 saatten daha uzun süreli MA işlemleri sonrası alaşımlama mikroyapısında herhangi bir değişiklik gözlenmediğinden alaşımlama işlemi sonlandırılmıştır. Sonuç olarak alaşımlama işlemi 200 saate kadar sürdürülmesine rağmen  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Nd}_5$  alaşımı amorf yapıda elde edilememiş ancak nano-kristal yapıda  $\text{Al}_3\text{Ni}$  ve  $\text{Al}_{18}\text{Nd}_3$  gibi intermetalik fazlar elde edilmiştir.

$\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Nd}_5$  alaşımını oluşturan tozların MA işlemi süresince kristal boyutundaki değişimler XRD sonuçları kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır (Suryanarayana & Grant, 1998). Bu denklem aşağıda verilmiştir (Denk 1).

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

Burada  $D$ , ortalama kristal boyutu,  $\lambda$ , X-ışını dalga boyu ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=0.154$  nm),  $\theta$ , pikin yansıdığı açıdır.  $\beta$  ise maksimum pikin yarısındaki tam genişlik değeridir (FWHM).

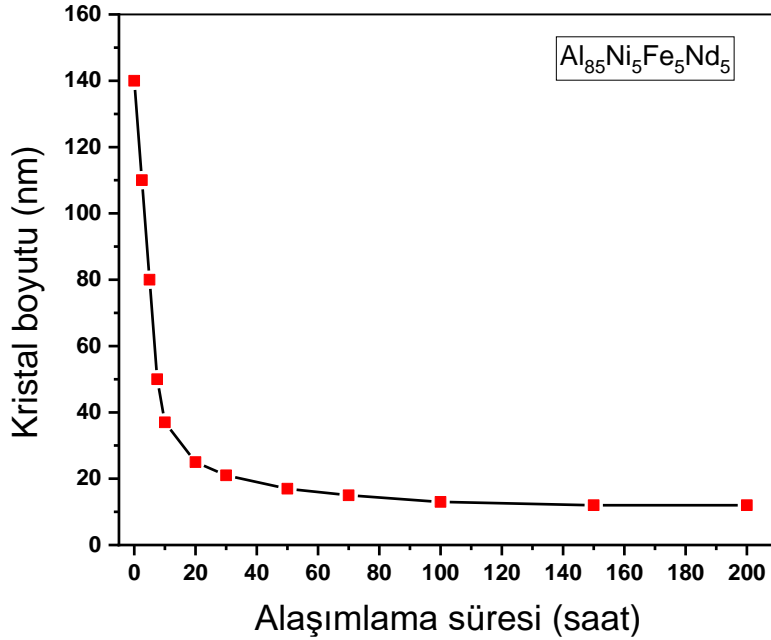


Şekil 1. MA ile üretilen  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Nd}_5$  alaşımının XRD grafiği

Figure 1. XRD graph of  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Nd}_5$  alloy produced by mechanical alloying

Alaşımlama işlemi süresince  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  toz alaşımlarının kristal boyutundaki değişimler Şekil 2’de görülmektedir. Şekil 2’de görüldüğü gibi tozların kristal boyutları alaşımlama işleminin başlangıcında hızlı bir şekilde azalmış ve 25 saatlik alaşımlama işleminin sonunda 30 nm’nin altına düşmüştür. 25 saatten sonra alaşımlama işleminin artmasına bağlı olarak kristal boyutundaki değişim daha yavaş olmuş ve 50 saatlik alaşımlamadan sonra sabit bir değerde kalacak şekilde küçük değişimler gözlenmiştir. 200 saat sonunda kristal boyutunun 15 nm’nin altına düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada MA ile üretilen  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımlarının kristal boyutundaki değişimler literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir (Calin vd., 2004; Mula vd., 2009; Kursun & Gogebakan, 2015; Avar & Gogebakan, 2017; Kursun vd., 2018; Yaykaşlı vd., 2022).

MA tekniği ile üretilen  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımlarının morfolojik özellikler SEM kullanılarak araştırıldı. Alaşımların SEM fotoğrafları Şekil 3’de görülmektedir. Alaşımlama işleminin başlangıç safhasında alaşımı oluşturan tozların bilyelerle ve birbirleriyle çarpışması sonucu tozların şekilleri değişime uğrar, morfolojik yapıları bozulur ve birbirlerine yapışarak belli bölgelerde kümeleşirler. Bu duruma soğuk kaynaklanma (cold welding) denir (Suryanarayana, 2001; Suryanarayana, 2004). Alaşımlama süresinin artması sonucu ortaya çıkan enerji nedeni ile tozlar parçalanmaya başlar ve boyutlarında azalmalar görülür. Bu durum ise kırılma, parçalanma (fracturing) olarak bilinir (Suryanarayana, 2001; Suryanarayana, 2004). Toz parçacıklarının boyutlarındaki azalmalar kristal boyutu belli küçüklüğe gelinceye kadar devam eder ve kristal boyutu belli bir küçüklük değerine geldiğinde daha fazla kırılma olmadığında tozların boyutları sabitleşir.



**Şekil 2.**  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  toz alaşımlarının alaşımlama süresine bağlı olarak kristal boyutundaki değişimler

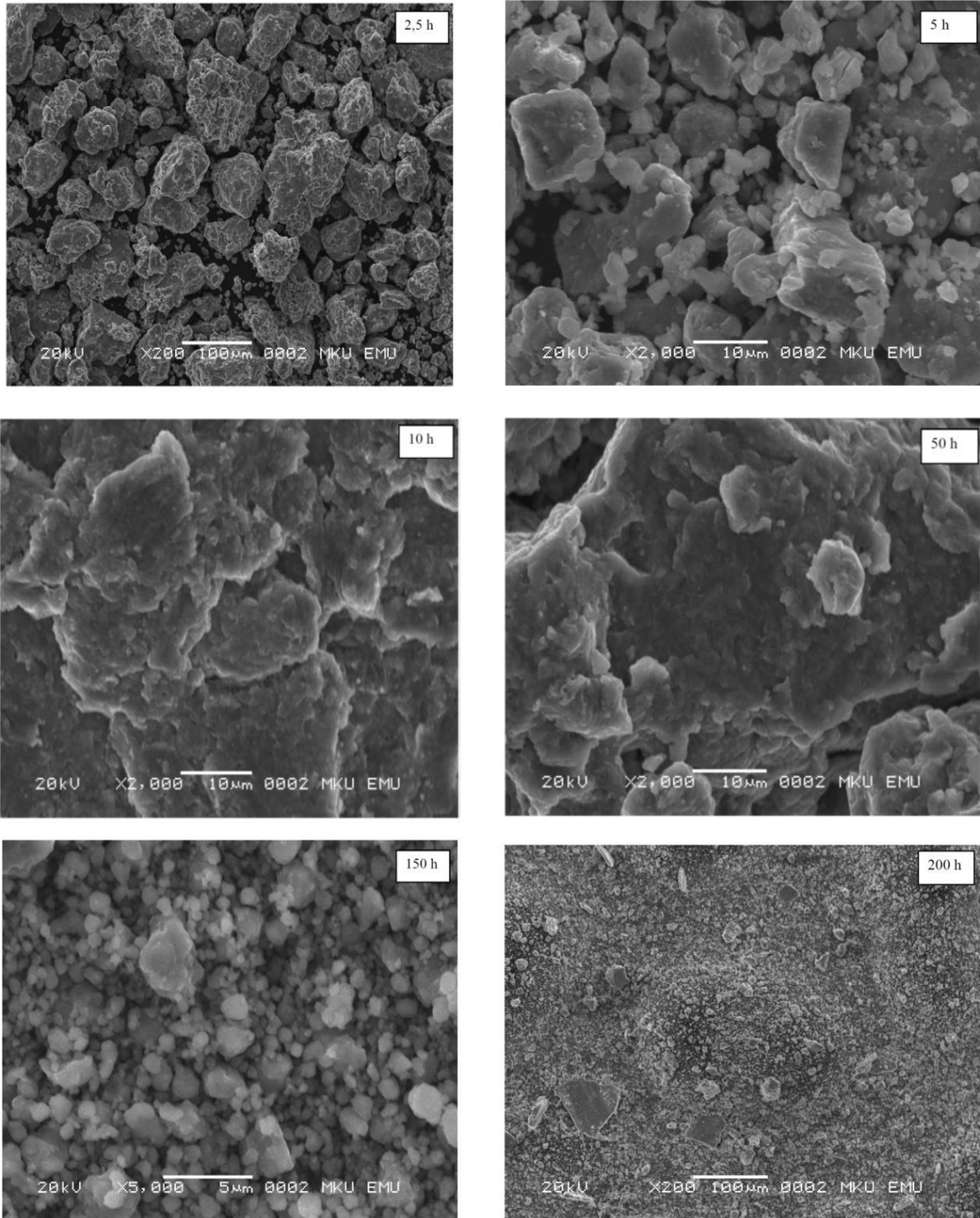
**Figure 2.** Changes in crystal size of  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  powder alloy depending on alloying time

Şekil 3’de alaşımlamanın ilk aşamasında (2,5 saat) elementel tozların farklı boyutta ve farklı geometrik yapıda olduğu görülmektedir. 5 ve 10 saatlik alaşımlamadan sonra parçacık boyutlarının ve geometrik yapılarının değiştiği bazı bölgelerde tozların kümeleştiği görülmektedir. 50 saatlik alaşımlama sonrası ise kümeleşmenin arttığı açıkça görülmektedir. Dolayısıyla alaşımların; 5, 10 ve 50 saatlik alaşımlama işleminden sonraki SEM fotoğraflarında soğuk kaynaklanmanın daha baskın olduğu görülmektedir. Soğuk kaynaklanma işlemi sonucunda elementel tozların ara yüzeyleri kaybolmuş ve kümeleşen tozların yeni ara-yüzeyler oluşturmasıyla alaşım oluşmuştur.

Alaşımlama işleminin; kırılma, parçalanma (fracturing) olarak bilinen ikinci safhası; 150 ve 200 saatlik alaşımlama işleminden sonraki SEM fotoğraflarında görülmektedir. Şekil 3’de görüldüğü gibi, alaşımlama işleminin bu safhasında belli bir büyüklüğe ulaşan parçacıkların kırılması ile boyutları azalmaya başlamıştır. Kristal boyutundaki azalma belli bir süre devam etmiş ve parçacık boyutu belli bir değere ulaşıncaya kadar sabitlenmiştir. 200 saatlik alaşımlama işleminden sonraki SEM fotoğrafında parçacıklarında boyutunun 15



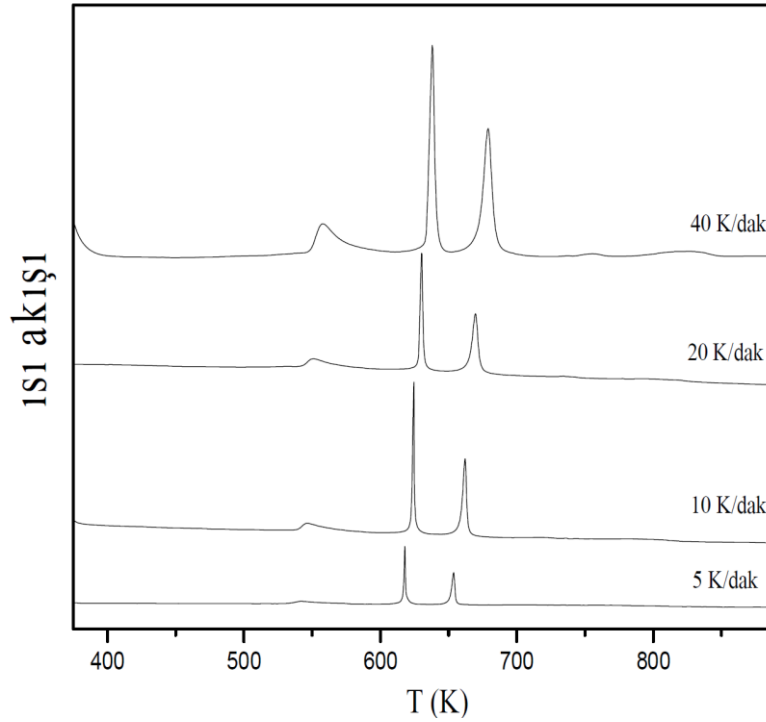
nm'nin altına düştüğü ve homojen bir yapının meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuç, MA tekniğinin nanokristal malzeme elde etmek için etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.



**Şekil 3.** MA ile üretilen  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının SEM fotoğrafları  
**Figure 3.** SEM photographs of  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alloy produced by MA

$Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının ısısal özellikleri DSC ile incelendi. Amorf alaşımın DSC grafiği Şekil 4' de görülmektedir. DSC grafiğinde, üç ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu pikler amorf fazın kristalleşmesi sürecinde oluşan faz dönüşümünü temsil etmektedir. Dolayısıyla, bu durum amorf alaşımın kristalleşmesinin üç aşamada gerçekleştiğini göstermektedir.  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının kristalleşme sıcaklığı ( $T_x$ ) ile pik sıcaklıkları ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ ) Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 4'de ve Tablo 2'de kristalleşme sıcaklığı ( $T_x$ ) ve pik sıcaklıklarının ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ ) ısıtma oranının artması ile arttığı ve piklerin genişlediği görülmektedir. Örneğin,

ısıtma oranı 5 K/dakika iken kristalleşme sıcaklığı,  $T_x$ , 536 K iken, ısıtma oranı 40 K/dakika olduğunda,  $T_x$ , 546 K değerine çıkmıştır. Aynı durum diğer pik sıcaklıkları ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ ) için de geçerlidir. Bu durum amorf alaşımlarda görülen genel bir özelliktir ve amorf alaşımların aktifliği olarak tanımlanır. Amorf alaşımların ısısal kararlılığını belirlemek için kullanılan aktivasyon enerjisi, amorf alaşımların bu özelliklerinden yararlanılarak hesaplanır.



**Şekil 4.** Hızlı katılaştırma ile üretilen  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının DSC sonuçları  
**Figure 4.** DSC results of  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alloy produced by rapid solidification

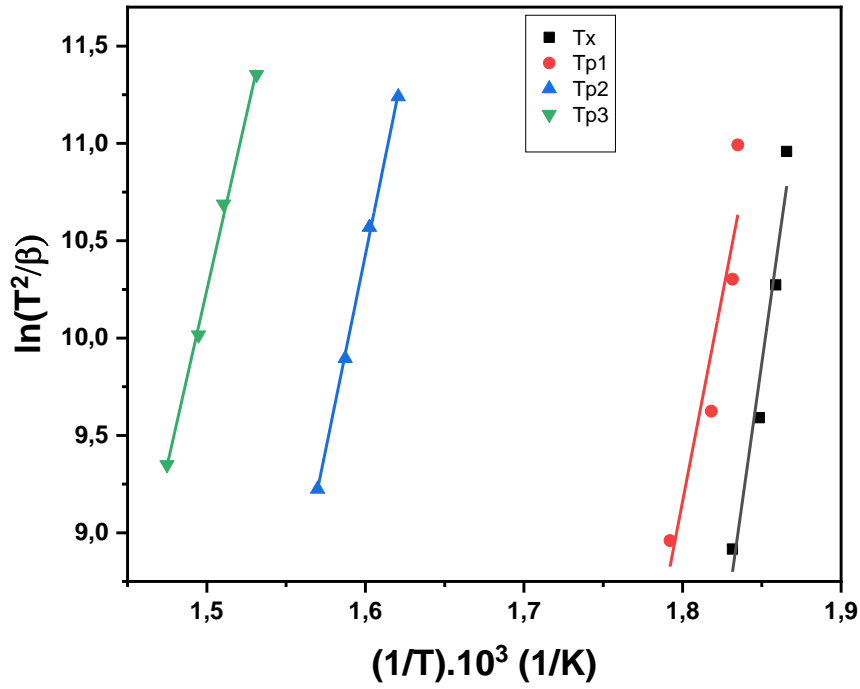
**Tablo 2.**  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının kristalleşme sıcaklığı ( $T_x$ ) ile pik sıcaklıkları ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ )  
**Table 2.** Crystallization temperature ( $T_x$ ) and peak temperatures ( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ ) of  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alloy

$\beta$ (K/dakika)	$T_x$ (K)	$T_{p1}$ (K)	$T_{p2}$ (K)	$T_{p3}$ (K)
5	536	545	617	653
10	538	546	624	662
20	541	550	630	669
40	546	558	637	678

Amorf yapıda elde edilen  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının aktivasyon enerjisi Kissinger metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Kissinger, 1957). Bu denklem aşağıda verilmiştir (Denk 2).

$$\ln\left(\frac{T^2}{\beta}\right) = \left(\frac{E}{RT}\right) + A \quad (2)$$

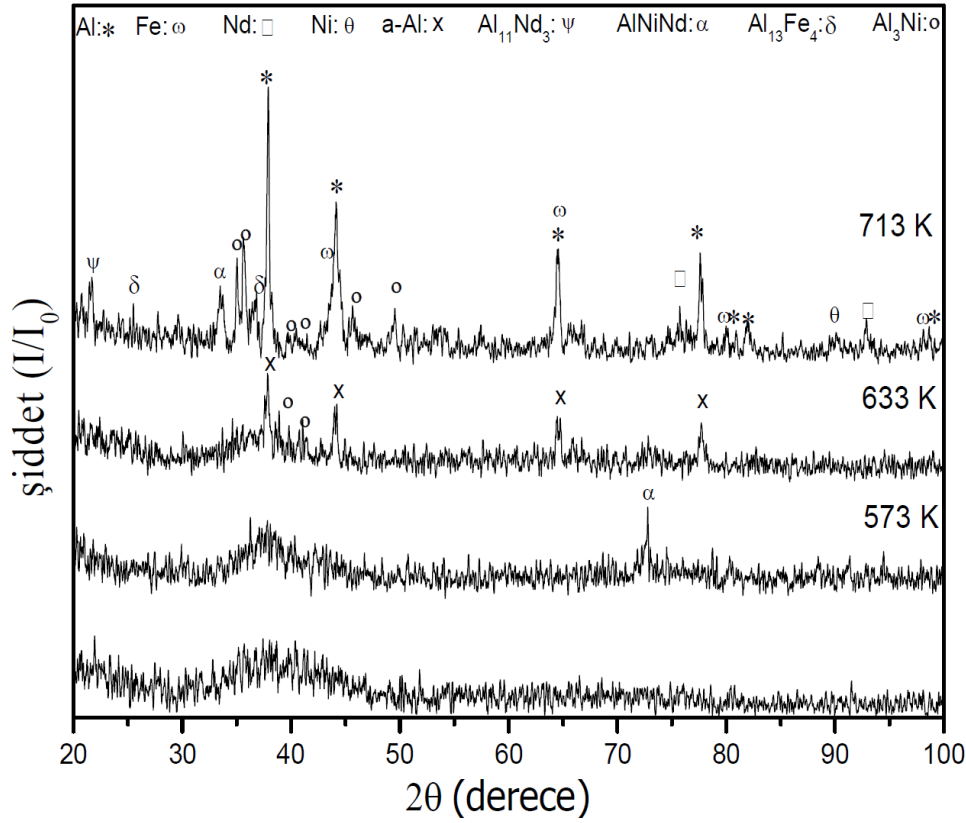
Burada  $T$ ;  $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$  DSC grafiğinde gözlene ekzotermik veya endotermik piklerin sıcaklığı,  $\beta$  ısıtma oranı,  $E$  aktivasyon enerjisi,  $R$  gaz sabiti ve  $A$  sabittir. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için,  $\ln(T^2/\beta)$  değeri y-ekseni ve  $1/T$ , x-ekseni olmak üzere Kissinger grafiği çizilir. Şekil 5’de görüldüğü gibi Kissinger grafikleri doğrusaldır ve doğruların eğimlerinin  $R$  (8.314 J/mol K) ile çarpımı aktivasyon enerjisini verir.  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  amorf alaşımının, kristalleşmenin başlama sıcaklığı, birinci, ikinci ve üçüncü pik sıcaklıkları ( $T_x$ ,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ ) için aktivasyon enerjileri ( $E_x$ ,  $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$ ,  $E_{p3}$ ) sırasıyla 482, 351, 332 ve 299 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kristalleşmenin başlama sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisinin  $E_x$ , birinci, ikinci ve üçüncü pik sıcaklıkları için hesaplanan aktivasyon enerjilerinden daha yüksek olması amorf yapının kararlı olduğunu göstermektedir. Literatürde, Al-Ni-Si (McKay vd., 2001; Gögebakan & Okumus, 2009), Al-Y-Ni (Gögebakan vd., 1997), Cu-Zr-Ni-Ti (Kursun vd., 2015), Cu-Zr-Ag-Al (Zhang vd., 2013) alaşımları için benzer sonuçlar elde edilmiştir.



**Şekil 5.**  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının Kissinger grafiği  
**Figure 5.** Kissinger plot of  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alloy

Hızlı katılaştırma ile amorf olarak elde edilen  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının kristalleşmesi sırasında meydana gelen faz dönüşümleri hakkında bilgi edinmek amacı ile amorf alaşımdan alınan numuneler DSC de gözlenen ekzotermik piklerin bitiş sıcaklıklarında (573, 633 ve 713 K), 30 dakika ısıtıldıktan sonra XRD ile incelendi.  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD grafiği Şekil 6'da görülmektedir. Isıl işlem öncesi alaşımın amorf yapıda olduğunu gösteren geniş ve yayvan bir pik gözlenmiştir. Alaşımın DSC grafiğinde (Şekil 4) gözlenen ilk ekzotermik pikin bitiş sıcaklığı olan 573 K'de ısıtılan alaşımın XRD grafiğinde amorf fazla birlikte  $\alpha-Al(Ni,Fe,Nd)$  ve  $AlNiNd$  fazlarından yansıyan pikler gözlenmiştir. Bu, DSC grafiğindeki ilk pikin, amorf yapının bir kısmının  $\alpha-Al(Ni,Fe,Nd)$  ve  $AlNiNd$  fazlarına dönüşmesine temsil etmektedir. 633 K de ısıtılan alaşımın XRD sonucunda mevcut fazlarla birlikte  $Al_3Ni$  fazlarından yansıyan pikler gözlenmiştir. Bu durum, DSC analizinde gözlenen ikinci ekzotermik pikin, amorf fazın  $Al_3Ni$  fazına dönüşümü sonucu oluştuğu anlamını ifade etmektedir. Ayrıca alaşım 633 K de ısıtıldıktan sonra  $\alpha-Al(Ni,Fe,Nd)$  fazının şiddetinin artışı ve daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Alaşımın 713 K de ısıtılması ile alaşımın tamamı kristal hale dönüşmüştür. Bu durumda  $Al_{11}Nd_3$ ,  $Al_{13}Fe_4$ ,  $AlNiNd$ ,  $Al_3Ni$ ,  $Al$ ,  $Ni$ ,  $Fe$  ve  $Nd$ , fazlarından yansıyan pikler gözlenmiştir. Dolayısıyla, DSC analizinde gözlenen üçüncü ekzotermik pik alaşımın tamamının kristal yapıya dönüşmesini temsil etmektedir.





**Şekil 6.**  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının ısıl işlemden önceki ve sonraki XRD grafiği  
**Figure 6.** XRD graph of  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alloy before and after heat treatment

#### 4. Sonuçlar

##### 4. Conclusions

Bu çalışmada, hızlı katılaştırma ve MA yöntemleri ile üretilen  $Al_{85}Ni_5Fe_5Nd_5$  alaşımının yapısal ve ısıl özellikleri incelenmiştir. MA ile üretilen alaşımların mikro yapısında kristal boyutları 15 nm altında olan  $Al_3Ni$  ve  $Al_{18}Nd_3$  gibi nanokristal yapıya intermetallik fazlar gözlenmiştir. Hızlı katılaştırma ile üretilen alaşımların amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Amorf yapıda üretilen alaşımın kristalleşmesi DSC ile incelenmiştir. Amorf alaşımların DSC grafiğinde, amorf fazın kristalleşmesi sürecinde oluşan faz dönüşümünü temsil eden üç ekzotermik pik gözlenmiştir. Bu pikler, amorf alaşımın kristal yapıya geçişinin üç aşamada olduğu göstermektedir. 573-713 K aralığında ısıtılan amorf alaşımlar tamamen kristal yapıya dönüşmüş ve alaşımın mikro yapısında Al, Ni, Fe Nd pikleri ile birlikte  $\alpha$ -Al(Ni,Fe,Nd),  $Al_{11}Nd_3$ ,  $Al_{13}Fe_4$ , AlNiNd,  $Al_3Ni$  gibi fazlardan yansıyan pikler gözlenmiştir. Amorf alaşımın aktivasyon enerjisi Kissinger metodu ile hesaplanmıştır. Kristalleşmenin başlama sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi birinci, ikinci ve üçüncü pik sıcaklıkları için hesaplanan değerlerden yüksek olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, amorf yapının kararlı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar hızlı katılaştırma metodunun amorf alaşım üretmek için uygun bir teknik olduğunu göstermiştir. MA metodunun ise nanokristal malzeme üretmek için uygun olduğunu göstermiştir.

#### Yazar katkısı

##### Author contribution

Araştırmacılarından Nazlı CANAL; deneysel çalışmalar ve analizlerde, Musa GÖĞEBAKAN; makalenin düzenlenmesi ve yazımında, verilerin elde edilmesi-yorumlanması, ilerleyişinin denetlenmesinde, ilgili tabloların/şekillerin hazırlanması ve yorumlanmasında, bulgular ve sonuç kısmının şekillendirilmesinde katkı sunmuştur.

**Etik beyanı***Declaration of ethical code*

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

**Çıkar çatışması beyanı***Conflicts of interest*

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

**Kaynaklar***References*

- Avar, B., & Gogebakan, M. (2009). Synthesis of the quasi-crystalline phase in  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(10), 1460-1463.
- Avar, B., & Gogebakan, M. (2017). Mekanik alaşımlama süresince  $Al_{85}Co_7Y_8$  alaşımının faz değişimi. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 54-59. <https://doi.org/10.7240/marufbd.292305>
- Avar, B., Gogebakan, M., & Yilmaz, F. (2008). Characterization of the icosahedral quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Cu-Fe alloys. *Zeitschrift für Kristallographie*, 223, 731-734. <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1077>
- Calin, M., Grahl, H., Adam, M., Eckert, J., & Schultz, L. (2004). Synthesis and thermal stability of ball-milled and melt-quenched amorphous and nanostructured Al-Ni-Nd-Co alloys. *Journal of Materials Science*, 39, 5295-5298. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039232.67075.ed>
- Chen, J., Lengsdorf, R., Henein, H., Herlach, D. M., Dahlborg, U., & Calvo-Dahlborg, M. (2013). Microstructure evolution in undercooled Al-8 wt% Fe melts: comparison between terrestrial and parabolic flight conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 556, 243-251. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.182>
- Gogebakan, M., & Okumus M. (2009). Structure and crystallization kinetics of amorphous Al-Ni-Si alloy. *Materials Science-Poland*, 27(1) 79-87.
- Gögebakan, M., Warren, P. J., & Cantor, B. (1997). Crystallization behaviour of amorphous  $Al_{85}Y_{11}Ni_4$  alloy. *Materials Science and Engineering A*, 226-228, 168-172. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10611-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10611-0)
- Inoue, A. (1998). Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Progress in Materials Science*, 43, 365-520.
- Inoue, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48, 279-306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)
- Kaya, H., Büyük, U., Çadırılı, E., & Maraşlı, N. (2012). Measurements of the microhardness, electrical and thermal properties of the Al-Ni eutectic alloy. *Materials & Design*, 34, 707-712. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.05.030>
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29, 1702. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- Krifa, M., Mhadhbi, M., Escoda, L., Saurina, J., Suñol, J. J., Llorca-Isern, N., Artieda-Guzmán, & C., Khitouni, M. (2013). Phase transformations during mechanical alloying of Fe-30% Al-20% Cu. *Powder Technology*, 246, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.05.015>
- Kursun, C., & Gogebakan, M. (2015). Characterization of nanostructured Mg-Cu-Ni powders prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.126>
- Kursun, C., Gogebakan, M., & Eskalen, H. (2018). Mechanical properties, microstructural and thermal evolution of  $Mg_{65}Ni_{20}Y_{15-x}Si_x$  (X=1, 2, 3) alloys by mechanical alloying. *Materials Research Express*, 5(3), 036512. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab405>

- Kursun, C., Gögebakan, M., & Gencer, Y. (2015). Microstructural characterization of rapidly solidified  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_5\text{Ti}_5$  amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S33-S38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.041>
- Li, W., Kong, L. T., & Li, J. F. (2022). Thermal stability and crystallization behavior of  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{Y}_5$  amorphous alloys with different Si addition. *Materials Characterization*, 194, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112387>
- Maurya, R. S., Sahu, A., & Laha, T. (2016). Effect of consolidation pressure on phase evolution during sintering of mechanically alloyed  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$  amorphous powders via spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, 649, 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.109>
- McKay, B.J., Cizek, P., Schumacher, P., & O'Reilly, K.A.Q. (2001). Heterogeneous nucleation in an Al–Ni–Si alloy studied using a metallic glass technique. *Materials Science and Engineering A*, 304-306(31), 240-244. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01476-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01476-3)
- Mudry, S. I., Kulyk Yu, O., & Boichyshy, L. M. (2022). Nanocrystallization of amorphous alloy  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$  induced by heat treatment. *Materials Today: Proceedings*, 62, 5805-5811. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.493>
- Mula, S., Ghosh, S., & Pabi, S. K. (2009). On the formation of phases by mechanical alloying and their thermal stability in Al-Mn-Ce system. *Powder Technology*, 191, 176-181. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.10.002>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling. 466, Marcel Dekker Press, New York, USA.
- Suryanarayana, C., & Grant Norton, M. (1998). X-ray Diffraction: A Practical Approach. 207, Plenum Press, New York, USA.
- Troeger, L. P., & Starke, E. A. (2000). Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy. *Materials Science and Engineering A*, 277, 102-113. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00543-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00543-2)
- Viet, N. H., Oanh, N. T. H., Quynh, P. N. D., Lap, T. Q., & Kim, J. S. (2015). Thermal stability of amorphous Al-Fe-Y alloy prepared by mechanical alloying. *Materials Science Forum*, 804, 271-274. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.804.271>
- Yaykaşlı, H., Eskalen, H., Kavun, Y., & Gogebakan, M. (2022). Microstructural, thermal, and radiation shielding properties of  $\text{Al}_{50}\text{B}_{25}\text{Mg}_{25}$  alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 2350–2359. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07434-9>
- Zhang, L., Hua Chen, Z., Zheng, Q., & Chen, D. (2013). Isochronal and isothermal phase transformation of  $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_7\text{Al}_3$  bulk metallic glass. *Physica B*, 411, 149-153. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.001>