

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AlFe₂B₂ MAB FAZINDA KROM (Cr) VE VANADYUM (V) İKAMELERİNİN
MALZEME ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ: DENEYSEL
DESTEKLİ MODELLEME ÇALIŞMASI**

DOKTORA TEZİ

Ahmet Sefa ATALAY

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

EKİM 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AlFe₂B₂ MAB FAZINDA KROM (Cr) VE VANADYUM (V) İKAMELERİNİN
MALZEME ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ: DENEYSEL
DESTEKLİ MODELLEME ÇALIŞMASI**

DOKTORA TEZİ

**Ahmet Sefa ATALAY
(506172421)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cevat Bora DERİN

EKİM 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY★ GRADUATE SCHOOL

**THE EFFECTS OF CHROMIUM (Cr) AND VANADIUM (V) SUBSTITUTIONS
ON THE MATERIAL PROPERTIES OF AlFe_2B_2 MAB PHASE: AN
EXPERIMENTALLY SUPPORTED MODELLING STUDY**

Ph.D. THESIS

**Ahmet Sefa ATALAY
(506172421)**

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Metallurgical and Materials Engineering Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. Cevat Bora DERİN

OCTOBER 2024

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506172421 numaralı Doktora Öğrencisi Ahmet Sefa ATALAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ AlFe_2B_2 MAB FAZINDA KROM (Cr) VE VANADYUM (V) İKAMELERİNİN MALZEME ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ: DENEYSEL DESTEKLİ MODELLEME ÇALIŞMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cevat Bora DERİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Seval GENÇ
Marmara Üniversitesi

Dr. Özgür DUYGULU
TÜBİTAK MAM

Teslim Tarihi : 28 Ağustos 2024
Savunma Tarihi : 16 Ekim 2024





Aileme,



ÖNSÖZ

Akademik hayatım boyunca bana ilham kaynağı olan ve güçlü bir rol model olarak yol gösteren danışmanım Prof. Dr. C. Bora DERİN'e en içten şükranlarımı sunmak isterim.

Laboratuvar süreçlerinde birlikte çalıştığımız ve desteğini her daim yanımda hissettiğim Araş. Gör. Emin Yiğit TAŞDELEN'e teşekkür ederim. Bu süreçteki katkıları ve desteği için Araş. Gör. Faruk KAYA'ya teşekkür ederim.

Kararlarımı destekleyen ve beni her zaman sevgileriyle güçlendiren sevgili annem ve babama minnettarım.

Süreç boyunca sağladıkları motivasyon ve paylaştıkları değerli tecrübelerle her türlü zorluğu aşmamı kolaylaştıran ablam Handan ATALAY EROĞLU ve eşi Osman EROĞLU'na teşekkür ederim.

Ağustos 2024

Ahmet Sefa ATALAY
(Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. AlFe_2B_2 MAB FAZİ	5
2.1 Yapısal ve Mekanik Özellikler.....	6
2.2 Manyetik Özellikler.....	8
2.3 Manyetokalorik Etki.....	8
2.4 Alaşım Elementlerinin Etkisi	10
3. İLK PRENSİPLER İLKESİNE DAYALI HESAPLAMALAR.....	13
3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	13
3.1.1 Elektronik özelliklerin hesaplanması.....	15
3.1.2 Mekanik özelliklerin hesaplanması	16
4. ÜRETİM YÖNTEMLERİ	23
4.1 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS).....	24
4.2 Vakum Ark Ergitme	28
5. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR	31
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
6.1 DFT Hesaplamalar	41
6.2 Deneysel Çalışmalar.....	41
6.2.1 Termodinamik incelemeler	42
6.2.2 SHS deneyi	47
6.2.3 Vakum ark ergitme deneyi.....	49
6.2.4 Karakterizasyon çalışmaları.....	49
6.2.4.1 X-ışını floresansı (XRF)	49
6.2.4.2 X-ışını kırınımı (XRD)	49
6.2.4.3 Optik mikroskop (OM).....	50
6.2.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	50
6.2.4.5 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)	50
6.2.4.6 Nanoindentasyon ile mekanik karakterizasyon	51
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
7.1 DFT Hesaplama Sonuçları	53
7.1.1 Kristal yapıların geometrik optimizasyonu.....	53
7.1.2 Elektronik yapı ve kimyasal bağlanma	58
7.1.3 Mekanik özellikler	67

7.2 Deneysel Çalışma Sonuçları.....	84
7.2.1 SHS deney sonuçları	84
7.2.2 Vakum ark ergitme deney sonuçları	90
7.3 Hesaplamalı ve Deneyisel Çalışma Bulgularının Karşılaştırmalı Analizi.....	106
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ	123



KISALTMALAR

BSE	: Geri Saılan Elektronlar
CASTEP	: Cambridge Sequential Total Energy Package
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DOS	: Elektron Durum Yoğunluğu
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
µm	: Mikrometre
mN	: Milinewton
nm	: Nanometre
OM	: Optik Mikroskop
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	: Kısmi Durum Yoğunluğu
SE	: İkincil Elektronlar
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
SHS	: Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
TDOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
TM	: Geçiş Metali
VRH	: Voigt-Reuss-Hill
XRD	: X-ışınları Kırınımı
XRF	: X-ışınları Floresansı



SEMBOLLER

$\text{\AA}$	: Angström
A^U	: Evrensel anizotropi indeksi
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
B	: Bulk modülü
C	: Elastik sabit
E	: Young modülü
eV	: Elektron volt
GPa	: Gigapascal
G	: Kayma modülü
H	: Entalpi
H_v	: Vickers sertliği
K	: Kelvin
P	: Cauchy basıncı
T_{ad}	: Adyabatik sıcaklık
ν	: Poisson oranı
ν_m	: Ortalama ses hızı
θ_D	: Debye sıcaklığı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : Kullanılan hammaddeler ve özellikleri.	48
Çizelge 7.1 : AlFe_2B_2 kristali için kesilim enerjisi-toplam enerji değerleri.	55
Çizelge 7.2 : AlFe_2B_2 kristali için k -noktaları-toplam enerji değerleri.	56
Çizelge 7.3 : Belirlenen kesilim enerjisi ve k -noktaları.....	57
Çizelge 7.4 : $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{M}_x\text{B}_2$ ($x=0-1$), (TM= Cr, V) borürlerinin optimize edilmiş kafes parametreleri (a , b , c) ve kafes hacmi (V).....	57
Çizelge 7.5 : Borürlerin Mulliken bağ popülasyon analizi.....	66
Çizelge 7.6 : Borürlerin hesaplanmış elastik sabitleri.	67
Çizelge 7.7 : Borürlerin hesaplanmış Cauchy basınçları.	70
Çizelge 7.8 : Borürler için hesaplanan elastik modül (B , G ve E) değerleri (GPa cinsinden), Poisson oranı (ν), Pugh oranı (B/G), teorik Vickers sertliği (H_V) (GPa cinsinden).	72
Çizelge 7.9 : Borürlerin hesaplanmış kayma anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), sıkıştırılabilirlikteki yüzde anizotropi A_B (%), kayma anizotropisindeki yüzde A_G (%) ve borürlerin evrensel anizotropi indeksi (A^U).	77
Çizelge 7.10 : Borürlere ait ortalama ses hızları (v_m) ve elastik Debye sıcaklıkları (θ_D).	83
Çizelge 7.11 : SHS ürününün XRF analizi.	84
Çizelge 7.12 : Birinci alaşımlama numunesinin XRF analizi.	90
Çizelge 7.13 : İkinci alaşımlama numunesinin XRF analizi.	97
Çizelge 7.14 : AlFe_2B_2 MAB fazının deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sertlik ve Young modülü değerlerinin literatürle karşılaştırması.....	106
Çizelge 7.15 : AlFe_2B_2 MAB fazının DFT hesaplamaları ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen mekanik özelliklerinin karşılaştırması.....	107



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : MAB fazlarına ait elementlerin belirtilmiş olduğu periyodik tablo [7].	1
Şekil 1.2 : Çeşitli MAB faz bileşimlerine ait kristal yapılar [13].	2
Şekil 1.3 : Uzunluk ve zaman ölçeğine dayalı malzeme modelleme teknikleri [22, 23].	4
Şekil 2.1 : Fe-Al-B üçlü faz diyagramı [26].	6
Şekil 2.2 : $AlFe_2B_2$ bileşiğinin kristal yapısı. Al atomları mavi, Fe atomları kahverengi ve B atomları yeşil renkle temsil edilmiştir. B-B bağları (a)'da, Fe-B bağları (b)'de gösterilmiştir [8].	7
Şekil 2.3 : Manyetokalorik soğutma sistemlerinin temel çalışma prensibi [41].	9
Şekil 3.1 : Kırmızı oklar uygulanan gerilme yönünü temsil ederken, yeşil oklar ise sonuçta ölçülen şekil değişimi yönünü temsil etmektedir [61].	18
Şekil 3.2 : Bir sistemin bulk modülünün şematik görünümü, burada P uygulanan basınçtır [63].	18
Şekil 3.3 : Bir cismin kayma modülünün şematik görünümünde, Δl F kuvveti tarafından uygulanan ve A alanında meydana gelen uzunluktaki değişikliği, l ise başlangıç yüksekliğini temsil eder [63].	19
Şekil 3.4 : Bir cismin Young modülünün şematik görünümü, burada l başlangıç uzunluğunu, Δl ise kesit alanı (A) üzerine uygulanan kuvvet (F) tarafından meydana gelen uzunluk değişikliğini ifade eder [63].	19
Şekil 3.5 : Bir sistemin Poisson oranının şematik görünümü, r'nin başlangıçta yan uzunluğunu, Δr 'nin yan uzunluktaki değişimini, l'nin başlangıçta boyuna uzunluğunu ve Δl 'nin boylamasına yöndeki değişimini gösterir [63].	20
Şekil 4.1 : Al-FeB psödo-ikili faz diyagramı [78].	24
Şekil 4.2 : SHS prosesinin şematik görüntüsü [84].	25
Şekil 4.3 : Reaksiyon sistemindeki reaktanlar ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için entalpi-sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [83].	26
Şekil 4.4 : Vakum ark ergitme sistemi şematik görüntüsü [87].	28
Şekil 5.1 : $AlCr_2B_2$ 'de (a) ve $AlFe_2B_2$ 'de (b) delaminasyon (50 kX büyütmede alınmış SEM mikroyapıları) [8].	32
Şekil 5.2 : MA Fe-Al-B reaktif karışımının (a), Fe_2AlB_2 sentez ürününün (b), morfolojisinin SEM görüntüleri (c), granülometrik kompozisyonu (d) ve SHS tozunun difraksiyon deseni (e) [10].	34
Şekil 5.3 : Yukarıdaki SEM görüntüleri, sıcak preslenmiş Fe_2AlB_2 seramiğinin kesitine (a) ve kırılma yüzeyine (b-e) aittir, ayrıca difraksiyon deseni (f) de gösterilmektedir [10].	35
Şekil 6.1 : $Fe_2O_3 + B_2O_3 + <A>$ Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak sıvı metal oranlarındaki değişim.	44
Şekil 6.2 : $Fe_2O_3 + <A> B_2O_3 + 4.5$ Al sisteminde B_2O_3 miktarındaki artışa bağlı olarak sıvı metal oranlarındaki değişim.	45
Şekil 6.3 : $Fe_2O_3 + 1.4 B_2O_3 + <A>$ Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak sıvı metal oranlarındaki değişim.	46

Şekil 6.4 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.4 \text{B}_2\text{O}_3 + \langle \text{A} \rangle$ Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak adyabatik sıcaklığın değişimi.	47
Şekil 7.1 : AlFe_2B_2 kristalinin süper hücreye dönüşümü.....	53
Şekil 7.2 : $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x= 0-1$), (TM= Cr, V) borürlerine ait kristal yapılar.....	54
Şekil 7.3 : Kesilim enerjisi-toplam enerji grafiği.	55
Şekil 7.4 : k -noktaları-toplam enerji grafiği.....	56
Şekil 7.5 : Bant yapıları (a) AlFe_2B_2 , (b) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$	59
Şekil 7.6 : Alfa ve beta DOS grafikleri (a) AlFe_2B_2 , (b) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$	60
Şekil 7.7 : TDOS ve PDOS grafikleri (a) AlFe_2B_2 , (b) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$	63
Şekil 7.8 : AlFe_2B_2 'nin (a) (001) düzlemindeki yük yoğunluğu, (b) (100) düzlemindeki yük yoğunluğu, ayrıca (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (d) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'nin (100) düzlemindeki yük yoğunluğu.	65
Şekil 7.9 : Cr ve V içeriğine bağlı olarak borürlerin elastik sabitlerindeki (C_{ij}) değişimler.	69
Şekil 7.10 : Cr ve V içeriğinin bir fonksiyonu olarak borürlerin elastik modülleri...	74
Şekil 7.11 : Cr ve V içeriğine bağlı olarak borürlerin sertliğindeki değişim.	75
Şekil 7.12 : Borürlerin gevrek veya sünek davranışı.	76
Şekil 7.13 : AlFe_2B_2 için yöne bağlı bulk modülünün, Young modülünün, kayma modülünün ve Poisson oranının üç boyutlu temsilleri.	78
Şekil 7.14 : Cr içeren borürler için yöne bağlı bulk modüllerinin, Young modüllerinin, kayma modüllerinin ve Poisson oranlarının üç boyutlu temsilleri.....	81
Şekil 7.15 : V içeren borürler için yöne bağlı bulk modüllerinin, Young modüllerinin, kayma modüllerinin ve Poisson oranlarının üç boyutlu temsilleri.....	82
Şekil 7.16 : SHS ürününün XRD paterni.	85
Şekil 7.17 : SHS ürününün (a) 250x, (b) 500x büyütmedeki SEM (BSE) görüntüleri.	86
Şekil 7.18 : SHS ürününün SEM-EDS analizi.....	87
Şekil 7.19 : SHS ürününün (a) 500x, (b) 1000x ve (c) 2000x büyütmedeki SEM (SE) görüntüleri.	88
Şekil 7.20 : SHS ürününün (a) 5000x, (b) ve (c) 10000x büyütmelerdeki FE-SEM (SE) görüntüleri.	89
Şekil 7.21 : Birinci alaşımlama numunesinin XRD paterni.....	91
Şekil 7.22 : Birinci alaşımlama numunesinin 20x büyütmedeki OM görüntüsü.....	92
Şekil 7.23 : Birinci alaşımlama numunesinin (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x ve (d) 2000x büyütmelerdeki SEM (SE) görüntüleri.	93
Şekil 7.24 : Birinci alaşımlama numunesinin SEM-EDS analizi.	94
Şekil 7.25 : Birinci alaşımlama numunesinin 5000x büyütmedeki FE-SEM (SE) görüntüsü.....	95
Şekil 7.26 : Birinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizi.	96
Şekil 7.27 : İkinci alaşımlama numunesinin XRD paterni.	98
Şekil 7.28 : İkinci alaşımlama numunesinin (a) 5x, (b) 10x ve (c) 20x büyütmelerdeki OM görüntüleri.....	99
Şekil 7.29 : İkinci alaşımlama numunesinin (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x ve (d) 2000x büyütmelerdeki SEM (SE) görüntüleri.	100
Şekil 7.30 : İkinci alaşımlama numunesinin SEM-EDS analizi.	102
Şekil 7.31 : İkinci alaşımlama numunesinin 5000x büyütmedeki FE-SEM (SE) görüntüsü.....	103
Şekil 7.32 : İkinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizi.	104

Şekil 7.33 : İkinci alaşımlama numunesindeki AlFe_2B_2 fazı üzerinde yapılan nanoindentasyon testine ait kuvvet-yer değiştirme eğrileri.	105
Şekil 7.34 : AlFe_2B_2 'ye ait hesaplamalı ve deneysel XRD paternlerinin karşılaştırması.	106





AlFe₂B₂ MAB FAZINDA KROM (Cr) VE VANADYUM (V) İKAMELERİNİN MALZEME ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ: DENEYSEL DESTEKLİ MODELLEME ÇALIŞMASI

ÖZET

Geçiş metallerinin borürleri, yüksek sertlik, kimyasal dayanıklılık ve yüksek ergime sıcaklıkları gibi belirgin özellikleri sayesinde mühendislik ve teknolojik uygulamalarda önemli bir malzeme sınıfı olarak öne çıkmaktadır. MAB (M: geçiş metali, A: genellikle IIIA veya IVA grup elementi, B ise bor) fazları olarak adlandırılan nano ölçekli tabakalı yapıya sahip geçiş metal borürleri, son yıllarda benzersiz özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu bağlamda, kapsamlı araştırmalara konu olan AlFe₂B₂ MAB fazı, oda sıcaklığına yakın bir manyetokalorik etki göstermekte olup, manyetik soğutma ve manyetokalorik enerji dönüşümü uygulamaları için potansiyel bir aday olarak değerlendirilmektedir. Manyetokalorik etki, malzemenin dış bir manyetik alan altında iken sıcaklığındaki değişimle ilişkilidir; bu etki, manyetik alan uygulandığında ısınma, kaldırıldığında ise soğuma şeklinde gözlemlenmektedir.

AlFe₂B₂, manyetokalorik etkisi ile ön plana çıkmakla birlikte, bir üçlü geçiş metal borürü olarak yüksek sertlik ve rijitlik gibi üstün mekanik özellikler de sergileme potansiyeline sahiptir. Bu sebeple, AlFe₂B₂'nin hem manyetokalorik etkisi hem de mekanik özellikleri üzerine hesaplamalı (modelleme) ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak, hesaplama ve deneylerin birlikte ele alındığı çalışmaların sayısı fazla değildir. Bu iki yaklaşımın birleşimi, malzemenin davranışını daha kapsamlı bir şekilde anlamak ve uygulama potansiyelini daha doğru bir şekilde değerlendirmek için kritik bir yöntem sunmaktadır.

Bu çalışma, hesaplamalı ve deneysel olarak iki kısma ayrılmaktadır. Hesaplamalı kısımda, AlFe₂B₂ MAB faz bileşiğindeki Fe elementi, bileşikten belli oranlarda (at%12.5, at%25, at%50) eksiltilmiş ve yerine dördüncü alaşım elementi olarak Cr veya V eklenmiştir. Bu şekilde AlFe₂B₂ esaslı yeni borürler elde edilmiştir. Borürlerin elektronik yapı (bant yapısı, toplam durum yoğunluğu, kısmi durum yoğunluğu, alfa ve beta durum yoğunluğu, yük yoğunluğu dağılım haritaları ve Mulliken bağ popülasyonu), kimyasal bağlanma ve mekanik özellikleri (elastik sabitler, elastik modüller, teorik Vickers sertliği, Poisson oranı, Cauchy basıncı, Pugh oranı ve elastik anizotropi) yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT) hesaplamalarıyla analiz edilmiştir. Ayrıca, mekanik özellikler kapsamında elastik Debye sıcaklığı da incelenmiştir. Hesaplamalı çalışmalar, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) formundaki genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) ile CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) kodu ve pseudopotansiyeller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AlFe₂B₂, AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B₂ ve AlFe_{1.5}V_{0.5}B₂ borürleri metalik ve iletken özellikler göstermiştir. Ayrıca, AlFe₂B₂ ve AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B₂ borürleri manyetik özellik sergilerken, AlFe_{1.5}V_{0.5}B₂'de manyetik özellik tespit edilmemiştir. Borürlerin bağlanmasında metalik, iyonik ve kovalent

olmak üzere üç temel kimyasal bağın önemli katkılar sağladığı görülmüştür. Özellikle, B-B arasında kuvvetli kovalent bağlar, geçiş metali (Transition Metal, TM)-B arasında iyonik-kovalent bağlar ve TM-TM arasında metalik bağlar, kovalent etkileşimlerle birlikte gözlemlenmiştir. Tüm borürlerde C_{11} elastik sabitinin C_{22} ve C_{33} elastik sabitlerinden büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, borürlerin a-ekseni boyunca uygulanan basınca karşı b ve c eksenlerine göre daha yüksek bir dayanım sergileyeceğini göstermektedir. Ayrıca, C_{11} elastik sabitinin büyüklüğü, tüm kristallerde a-ekseni boyunca kuvvetli B-B bağlarının varlığını ortaya koymaktadır. $AlFe_{(2-x)}TM_xB_2$ ($x=0-1$; TM= Cr, V) sisteminde, x değerleri 0.25 ve 0.5 olduğunda, vanadyumun, kroma kıyasla rijitlikte (daha yüksek Young modülü ile sonuçlanan) daha büyük bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Ancak, $x=1$ olduğunda artan krom miktarına bağlı olarak rijitlikteki artış devam ederken, vanadyumda ters bir eğilim gözlemlenmiştir. Ayrıca, dördüncü alaşım elementinin artan varlığı ile izotropinin arttığı görülmüştür. Dahası, izotropideki artışta kromun vanadyumdan daha etkili olduğu fark edilmiştir. $AlFeCrB_2$ 'nin en yüksek elastik modüllere (bulk, kayma ve Young modülü), teorik Vickers sertliğine, elastik Debye sıcaklığına ve en düşük elastik anizotropiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Deneyisel kısım, $AlFe_2B_2$ MAB faz bileşiğinin üretim ve karakterizasyonunu kapsamaktadır. $AlFe_2B_2$ MAB faz bileşiği kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve vakum ark ergitme teknikleri birleştirilerek üretilmiştir. Üretiminin ilk aşamasında, genellikle tercih edilen yöntemlerden farklı, enerji açısından verimli ve hammadde olarak metal oksit tozlarının kullanılmasına imkan sağlayan, dolayısıyla maliyet açısından da etkin bir yöntem olan SHS tekniği kullanılmıştır. SHS tekniği ile $AlFe_2B_2$ ve FeB (ferrobor) üretilmiştir. SHS öncesinde kullanılacak hammaddelerin molar oranlarını belirlemek ve adyabatik sıcaklığı tayin edip reaksiyonun kendiliğinden ilerleyip ilerlemeyeceğini öngörmek için FactSageTM 7.1 termokimyasal modelleme yazılımından yararlanılmıştır. SHS ürünündeki $AlFe_2B_2$ konsantrasyonunu arttırmak amacıyla, $AlFe_2B_2$ fazının oluşumu için gerekli alüminyum (Al) miktarından sırasıyla %50 ve %100 daha fazla Al eklenerek vakum ark ergitme tekniğiyle iki farklı numune elde edilmiştir. Üretilen numuneler, x-ışını floresansı (XRF), x-ışını kırınımı (XRD), optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDS) ve nanoindentasyon testi ile karakterize edilmiştir. Üretilen iki numunede de $AlFe_2B_2$ oluşumu gerçekleşmiştir. Fazlardan eklenen Al miktarındaki artışın, $AlFe_2B_2$ fazının oluşumunu desteklediği gözlemlenmiştir. $AlFe_2B_2$ fazının mekanik özellikleri, nanoindentasyon testi ile incelenmiştir. Fazlardan %100 Al eklenen numunedeki $AlFe_2B_2$ fazına ait bölgeden yapılan beş ölçümde, sertlik değerlerinin ortalaması 1248.784 Vickers (12.25 GPa) ve Young modülü ortalaması ise 284.130 GPa olarak bulunmuştur. Bu ölçümlerde, sertlik ve Young modülü değerlerinin, her iki özellik için de ölçüm noktaları arasında oldukça tutarlı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, malzemenin test edilen $AlFe_2B_2$ faz bölgesindeki homojenliğini göstermektedir. Deneyisel çalışmalardan elde edilen sonuçların, hesaplamalı çalışmalardan elde edilen bulgularla uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Simüle edilmiş $AlFe_2B_2$ pikleri ile deneyisel çalışmalara ait $AlFe_2B_2$ pikleri arasında yakın bir uyum görülmüştür. Ayrıca, DFT hesaplamaları ile elde edilen Young modülü ve sertlik değerleri, deneyisel bulgularla karşılaştırılmış ve sertlikte %74.7, Young modülünde ise %81.3 oranında bir uyum tespit edilmiştir. Bu yüksek uyum, DFT hesaplamaları ile deneyisel sonuçlar arasında dikkat çekici bir paralellik olduğunu göstermekte ve bu malzemenin mekanik özelliklerine yönelik gelecekteki çalışmalar için sağlam bir temel oluşturmaktadır.

THE EFFECTS OF CHROMIUM (Cr) AND VANADIUM (V) SUBSTITUTIONS ON THE MATERIAL PROPERTIES OF AlFe_2B_2 MAB PHASE: AN EXPERIMENTALLY SUPPORTED MODELLING STUDY

SUMMARY

Transition metal borides stand out as a significant class of materials in engineering and technological applications due to their distinct properties, such as high hardness, chemical durability, and high melting points. Among these, the nanolaminated transition metal borides, known as MAB (M: transition metal, A: typically a group IIIA or IVA element, B: boron) phases, have garnered considerable attention in recent years due to their unique characteristics. In this context, the AlFe_2B_2 MAB phase, which has been the subject of extensive research, exhibits a magnetocaloric effect near room temperature, making it a potential candidate for applications in magnetic refrigeration and magnetocaloric energy conversion. The magnetocaloric effect is related to the change in temperature of a material when subjected to an external magnetic field; this effect is observed as heating when the magnetic field is applied and cooling when it is removed.

While AlFe_2B_2 is notable for its magnetocaloric effect, it also has the potential to exhibit superior mechanical properties such as high hardness and stiffness as a ternary transition metal boride. Consequently, both computational (modelling) and experimental studies have been conducted on the magnetocaloric effect and mechanical properties of AlFe_2B_2 . However, there are relatively few studies that integrate computational and experimental approaches. The combination of these two methods provides a critical means to comprehensively understand the behavior of the material and more accurately assess its application potential.

This study is divided into two parts: computational and experimental. In the computational part, the Fe element in the AlFe_2B_2 MAB phase compound was partially substituted (at ratios of at%12.5, at%25, at%50) with Cr or V as the fourth alloying element. This substitution resulted in the formation of new AlFe_2B_2 -based borides. The electronic structure (band structure, total density of states, partial density of states, alpha and beta density of states, charge density distribution maps, and Mulliken bond population), chemical bonding, and mechanical properties (elastic constants, elastic moduli, theoretical Vickers hardness, Poisson's ratio, Cauchy pressure, Pugh's ratio, and elastic anisotropy) of these borides were analyzed using density functional theory (DFT) calculations. Additionally, the elastic Debye temperature was also examined in the context of mechanical properties. The computational studies were conducted using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) form of the generalized gradient approximation (GGA) with the CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) code and pseudopotentials. The AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$, and $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ borides exhibited metallic and conductive properties. Furthermore, while the AlFe_2B_2 and $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ borides displayed magnetic properties, no magnetic behavior was observed in $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$. The contribution of three fundamental types of chemical bonds, namely

metallic, ionic, and covalent, has been observed to be significant in the bonding of borides. In particular, strong covalent bonds between B-B, ionic-covalent bonds between transition metals (TMs) and B, and metallic bonds between TMs, along with covalent interactions, have been identified. In all borides, it has been found that the C_{11} elastic constant is greater than the C_{22} and C_{33} elastic constants. This indicates that the borides exhibit higher resistance to applied pressure along the a-axis compared to the b and c axes. Furthermore, the magnitude of the C_{11} elastic constant reveals the presence of strong B-B bonds along the a-axis in all crystals. In the $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x = 0-1$; TM = Cr, V) system, when x was 0.25 and 0.5, it was found that vanadium caused a greater increase in stiffness (which results in a higher Young's modulus) compared to chromium. However, when $x=1$, while the increase in stiffness continues due to the increasing amount of chromium, an opposite trend is observed for vanadium. These computational findings provide a foundation for understanding how the mechanical properties of the AlFe_2B_2 -based borides can be experimentally realized, paving the way for the subsequent experimental investigations. This situation can be explained by the ability of vanadium atoms to contribute to the bonding structure of the system at $x=0.25$ and 0.5 , thereby increasing stiffness. However, at $x=1$, the complete substitution of vanadium atoms may weaken the bonding structures, resulting in lower stiffness and Young's modulus. Furthermore, at $x=1$, the phase structure of the $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{V}_x\text{B}_2$ system may experience disruptions or the emergence of undesired phases, leading to a decrease in stiffness. Given that vanadium has a larger atomic radius compared to chromium, complete substitution with vanadium at $x=1$ may increase bond lengths, weakening the bonds and contributing to a decrease in Young's modulus. Additionally, isotropy was found to increase with the presence of the fourth alloying element, with chromium being more effective than vanadium in enhancing isotropy. AlFeCrB_2 was found to possess the highest elastic moduli (bulk, shear, and Young's modulus), theoretical Vickers hardness, elastic Debye temperature, and the lowest elastic anisotropy.

The experimental part of the study involved the production and characterization of the AlFe_2B_2 MAB phase compound. The AlFe_2B_2 MAB phase compound was produced by combining self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with vacuum arc melting techniques. In the initial stage of production, AlFe_2B_2 and FeB (ferroboron) were synthesized using the SHS technique, an energy-efficient and cost-effective method. This technique allows the use of metal oxide powders as raw materials, unlike commonly preferred methods. In the SHS product, not only the targeted ferroboron (FeB) phase but also the AlFe_2B_2 phase was observed, indicating that aluminum functions both as a reducing agent and as a raw material. The FactSageTM 7.1 thermochemical modeling software was utilized to determine the molar ratios of the raw materials to be used before SHS and to predict whether the reaction would self-propagate by determining the adiabatic temperature. To increase the concentration of AlFe_2B_2 in the SHS product, two samples were obtained via the vacuum arc melting technique by adding 50% and 100% more Al than required for the formation of AlFe_2B_2 . The produced samples were characterized using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and nanoindentation testing. AlFe_2B_2 formation was observed in both samples. The increase in the added amount of Al has been observed to support the formation of the AlFe_2B_2 phase. Alloying the SHS product with aluminum using the vacuum arc melting technique diversified the phase structure, leading to the formation of a new phase, $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$. The XRD pattern of the sample with an additional

100% Al (second alloying sample) showed an increase in the number of AlFe_2B_2 peaks compared to the sample with an additional 50% Al (first alloying sample). XRD analysis calculated the AlFe_2B_2 phase composition as 46.8 wt% in the first alloying sample and 60.9 wt% in the second alloying sample, indicating that the increased Al content supports the formation of the AlFe_2B_2 phase. OM, SEM, and FE-SEM analyses revealed needle-like precipitates on the surface of both alloying samples. EDS analysis on one of these precipitates indicated a high aluminum and iron content, and the detection of the $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ phase in the XRD patterns confirmed that these precipitates are aluminum-iron intermetallics. The mechanical properties of the AlFe_2B_2 phase were characterized through nanoindentation testing. Five measurements taken from the region of the AlFe_2B_2 phase in the sample with an additional 100% Al showed an average hardness value of 1248.784 Vickers (12.25 GPa) and an average Young's modulus of 284.130 GPa. In the nanoindentation testing, it was found that the hardness and Young's modulus values for both properties were quite consistent among the measurement points. This indicates the homogeneity of the tested area, which belongs to the AlFe_2B_2 phase. It has been determined that the results obtained from experimental studies are consistent with the findings from computational studies. A close agreement has been observed between the simulated AlFe_2B_2 peaks and those from experimental studies. Additionally, the Young's modulus and hardness values obtained from DFT calculations were compared with experimental findings, revealing a 74.7% agreement in hardness and an 81.3% agreement in Young's modulus. This high level of agreement demonstrates a remarkable correlation between DFT calculations and experimental results, providing a solid foundation for future studies on the mechanical properties of this material. However, during DFT calculations, microstructural defects such as dislocations, vacancies, or grain boundaries that may exist in the crystal structure are not considered, which can affect mechanical properties such as hardness and Young's modulus in experimental samples. This can lead to discrepancies between DFT calculations and experimental results. Nevertheless, the observed high agreement shows a striking similarity between DFT calculations and experimental studies, indicating that the DFT method is an effective tool for predicting the mechanical properties of materials.



1. GİRİŞ

İkili geçiş metal borürlerin yüksek sertlik ve gevrekliğini azaltmak amacıyla bileşiklere IIIA ve IVA gurubundan elementlerin katılması MAB fazlarını ortaya çıkarmıştır. MAB gösterimi bu bileşikleri oluşturan atomik elementlerden gelmektedir. MAB fazları 1990’lardan önce keşfedilmiş olsa da bu fazların büyük bir çoğunluğunun özellikleri; kütlese, yüksek saflıkta ve polikristalin numuneler mevcut olmadığı için bilinmeden kalmıştır. Bu sebepten dolayı da son yıllarda bu fazlarla ilgili çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. MAB fazları, M (geçiş metali), A (genellikle IIIA veya IVA grup elementi) ve B (bor) ile gösterilmektedir. Bu fazlar, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük sıkıştırılabilirlik, iyi termal ve elektriksel iletkenlik gibi oldukça önemli özelliklere sahiptir. Bileşimlerinde bulunan A elementi bu fazların oksidasyon direncini arttırmaktadır. Ayrıca nano ölçekli tabakalı yapıları bu fazların hasar toleransını yükseltmektedir. İkili geçiş metal borürlerle ortak olarak iyi termal iletkenlik ve yüksek sertlik gibi birçok özelliğe sahip olsalar da MAB fazlarının daha yüksek oksidasyon direnci ve hasar toleransı bu fazların ikili geçiş metal borürlerinden daha iyi performans göstermesinde önemli rol oynamaktadır [1-6]. MAB fazlarını oluşturan elementler Şekil 1.1’de görülmektedir.

M

A

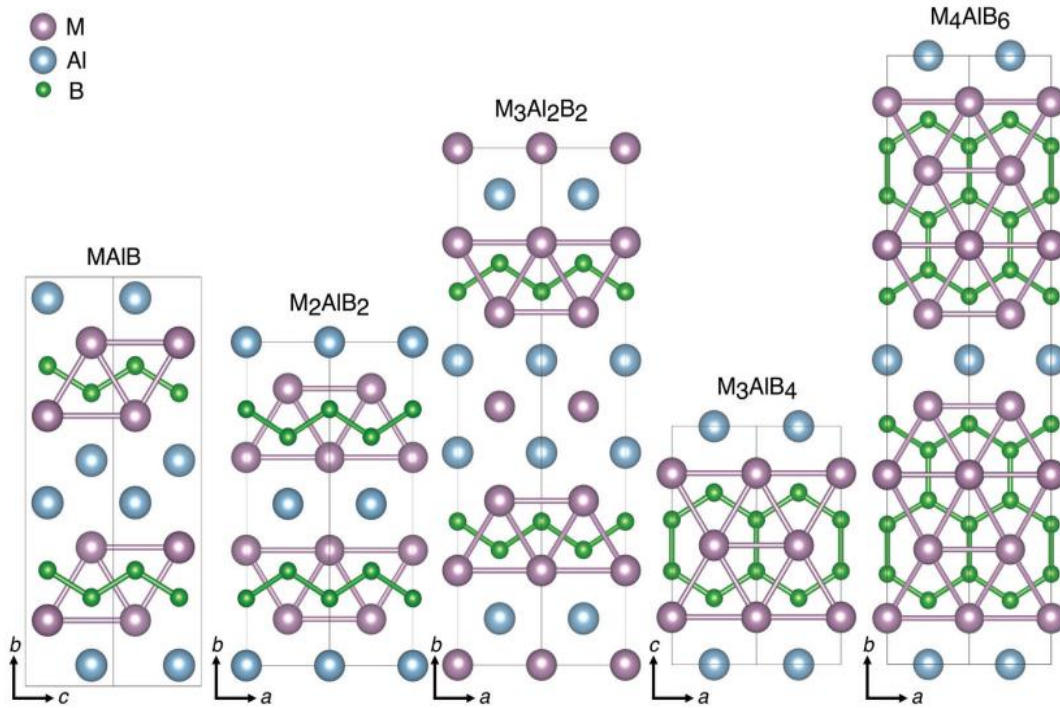
B

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn

1	2						
He							
3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
11	12	13	14	15	16	17	18
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
29	30	31	32	33	34	35	36
Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	48	49	50	51	52	53	54
Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
71	72	73	74	75	76	77	78
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
81	82	83	84	85	86	87	88
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
91	92	93	94	95	96	97	98
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
99	100	101	102	103	104	105	106
Bk	Cf	Es	Fm	Mn	Sg	Bh	Hs
107	108	109	110	111	112	113	114
Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn
115	116	117	118				
Mc	Lv	Ts	Og				

Şekil 1.1 : MAB fazlarına ait elementlerin belirtilmiş olduğu periyodik tablo [7].

En iyi bilinen nano ölçekli tabakalı yapıya sahip malzemeler MAX fazlarıdır (genel formülü $M_{n+1}AX_n$, $n=1,2$ veya 3 , M: geçiş metali, A: A gurubu elementi, X: C veya N). MAB ve MAX fazlarının tabakalı yapıları birbirine benzemektedir. MAB fazları atomik olarak tabakalı, üçlü ya da dördütlü geçiş metal borürleridir. MAB faz yapısı, iki M-B tabakası arasına sıkıştırılan tek veya çift Al atomik tabakalarını içermektedir. MAB fazları anizotropik bir kimyasal bağa sahiptir. Örneğin, yüksek rijitlik güçlü kovalent B-B ve M-B bağlarından kaynaklanırken Al_1-Al_2 zayıf bağı yüksek kırılma tokluğuna ve hasar toleransına katkıda bulunmaktadır. MAB faz bileşikleri kimyasal olarak çeşitlidir ve farklı kristal yapılara sahip olabilmektedir. Bunlar arasında ortorombik $M_{n+1}AB_{2n}$ ($n = 1-3$), hegzagonal M_2AB_2 , monoklinik $M_{n+1}AB_n$ ($n = 1, 2$) ve tetragonal M_5AB_2 bulunmaktadır [8-12]. $MAIB$, M_2AlB_2 , $M_3Al_2B_2$, M_3AlB_4 ve M_4AlB_6 MAB fazı bileşiklerinin kristal yapıları Şekil 1.2’de gösterilmektedir.



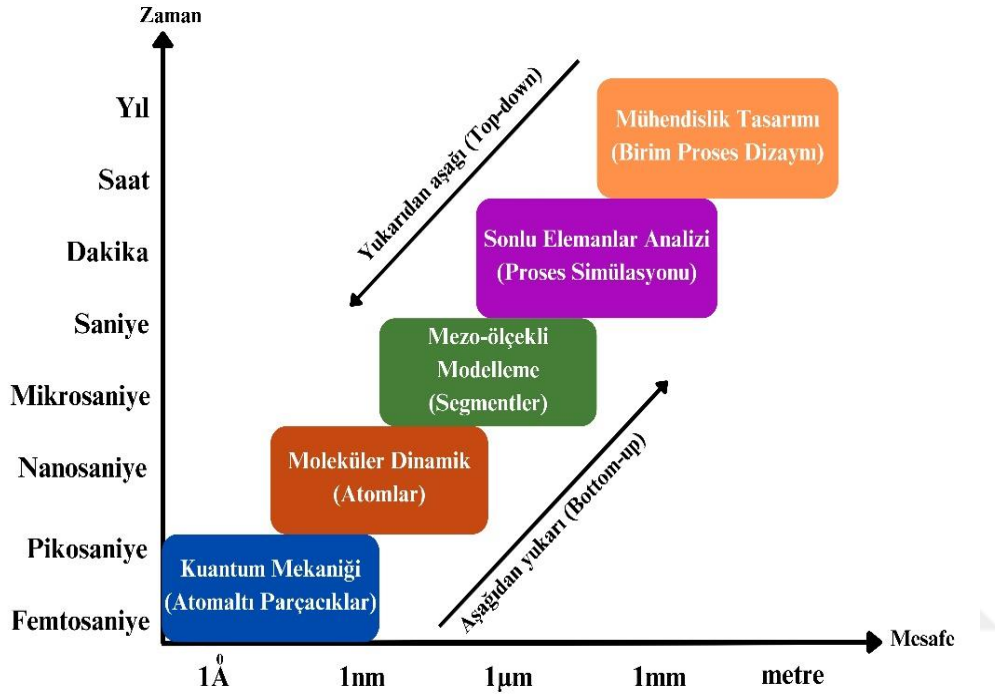
Şekil 1.2 : Çeşitli MAB faz bileşimlerine ait kristal yapılar [13].

Son zamanlarda malzeme bilimi ve mühendisliğinin hemen hemen tüm alanlarında yaşanan sayısal tahmin yöntemlerindeki ilerlemeler, genellikle ‘hesaplamalı malzeme bilimi’ olarak anılan yenilikçi ve disiplinler arası bir yaklaşımı beraberinde getirmiştir. Hesaplamalı malzeme bilimi, malzeme davranışını anlamak ve tahmin etmek için modelleme ve simülasyonun bilgisayar kullanılarak uygulanmasına denilmektedir. Bilgisayar sistemlerinin hızları ve bilgi depolama kapasitelerindeki sürekli artışın yanı

sıra endüstri ve araştırma kurumlarında sayısal tahminlere olan yüksek talepler hesaplamalı malzeme modellemenin önemini arttırmıştır. Malzeme modelleme, malzemelerin belirli özelliklerini nicel bir düzeyde açıklamak ve öngörmek için matematiksel modellerin geliştirilmesi ve kullanılması anlamına gelmektedir. Malzemelerin matematiksel modelleri, malzeme biliminde araştırma ve geliştirmenin önemli bir parçasını oluşturmakta ve bu modeller yapı mekaniğindeki sonlu elemanlar yöntemlerinden nanoelektronikteki atomik skalada yapılan simülasyonlara kadar geniş bir teknik ve uygulama yelpazesini kapsamaktadır. Malzeme modelleri, deneysel verilerin bulunmadığı ya da deneysel olarak normal şartlarda elde edilemeyen durumları araştırmak amacıyla çok kısa zaman aralıklarını veya çok yüksek işlem hızlarını simüle etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca malzeme modelleri, laboratuvar şartlarında elde edilmesi zor olan çok yüksek basınç koşulları altında malzemenin tepkisini tahmin etmek için de kullanılabilir. Bu işlem bilgisayar modelinde bazı değişkenleri veya sınır koşullarını değiştirerek kolayca yapılabilmekte ve araştırma yapmanın maliyet etkin ve hızlı bir yöntemi olarak kabul edilmektedir. Malzeme modelleri ve simülasyonlar fizik, kimya ve mühendislik gibi alanlarda birçok olayın açıklanmasında deneysel çalışmalara eşlik etmektedir. Ayrıca simülasyonlar malzemenin atomik davranışı ve makroskobik özellikleri arasında bağlantı kurabilmektedir. Bu çok ölçekli yaklaşım bilim insanlarının ve mühendislerin temel malzeme teorisini anlamalarına ve ardından muhtemel malzeme özelliklerini tahmin edip bunları makro dünya uygulamalarında kullanmalarına yardımcı olmaktadır [14-19].

İlk prensipler (first principles) veya eş anlamlı olarak *ab-initio* modeli aşağıdan yukarı (bottom-up) modelleme stratejisini ortaya koymaktadır. Bu modelleme strateji deneysel parametreler olmadan tahmin ve öngörüyle yapıldığından dolayı deneysel ölçümleri uygun hale getirerek deneysel kanunlar çıkaran yukarıdan aşağı (top-down) yaklaşımının tersi olarak görülmektedir. Aynı anda genel, esnek ve güvenilir bir temel malzeme teorisi olan kuantum mekaniği bu modelleme stratejisini mümkün kılmaktadır. Kuantum mekaniği, birçok açıdan muhteşem bir mühendislik aracıdır ve gerçekliğin çok genel ve güçlü bir matematik modelidir. Bu sebeple, malzemelerin birçok özelliğini anlama ve tahmin etme konusunda yararlı olmaktadır. Malzeme özelliklerinin incelenmesinde kuantum mekaniğinin kullanımı, karmaşık Schrödinger denkleminin çözümünden geçmektedir. Çok atomlu sistemin dalga fonksiyonu için bu

denklemleri çözmek bazı basit durumlar haricinde imkansızdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), karmaşık elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu esas alarak hesaplamaları kolaylaştırmaktadır. Pratik olarak Schrödinger denkleminin çözülmesinin mümkün olmadığı karmaşık sistemler için yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılmaktadır [14, 16-18, 20, 21]. Hesaplamalı malzeme modellemedeki uzunluk ve zaman ölçeği ilişkisi Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3 : Uzunluk ve zaman ölçeğine dayalı malzeme modelleme teknikleri [22, 23].

Bu çalışmanın amacı, AlFe_2B_2 MAB faz bileşiğinde Cr ve V ikamelerinin mekanik özelliklerde yaptığı etkilerin incelenmesidir. Mekanik özelliklerde meydana gelecek değişim kimyasal bağlanma ile ilişkili olduğu için elektronik özellikler incelenecektir. Elektronik özelliklerin incelenmesindeki esas amaç kimyasal bağlanma özelliklerini ortaya koymak olsa da ikame edilen Cr ve V elementlerinin iletkenlik ya da manyetiklik üzerinde yaptığı değişikliklerin tespit edilmesi de hedeflenmiştir.

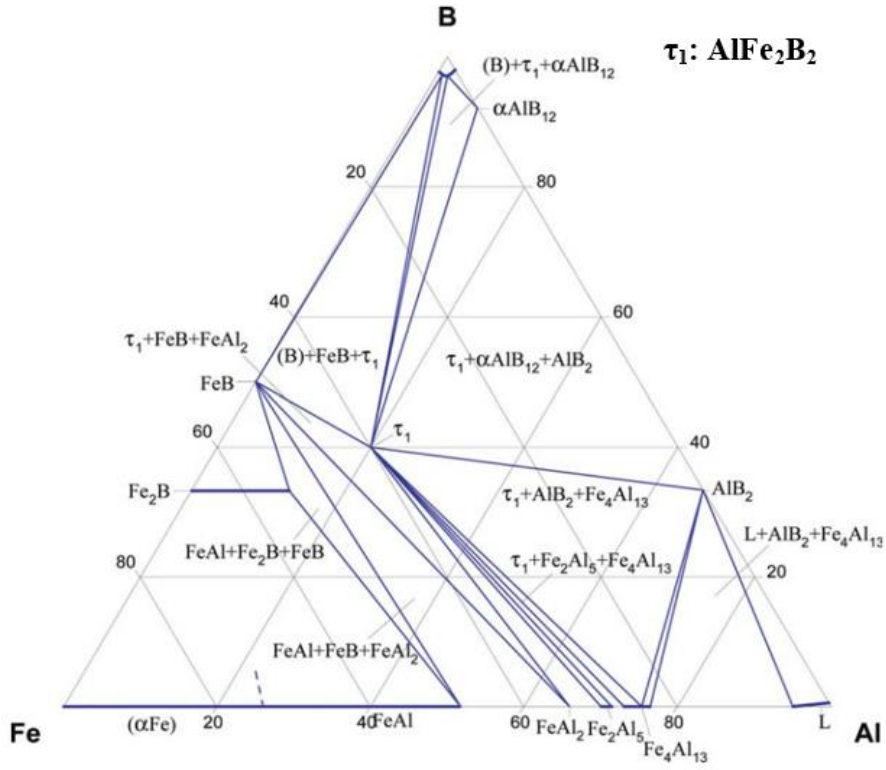
Bu kapsamda, öncelikle AlFe_2B_2 bileşiğindeki Fe elementi, bileşikten belli oranlarda (at%12.5, at%25, at%50) eksiltilmiş ve yerine dördüncü alaşım elementi olarak Cr veya V eklenmiştir. Bu şekilde AlFe_2B_2 esaslı yeni borürler elde edilmiştir. Borürlerin elektronik yapı, kimyasal bağlanma ve mekanik özellikleri DFT hesaplamalar ile incelenmiştir. DFT hesaplamalar ile elde edilen bulguların yapılacak olan deneysel çalışmalarla da desteklenmesi hedeflenmiştir.

2. AlFe₂B₂ MAB FAZI

Fe-Al-B sistemi ferromanyetiklik, yüksek mukavemet, aşınma ve korozyon direnci gibi karbon çeliğinden daha üstün özelliklerinden dolayı büyük bir öneme sahip olmaktadır. Bu sebeple Fe-Al-B sisteminin üretimi, amorf oluşum yeteneği, ferromanyetik geçişi, manyetomekanik davranışı, manyetokalorik etkisi, mekanik davranışı ve kusur özelliği vb. için deneysel ve teorik olarak geniş çapta araştırmalar yapılmıştır [24].

H. H. Stadelmaier, R. E. Burgess ve H. H. Davis tarafından 1966'da demir-alüminyum-bor üçlü sistemi üzerine yapılan bir yayında yalnızca bir üçlü bileşiğin varlığı ortaya konmuş ve bu bileşiminde Fe₃AlB₃ bileşimine yakın bir faz olduğu bildirilmiştir [25]. Daha sonra 1969'da W. Jeitschko ve Yu. B. Kuz'ma tarafından x-ışınlarıyla kristal yapı tayin edilerek bu üçlü bileşiğin AlFe₂B₂ olduğu rapor edilmiştir [25, 26]. Ancak, AlFe₂B₂ bileşiği 2011 yılına kadar neredeyse hiç çalışılmamış ve 2011 yılında ElMassalami ve arkadaşları [27] tarafından yeniden incelenmiştir.

Fe-Al-B üç bileşenli sistemde, yalnızca 800 °C'de tek bir izotermal faz diyagramı oluşturulmuş ve Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Üç element (Fe, Al ve B) Şekil 2.1'de eşkenar üçgenin köşelerinde bulunmaktadır. Bu üçlü sistemdeki tek kararlı üçlü faz olan AlFe₂B₂ bileşiğinin birçok ara fazı bulunmaktadır. Fe-Al-B üçlü faz diyagramına bakıldığında, diyagramın kenarları boyunca, AlFe₂B₂ faz oluşumunun bileşim aralığında bulunan iki bileşenli Al₁₃Fe₄, AlB₂ ve FeB ara fazları görülmektedir. AlFe₂B₂ fazının bir monoklinik Al₁₃Fe₄ (a = 15.492 Å, b = 8.078 Å, c = 12.471 Å ve β = 107.69°) matrisinde olduğu rapor edilmiştir. AlFe₂B₂ fazı, saf AlFe₂B₂ numunelerini elde etmeyi zorlaştıran peritektik (sıvı + katı faz₁ → katı faz₂) katılaşma sürecine tabi olmaktadır. Genellikle AlFe₂B₂'nin en yüksek faz oranları, yaklaşık %20-50 fazla Al içeren arkla ergitme tekniğiyle üretilen numunelerde bulunmaktadır. Alternatif üretim ve işleme teknikleri arasında, yüksek saflığına sahip AlFe₂B₂ numuneler elde etmek için eriyik savurma (melt-spinning) yoluyla hızlı katılaştırma, spark plazma sinterleme, basınçsız sinterleme, sıcak presleme, eriyikten büyütme (flux growth) ve sentez sonrası hidroklorik asitle dağlama gibi yöntemler kullanılmıştır [26, 28].



Şekil 2.1 : Fe-Al-B üçlü faz diyagramı [26].

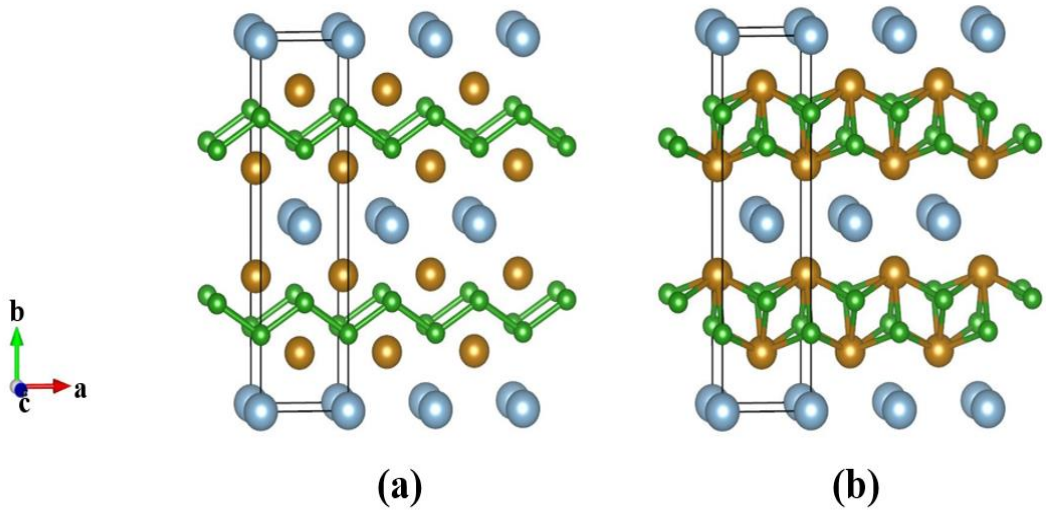
İstatistiklere göre soğutma için harcanan enerji, toplam endüstriyel tüketimin %15'ini oluşturmaktadır. Bu durum son yıllarda ön planda olan küresel enerji sorunu nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu yüzden, manyetotermal soğutma yöntemi, yüksek iş verimliliği ve çevre dostu özellikleriyle giderek daha fazla ilgi görmektedir. Yer kabuğunda bol bulunan elementlerden oluşması, oda sıcaklığına yakın manyetokalorik özellikleri ve güçlü manyetokristalin anizotropi enerjisinden dolayı AlFe_2B_2 bileşiği gelecekte maneytotermal soğutmanın etkin olabilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple, son on yılda AlFe_2B_2 bileşiği üzerine kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir [29-31].

2.1 Yapısal ve Mekanik Özellikler

AlFe_2B_2 bileşiği, ortorombik Mn_2AlB_2 tipi ($Cmmm$, uzay grubu no. 65) yapıda kristalleşmektedir [32]. Jeitschko [25] tarafından kafes parametreleri; $a = 2.9233 \text{ \AA}$, $b = 11.0337 \text{ \AA}$, $c = 2.8703 \text{ \AA}$ ve atom konumları; Al için $2a$, $(0, 0, 0)$, Fe için $4j$, $(0, 0.35401, 0.5)$, B için $4i$, $(0, 0.20714, 0)$ olarak rapor edilmiştir.

Şekil 2.2'de gösterilen AlFe_2B_2 kristalinde, B atomları a ekseni boyunca uzanan zikzak zincirlerini oluşturmaktadır. B atomları arasında $1.74 \text{ \AA}$ uzunluğunda B-B bağı meydana gelmektedir ve c ekseni boyunca bakıldığında zincirler dalgalı bir tabaka

olarak görünmektedir. Her bir Fe atomu, iki komşu zincirden gelen B atomlarıyla toplam altı tane Fe-B bağı oluşturmaktadır [33]. Bu bağlardan dördü 2.156 Å, diğer ikisi 2.165 Å uzunluğunda olmaktadır. Bu düzenleme, birbirinden 3.22 Å uzaklıkta tutulan 1.64 Å kalınlığında bir Fe₂B₂ tabakası oluşturmak olarak düşünülmektedir, ve bu tabakalar Al atomlarının dikdörtgen örgüsü tarafından ayrılmaktadır [27]. AlFe₂B₂ kristalinde, Fe₂B₂ tabakalarının alüminyum örgüsüyle ayrılması MAX fazlarıyla benzerlik göstermektedir. Borür tabakalarında güçlü B-B ve Fe-B bağları bulunmakta ve bunlar, daha zayıf Fe-Al ve Al-B bağlarıyla ayrılmaktadır [8]. Cheng ve arkadaşları [34] tarafından yapılan çalışmada, Al-B atomlarına kıyasla Fe-B atomları arasındaki daha yüksek elektron yoğunluğundan dolayı Fe-B bağlarının Al-B bağlarından daha fazla kovalent karakteristiğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, en yüksek elektron yoğunluğunun olduğu B-B atomları arasında güçlü kovalent bağların varlığı saptanmıştır.



Şekil 2.2 : AlFe₂B₂ bileşiğinin kristal yapısı. Al atomları mavi, Fe atomları kahverengi ve B atomları yeşil renkle temsil edilmiştir. B-B bağları (a)'da, Fe-B bağları (b)'de gösterilmiştir [8].

AlFe₂B₂ bileşiğinin mekanik özellikleri için yapılan deneysel ve hesaplamalı çalışmalar sonucunda, basma dayanımı ~2 GPa [35], eğilme dayanımı ~0.429 GPa [10], bulk modülü 210-230 GPa [8, 24], kayma modülü 130-140 GPa [8, 24], Young modülü 320-350 GPa [8, 24, 31], Poisson oranı ~0.25 [8, 24, 31], Vickers sertliği ~10 GPa [35] ve kırılma tokluğu ~5.4 MPa.m^{1/2} [35] olarak tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda, AlFe₂B₂ bileşiğinin Pugh oranı (bulk modülü/kayma modülü) 1.75'in altında değerler aldığı görülmüştür [8, 24, 34]. Pugh oranı 1.75'in altında olan malzemeler gevrek olarak değerlendirilirken Pugh oranı 1.75'in üzerinde olan

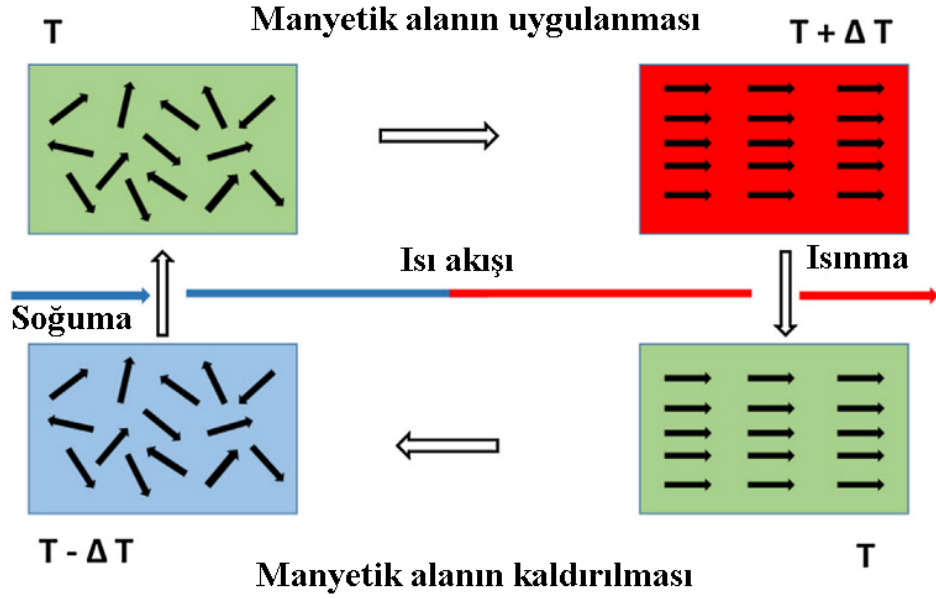
malzemeler sünek olarak değerlendirilmektedir ve bu sebeple de AlFe_2B_2 bileşiğinin gevrek karakterde olduğu sonucuna varılmıştır [8, 24, 34]. AlFe_2B_2 bileşiğinin Poisson oranı Cheng ve arkadaşları [34] tarafından 0.23, Wang ve arkadaşları [24] tarafından 0.2429, Kádas ve arkadaşları [8] tarafından ise 0.25 olarak bulunmuştur. İyonik-kovalent kristaller için Poisson oranı 0.2 ile 0.3 arasında değerler aldığından dolayı, AlFe_2B_2 bileşiğinin kovalent-iyonik karakteristikte olduğu doğrulanmıştır [34].

2.2 Manyetik Özellikler

MAB fazları arasında, AlFe_2B_2 önemli manyetik özelliklere sahiptir; manyetik anizotropi ve oda sıcaklığında manyetizma gibi özellikler göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı manyetik soğutma uygulamaları için umut vaat eden bir aday olmaktadır. Curie sıcaklığı, 272 ile 320 K aralığında olup, düşük sıcaklıkta ferromanyetik bir durumdan yüksek sıcaklıkta paramanyetik bir duruma doğru oda sıcaklığında ikinci dereceden bir manyetik geçişi göstermektedir [36]. Curie sıcaklığı ve doygunluk manyetik momenti sentezleme yönteminden etkilenmektedir. Doygunluk manyetik momenti demir atomu başına 0.95–1.36 μ_B arasında değişmektedir. Ayrıca, 0-5 T manyetik alan değişimleri için manyetik entropi değişimi, adyabatik sıcaklık değişimi ve bağlı soğutma gücünün maksimum değerleri sırasıyla 7.7 J kg⁻¹ K⁻¹, 3.0 K ve 210 J kg⁻¹ olarak bulunmuştur [37].

2.3 Manyetokalorik Etki

Manyetik bir malzemeye dışarıdan bir manyetik alanın uygulanması veya bu alanın kaldırılmasıyla adyabatik koşullar altında meydana gelen sıcaklık değişimi, manyetokalorik etki olarak bilinmektedir [38]. Malzemeye manyetik alan uygulandığında, başlangıçta rastgele dizili olan manyetik momentler, uygulanan manyetik alana paralel bir dizilim göstermektedir ve bu sebeple malzeme ısınmaktadır. Manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentler yeniden rastgele bir dizilime geçtiğinden dolayı malzeme soğumaktadır [39]. Manyetokalorik soğutma sistemlerinin işleyişi, adyabatik sıcaklık değişimine veya izotermal entropi değişimine yol açan manyetokalorik etkiye dayanmaktadır [40]. Manyetokalorik soğutma sistemlerinin temel çalışma prensibi Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 : Manyetokalorik soğutma sistemlerinin temel çalışma prensibi [41].

Manyetik alan uygulandığında, manyetik momentlerin rastgele dizilimden daha düzenli bir dizilime geçmiş olması, malzemenin manyetik entropisini azaltmaktadır. Bu sebeple, ısı manyetik soğutma sisteminden ortama doğru izotermal olarak yayılmaktadır. Bu işlemin tam tersi olarak, manyetik alan kaldırıldığında, manyetik momentlerin eski rastgele dizilimine geri dönmelerinden dolayı manyetik entropi artmaktadır. Bu yüzden, ısı ortamdan çekilmekte, yani manyetik soğutucu tarafından adyabatik olarak absorbe edilmektedir. Bu olay, manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturmakta ve ayrıca manyetokalorik etki ile entropi arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır [39].

Manyetokalorik etkiye dayanan soğutma teknolojisi, son derece düşük sıcaklıklar elde etmeye yardımcı olan birçok uygulamaya sahip olmaktadır. Endüstriyel veya ticari soğutma, ısı pompası, süpermarket soğutması, büyük ölçekli klima, içki damıtma, gaz sıvılaştırma, tahıl kurutma, şeker rafinasyonu, kimyasal işlemler gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ancak, manyetik soğutma uygulamalarının çoğu teknolojinin henüz gelişme aşamasında olması nedeniyle ticari kullanıma hazır değildir. Ev tipi manyetik buzdolaplarının çok pahalı olması muhtemeldir [41]. Manyetokalorik etki, enerji verimli ve çevre dostu soğutma sağladığı ve buzdolabı teknolojilerinde kullanım potansiyeli taşıdığı için son yıllarda yoğun araştırmalara konu olmuştur [36].

1997 yılında, $Gd_5(Si_2Ge_2)$ bileşiğindeki devasa manyetokalorik etkinin keşfiyle, manyetik soğutma için malzemelerin yoğun bir şekilde araştırılmasını başlatılmıştır.

Teorik çalışmalar, manyetokalorik etkiye dayalı soğutma cihazlarının, geleneksel buhar sıkıştırma buzdolaplarından %20-30 daha yüksek verimlilik sağladığını göstermektedir. 30 yıldan fazla bir süredir, oda sıcaklığında yüksek manyetokalorik etkiye sahip birçok malzeme bulunmuştur. Bunlar, Laves fazları RECo_2 ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Ho}$ ve Dy), $\text{La}[\text{Fe}(\text{Si}, \text{Al})]_{13}$, $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$, ferromanyetik lantan manganitler, Heusler alaşımları, $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ ve $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ 'e dayanan bileşikler içermektedir. Listelenen tüm malzemeler nadir toprak elementleri içermektedir, bunlar pahalıdır ve madencilik sırasında çevre üzerinde zararlı etkilere sahip olmaktadır. Bu nedenle, sürdürülebilirliği artırmak ve teknolojinin ölçeklenmesini sağlamak için nadir toprak elementleri içermeyen malzemelerin kullanılması tavsiye edilmektedir. Bu nedenle, AlFe_2B_2 , manyetik soğutma ve enerji depolama sistemlerinde potansiyel uygulamalara sahip en popüler malzemelerden birisi olmaktadır [10].

2.4 Alaşım Elementlerinin Etkisi

AlFe_2B_2 MAB fazı, başta sahip olduğu umut verici manyetokalorik potansiyeli ve bunun yanında yer kabuğunda bol miktarda bulunan demir ve alüminyum gibi elementlerden oluşması, nano ölçekli tabakalı yapıya sahip olması, oda sıcaklığına yakın bir Cuire sıcaklığı göstermesi ve diğer önemli özellikleri sebebiyle dikkat çekmektedir. AlFe_2B_2 bileşiğine çeşitli alaşım elementlerinin ikamesiyle manyetokalorik etki başta olmak üzere yapısal, manyetik, elektronik ve mekanik özelliklerinin nasıl etki ettiği literatürde yapılan hesaplamalı ve deneysel çalışmalarla incelenmiştir. Literatürde yapılan bazı çalışmalar:

Samanta ve arkadaşları [36] tarafından yapılan çalışmada, AlFe_2B_2 bileşiğindeki Al elementinin Si, Ge ve Ga elementleriyle; Fe elementinin Cr ve V elementleriyle; ve B elementinin C elementiyile ikamesinin manyetokalorik, manyetoelastik ve manyetostriksiyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. AlFe_2B_2 'de eksiltelen Al yerine yapılan Si, Ga ve Ge dopingi manyetokalorik özellikleri geliştirirken, AlFe_2B_2 'de eksiltelen Fe yerine yapılan Cr ve V dopingi manyetokalorik özellikleri olumsuz etkilemiştir.

J. Cedervall ve arkadaşları [42] tarafından yapılan çalışmada; AlFe_2B_2 esaslı bileşiklerin, mekanik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. AlFe_2B_2 bileşiğinde bulunan tüm elementlerin stokiometrik miktarlarından (Al:Fe:B için 1:2:2) sentezlenerek ortorombik yapıli kristalin numuneler elde edilmiştir. X-ışınları

kırınımı, ana fazın AlFe_2B_2 bileşiğine benzeyen, b ekseninde uzanan ortorombik yapılı bir malzeme olduğunu göstermiştir. AlFe_2B_2 , AlFeMnB_2 ve AlMn_2B_2 bileşiklerinin diferansiyel termal analizi (DTA) yapılmıştır. AlFe_2B_2 , AlFeMnB_2 ve AlMn_2B_2 bileşikleri için ergime sıcaklıkları sırasıyla 1515, 1472 ve 1371 K olarak tespit edilmiştir. Numunelerin düşük sertliğinden ve deformasyon sonrası görsel olarak incelenmesinden, bu numunelerin delaminasyon prosesi ile deforme olduğu tespit edilmiştir. AlFe_2B_2 bileşiğindeki Fe elementi Mn elementi ile değiştirildiğinde, sistemin manyetizması AlFeMnB_2 bileşiği tarafından sergilenen bir düzensiz ferrimanyetik faz aracılığı ile ferromanyetik durumdan anti ferromanyetik duruma geçtiği görülmüştür. Yani sistem AlFe_2B_2 (ferromanyet)’den önce AlFeMnB_2 (ferrimanyet)’e daha sonrada AlMn_2B_2 (antiferromanyet)’e geçtiği görülmüş ve ayrıca bu geçişlere paralel bir şekilde miknatıslanma doyum sınırının azaldığı tespit edilmiştir. AlFe_2B_2 bileşiğinde Fe ile Mn yer değiştirdikçe, yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarında geçiş metal iyonları arasında zayıf bir manyetik etkileşim görüldüğü tespit edilmiştir. AlMn_2B_2 bileşiğinde Mn-Mn değiş tokuş etkileşimlerinin çok az olduğu tespit edilmiştir. Yapılan mekanik testler sonucunda; Mn ilavesinin mekanik özellikler üzerinde çok sınırlı bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

S. Hirt ve arkadaşları [43] tarafından yapılan çalışmada; AlFe_2B_2 ve $\text{AlFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{B}_2$ ($x = 0-0.30$) üç farklı şekilde elementlerden sentezlenmiştir. Numuneler, toz x-ışınları difraktometre, Rietveld, EDS ve manyetik ölçümlerle karakterize edilmiştir. Al flaks kullanılarak tek kristal AlFe_2B_2 oluşumu tercih edilmiştir. Ark ergitme yöntemiyle yaklaşık %6’ya kadar Fe yerine Co ilavesinin yapılabileceği görülmüştür. Fe yerine eklenen Co elementinin Curie sıcaklığını (T_c) 290’dan 240 Kelvine düşürdüğü görülmüştür. Spark plazma sinterleme yöntemiyle %15’e kadar Fe yerine Co ilave edilebileceği tespit edilmiş ve Curie sıcaklığı 205 Kelvine düşürülmüştür. Tüm durumlarda bileşikteki Al elementinin stokiyometrik miktarından daha fazla kullanılması ferromanyetik FeB oluşumunu engellenmek için oldukça önemli olduğu belirtilmiştir. T_c ve Co içeriğinin doğrusal bir şekilde ilişkili olduğu saptanmıştır. Tüm numunelerde paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçişin keskin bir şekilde kaldığı görülmüştür. Co içeren numunelerin manyetik entropi değişimleri Cr veya Mn içeren numunelere kıyasla AlFe_2B_2 ile kıyaslanabilecek düzeyde olduğu saptanmıştır. Spark plazma sinterleme yönteminde ark ergitmeye kıyasla kısa reaksiyon süresinde küçük miktarda $\text{Al}_{13}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x$ emprütesi oluşurken aynı zamanda

homojen ve yoğun bir bileşik elde edilmiştir. Oluşan bu paramanyetik $\text{Al}_{13}\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x$ emprütesinin sinter katkı maddesi olarak hizmet ettiği saptanmıştır. Bu özellikler $\text{AlFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{B}_2$ bileşiğini oda sıcaklığı ve 200 K sıcaklıkları arasındaki kullanımların gerçekleştiği uygulamalar için umut vaat edici bir bileşik durumuna getirmiştir.

R. Barua ve arkadaşları [44] tarafından yapılan çalışmada; AlFe_2B_2 bileşiğine Ga ve Ge elementlerinin ilavesiyle bileşiğin manyetokalorik özelliğinde değişim olduğu saptanmıştır. $\text{Al}_{1.2-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ (M=Ga, Ge; $x \leq 0.30$) bileşiminde numuneler ark ergitme yöntemiyle üretilmiştir. Mıknatıslanma doyum sınırı (M_s), Curie sıcaklığı (T_c) ve spesifik ısı kapasitesi (C_p) Ga ve/veya Ge ilavesiyle arttığı tespit edilmiştir. 305 K sıcaklıkta $\text{Al}_{1.1}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.05}\text{Fe}_2\text{B}_2$ bileşiğinin AlFe_2B_2 bileşiğine kıyasla iki kat daha yüksek manyetik entropi değişimi ($\Delta S (\mu_0 H_{app} = 2 \text{ T}) = 6.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve adyabatik sıcaklık ($\Delta T_{ad} (\mu_0 H_{app} = 2 \text{ T}) = 2.2 \text{ K}$) değerlerine sahip olduğu yani manyetokalorik potansiyelin iki kat arttığı tespit edilmiştir. $\text{Al}_{1.2-x}(\text{Ga,Ge})_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ sisteminde artan manyetokalorik etki, AlFe_2B_2 kristal kafesi içindeki Fe ve Al antisit kusurlardan dolayı büyüyen elektronik etkilerin ve kimyasal bağların karmaşık bir şekilde bağlanmasından dolayı ortaya çıktığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar oda sıcaklığına yakın, enerji ile ilişkili uygulamalarda AlFe_2B_2 bileşiğinin manyetokalorik potansiyelini maksimuma çıkarmak için bir rehber ortaya koymuştur.

3.İLK PRENSİPLER İLKESİNE DAYALI HESAPLAMALAR

‘İlk prensipler’ terimi, belirli bir olguya özgü olan ve değiştirilemeyen temel prensipleri ifade etmektedir. İlk prensipler hesaplamalarının kullanımı sayesinde, araştırmacılar belirli özelliklere sahip malzemeleri atomik ölçekte simüle etme ve tasarlama yeteneğine sahip olmuşlardır. Ayrıca, hesaplamalı bilim yöntemlerinin kullanımı, maliyetli ve zaman alıcı deneysel yöntemlere olan ihtiyacı azaltmıştır, çünkü simülasyonlar fiziksel deneylerin yapılması için gereken zamanın bir kesri kadar sürede gerçekleştirilebilmektedir. Hesaplamalı bilimin malzeme bilimi araştırmaları üzerindeki etkisi çok geniş kapsamlı olmuştur, araştırmacıların anlayışımızın ötesinde olduğu düşünülen karmaşık sistemleri ve olguları incelemelerine olanak tanımıştır. İlk prensipler hesaplamalarının en iyi bilinen örneklerinden biri, yoğunluk fonksiyonel teorisidir [45].

3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını belirleyen temel denklem olan Schrödinger Denkleminin çözümlerini bulmak için son derece etkili bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, malzeme bilimi alanında devrim niteliğinde olmuştur çünkü araştırmacılara malzemelerin temel özelliklerini ve davranışlarını daha derinlemesine anlama imkanı sağlamıştır. DFT, kristal yapıların enerjisini hesaplamak için temel kuantum mekanik prensiplerini kullanmaktadır. Bu hesaplama, kristal yapıların denge durumu, elektronik yapı ve elastik özellikleri gibi önemli özelliklerin belirlenmesine olanak tanımaktadır. Diğer modelleme yöntemlerine kıyasla, DFT genellikle en uygun ve etkili yöntem olarak kabul edilmektedir [45, 46].

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Thomas ve Fermi’nin 1927 yılında geliştirdiği, elektronların ortalama yoğunluğunu tahmin etmek için bir yaklaşım sunan Thomas-Fermi modeline dayanmaktadır. Bu model, 1964 yılında Hohenberg-Kohn teoremi ve ardından 1965’te Kohn-Sham teoremi ile daha ileri seviyeye taşınmıştır. Hohenberg-Kohn’un ilk teoremi, elektron yoğunluğunun dış potansiyel tarafından belirlendiğini

ve bu yoğunluğun toplam enerjiyi tek bir fonksiyonel olarak belirlediğini, böylece değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin elektron yoğunluğuyla ilişkilendirilebileceğini ifade etmektedir. İkinci teoremi, sistemin taban durum enerjisinin, toplam enerjinin minimum olduğu dış potansiyel tarafından belirlendiğini ifade etmektedir. Kohn-Sham teoreminde ise, çok elektronlu sistemlerin hesaplanmasında tek elektronlu denklemlerin kullanılabilir hale getirilmesini sağlayan bir yaklaşım ortaya konmuştur [47, 48].

Bir atom veya molekül, içinde elektronlar ve çekirdekler bulunan bir sistemdir. Bu elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşimler kompleks bir sistem oluşturmaktadır. Bu sistemin toplam enerjisini hesaplamak için kullanılan bir yöntem Schrödinger denklemdir. Schrödinger denklemi, sistemi tanımlamak için kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin (zamandan bağımsız, relativistik olmayan) en basit hali formül 3.1 ile gösterilir [46]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte, Ψ dalga fonksiyonu, E sistemin toplam enerjisi ve H ise Hamiltonyen operatörüdür. Hamiltonyen operatörü, bir sistemdeki tüm parçacıkların enerjisini ifade eden bir operatördür ve içerisinde çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörleri ile yüklü parçacıklar arasındaki tüm etkileşimleri içermektedir. Bu nedenle, Schrödinger denklemi birden fazla elektron içeren sistemler için genellikle tam olarak çözülemez. Bu zorlukları aşmak için çeşitli elektronik yapı yöntemleri, yarı-deneysel yöntemler, *ab-initio* yöntemler ve yoğunluk fonksiyonel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, çok elektronlu sistemlerin davranışlarını modellemek ve anlamak için önemlidir [16, 17, 48].

Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri, çok parçacıklı Schrödinger denklemini etkili bir şekilde tek parçacık Schrödinger denklemlerine indirger. Ancak, bu indirgeme sürecinde, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin tam olarak netleştirilmesi zor olabilir. Bu etkiler genellikle karmaşıktır ve tam olarak analitik bir şekilde ifade edilemezler, bu nedenle bu konuda kesin bir çözüm bulmak mümkün olmayabilir. Bu nedenle, Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri genel olarak doğru olmakla birlikte, elektronik sistemlerin tam davranışını tanımlamak için ek yaklaşımlara ihtiyaç duyulabilir. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini tam olarak netleştirmek için genellikle kullanılan yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) olarak adlandırılmaktadır. LDA'da bir noktanın belirli bir

elektron yoğunluğuna sahip olduğu düşünülmekte ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronlarla etkileşime girdiği kabul edilmektedir. LDA'nın sonra en iyi bilinen fonksiyonel sınıfı olan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli açıklayan bir diğer yaklaşım genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) olarak isimlendirilmektedir. GGA'nın LDA'dan daha fazla fiziksel bilgi içerdiğinden dolayı daha doğru olması gerektiği düşünülebilmektedir fakat bu her zaman doğru değildir. GGA, elektron yoğunluğunun yerel değerlerinin değişimleri ve takasıyla ilişkilendirilen enerji fonksiyoneli sınırlayan bir yaklaşıma dayanmaktadır. Bu yaklaşım, katı sistemlerdeki bağ uzunlukları ve toplam enerji değerlerini doğru bir şekilde hesaplamak için etkili sonuçlar sağlamaktadır. Çeşitli yollarla elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgileri içeren birçok GGA yoğunluk fonksiyoneli bulunmaktadır. Katılarla ilgili hesaplamalarda sıkça tercih edilen iki örnek, Perdew-Wang ve Perdew-Burke-Enzeho (PBE) fonksiyonelleridir [46, 48].

Kristal yapıların DFT hesaplamalarında kullanılmadan önce, atom pozisyonları ve kristal kafes parametreleri (kafes boyutları, kafes açıları, kafes simetrisi ve düzeni) belirlenmelidir. Hesaplaması yapılacak olan kristalin oluşturulmasında sanal kristal yaklaşımı (Virtual Crystal Approximation, VCA) ve süper hücre modeli olmak üzere genellikle iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntem de kristal yapının atomik düzenini tanımlamak için farklı yaklaşımlar sunmaktadır. VCA ile süper hücre yaklaşımı kıyaslandığında, VCA'nın hesaplama maliyeti bakımından daha ucuz olduğu ve başlangıç kristal yapısını değiştirmeden modellemeye imkan tanıdığı gözlemlenmiştir [48, 49].

3.1.1 Elektronik özelliklerin hesaplanması

Malzemelerin elektronik özellikleri, bileşiğin elektronlarının davranışını ve enerji durumlarını tamamen tanımlayan parametreler ve temsillerdir. Bu, elektronik enerji bant yapısı, toplam durum yoğunluğu (TDOS), kısmi durum yoğunluğu (PDOS) vb. gibi kavramları içerir. Enerji özdeğerlerinin spektrumu periyodik bir sistemde bant yapısıdır. Bant yapısının hesaplanması, Fermi yüzeyinin şeklini anlamaya yardımcı olur. Bir bileşiğin elektronik ve optik özellikleri, Fermi seviyesine yakın baskın bantları, enerjileri vb. belirleyerek anlaşılabilir. Bant aralığı, malzemenin elektriksel ve optik özelliklerini güçlü bir şekilde etkilediği için bant yapısının en faydalı kısımlarından biridir. Malzemenin elektronik durum yoğunluğu (DOS), elektronların

işgal edilebilecek enerji düzeyindeki her birim enerji başına mevcut olan elektronik enerji durumlarının sayısı olarak tanımlanır. DOS, bir malzemenin belirli bir enerji seviyesindeki elektronların dağılımını gösterir. DOS, genellikle malzemenin yapısal özellikleri ve elektronik yapısını anlamak için deneysel olarak ölçülür veya teorik olarak hesaplanır. Bu bilgi, malzemenin elektronik özelliklerini anlamak ve tahmin etmek için kullanılır [50, 51].

Yük yoğunluğu dağılımı, kimyasal bağların analizinde önemli bir araçtır. Çeşitli atomlar arasındaki bağlanma türü, yük yoğunluğu dağılımı ile gösterilir. Yük yoğunluğu dağılım haritaları, bir molekül veya bir atomun çekirdeği etrafında elektron yoğunluğunun dağılımını ve farklı atomlar arasındaki bağlanma türlerini görselleştirmeye yardımcı olur. Örneğin, kovalent bağlar genellikle iki atom arasındaki elektron yoğunluğunun ortaklaşa paylaşılmasını gösteren yüksek yoğunluklu bölgelerle karakterizedir. Yük yoğunluğu dağılım haritalarının yanı sıra Mulliken popülasyonları da, bir kristaldeki atomların bağlanma doğasını incelemek için kullanılır. Pozitif bir popülasyon değeri, bağlanma durumunu temsil ederken, negatif değerler anti bağlanmayı gösterir [51-53].

Alaşım yapmak genellikle saf metalin bazı özelliklerini değiştirebilir veya iyileştirebilir, fakat temel fiziksel özelliklerini genellikle korur. Ancak, yabancı atomların eklenmesi, elektron taşınımını etkileyebilir ve bu da iletkenlik veya diğer elektronik özellikler üzerinde değişikliklere neden olabilir [54].

3.1.2 Mekanik özelliklerin hesaplanması

Elastik sabit, bir malzemenin mühendislik uygulamalarındaki elastikiyetini ifade etmede kullanılan önemli bir fiziksel niceliktir. Malzemenin elastik deformasyon davranışı hakkında kritik bilgiler vermektedir. Bir ortamın içinden elastik dalga yayılması, o malzemenin elastik sabitlerine bağlıdır. Elastik sabitler aynı zamanda bir katının erime sıcaklığı ile ilişkilidir. Bu nedenle, bir malzemenin elastik sabitleri, elastik dalgaların davranışını anlamak ve tahmin etmek için de önemli bir role sahiptir. Ayrıca, elastik sabitler elastik özelliklerle doğrudan ilişkilidir. Elastik sabitler, malzemenin elastik özelliklerini tanımlamak için kullanılan sayısal değerlerdir. Bu sabitler, malzemenin farklı koşullar altında nasıl davranacağını belirler. Elastik özellikler ise, bu sabitlere dayanarak malzemenin deformasyona karşı nasıl tepki vereceğini tanımlar. Dolayısıyla, elastik sabitlerin değerleri, malzemenin elastik

özelliklerini belirler ve malzemenin nasıl davranacağını öngörmeye yardımcı olur. Elastik özellikler, belirli ısı kapasite, termal genleşme katsayısı, Debye sıcaklığı ve ergime noktası gibi termodinamik özelliklerle de ilişkilidir [51, 55, 56].

Hooke kanununa göre, izotropik bir tele tek eksenli bir σ gerilimi uygulanırsa, tel doğrultusunda boyuna bir ε gerinimi meydana gelir [57]. Gerilim tensörü (σ_{ij}), elastik (rijitlik) tensörü (C_{ijkl}) ve gerinim tensörü (ε_{kl}) arasındaki ilişki formül 3.2 ile tanımlanır [58]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (3.2)$$

Elastik tensör, her bir 4 doğrultuda 3 bileşene sahip 4 boyutlu matris olarak düşünüldüğünden $3^4 = 81$ adet bileşene (C_{ijkl}) sahiptir. Elastik tensörün tersi olarak tanımlanan, uyum tensörü (S_{ijkl}) formül 3.3 ile hesaplanır:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (3.3)$$

Ortorombik simetri için 6x6'lık C_{ij} matris [59, 60]:

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Ortorombik kristal yapıya sahip bir bileşikte C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} ve C_{23} olmak üzere 9 bağımsız elastik sabit bulunmaktadır [34]. Ortorombik kristal yapıya sahip bir malzeme mekanik olarak kararlılık göstermesi için aşağıda verilen kriterleri [24] sağlamalıdır.

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

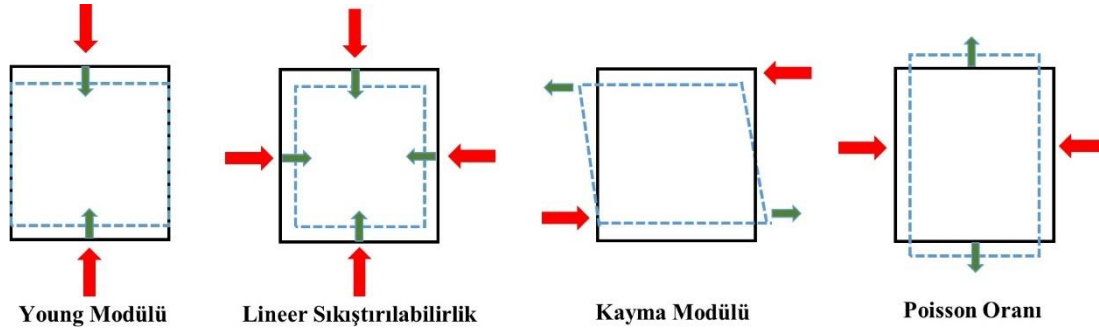
$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$$

Bu kararlılığı sağlayan malzemeler mekanik olarak stabildir.

Elastik (rijitlik) sabitleri, bir malzemenin uygulanan dış kuvvetlere karşı tepkisini tanımlar. Elastik sabitler, katıların mekanik özelliklerini tanımlamak için kullanılır. Malzemenin sertliğini ve dayanıklılığını belirleyen bulk modülü, Young modülü, kayma modülü ve Poisson oranı tek kristal elastik sabitlerden hesaplanmaktadır [51]. Young modülü, kayma modülü ve Poisson oranı gibi mekanik özelliklere ait

uygulanen gerilme yönü ve ölçülen şekil değişimi yönünü gösteren şema Şekil 3.1’de verilmiştir.



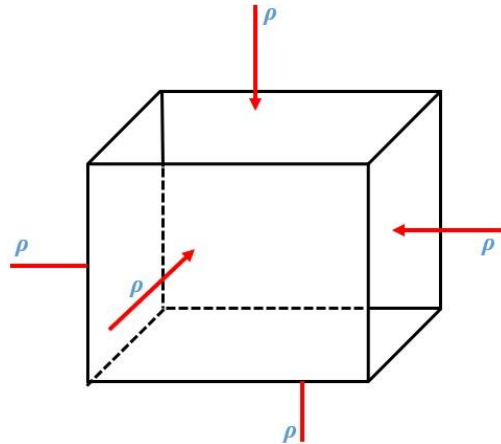
Şekil 3.1 : Kırmızı oklar uygulanan gerilme yönünü temsil ederken, yeşil oklar ise sonuçta ölçülen şekil değişimi yönünü temsil etmektedir [61].

Elastik sabitler ve uyum sabitlerinden Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımlarıyla bulk modül (B_{VRH}), kayma modül (G_{VRH}) değerleri elde edilmektedir. Voigt modülün maksimum değerini, Reuss modülün minimum değerini temsil ederken Hill ise modülün ortalama değerini temsil etmektedir. Hill yaklaşımıyla elde edilen bulk (B_H) ve kayma (G_H) modülleri, formül 3.4 ve 3.5 ile hesaplanır [55]:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.4)$$

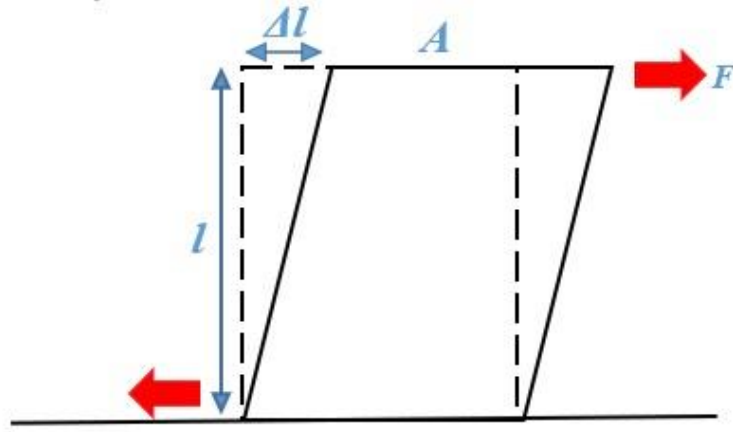
$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.5)$$

Bulk modül, malzemenin sıkışmazlığının bir ölçütüdür ve sıkıştırılabilirlikle ters orantılıdır [55, 62]. Bulk modüle ait şematik görüntü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Bir sistemin bulk modülünün şematik görünümü, burada P uygulanan basınçtır [63].

Kayma modülü ise bir malzemenin uzama ve eğilmeyle meydana gelen kayma gerilmelerine karşı deformasyon direncini göstermektedir [64]. Kayma modülüne ait şematik görüntü Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3 : Bir cismin kayma modülünün şematik görünümünde, Δl F kuvveti tarafından uygulanan ve A alanında meydana gelen uzunluktaki değişikliği, l ise başlangıç yüksekliğini temsil eder [63].

Young modülü, cisimlerin deformasyona karşı dayanımını karakterize etmede oldukça önemlidir. Bir katının Young modülü ne kadar yüksekse deforme edilebilirliği o kadar düşüktür [55]. Young modülüne ait şematik görüntü Şekil 3.4’te verilmiştir.

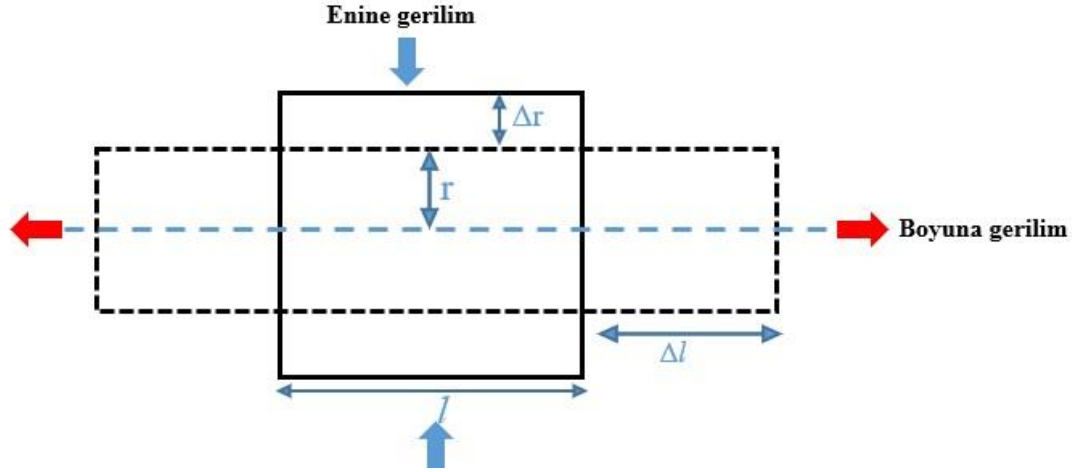


Şekil 3.4 : Bir cismin Young modülünün şematik görünümü, burada l başlangıç uzunluğunu, Δl ise kesit alanı (A) üzerine uygulanan kuvvet (F) tarafından meydana gelen uzunluk değişikliğini ifade eder [63].

B_H ve G_H değerleri kullanılarak Young modülü formül 3.6 ile hesaplanır [65]:

$$E_H = \frac{9B_H G_H}{G_H + 3B_H} \quad (3.6)$$

Poisson oranı, bir kristalin kayma gerilmesine karşı gösterdiği stabiliteyi ifade etmektedir [8]. Eğer bir malzemenin Poisson oranı düşükse, bu genellikle malzemenin gevrek olma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Çünkü düşük Poisson oranı, malzemenin bir boyutta uygulanan gerilmeye karşılık diğer boyutlarda ortaya çıkan genişlemeyi kısıtlamakta, bu da çatlak oluşumu ve yayılması için uygun bir ortam sağlamaktadır. Poisson oranına ait şematik görüntü Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5 : Bir sistemin Poisson oranının şematik görünümü, r 'nin başlangıçta yan uzunluğunu, Δr 'nin yan uzunluktaki değişimini, l 'nin başlangıçta boyuna uzunluğunu ve Δl 'nin boylamasına yöndeki değişimini gösterir [63].

Poisson oranı -1 ile 0.5 arasında olan malzemeler genel olarak kayma deformasyonuna karşı nispeten stabildir [66]. Poisson oranı kovalent bağlı malzemeler için $\nu = 0.1$ ve iyonik bağlı malzemeler için ν yaklaşık olarak 0.25 iken, metalik bağlı malzemeler için ν genellikle 0.25 ile 0.45 arasında değişmektedir [67]. Poisson oranı, malzemeleri süneklik ya da gevreklik bakımından sınıflandırmak için de kullanılabilir: 0.26'dan büyük bir ν değeri malzemenin sünek olduğunu gösterirken, aksi takdirde gevrek olduğunu göstermektedir [62]. Poisson oranı B_H ve G_H değerleri kullanılarak formül 3.7 ile hesaplanır [8]:

$$\nu_H = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (3.7)$$

Sertlik, mühendislik malzemelerinin çizilme, aşınma, delinme gibi plastik deformasyonlara karşı gösterdiği mukavemet olarak tanımlanabilmektedir. Teorik olarak, Vickers sertlik (H_V) değeri B_H ve G_H değerleri kullanılarak formül 3.8 ile hesaplanır [65]:

$$H_V = 2 \times (G_H^3 / B_H^2)^{0.585} - 3 \quad (3.8)$$

Bulk modülünün kayma modülüne bölümüne Pugh oranı (B/G) denilmektedir [65]. B/G bir malzemenin elastikiyetinin önemli bir ölçüsüdür ve bir kristalin deformasyonunu karakterize etmek için kullanılabilir [8]. $B/G > 1.75$ olan malzemenin sünek olması beklenirken, $B/G < 1.75$ olan malzemenin gevrek olması beklenmektedir; B/G değeri ne kadar yüksek olursa, katı malzeme o kadar sünek olmaktadır [66]. Bir katının gevrek mi yoksa sünek mi olduğu Cauchy basıncıyla da tahmin edilebilmektedir [68]. Ortorombik yapıya sahip malzemelerde, Cauchy basıncı,

(100) düzlemi için $P_a = C_{23} - C_{44}$; (010) düzlemi için $P_b = C_{13} - C_{55}$; ve (001) düzlemi için $P_c = C_{12} - C_{66}$ olmak üzere üç yönde belirtilmektedir [8, 69]. Pozitif Cauchy basıncına sahip olan malzeme sünek davranış gösterirken, negatif Cauchy basıncına sahip olan malzeme ise gevrek davranış göstermektedir [65]. Cauchy basıncı, malzemelerdeki atomik bağların açılmal özelliklerine ilişkin iç görü sağlamaktadır. Bu basınç, kristal yapıdaki malzemelerde belirli bir yönde meydana gelen deformasyonun diğer yönler göre nasıl direnç göstereceğini ifade eder. Bu yüzden, malzemenin mekanik özelliklerini anlamak ve tasarlamak için önemlidir [70, 71].

Kristallerin elastik anizotropisi, malzemelerdeki anizotropik plastik deformasyon ve mikroçatlaklarla yüksek derecede ilişkilidir; bu nedenle mühendislik biliminde önemli bir uygulamaya sahiptir [72]. Elastik anizotropi, genellikle mikro çatlakların üretilmesine ve ilerlemesine yol açmaktadır [55, 73]. Bu yüzden elastik anizotropiyi daha iyi tanımlamak için A_B , A_G ve A^U indeksleri oldukça önemlidir. Bu indeksler, sırasıyla formül 3.9, 3.10 ve 3.11 ile hesaplanır [55]:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad (3.9)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (3.10)$$

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (3.11)$$

A_B , A_G ve A^U indekslerini hesaplayarak kristalin elastik anizotropisi belirlenebilmektedir. Eğer $A_B = A_G = A^U = 0$ olursa, elastik modül tüm yönlerde izotropik, aksi taktirde ise katı anizotropiktir ve sıfırdan sapma ne kadar büyük olursa, anizotropiklik derecesi o kadar büyük olmaktadır [73]. Kayma anizotropi faktörü, farklı düzlemlerde bulunan atomlar arasındaki bağın anizotropi derecesinin ölçümünü yansıtmaktadır [8]. Kayma anizotropik faktörü, $\{100\}$ kayma düzlemleri için $\langle 011 \rangle$ ve $\langle 010 \rangle$ yönleri arasında formül 3.12 ile hesaplanır [74]:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (3.12)$$

$\{010\}$ kayma düzlemleri için $\langle 101 \rangle$ ve $\langle 001 \rangle$ yönleri arasındaki kayma anizotropik faktörü ise formül 3.13 ile hesaplanır:

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (3.13)$$

Ayrıca, $\{001\}$ kayma düzlemleri için $\langle 110 \rangle$ ve $\langle 010 \rangle$ yönleri arasındaki kayma anizotropik faktörü ise formül 3.14 ile hesaplanır:

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (3.14)$$

Kristal anizotropi faktörü, kayma anizotropisini yansıtabilmek için de kullanılabilir. A_1 , A_2 ve A_3 bir katının $\{100\}$, $\{010\}$ ve $\{001\}$ düzlemlerindeki anizotropik derecesini temsil etmektedir [75]. $A_1 = A_2 = A_3 = 1$ ise katı izotropik diğer türlü ise anizotropiktir [76].

Debye sıcaklığı malzemenin termodinamik özelliklerinde önemli bir temel parametredir. Debye teorisi, bir katının elastik ve termodinamik özellikleriyle ilişkilidir [67]. Bir malzemenin Debye sıcaklığı ne kadar yüksek olursa, o malzemenin sertliği ve ergime sıcaklığı da o kadar yüksek olmaktadır [76]. Ayrıca, Debye sıcaklığındaki artışla birlikte atomlar arası bağ kuvveti de artar ve bu genellikle daha iyi termal iletkenlik ve daha az termal genleşme ile sonuçlanır [55]. Debye sıcaklığı, katıların özgül ısısı, termal genleşme katsayısı, elastik sabitler ve erime sıcaklığı gibi birçok fiziksel özelliği ile ilişkilidir. Malzemenin elastik sabitleri kullanılarak Debye sıcaklığı hesaplanabilmektedir [62]. Elastik Debye sıcaklığı, malzemenin atomlarının elastik dalgalarla nasıl titreştiğini anlamak için kullanılır ve bu dalgaların hızları ile hesaplanır. Bu sıcaklık, özellikle düşük sıcaklıklarda malzemenin temel davranışını anlamak için çok önemlidir.

Elastik Debye sıcaklığını (θ_D) hesaplamak için formül 3.15 kullanılır [55]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.15)$$

h , k_B , n , N_A , ρ ve M sırasıyla Planck sabiti, Boltzmann sabiti, birim hücredeki toplam atom sayısı, Avogadro sabiti, yoğunluk ve moleküler ağırlık anlamına gelmektedir.

Boyuna ses hızı (v_l) ve enine ses hızı (v_t) kullanılarak ortalama ses hızı (v_m) hesaplanabilir. Bu hızlar, kayma modülü (G) ve bulk modülü (B) ile ilişkilidir. v_l , v_t ve v_m sırasıyla formül 3.16, 3.17 ve 3.18 ile hesaplanır [55]:

$$v_l = \left[\left(B + \frac{4G}{3} \right) / \rho \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

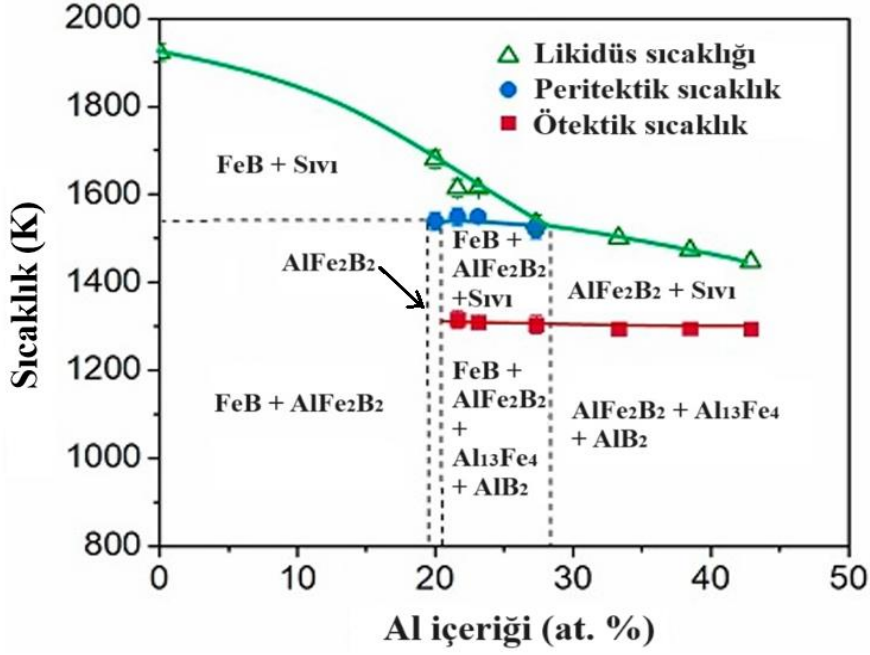
$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

4. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

AlFe_2B_2 MAB faz bileşiği genellikle elementel tozlardan ya da FeB ve Al karışımından, ark ergitme, reaksiyon sinterleme, ergimiş tuz sentezi, sıcak presleme ve spark plazma sinterleme gibi tekniklerle 900 ile 1200 °C arasındaki sıcaklıklarda üretilmektedir. Bu üretim teknikleri arasında en yaygın olan ark ergitmedir. Ark ergitme tekniği, toz karışımının tekrar tekrar ergitilmesini ve homojen tek fazlı malzemeler elde etmek için çok fazlı numunelerin 3-14 gün boyunca tavlmasını gerektirir. Sıklıkla, Al sisteme normal stokiometrisinin üzerinde %50-100 mol fazladan eklenmektedir. Bu durumun sebebi, Al'nin yüksek ergime sıcaklıklarında buharlaşmasını telafi etmektir ve bu da istenmeyen Al_xFe_y safsızlıklarına yol açmaktadır. Bu yöntem, malzemedeki manyetik olarak aktif bileşik miktarını azaltmanın yanı sıra, safsızlık fazlarını gidermek için etkili ve/veya toksik asit kimyasallarının kullanılmasını gerektirmektedir. Ayrıca, tek bir yöntem yerine iki farklı yöntem birleştirilerek (kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ve sıcak presleme yöntemlerinin birleştirilmesi vb.) AlFe_2B_2 üretimi gerçekleştirilebilmektedir [10].

Faz diyagramları, üretim süreçlerinde önemli bir rol oynar çünkü bu diyagramlar, sıcaklık, kompozisyon ve malzemedeki mevcut fazlar arasındaki ilişkiler hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu şekilde elde edilen bilgiler, alaşımın farklı koşullar altında nasıl davranacağını ve istenilen özellikleri elde etmek için bu koşulların nasıl manipüle edilebileceğini tahmin etmeye yardımcı olur. Örneğin, AlFe_2B_2 bileşiği ergitme teknikleri (ark-ergitme, emme-döküm vb.) ile oluşturulduğunda, %19.5 ile %20.5 arasında değişen sınırlı bir katı çözelti aralığında peritektik bir reaksiyon sonucu oluşmaktadır [77, 78]. Al-FeB psödo-ikili faz diyagramı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



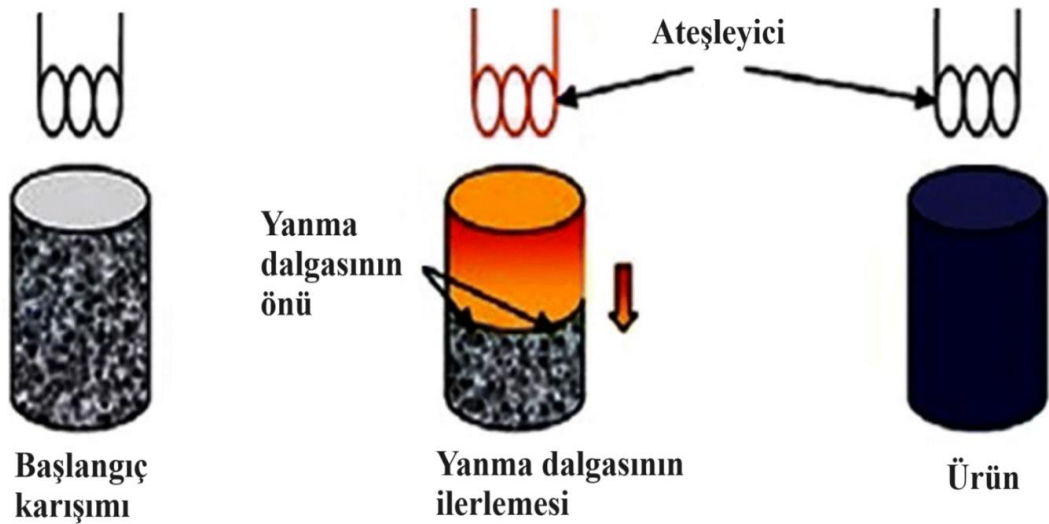
Şekil 4.1 : Al-FeB psödo-ikili faz diyagramı [78].

Al-FeB psödo-ikili faz diyagramında dikey eksen sıcaklığı, yatay eksen ise FeB'deki Al atom yüzdesini göstermektedir. Artan Al içeriği ile birlikte likidüs sıcaklığının (yeşil üçgen işaretleyiciler) azaldığı dikkat çekmektedir. Peritektik sıcaklık ($T_p \sim 1540$ K), Al içeriği yaklaşık %28'i aşana kadar neredeyse sabit kaldığı (mavi dairesel işaretleyiciler) görülmektedir. %28 Al içeriğinde peritektik ve likidüs çizgileri kesişmekte ve bu, FeB'nin kararlılık sınırını işaret etmektedir. Ötektik sıcaklık ($T_e \sim 1300$ K) neredeyse sabit kalmakta ve 1-2-2 faz sınırından (kırmızı kare işaretleyiciler) faz diyagramının Al açısından zengin bölgesine uzanan, sabit sıcaklığa yakın bir ötektik katı-sıvı sınırı oluşturmaktadır [78].

4.1 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis, SHS), yüksek sıcaklık seramikleri, intermetalik bileşikler ve nano-kompozit malzemelerin tek adımlı bir işlemle üretimini sağlayan önemli bir yöntemdir. SHS tekniği, yüksek sıcaklık fırınları ve daha uzun işlem süreleri gerektiren diğer yöntemlere kıyasla birçok avantaja sahiptir. Düşük enerji tüketimi, basit uygulanabilirlik, kısa sürede üretim yapabilmek, ucuz hammadde kullanımı (örneğin metal oksit tozları) ve yüksek saflıkta ürün elde edebilme gibi avantajları bulunmaktadır. Bu özellikler, SHS yöntemini dikkat çekici kılmaktadır [79, 80].

SHS yöntemi, bir karışımın başlangıç enerjisi ile tetiklenen ve kendiliğinden ilerleyen bir reaksiyon sürecine dayanmaktadır. Karışım, belirli bir ilk tutuşma sıcaklığına ulaştığında, dışarıdan ek bir enerjiye ihtiyaç duymadan reaksiyon kendiliğinden ilerler. Bu süreçte, karışım içindeki bileşenler ekzotermik (ısı açığa çıkaran) reaksiyonlar gerçekleştirerek birleşir ve yeni ürünler oluşturur. Yanma reaksiyonu, adyabatik yanma sıcaklığının henüz reaksiyona girmemiş karışım tabakasına kademeli olarak yayılmasıyla gerçekleşir. SHS prosesinin gerçekleşmesi yani reaksiyonların kendi kendine ilerleyebilmesi için adyabatik sıcaklığın (T_{ad}) ≥ 1800 K olması gerekmektedir. Yöntemin en önemli avantajlarından biri, reaksiyonun hızlı ve kendiliğinden gerçekleşmesidir. Başlangıçta uygulanan enerji genellikle düşük sıcaklıklarda sağlanabilir ve reaksiyon süreci genellikle tek seferde tamamlanabilir. Bu durum, yüksek enerji tüketimine olan ihtiyacı minimize eder ve sürecin kontrolünü daha kolay hale getirir [80-83]. SHS prosesinin şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



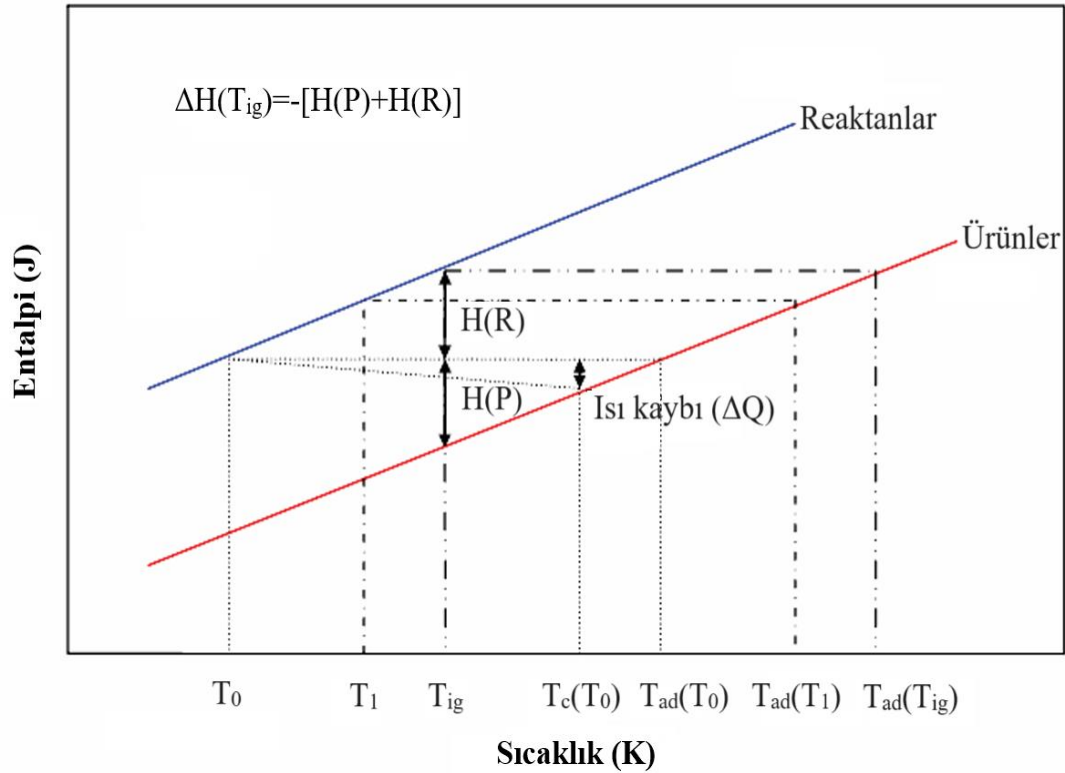
Şekil 4.2 : SHS prosesinin şematik görüntüsü [84].

SHS reaksiyonuyla ilişkilendirilen yanma sıcaklığı, reaktanlar ve ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilişkilidir. Yanma sentezi reaksiyonu sırasında dört önemli sıcaklık tanımlanmalıdır [83].

1. Başlangıç sıcaklığı (T_0), reaksiyon başlamadan önce tüm reaktanların (toz karışımının) ortalama sıcaklığıdır.
2. Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}), reaksiyonun başlatıldığı sıcaklıktır. Bu sıcaklık, reaksiyonun kinetik özelliklerine bağlıdır, örneğin katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı veya sıvı-gaz reaksiyon tiplerine göre değişir.

3. Adyabatik yanma sıcaklığı (T_{ad}), adyabatik koşullar altında ulaşılan maksimum sıcaklıktır. Bu değer, termodinamik (ekzotermiklik) ve reaktan örneğinin başlangıç sıcaklığı ile ilişkilidir.
4. Gerçek yanma sıcaklığı (T_c), adyabatik olmayan koşullar altında ulaşılan maksimum sıcaklıktır. Bu sıcaklık, reaksiyon önündeki ısı kayıplarına bağlı olarak kinetik olarak kontrol edilir.

T_0 , T_{ig} ve T_c genellikle SHS reaksiyon deneylerinden doğrudan ölçülürken, adyabatik sıcaklık T_{ad} , başlangıç sıcaklığı bilindiği takdirde termodinamik hesaplamayla belirlenebilir. SHS sırasında reaktanların ve elde edilen ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 4.3'te verilmiştir [83].



Şekil 4.3 : Reaksiyon sistemindeki reaktanlar ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için entalpi-sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [83].

Adyabatik koşullarda tepkimenin kendiliğinden ilerleyebilmesi için, reaktanların başlangıç sıcaklığı (T_0), tutuşma sıcaklığına (T_{ig}) kadar yükseltilmelidir. Aşağıda verilen denklem 4.1 ile; T_0 sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına çıkmak için gerekli olan ısı değeri $H(R)$ hesaplanabilmektedir [83].

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i) \quad (4.1)$$

Tutuşma sıcaklığından (T_{ig}), adyabatik yanma sıcaklığına (T_{ad}) çıkmak için gerekli olan ısı miktarı denklem 4.2 ile hesaplanabilir:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j), \quad (4.2)$$

burada $C_p(P_j)$ ve $L(P_j)$ sırasıyla ürünlerin ısı kapasitesi ve gizli ısıdır [83].

SHS reaksiyonları, tutuşma sıcaklığında kendiliğinden başlayan ve devam eden kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, başlangıçta bir enerji kaynağına ihtiyaç duyabilir ve belirli bir mesafeye kadar enerji kaynağı olarak kendilerini sürdürebilirler. Reaksiyonun başlangıcında ve devamında ortaya çıkan ısıyan yanı sıra, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin ve geriye kalan reaktantların entalpisi de hesaba katılır. SHS reaksiyonlarında reaksiyon ısısı, tutuşma sıcaklığındaki entalpi değişimi olan $\Delta H(T_{ig})$ ile ifade edilir. Bu değer, reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin entalpisi $H(P)$ ve reaksiyon başlangıcında kullanılan reaktantların entalpisi $H(R)$ toplamı olarak denklem 4.3 ile hesaplanabilir:

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R), \quad (4.3)$$

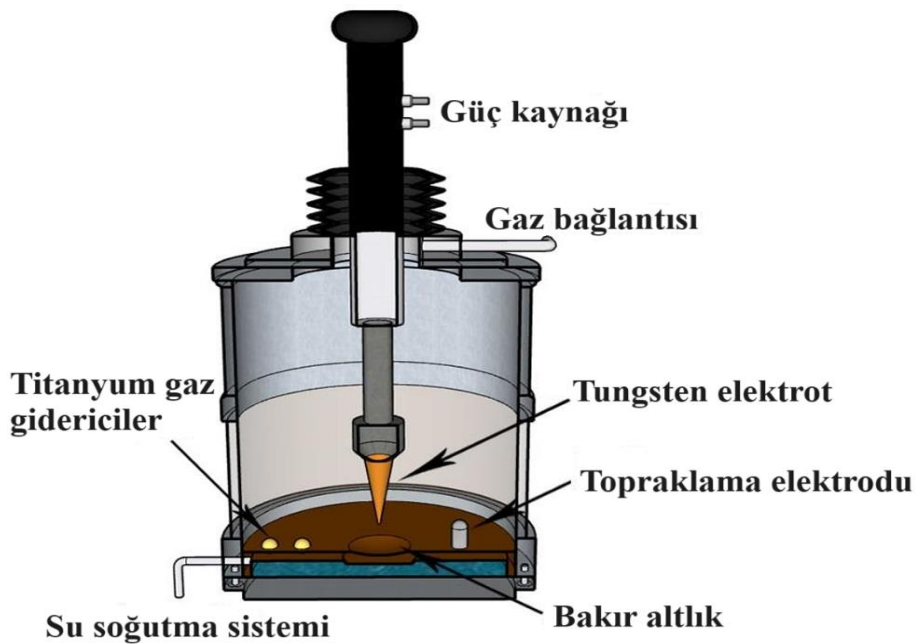
bu denklem, SHS reaksiyonlarının termodinamik açıdan açıklanmasında kullanılır ve reaksiyon sırasında ortaya çıkan entalpi değişimini ifade eder [83].

T_0 sıcaklığını T_{ig} sıcaklığına çıkarmak $H(R)$ 'yi sıfıra indirecek ve $H(T_{ig})$ 'nin tamamı ürünler tarafından absorbe edilebilir olacak, bu da $T_{ad}(T_{ig})$ olarak adlandırılan adyabatik sıcaklığına yol açacaktır. Şekil 4.3'te gözlemlenebileceği gibi, ön ısıtma derecesini artırmak, yanma sentezi reaksiyonuyla teorik olarak ulaşılacak adyabatik sıcaklığı artıracaktır [83].

Metal borürler, elementlerin doğrudan tepkimesiyle veya bir redüktant varlığında metal oksit karışımları kullanılarak SHS yöntemiyle üretilir. SHS borürlerinin üretiminde, tozların boyutu, başlangıç stokiyometrik oranları, fonksiyonel katkı maddelerinin miktarları ve başlangıç sıcaklığı önemli parametrelerdir. Başlangıç sıcaklığı ve tozların başlangıç stokiyometrik oranları, adyabatik sıcaklığı ve nihai ürünlerin özelliklerini doğrudan etkiler [85].

4.2 Vakum Ark Ergitme

Vakum ark ergitme, yüksek saflıkta metal külçelerin üretimi için kullanılan bir metalurjik saflaştırma yöntemidir. Bu teknoloji, özellikle titanyum, nikel ve diğer yüksek performanslı alaşımların üretiminde tercih edilmektedir. Vakum altında gerçekleştirilen bu süreç, metalin kimyasal homojenliğini arttırmada ve safsızlıkları ortadan kaldırmada etkili olmaktadır. Vakum ark ergitme sistemlerinde, metaller, su soğutmalı bakır bir kaptaki vakum odasında, erimeyen tungsten elektrot kullanılarak elektrik arkı ile ergitilir. Bu işlem, metalin yüksek sıcaklıklara (3700 °C'ye kadar) ulaşarak ergitilmesini ve safsızlıkların etkili bir şekilde giderilmesini sağlar. İşlem, metalin kimyasal homojenliğini artırmak ve istenilen mikro yapıyı elde etmek için inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir. Bu koşullar altında, hızlı soğuma süreçleri metalin yüksek saflıkta ve özel mikro yapılarla sonuçlanmasını sağlar. Vakum ark ergitme, yalnızca ilk sentez aşamasında değil, aynı zamanda üretilmiş alaşımların, seramiklerin ve kompozit malzemelerin yeniden ergitilerek mikro yapılarının iyileştirilmesinde de geniş bir uygulama alanına sahiptir. İşlem sonrası malzemeler genellikle külçe şeklinde dökülür; bu da işlenebilirliklerini ve kullanılabilirliklerini artırır. Bu nedenle, vakum ark ergitme, diğer ergitme yöntemleriyle zor elde edilen mikro yapılar ve bileşimlerde malzeme üretiminde tercih edilmektedir [86-88]. Vakum ark ergitme sistemi şematik görüntüsü, Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 : Vakum ark ergitme sistemi şematik görüntüsü [87].

Vakum ark ergitme sistemleri, malzeme işleme sürecinde kullanılan bir dizi bileşenden oluşur: vakum ergitme haznesi, tungsten katot elektrot, doğru akım güç kaynağı, kontrol ünitesi ve bakır altlık. Ergitme işlemi sırasında malzeme, bakır altlık üzerinde bulunan oyuk şeklindeki haznelere yerleştirilir. İşlemin başlamasından önce, vakum ergitme haznesindeki ortamın oksijen, azot, hidrojen ve su buharı gibi istenmeyen gazlardan arındırılması için genellikle üç kez vakum uygulanır. Bu ön işlem, malzemenin oksidasyonunu ve diğer kimyasal reaksiyonları engellemek için kritik öneme sahiptir. Kontrol ünitesi, akım yoğunluğu ve frekansını hassas bir şekilde ayarlamak amacıyla kullanılır. Ergitme işlemi sırasında, malzeme anot olarak işlev görürken, tungsten katot elektrot aracılığıyla sağlanan doğru akım, yüksek sıcaklıkta bir ark oluşturur. Bu ark, malzemenin ergimesini sağlar. Bakır altlığın alt kısmında bulunan su bazlı soğutma sistemi, ergitilen malzemenin kontrollü bir şekilde katılaşmasını sağlar. Bu soğutma süreci, malzemenin mikroyapısının ve tane boyutlarının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Malzemenin homojenliğini ve saflığını artırmak amacıyla ergitme işlemi genellikle birden fazla kez tekrarlanır. Tekrarlanan bu işlemler, özellikle alaşım üretiminde malzemenin kalite kontrolü ve mikro yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir [88].



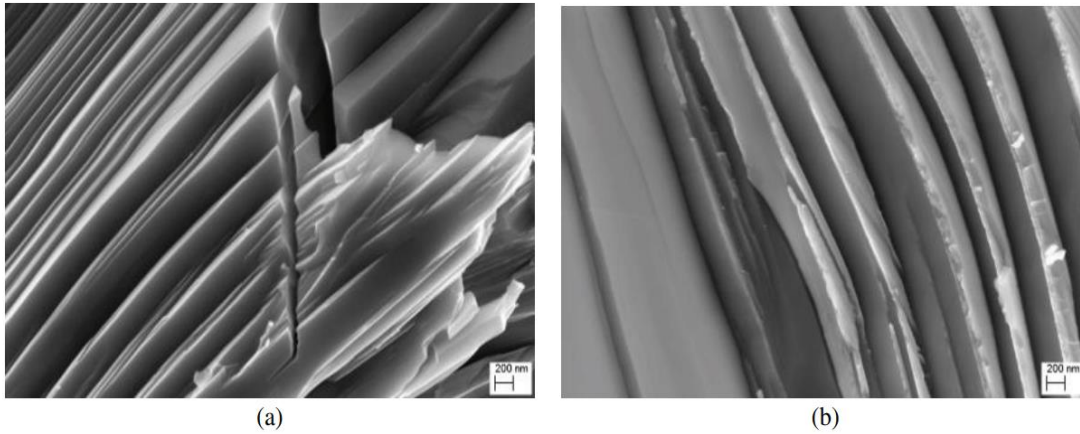
5. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

Y. Cheng ve arkadaşları [34] tarafından yapılan çalışmada; AlFe_2B_2 bileşiğinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri DFT yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bu bileşiğin metalik ve manyetik olduğunu göstermiştir. Ayrıca hesaplanan elastik özellikler bu bileşiğin mekanik olarak stabil ve anizotropik olduğunu göstermiştir. AlFe_2B_2 bileşiğinin hesaplanan kayma modülü (G) ve sıkıştırma modülü (B) değerlerinin FeAl bileşiğinden daha büyük olduğu görülmüştür ve B elementi miktarındaki artışın sertlikte artışa yol açtığı fark edilmiştir. Hesaplanan B/G oranının 1.52 olduğu yani AlFe_2B_2 bileşiğin gevrek olduğu tespit edilmiştir. Poisson oranı 0.23 olarak elde edilmiş ve bu orandan da AlFe_2B_2 bileşiğinin kovalent-iyonik bir kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlar kısmi durum yoğunluğu (Partial Density of States, PDOS) ve Mülliken analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyum göstermiştir. Bunların yanı sıra akustik dalgaların hızları hesaplanmış ve bu sonuçlar ışığında Debye sıcaklığı 764 K olarak tahmin edilmiştir.

R. Wang ve arkadaşları [24] tarafından yapılan çalışmada; AlFe_2B_2 , FeB , AlB_2 , Al_2Fe bileşiklerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri DFT yöntemiyle incelenmiştir. Latis sabitleri, elastik sabitler ve faz stabilitesi deneysel ve diğer teorik sonuçlarla oldukça yakın bir uyum göstermiştir. Elastik anizotropi, Young modülünün üç boyutlu eş yüzeyi ile gösterilmiştir. Kısmi durum yoğunluğu Fe-d, Al-p ve B-p'nin Fermi seviyesinde hibritleştiğini göstermiştir. Fonon dağılım spektrumu bu yapıların dinamik stabiliteğini belirtmiştir. Ayrıca serbest enerji, bu yapıların 0 ile 1500 K sıcaklık aralığında değişen stabiliteğini ortaya çıkarmıştır. Çıkan sonuçlar $\text{AlB}_2 + 8\text{FeB} + 2\text{Al}_2\text{Fe} \rightarrow 5\text{AlFe}_2\text{B}_2$ yaklaşımıyla, 6.11 kJ/mol.atom enerji kazanarak üretimin yapılabilirliğini ortaya koymuştur. AlFe_2 , FeB , AlB_2 , AlFe_2B_2 bileşiklerinin sabit hacim spesifik ısı kapasitesi değerleri 300 K sıcaklıkta 21.29, 18.31, 16.10 ve 18.42 J/mol/K olarak belirlenmiştir.

K. Kúdas ve arkadaşları [8] tarafından yapılan çalışmada; tabakalı yapıya sahip AlM_2B_2 borürlerin (AlCr_2B_2 , AlMn_2B_2 , AlFe_2B_2 , AlCo_2B_2 ve AlNi_2B_2) faz stabilitesi, elastik özellikleri, elektronik yapısı ve sertliği teorik ve deneysel çalışmalarla kombine

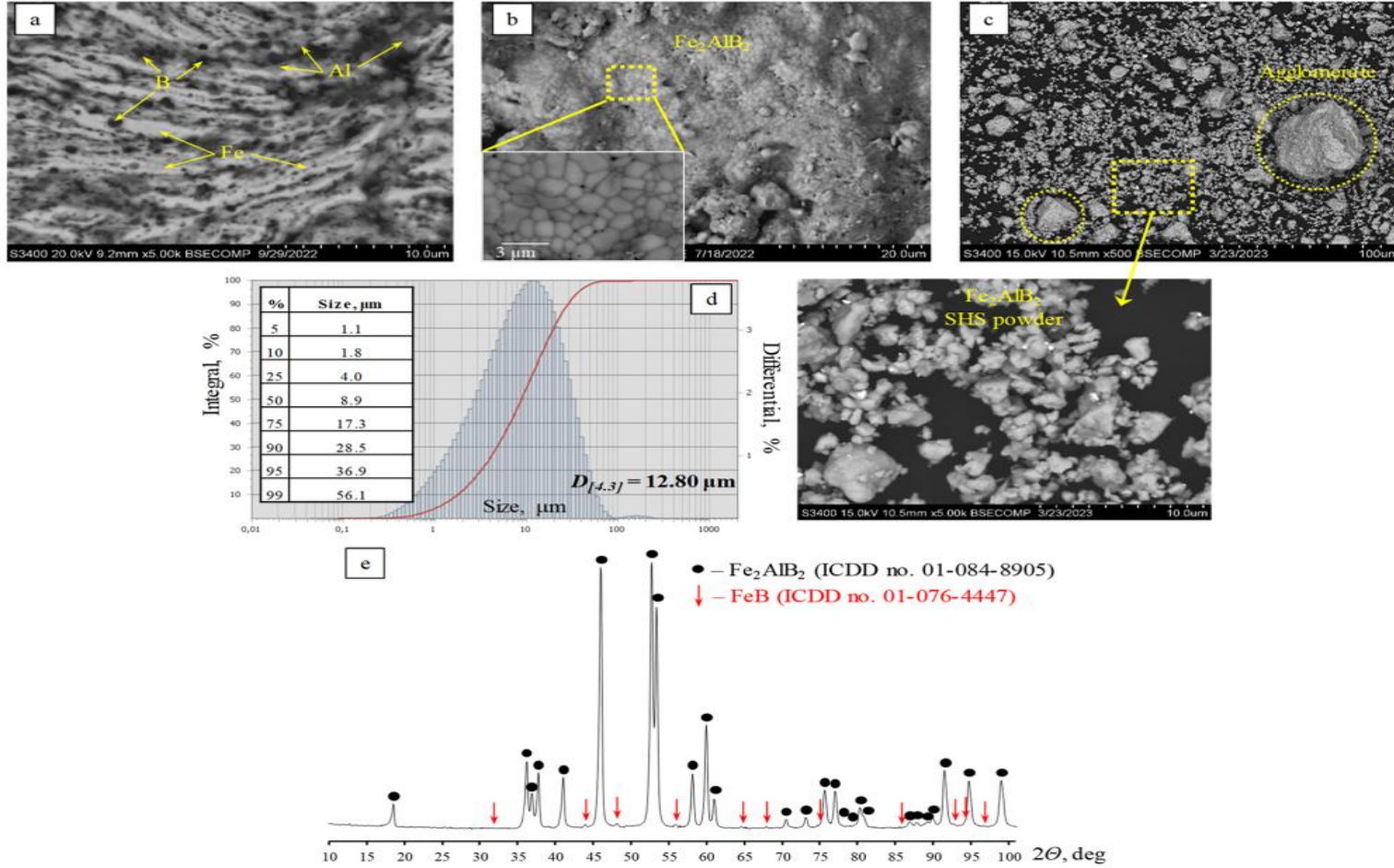
edilerek incelenmiştir. AlCo_2B_2 ve AlNi_2B_2 bileşiklerinin metastabil olduğu görülürken diğer borür bileşiklerin stabil olduğu saptanmıştır. AlCo_2B_2 ve AlNi_2B_2 bileşiklerinin daha sünek ve AlCr_2B_2 , AlMn_2B_2 , AlFe_2B_2 bileşiklerinin daha gevrek olduğu tespit edilmiştir. AlFe_2B_2 bileşiğinin elastisitesinin, bu bileşiği Co, Ni ya da Co ve Ni birleşimi ile alaşımlayarak artacağı düşünülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda; $\text{Al}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{B}_2$, $\text{Al}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}_2$ ve $\text{Al}(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y})_2\text{B}_2$ bileşiklerinin AlFe_2B_2 bileşiğine göre daha stabil oldukları ve ayrıca düşünüldüğü gibi elastisitelerinin AlFe_2B_2 'den daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada AlM_2B_2 üçlü borürlerin nano ölçekli tabakalı sistemler olduğu gösterilmiştir. Geçiş metal mono ve diborürler (MB ve MB_2) ile AlM_2B_2 üçlü borürler sertlik bakımından karşılaştırıldığında, AlM_2B_2 üçlü borürlerin sertliği geçiş metal mono ve diborürlerin (MB ve MB_2) sertliğinin yaklaşık %30'u kadar olduğu tespit edilmiştir. Sertlikte azalmaya yol açan delaminasyonlar (tabakalar arasında ayrılmalara), SEM analizlerinde bu AlM_2B_2 üçlü borürlerin mikroyapılarında tespit edilmiştir. AlM_2B_2 borürlerde gözlemlenen bu ayrılmalara teorik olarak incelenirken aynı zamanda da kimyasal bağlanma analiz edilerek delaminasyonların temeli araştırılmıştır. Ayrıca SEM analizleri sonucunda AlCr_2B_2 ve AlFe_2B_2 'nin tabakalı kırılma davranışına sahip oldukları görülmüştür.



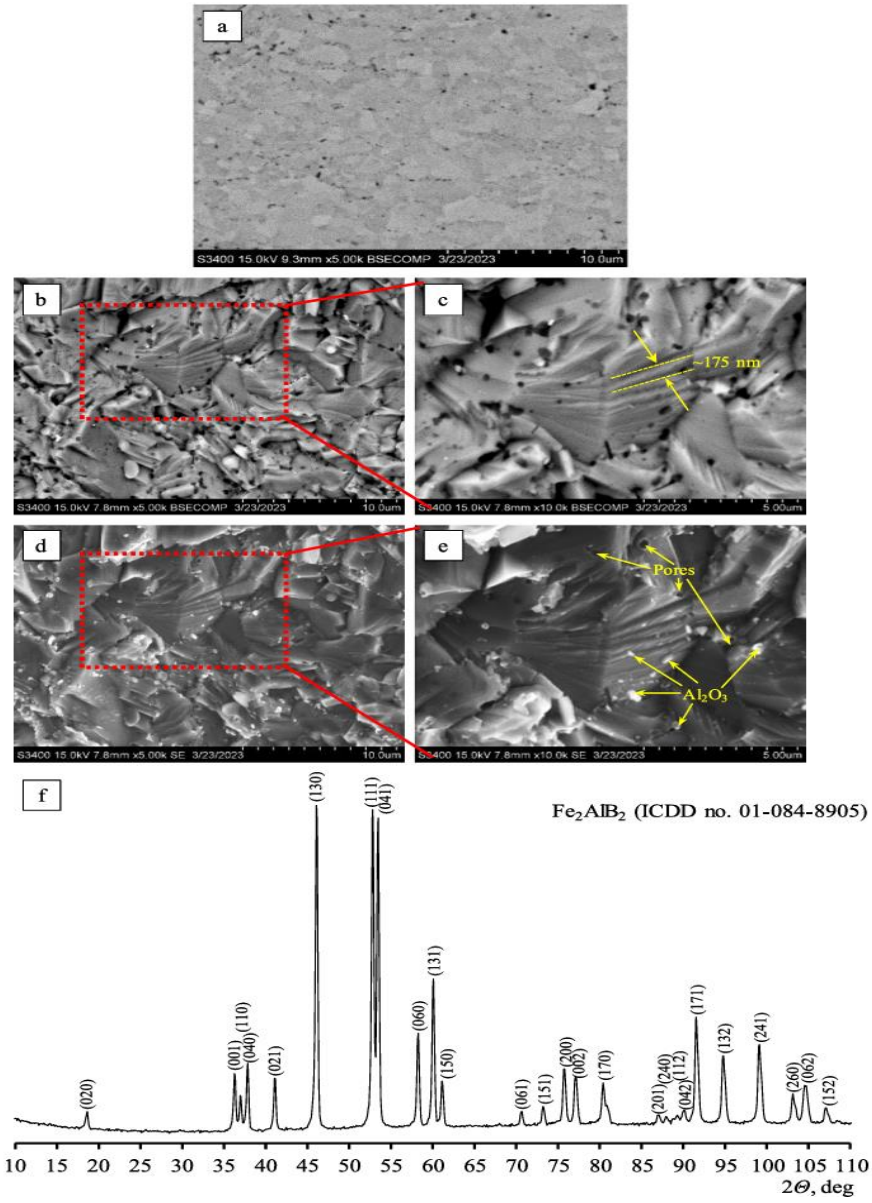
Şekil 5.1 : AlCr_2B_2 'de (a) ve AlFe_2B_2 'de (b) delaminasyon (50 kX büyütmede alınmış SEM mikroyapıları) [8].

A. Yu. Potanin ve arkadaşları [10] tarafından yapılan çalışmada; kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ve sıcak presleme yöntemlerinin birleştirilmesiyle üretilen Fe_2AlB_2 MAB fazının yapısı, faz bileşimi, mekanik, elektriksel ve termofiziksel özellikleri ile ısı direnci ve manyetokalorik etkisinin incelenmesi üzerine çalışılmıştır. Faz bileşiminin ve yapısının incelenmesi, seramiğin ana bileşeninin

kalınlığı 170-200 nm ve uzunluğu 2-5 μm arasında değişen tabaka şeklindeki Fe_2AlB_2 tanelerinden oluştuğunu ortaya koymuştur. Elde edilen tek fazlı sıcak preslenmiş seramikler, 12.8 GPa'ya kadar sertlik değerleri, 5.2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye kadar kırılma tokluğu, 429 MPa'ya kadar eğilme mukavemeti ve 7.47 W/(m.K)'ya kadar termal iletkenlik katsayısı sergilemiştir. Bir diferansiyel taramalı kalorimetre analizi, 1284 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta Fe_2AlB_2 'nin tamamen ayrıştığını ortaya koymuştur. Doğrudan yöntemle ölçülen manyetokalorik etki, 291 K'deki Curie sıcaklığında 0.92 K olarak belirlenmiştir. Fe_2AlB_2 'nin ısı direnci 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'de incelenmiştir. Oksidasyon sürecinin doğrusal bir yasaya göre geręekleřtięi ve numunenin yüzeyinde çok katmanlı bir heterojen oksit film yapısının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu filmin yüzey tabakası hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), iç tabakası ise bor içeren oksitler (Fe_2BO_4) ve iğne/tel şeklinde kristaller olarak oluşan gözenekli bir alüminyum borat ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) tabakasından oluşmuştur. FeB esaslı bir alt tabakanın altlıkla olan ara yüzde oluşumu tespit edilmiştir. 30 saatlik testin ardından hesaplanan oksidasyon hızı, $5.55 \times 10^{-4} \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2 : MA Fe-Al-B reaktif karışımının (a), Fe_2AlB_2 sentez ürününün (b), morfolojisinin SEM görüntüleri (c), granülometrik kompozisyonu (d) ve SHS tozunun difraksiyon deseni (e) [10].



Şekil 5.3 : Yukarıdaki SEM görüntüleri, sıcak preslenmiş Fe₂AlB₂ seramiğinin kesitine (a) ve kırılma yüzeyine (b-e) aittir, ayrıca difraksiyon deseni (f) de gösterilmektedir [10].

X. Tan ve arkadaşları [33] tarafından yapılan çalışmada; AlFe₂B₂ bileşiği ark ergitmeyle ve Ga flaks kullanılarak iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Tabakalı kristal yapıda, B atomlarından oluşan sonsuz uzunluktaki zincir, Fe atomları ile bağlanarak Fe₂B₂ levhalarını oluşturmuştur. Fe₂B₂ levhaları, kristal kafeste Al atomları tarafından oluşturulan katmanlar ile dönüşümlü olarak tekrar edilmiştir. Ark ergitme ile üretilen numunelerden alınan XRD analizlerinde numunelerin büyük miktarda AlFe₂B₂ fazı içerdiği ve Al₁₃Fe₄ emprüte fazı ile kirletildiği tespit edilmiştir. Manyetik ve manyetokalorik ölçümlerin daha doğru olması için numunelere HCl asit ile 10 dakika

boyunca seyreltme işlemi yapılmış ve istenmeyen emprüte fazı olan $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ numunelerden uzaklaştırılmıştır. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen elektronik bant yapısından da beklenildiği üzere bileşik söylenilen 307 K sıcaklığında geçici ferromanyetiklik göstermiştir. AlFe_2B_2 bileşiğinde manyetokalorik etkinin ölçümü uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak, 2 T manyetik alanda $4.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve 5 T manyetik alanda $7.7 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak eş ısıli entropi değişimi ortaya koymuştur. AlFe_2B_2 bileşiğinin manyetokalorik etkisi ΔS_m ve ΔT_{ad} değerleri ile karakterize edilmiştir. Karakterize edildiği değerler, $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{25}$ ve $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ gibi diğer manyetokalorik özellik gösteren bileşiklerden daha düşük olsa da AlFe_2B_2 bileşiğinin doğada bol bulunan elementlerden meydana geliyor olması, hafif olması ve de özellikle şimdiye kadar keşfedilen borürlere ya da herhangi diğer 1-1-2 tip intermetaliklere göre oda sıcaklığına yakın manyetokalorik etkiye sahip olması bu malzemeyi oldukça özel kılmıştır. Bu yüzden bu çalışma kapsamında, AlFe_2B_2 bileşiğine benzer bant yapısına sahip ve AlFe_2B_2 bileşindeki gibi Fermi seviyesinde yüksek DOS piki gösteren diğer borürler araştırılmıştır. Ayrıca yapılan ön çalışmalar sonucu RFe_2B_2 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$) bileşiklerinin de ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Fakat literatürde RFe_2B_2 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$) bileşikleri saf faz formunda elde edilmemiş ayrıca manyetik özellikleri incelenmemiştir. Eğer bu bileşikler saf faz formunda elde edilir ve öngörülen manyetik ve manyetokalorik özellikler gözlemlenirse RFe_2B_2 bileşiklerinin de önem kazanacağı düşünülmektedir.

B.T. Lejeune ve arkadaşları [78] tarafından yapılan çalışmada; Bridgman tek kristal AlFe_2B_2 büyümesi ile birlikte, AlFe_2B_2 fazında katılma yönü boyunca sistematik bir şekilde Fe-Al latis bölgelerinin yer değişimi gözlemlenmiştir. Fe:Al oranı 1.94'den 2.06'ya kadar değiştirilmiştir. 1-2-2 fazı latis parametreleri, manyetik geçiş sıcaklıkları (T_i) 280-315 K, manyetik entropi değişimleri (ΔS) 2.3-4.0 J/Kg.K, ısı kapasitesi (C_p) 117-147 J/mol.K ve termal iletkenlik (κ) ~ 2.4 -11.5 W/m.K değerlerinin tümü çözünürlük bölgesi boyunca monoton bir şekilde değiştiği görülmüştür. Bu bulgular AlFe_2B_2 bileşiğinin termal ve manyetik özelliklerinin antisit kusurlarına olan duyarlılığını doğrulamaktadır. Al ve Fe kristal kafes yerinin işgali arasındaki etkileşim ve sonuç olarak ortaya çıkan manyetik ve elektronik tepkiler, AlFe_2B_2 sisteminin özelliklerinin manyetik soğutma gibi potansiyel fonksiyonel uygulamalar için daha kolay bir şekilde uyarlanabileceğini ortaya koymaktadır. Bu çalışma ile birlikte Fe ve Al latis bölgelerinin yer değişiminin, AlFe_2B_2 bileşiğinin yapısal ve manyetik

özelliklerinde çeşitlilik oluşturduğu sonucuna varılmıştır. 1-2-2 fazında Fe:Al oranını arttırmanın geçerli yönteminin nominal bileşimi değiştirmek ve de çok kristalli ve tek kristal numuneler üretmek olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca 1-2-2 fazında, Al ve Fe çözünürlüğündeki ($\sim 1\%$) küçük değişikliklerin bu sistemdeki c eksen, manyetizma ve taşıma özellikleri üzerinde ne kadar belirgin etkilere sahip olabileceği fark edilmiştir. Sonuç olarak, faz geçiş sıcaklığı ($280 \text{ K} \leq T_t \leq 315 \text{ K}$) ve manyetokalorik etkinin ($2.3 \leq \Delta S \leq 4.0 \text{ J/kg.K}$) değişebileceği bu çalışmayla birlikte anlaşılmıştır. Al ve Fe latis bölge doluluk oranları arasındaki etkileşim ve elde edilen manyetik ve elektronik değişimler AlFe_2B_2 sisteminin manyetokalorik özelliklerini açıklamıştır.

Y. Bai ve arkadaşları [89] tarafından yapılan çalışmada; bulk, polikristalin Fe_2AlB_2 bileşiğinin elastik, manyetik, elektriksel ve termodinamik özellikleri DFT ile elde edilen teorik sonuçların desteği ile birlikte rapor edilmiştir. DFT simülasyonları ile beraber uygun bir deneysel metotla manyetik katkılar değerlendirilerek deneysel ısı kapasitesi, fonon termal iletkenliği ve termal genleşme sonuçları detaylandırılmıştır. Poisson oranı sıcaklıktan çok az etkilenirken ($0.23-0.26$ civarında değişiyor) kayma, Young ve bulk modülleri 298 K sıcaklığında sırasıyla 107.7 , 264.5 ve 162.4 GPa değerlerinden 1273 K sıcaklığında 91.4 , 227.7 ve 149.6 GPa değerlerine lineer bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Mekanik sönümlemenin (Q^{-1}) 973 K 'e kadar sıcaklıktan etkilenmediği fakat bu sıcaklığın üzerinde ise keskin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın 2 K 'den 350 K 'e artırılmasıyla bulk, polikristalin Fe_2AlB_2 bileşiğinin manyetik özellikleri incelenerek Fe atomu başına mıknastıslanma doyum sınırı $0.96 \mu\text{B}$ olarak ölçülmüş ve teorik hesaplamadan ($1.068 \mu\text{B}$) daha düşük olduğu görülmüştür. Curie sıcaklığı (301 K) ve bu sıcaklığa yakın sıcaklıklarda ölçülen ısı kapasitesine manyetik katkının önemli bir etkisinin olduğu görülürken, 4.2 'den 1000 K sıcaklığına kadar ölçülen ısı kapasitesine fononların ciddi bir katkısı olduğu görülmüştür. Ayrıca 100 K 'nin üzerindeki sıcaklıklarda elektronik katkının arttığı tespit edilmiştir. Standart entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi değerleri sırasıyla 16.60 kJ/mol , 92.92 J/(mol.K) ve -11.09 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Termal iletkenlik, düşük sıcaklık aralığında yaklaşık 7.8 W/(m.K) civarında değişirken sıcaklığın RT 'den 1173 K 'e artmasıyla lineer şekilde arttığı ve 1323 K 'de yaklaşık 13.0 W/(m.K) değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Elektronların termal iletkenliğe önemli ölçüde katkı sağladığı görülürken fononların katkısının çok az olduğu sonucuna varılmıştır. $RT-1348 \text{ K}$ sıcaklık değişiminde Fe_2AlB_2 bileşiğinin termal

genleşmesinin dilatometrik katsayısı $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Termal genleşme-sıcaklık eğrisinin eğiminin numunenin 1348 K civarında ısıtılıp soğutulmasıyla önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Fononlar ve elektronların katkılarını da hesaba katan DFT simülasyonları Fe_2AlB_2 bileşiğinin termal genleşmesinin dilatometrik katsayısını $13.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak hesaplamış ve bu sonuç ölçülen deneysel sonuçla ($13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) çok yakın bir uyum göstermiştir.

J. Liu ve arkadaşları [90] tarafından yapılan çalışmada; Fe_2AlB_2 üçlü geçiş metal bileşiği tabakalı yapısı, elektriksel iletkenliği ve manyetokalorik özelliğinden dolayı büyük önem teşkil etmektedir. Ancak, elementer Fe, Al ve B tozlarından hazırlanan Fe_2AlB_2 bileşiğinin üretiminin 1000 °C’de 15 saatten 14 güne kadar oldukça uzun zaman aldığı belirtilmiştir. 1100-1200 °C sıcaklık aralığında bir saat boyunca basınçsız sinterleme tekniği ile Fe_2AlB_2 bileşiğinin sentezlenmesi rapor edilmiştir. Karışım olarak, $x\text{Al}/2\text{Fe}/2\text{B}$ ($x=1.1-1.5$) ve $x\text{Al}/2\text{FeB}$ ($x=1.1-1.5$) karışımları Fe_2AlB_2 bileşiğini hazırlamak için kullanılmıştır. Fe_2AlB_2 bileşiğinin oluşumu üzerine sinterleme sıcaklığının, bekleme süresinin, Al içeriğinin ve Sn ilavesinin etkisi çalışılmıştır. Bunlara ek olarak, FeB ve Al karışımı kullanılarak 1100 °C’de bir saat boyunca sıcak preslemeyle hazırlanan yoğun Fe_2AlB_2 bulk malzemenin mekanik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan malzemenin mikroyapısı ve faz bileşimi x-ışınları kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, 1150 °C’de bir saat boyunca 1.5Al/2Fe/2B karışımının ve 1100-1200 °C sıcaklık aralığında bir saat boyunca 1.1Al/FeB karışımının basınçsız sinterlenmesiyle neredeyse tek Fe_2AlB_2 fazı elde edilmiştir. Azınlık faz $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ nihai üründe daima emprüte faz olarak gözüktüğü tespit edilmiştir. Gibbs serbest enerjiler baz alındığında Fe_2AlB_2 oluşumu Al-FeB reaksiyon rotasından daha kolay gerçekleştiği saptanmıştır. Endüstriyel olarak düşünüldüğünde, büyük miktarda ve düşük maliyette Fe_2AlB_2 malzemesinin üretimi, Al-FeB sistemindeki basit reaksiyon rotasından ve başlangıç karışımının Al/Fe/B karışımına kıyasla daha düşük maliyetinden dolayı FeB/Al karışımını kullanarak elde edilmesinin daha makul olduğu tespit edilmiştir. Bir yoğun polikristalin Fe_2AlB_2 bulk malzeme, 1.1Al/FeB karışımının 1100 °C’de argon atmosferinde 30 MPa altında bir saat sıcak preslenmesiyle elde edilmiştir. Eğilme mukavemeti, kırılma tokluğu ve Vickers sertliği değerleri sırasıyla $336.9 \pm 8.2 \text{ MPa}$, $4.6 \pm 0.2 \text{ MPa.m}^{1/2}$, ve $10.7 \pm 0.5 \text{ GPa}$ olarak ölçülmüştür. Fe_2AlB_2 MAB fazının

Cr₂AlC MAX fazından daha yüksek sertliğe fakat daha düşük hasar dayanım toleransına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatüre bakıldığında, DFT hesaplamaları ile deneysel çalışmaların birbirine entegre edildiği çok sayıda çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, DFT hesaplamaları ve deneysel çalışmalar birbirine entegre edilmiş; ayrıca, hesaplamalı ve deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak, hesaplamalar ile deneyler arasındaki uyumun ortaya konması hedeflenmiştir. Böylece, literatüre DFT hesaplamalarının deneyle desteklendiği yeni bir çalışmanın kazandırılması amaçlanmaktadır. Ayrıca, hesaplamalı ve deneysel veriler arasındaki uyumun detaylı bir şekilde incelenmesi, yöntemlerin geçerliliğinin ve güvenilirliğinin artırılmasına katkıda bulunacaktır.



6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1 DFT Hesaplamalar

CASTEP (CAmbridge Sequential Total Energy Package), elektronların ve çekirdeklerin ilk prensiplere dayalı kuantum mekaniksel tanımına dayanan bir malzeme modelleme programıdır [91]. Hesaplamalı çalışmalar, CASTEP kodunu kullanarak yoğunluk fonksiyonel teorisi prensipleri üzerine yapılmıştır. Bu çalışmada, ortorombik yapılar için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) formundaki genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) ile pseudopotansiyeller kullanılmıştır. Hem elektronik hem de elastik özellikler CASTEP kodu kullanılarak hesaplanmıştır. Elektronik özellikler, malzemenin enerji bant yapısı ve yük dağılımını içerirken, elastik özellikler malzemenin mekanik davranışını ve dayanıklılığını belirler. Bu özelliklerin hesaplanması, malzemelerin performansını ve uygulama potansiyelini anlamak için kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada, AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ borürlerinin elektronik yapıları (bant yapısı, toplam durum yoğunluğu, kısmi durum yoğunluğu, alfa ve beta durum yoğunluğu, yük yoğunluğu dağılım haritaları ve Mulliken bağ popülasyonu), kimyasal bağlanma özellikleri ve $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x=0-1$; TM= Cr, V) borürlerinin mekanik özellikleri (elastik sabitler, elastik modüller, teorik Vickers sertliği, Poisson oranı, Cauchy basıncı, Pugh oranı, elastik anizotropi ve elastik Debye sıcaklığı) DFT hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir.

6.2 Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, AlFe_2B_2 MAB faz bileşiği iki aşamalı olarak üretilmiştir. AlFe_2B_2 MAB faz bileşiğinin üretiminin ilk aşamasında, genellikle tercih edilen yöntemlerden farklı olarak, enerji açısından verimli ve hammadde olarak metal oksit tozlarının kullanılmasına imkan sağlayan, dolayısıyla maliyet açısından da etkin bir yöntem olan SHS tekniği tercih edilmiştir. SHS ile ferrobör (FeB) üretilmesi hedeflenmiştir. SHS öncesinde kullanılacak hammaddelerin molar oranlarını belirlemek ve adyabatik

sıcaklığı tayin edip reaksiyonun kendiliğinden ilerleyip ilerlemeyeceğini öngörmek için termokimyasal modellemeden yararlanılmıştır. Termokimyasal modelleme ile belirlenen molar oranlarda toz karışımı hazırlanarak SHS gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada, SHS ile elde edilen ürüne (toz formunda) farklı miktarlarda Al tozu eklenmiş ve karıştırılmıştır. Bu karışımlar preslenip peletler haline getirilmiştir. SHS ürününe farklı miktarlarda Al ilave edilerek hazırlanan peletler, vakum ark ergitme tekniği ile ergitilmiş ve daha sonra soğuyarak katılaşmışlardır. Bu sayede hem SHS ve vakum ark ergitme teknikleri birleştirilerek $AlFe_2B_2$ MAB faz bileşiği elde edilmiş, hem de SHS ürününe eklenen Al miktarının $AlFe_2B_2$ oluşumuna etkisi incelenmiştir.

6.2.1 Termodinamik incelemeler

Termodinamik modelleme, istenen ürünlerin termodinamik özellikleri ile proses parametreleri arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu modelleme süreci, sistemdeki çeşitli girdilerin ve olası gazların birbirleriyle etkileşimlerini ve bu etkileşimlerin termodinamik etkilerini incelemeyi amaçlar. Özellikle bileşenlerin ve olası ürünlerin sayısının çok olduğu karmaşık durumlarda, bilgisayar programları kullanılarak yapılan hesaplamalar daha doğru sonuçlar sağlayabilir. Bu programlar, termodinamik denklemleri hızlı ve hassas bir şekilde çözerek deneysel süreçlerin optimizasyonunda ve enerji verimliliğinin artırılmasında önemli bir rol oynar.

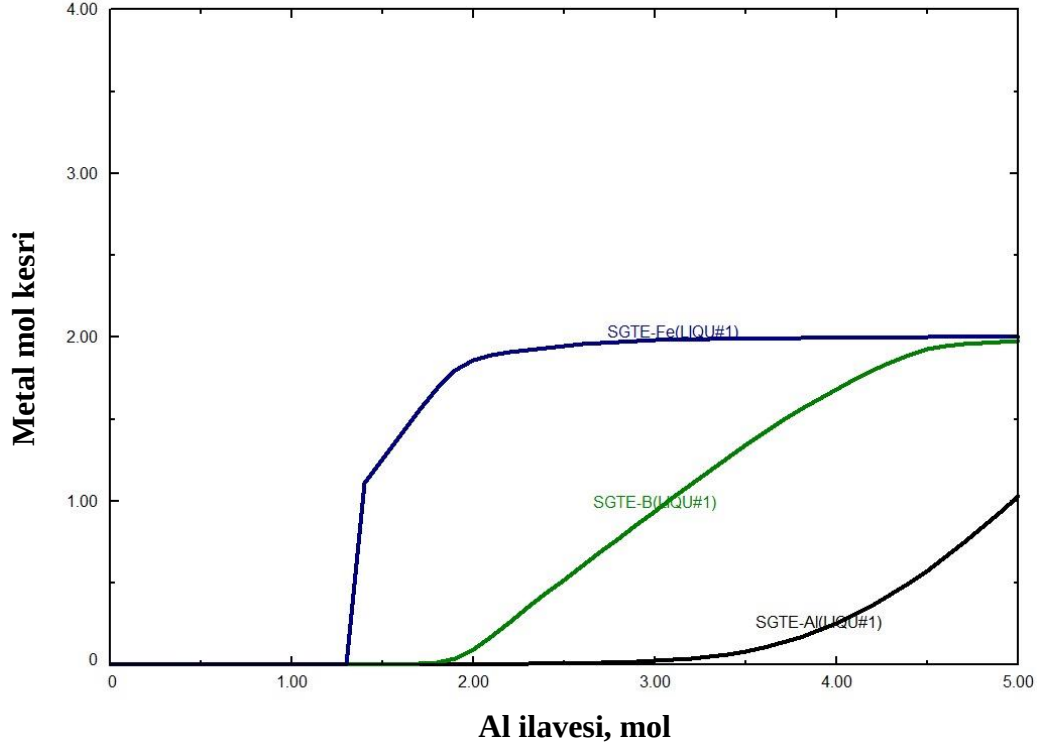
$AlFe_2B_2$ MAB faz bileşiğinin üretimi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adım, SHS yöntemiyle ferrobora (FeB) üretimidir. SHS yönteminde, sistemin adyabatik sıcaklığı ve kullanılacak hammaddelerin miktarı, reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için kritik öneme sahiptir. Doğru termodinamik modelleme, adyabatik sıcaklıkların hesaplanması ve hammaddelerin başlangıç miktarlarının doğru belirlenmesi, istenilen ürünlerin verimli bir şekilde üretilmesini sağlar. Bu nedenle, doğru modelleme ve simülasyon araçlarının kullanımı, deneysel çalışmaların başarısını önemli ölçüde etkileyebilir. Bu amaçla FactSageTM yazılımı kullanılmıştır. Bu yazılım ile deneysel çalışmalar öncesinde kullanılacak metal ve metal oksit tozlarının miktarları, reaksiyonlar sırasında oluşacak ısı ve adyabatik sıcaklık (T_{ad}) değerleri belirlenmektedir.

FactSageTM, birçok bileşik ve çözeltiyle ilgili veritabanlarına erişim sağlayan ve bu bileşiklerle ilgili termokimyasal hesaplamalar yapmaya imkan veren kapsamlı bir

yazılımdır. FactSage™ yazılımının sunduğu farklı modüller sayesinde kimyasal reaksiyon hesaplamaları (Reaction), sıcaklık ve basınç ilişkilerini analiz etme (Predom), Eh-pH diyagramları oluşturma (EpH), denge hesaplamaları yapma (Equilib) ve oksit ile alaşımlara ait faz diyagramları oluşturma (Phase Diagram) işlemleri yapılabilmektedir [92, 93].

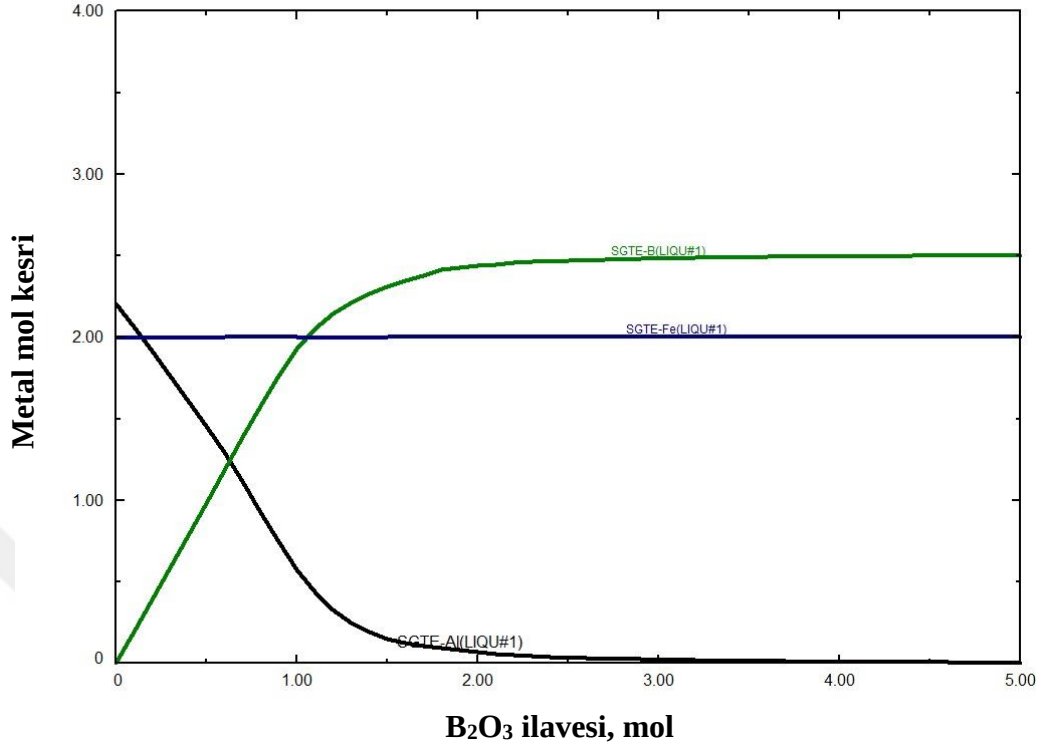
SHS öncesi, FactSage™ 7.1 termokimyasal modelleme yazılımının Equilib modülü ile ferrobor üretimi için kullanılacak başlangıç hammaddelerinin (metal ve metal oksitlerin) molar oranları belirlenmiş ve adyabatik sıcaklık (T_{ad}) değeri hesaplanarak, reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği öngörülmüştür.

Ferrobor üretiminin planlandığı deney sisteminde, kimyasal formüldeki 1:1 stokiyometrik oran dikkate alınarak, Şekil 6.1’de gösterilen grafikten Al için molar oran 4.5 olarak belirlenmiştir. 1 mol Fe_2O_3 + 1 mol B_2O_3 içeren sistemde, FeB üretimi için Fe ve B’nin eşit molar oranda olması gerekmektedir. Fe ve B eşit molar oranda olması için eklenmesi gereken Al miktarının yaklaşık 5 mol civarında olduğu görülmektedir. Ancak, Al’nin molar oranının 4.5 olarak seçilmesinin nedeni, Al’nin daha az metalik fazda kalarak redükleme verimini arttırma düşüncesidir.



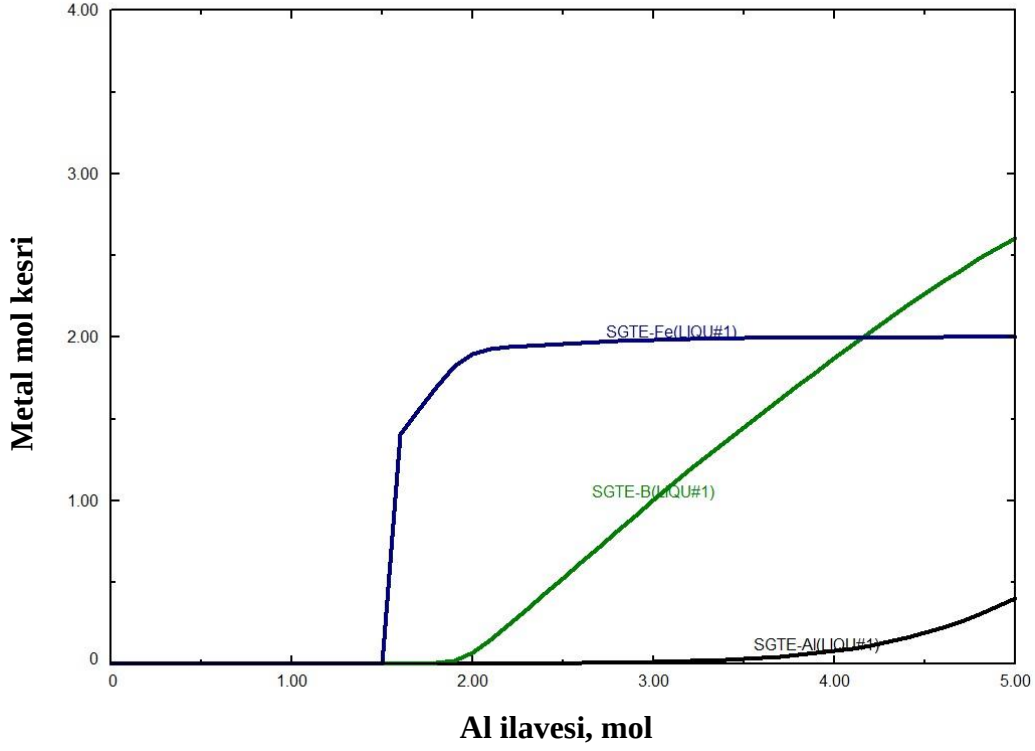
Şekil 6.1 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \langle A \rangle \text{Al}$ sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak sıvı metal oranlarındaki değişim.

Al'nin molar oranının 4.5 olarak belirlenmesinden sonra, 1 mol Fe_2O_3 ve 4.5 mol Al'nin bulunduğu sisteme ait Şekil 6.2'de gösterilen grafikten, sisteme eklenmesi gereken B_2O_3 'ün mol oranı 1.4 olarak seçilmiştir. B_2O_3 uçucu olduğu için sistemden kolayca uzaklaşabilmektedir. Bu nedenle, eklenmesi gereken molar oranından biraz daha fazla seçilmiştir. Aksi takdirde, B_2O_3 'ün uçuculuğu nedeniyle FeB oluşması için gerekli oranın sağlanamama riskinin söz konusu olabileceği düşünülmüştür.



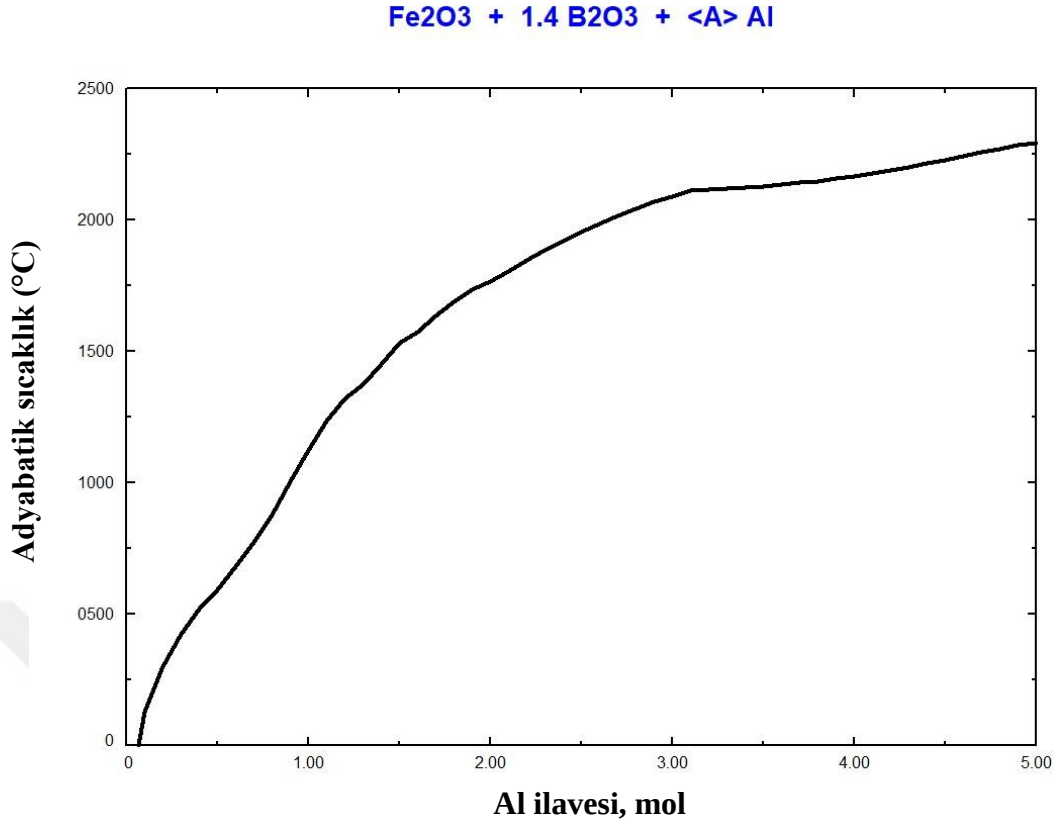
Şekil 6.2 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{<A> B}_2\text{O}_3 + 4.5 \text{ Al}$ sisteminde B_2O_3 miktarındaki artışa bağlı olarak sıvı metal oranlarındaki değişim.

B_2O_3 'ün mol oranı 1.4 olarak belirlendikten sonra, 1 mol $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.4$ mol B_2O_3 içeren sistemde, sıfırdan başlayarak beş mole kadar eklenen Al miktarına bağlı olarak sıvı metal oranlarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 6.3'te verilmiştir. Bu sistemde Fe ve B'nin eşit molar oranda olabilmesi için yaklaşık 4.15 mol Al eklenmelidir. 1 mol $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1$ mol B_2O_3 içeren sistemde bu oran yaklaşık 5 mol civarındaydı; dolayısıyla B_2O_3 'ün molar oranı arttıkça eklenmesi gereken Al miktarının azaldığı görülmektedir. Şekil 6.3'teki grafikten, eklenmesi gereken Al miktarı belirlenen molar oranda (4.5) seçildiğinde, Fe ve B'nin eşit molar oranda olmadığı ve B'nin biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. B_2O_3 'ün uçuculuğu, sistemdeki B oranının yüksek olmasını gerektirir. Bu durum, B'nin fazlalığının uçuculuğa karşı bir denge sağlaması beklentisiyle açıklanabilir.



Şekil 6.3 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.4 \text{B}_2\text{O}_3 + \langle \text{A} \rangle \text{Al}$ sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak sıvı metal oranlarındaki değişim.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.4 \text{B}_2\text{O}_3$ sisteminde, sıfırdan başlayarak beş mole kadar eklenen Al miktarına bağlı olarak adyabatik sıcaklıktaki değişim Şekil 6.4'teki grafikte gösterilmektedir. Eklenen Al miktarına bağlı olarak adyabatik sıcaklık logaritmik bir şekilde artmaktadır. Al eklenmesi, adyabatik sıcaklığın artışını hızlandırmakta ve bu artış, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşme olasılığını arttırmaktadır. Al miktarı 4.5 mole ulaştığında, reaksiyonun adyabatik sıcaklığı 2228°C olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık, 1527°C 'nin üzerindedir ve reaksiyonun kendiliğinden ilerleyebileceğini göstermektedir.



Şekil 6.4 : Fe₂O₃ + 1.4 B₂O₃ + <A> Al sisteminde Al miktarındaki artışa bağlı olarak adyabatik sıcaklığın değişimi.

Özetle; FactSage™ 7.1 termokimyasal modelleme yazılımıyla yapılan hesaplamalarda, kullanılacak hammaddelerin Fe₂O₃, B₂O₃ ve Al için molar oranları sırasıyla 1, 1.4 ve 4.5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, adyabatik sıcaklık 2228 °C olarak hesaplanmış ve bu sıcaklığın 1527 °C'nin üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, reaksiyonun kendiliğinden ilerleyeceği öngörülmüştür.

6.2.2 SHS deneyi

Ferrobör üretimi için kullanılan hammaddeler; hematit (Fe₂O₃), bor trioksit (B₂O₃) ve alüminyumdur. Hematit, demir kaynağı sağlarken, bor trioksit bor kaynağı olarak görev yapmaktadır. Alüminyum (Al) ise redükleyici metal olarak kullanılmıştır. Deneyde kullanılan Al ve Fe₂O₃ hammaddeleri Alfa-Aesar GmbH & Co. firmasından temin edilmiştir. B₂O₃ ise Eti Maden Holding'den temin edilen %99.5 saflıktaki borik asidin (H₃BO₃) kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Bu hammaddelerin ergime sıcaklığı, yoğunluğu, tane boyutu ve safiyeti Çizelge 6.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 : Kullanılan hammaddeler ve özellikleri.

Hammadde	Ergime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Tane boyutu (µm)	Safiyet (%)
Al	660	2.70	44-420	99.8
Fe ₂ O ₃	1565	5.24	< 44	98
B ₂ O ₃	450	2.46	106-250	99.5

Atmosferik koşullarda gerçekleştirilen alüminotermik redüksiyon işlemi, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda istenilen alaşımın üretilebilmesi için temel reaksiyonun aşağıdaki şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir.



FactSage™ 7.1 yazılımıyla, metal alüminyum (Al) ve metal oksit tozları (Fe₂O₃ ve B₂O₃) için mol oranları (Fe₂O₃, B₂O₃ ve Al için sırasıyla 1, 1.4 ve 4.5) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre, potanın maksimum 150 g alabileceği dikkate alınarak, karışımda kullanılacak metal ve metal oksit tozlarının kütlece ağırlıkları (Fe₂O₃, B₂O₃ ve Al için sırasıyla 63.88 g, 38.984 g ve 48.564 g) Sartorius marka hassas terazide tartılarak belirlenmiştir. Belirlenen ağırlıklardaki metal ve metal oksit tozları, WAB marka turbula mikserde 45 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası, karışımın içindeki olası nemi gidermek amacıyla Heraeus marka etüvde 110 °C’de, 45 dakika kurutulmuştur. Hazırlanan toz karışımı, silindirik şeklindeki bakır potaya (yükseklik: 140 mm, dış çap: 50 mm, iç çap: 40 mm) dökülmüştür. Dökülen toz karışımının miktarı, bakır potanın boyutunu geçmeyecek şekilde önceden ayarlanmıştır. Deney için gerekli enerjiyi sağlayan güç kaynağına bağlı bakır kabloların ucuna tungsten direnç teli bağlanmıştır. Tungsten tel, potanın içindeki toz karışımına temas edecek şekilde konumlandırılmış ve sabit durabilmesi için üzerine bir ağırlık konulmuştur. Daha sonra, güç kaynağının voltajı yavaşça artırılarak reaksiyonun başlaması için gerekli enerji sisteme verilmiştir. Ateşlemenin başlamasıyla güç kaynağı kapatılarak reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi sağlanmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra pota, yaklaşık 2 saat soğumaya bırakılmıştır. Soğumanın ardından malzeme, potadan cürufu ile birlikte çıkarılmıştır. Malzeme, cüruftan mıknatıs yardımıyla manyetik olarak ayrılmış ve halkalı öğütücüde

öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz formundaki SHS ürünü, vakum ark ergitme işlemi öncesinde karakterizasyon süreçlerinden geçirilmiştir.

6.2.3 Vakum ark ergitme deneyi

Önceki çalışmalarda, AlFe_2B_2 üretiminde yüksek ergitme sıcaklıklarında Al'nin buharlaşmasını telafi etmek amacıyla, sisteme genellikle Al'nin normal stokiometrik miktarının %50-100 mol fazlasının eklendiği rapor edilmiştir [10]. Bu doğrultuda, birinci alaşımlama numunesi, stokiometrik değerin %50 fazlası Al eklenerek üretilmiştir. İkinci alaşımlama numunesi ise %100 daha fazla Al eklenerek üretilmiş ve AlFe_2B_2 fazının oluşumunda Al miktarının rolünün daha net bir şekilde ortaya konması amaçlanmıştır.

Toz formundaki SHS ürününden her biri 2 g olmak üzere iki ayrı numune alınmıştır. Numunelere FeB'den AlFe_2B_2 oluşması için gerekli Al miktarının sırasıyla %50 (0.294 g) ve %100 (0.392 g) daha fazla Al eklenmiştir. Ardından numuneler, turbula mikserde 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra numuneler, 10000 kg (dinamometrenin göstermiş olduğu değer) yük altında 20 saniye beklenerek preslenip peletler haline getirilmiştir. Peletler, vakum ark ergitme sistemindeki oyuklara teker teker bırakılmış ve ergitme işlemi iki kez tekrarlanmıştır. Ergitme işlemleri sonrası numuneler soğumaya bırakılmış ve sonrasında karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

6.2.4 Karakterizasyon çalışmaları

6.2.4.1 X-ışını floresansı (XRF)

Üretilen numunelerin elementel analizi, x-ışını floresansı (X-Ray Fluorescence, XRF) tekniği ile yapılmıştır. XRF, bir malzemenin kimyasal bileşimini analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, malzemenin içindeki elementleri ve bunların konsantrasyonlarını belirlemek için, malzemeye x-ışını gönderip geri yayılan floresan ışınının analiz edilmesini içerir. Bu çalışmada, Thermo Scientific Niton XL3 XRF cihazı kullanılmıştır.

6.2.4.2 X-ışını kırınımı (XRD)

Üretilen numunelerin fazları ve kristalografik özellikleri, x-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) tekniği ile belirlenmiştir. XRD analizleri, alaşım karakterizasyonunun en önemli aşamalarından biridir ve numunelerin kristal yapısını,

faz bileşimini ve kristal boyutlarını belirlemekte kritik bir rol oynar. Bu analiz yöntemi, malzemelerin iç yapısını atomik düzeyde inceleyerek, sentezlenen bileşiklerin homojenliğini ve saflığını değerlendirir. XRD analizleri, PANalytical X'Pert PRO marka cihaz kullanılarak, bakır anot malzemesi ile 10°-90° tarama aralığında yapılmıştır.

6.2.4.3 Optik mikroskop (OM)

Optik mikroskopla inceleme, malzemelerin mikro yapıları, yüzey morfolojileri ve genel yapısal özellikleri hakkında detaylı bilgi sağladığı için karakterizasyon çalışmaları açısından kritik bir yöntemdir. Numunelerin mikro yapıları, yüzey morfolojileri ve genel yapısal özellikleri ZEISS AxioLab 5 marka optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Mikroskopik incelemelerden önce, numunelerin yüzey kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla kaba zımparadan ince zımparaya doğru bir zımparalama işlemi uygulanmış ve ardından parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak, mikro yapıların daha belirgin hale getirilmesi için numuneler Nital çözeltisi ile dağlanmıştır.

6.2.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elde edilen fazların morfolojisini ve dağılımını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanılmıştır. Fazların kimyasal bileşimlerinin analizi ise enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Analizler, IXRF Systems Inc. EDS dedektörüne sahip JEOL JSM-6060LV marka taramalı elektron mikroskobu ile 15 kV hızlandırma voltajında, geri saçılan elektronlar (Backscattered Electron, BSE) ve ikincil elektronlar (Secondary Electron, SE) görüntüleme modlarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu analizler sayesinde fazların homojenliği ve saflığı hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir.

6.2.4.5 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

SEM analizinin yanı sıra, yüksek çözünürlükte ve topografik görüntüler elde etmek, ayrıca B (bor) elementinin miktarını tespit edebilmek amacıyla, EDS donanımına sahip FEI marka Quanta FEG 450 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) kullanılmıştır. Analizler, 15

kV hızlandırma voltajında ve ikincil elektronlar (Secondary Electron, SE) görüntüleme modlarında gerçekleştirilmiştir.

6.2.4.6 Nanoindentasyon ile mekanik karakterizasyon

Yük ve derinlik algılamalı indentasyon, aynı zamanda nanoindentasyon olarak da bilinen bu teknik, özellikle küçük ölçeklerde malzemelerin mekanik özelliklerini ölçmek için geliştirilmiştir. Bu teknik, bir malzemeye bir indentörün itilip geri çekilmesi sırasında yüklerin ve yer değiştirmelerin yüksek çözünürlüklü aletlerle sürekli olarak izlenmesine dayanır. Bir veya daha fazla yükleme ve boşaltma döngüsü sırasında elde edilen yük–yer değiştirme verileri, genellikle sertlik ve Young modülü gibi çeşitli mekanik özelliklerin belirlenmesi için analiz edilebilir [94].

Malzemenin Young modülü ve nanosertlik özelliklerini belirlemek amacıyla Anton Paar: NHT³ marka nanoindentasyon test cihazı kullanılmıştır. Bu test, malzemenin mikroyapısal seviyedeki mekanik özelliklerini hassas bir şekilde analiz ederek elastik davranışı ve yüzey sertliği hakkında ayrıntılı bilgiler sağlamıştır. Test, Berkovich elmas uç ile 60 mN/dakika yükleme hızıyla, 10 saniye yükleme yapılarak 30 mN kuvvet altında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşma mesafesi 3000 nm, yaklaşma ve geri çekme hızı 2000 nm/dakika olarak ayarlanmıştır. Ayrıca, boşaltma hızı da 60 mN/dakika olup, 500 $\mu\text{N}/\mu\text{m}$ sertlik eşiği kullanılmıştır. Test sırasında kuvvet altında nano ölçekte derinlik değişimi ölçülerek malzemenin Young modülü ve sertlik özellikleri hesaplanmıştır.

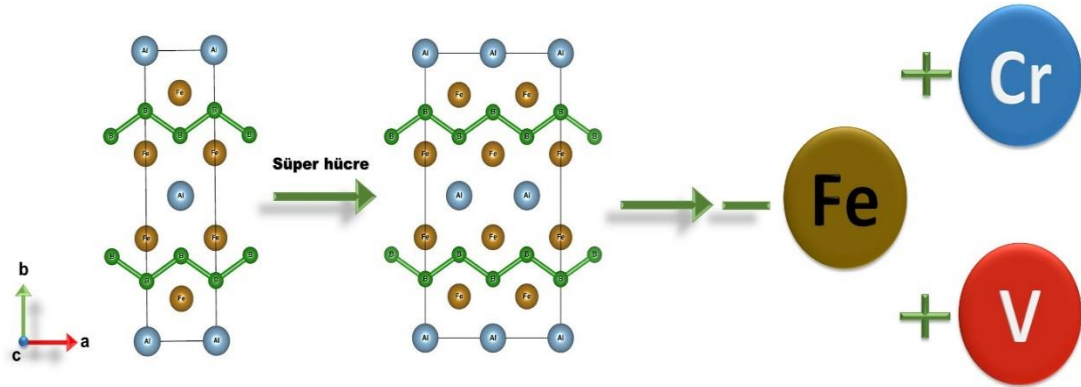


7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 DFT Hesaplama Sonuçları

7.1.1 Kristal yapıların geometrik optimizasyonu

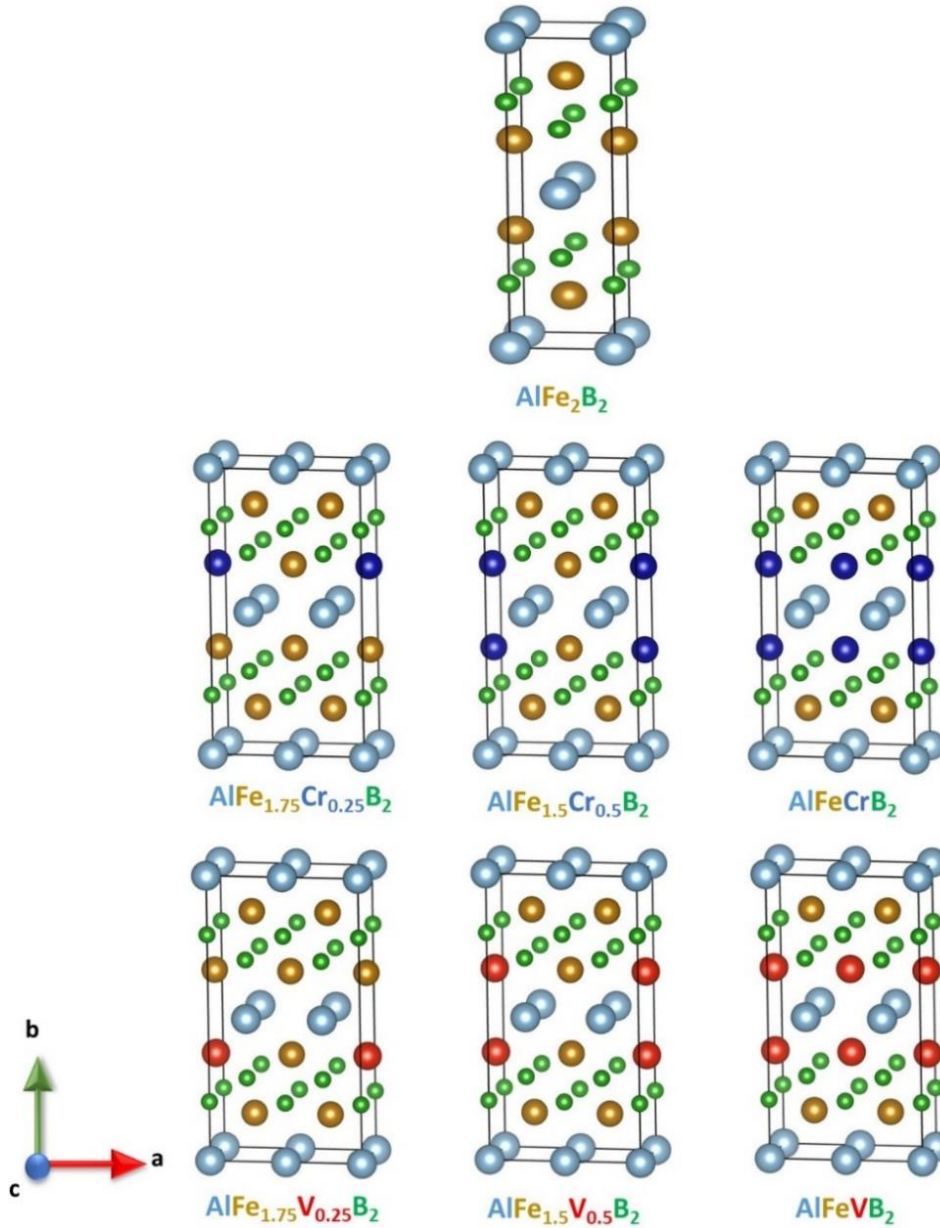
Birim hücre oluşturulurken uzay grubu, kafes parametreleri ve atomların birim hücre içerisindeki konumlarına ait bilgilerin elde edilmesinde W. Jeitschko [25] tarafından yapılan çalışmadan faydalanılmıştır. AlFe_2B_2 bileşiği için ortorombik kristal yapı, $Cmmm$ (No. 65) uzay grubu ve $a=2.9233$, $b=11.0337$, $c=2.8703$ kafes parametreleri kullanılmıştır. Al atomları (0, 0, 0), Fe atomları (0, 0.35401, 0.5), B atomları (0, 0.20714, 0) pozisyonlarında konumlandırılarak AlFe_2B_2 kristali oluşturulmuştur. $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x=0.25, 0.5$ ve 1), (TM= Cr, V) kristallerinin her biri için ise AlFe_2B_2 kristaline ait birim hücre tekrardan oluşturulmuş ardından a eksen yönünde iki kat büyütülerek süper hücreye dönüştürülmüştür. Daha sonra süper hücrede bulunan Fe atomları belli oranlarda (at%12.5, at%25, at%50) eksiltiyle yerlerine dördüncü alaşım elementi atomları eklenmiş ve bu şekilde $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x=0.25, 0.5$ ve 1), (TM= Cr, V) kristalleri oluşturulmuştur. AlFe_2B_2 kristalinin süper hücreye dönüşümü Şekil 7.1’de gösterilmektedir.



Şekil 7.1 : AlFe_2B_2 kristalinin süper hücreye dönüşümü.

AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2$, $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$, AlFeCrB_2 , $\text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2$, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$, AlFeVB_2 olmak üzere toplam yedi adet kristal elde edilmiştir. AlFe_2B_2 kristalinin süper hücreye dönüştürülmesiyle dördüncü alaşım elementlerinin ikamesi daha kolay bir şekilde gerçekleşmiştir. $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x=0-1$), (TM= Cr, V) bileşiklerine

(borürlerine) ait kristal yapılar VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis) [95] yazılımıyla görselleştirilmiştir. Borürlere ait kristal yapılar Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2 : $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x=0-1$), (TM= Cr, V) borürlerine ait kristal yapılar.

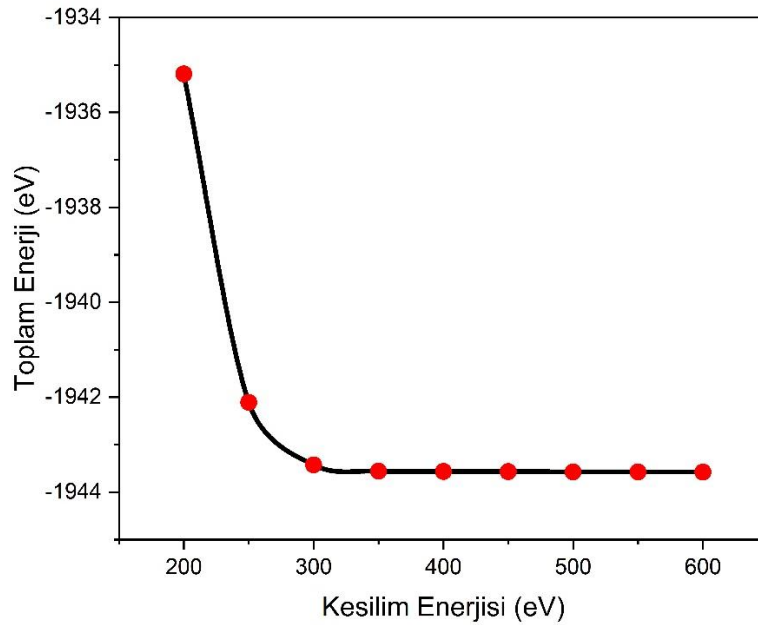
Kristal yapıların geometrik optimizasyonu öncesinde, kesilim enerjisi ve k -noktalarının uygun şekilde belirlenmesi için hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Toplam enerjinin belirlenen tolerans aralığı (toplam enerji farkı < 1 meV) içerisinde yakınsama sağladığı koşula ulaşılan kadar, her bir kristal yapı için kesilim enerjisi ve k -noktaları sistematik olarak arttırılmıştır. Örneğin AlFe_2B_2 kristalinde kesilim enerjisi 200-600 eV aralığında, 50 eV’luk artışlar ile arttırılmış ve bu süreçte toplam enerji değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, toplam enerjinin 1×10^{-3} eV (1 meV)

düzeyinde sabitlendiği 550 eV kesilim enerjisinin en uygun değer olduğu tespit edilmiştir. AlFe_2B_2 kristali için kesilim enerjisi-toplam enerji değerleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 : AlFe_2B_2 kristali için kesilim enerjisi-toplam enerji değerleri.

Kesilim Enerjisi (eV)	Toplam Enerji (eV)
200	-1935.190060007
250	-1942.106973673
300	-1943.424438213
350	-1943.559165989
400	-1943.564715132
450	-1943.569317894
500	-1943.574003683
550	-1943.575418713
600	-1943.576630263

Çizelge 7.1’den görüldüğü üzere, kesilim enerjisi 550 eV’ye ulaştığında toplam enerji büyük oranda stabilize olmuştur, yani yakınsama başlamıştır. Bu veriler kullanılarak aşağıda, Şekil 7.3’te, kesilim enerjisine denk gelen toplam enerji grafiği çizilmiştir.



Şekil 7.3 : Kesilim enerjisi-toplam enerji grafiği.

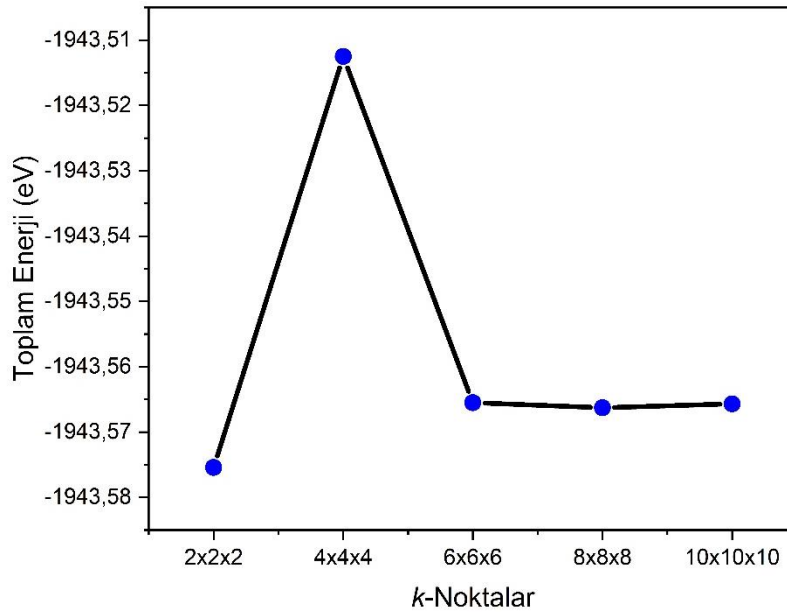
Kesilim enerjisi belirlendikten sonra k -noktalarının belirlenmesi için çalışma yapılmıştır. AlFe_2B_2 ’nin kesilim enerjisi 550 eV olarak belirlenmesiyle birlikte, çalışmada bu değer sabit tutulup k -noktaları ikişer ikişer arttırılarak k -noktalarına karşılık gelen kristalin toplam enerji değeri hesaplanmıştır. Kristalin toplam enerjisinin, 1×10^{-3} eV değerlerine yakınsadığı değere bakılarak AlFe_2B_2 kristali için k -

noktaları 8x8x8 olarak belirlenmiştir. AlFe₂B₂ kristali için *k*-noktaları-toplam enerji değerleri Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 : AlFe₂B₂ kristali için *k*-noktaları-toplam enerji değerleri.

<i>k</i> -Noktaları	Toplam Enerjisi (eV)
2x2x2	-1943.575421911
4x4x4	-1943.512504422
6x6x6	-1943.565501276
8x8x8	-1943.566284124
10x10x10	-1943.565677332

Bu veriler kullanılarak, aşağıda Şekil 7.4’te *k*-noktalarına denk gelen toplam enerji grafiği çizilmiştir.



Şekil 7.4 : *k*-noktaları-toplam enerji grafiği.

Sonuç olarak AlFe₂B₂ kristali için kesilim enerjisi 550 eV ve *k*-noktaları 8x8x8 olarak belirlenmiştir. Geometrik optimizasyon öncesi AlFe₂B₂ kristali için yapılan bu parametre optimizasyonu diğer kristaller içinde yapılmıştır. Geometrik optimizasyon öncesi kristal yapılar için belirlenen kesilim enerjisi ve *k*-noktaları Çizelge 7.3’te verilmiştir.

Çizelge 7.3 : Belirlenen kesilim enerjisi ve *k*-noktaları.

	Kesilim Enerjisi (eV)	<i>k</i> -Noktaları
AlFe ₂ B ₂	550	8x8x8
AlFe _{1.75} Cr _{0.25} B ₂	700	12x12x12
AlFe _{1.5} Cr _{0.5} B ₂	600	12x12x12
AlFeCrB ₂	800	12x12x12
AlFe _{1.75} V _{0.25} B ₂	650	12x12x12
AlFe _{1.5} V _{0.5} B ₂	650	14x14x14
AlFeVB ₂	700	10x10x10

Kesilim enerjisi ve *k*-noktaları belirlenen kristal yapıların geometrik optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) geometrik optimizasyon yöntemi, optimizasyon süreci boyunca tamamen optimize edilmiş atomik konumlar, kristal kafes ve minimum toplam enerjiye sahip stabil yapıların elde edilmesi için kullanılmıştır [96]. AlFe_(2-x)M_xB₂ (x= 0-1), (TM= Cr, V) borürlerinin optimize edilmiş kafes parametreleri (a, b, c) ve kafes hacimleri (V) Çizelge 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7.4 : AlFe_(2-x)M_xB₂ (x= 0-1), (TM= Cr, V) borürlerinin optimize edilmiş kafes parametreleri (a, b, c) ve kafes hacmi (V).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
AlFe ₂ B ₂	2.901	11.011	2.805	89.599
AlFe _{1.75} Cr _{0.25} B ₂	5.785	11.025	2.833	180.687
AlFe _{1.5} Cr _{0.5} B ₂	5.784	10.979	2.863	181.807
AlFeCrB ₂	5.785	10.933	2.919	184.619
AlFe _{1.75} V _{0.25} B ₂	5.809	10.995	2.853	182.220
AlFe _{1.5} V _{0.5} B ₂	5.814	11.023	2.897	185.662
AlFeVB ₂	5.823	10.942	3.001	191.209

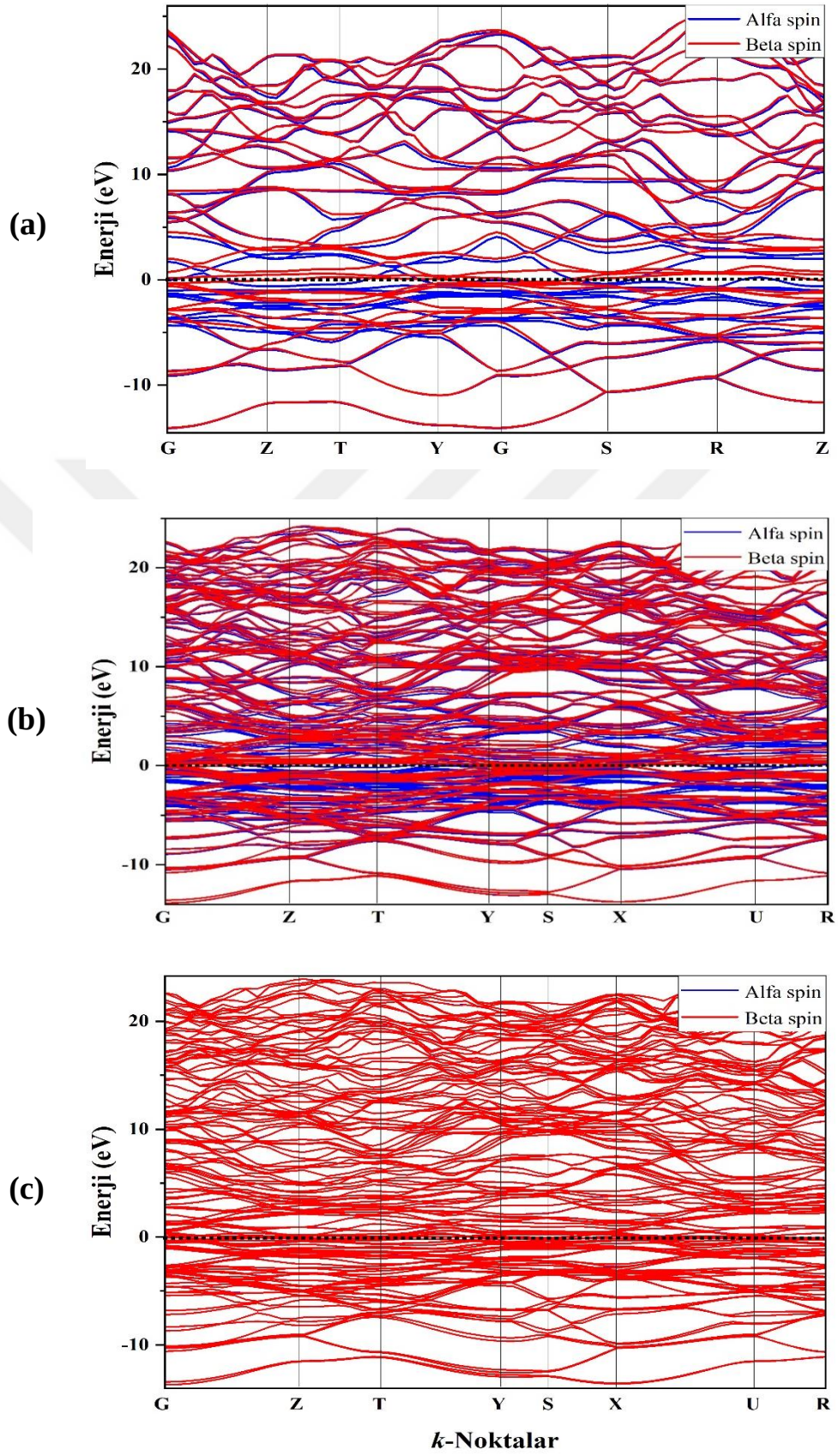
Dördüncü alaşım elementinin miktarının artmasıyla kristal hacminin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, dördüncü alaşım elementi olarak vanadyum içeren borürlerin, krom içeren borürlere kıyasla kristal hacminde daha büyük bir artış sergilediği tespit edilmiştir. Vanadyum atomları krom atomlarına göre daha büyük olduğundan, Vanadyumun borüre eklenmesi kristal hacminde daha belirgin bir artışa yol açtığı düşünülmektedir. Bu nedenle, vanadyum içeren borürler genellikle kristal hacminde daha büyük bir artış göstermektedir.

7.1.2 Elektronik yapı ve kimyasal bağlanma

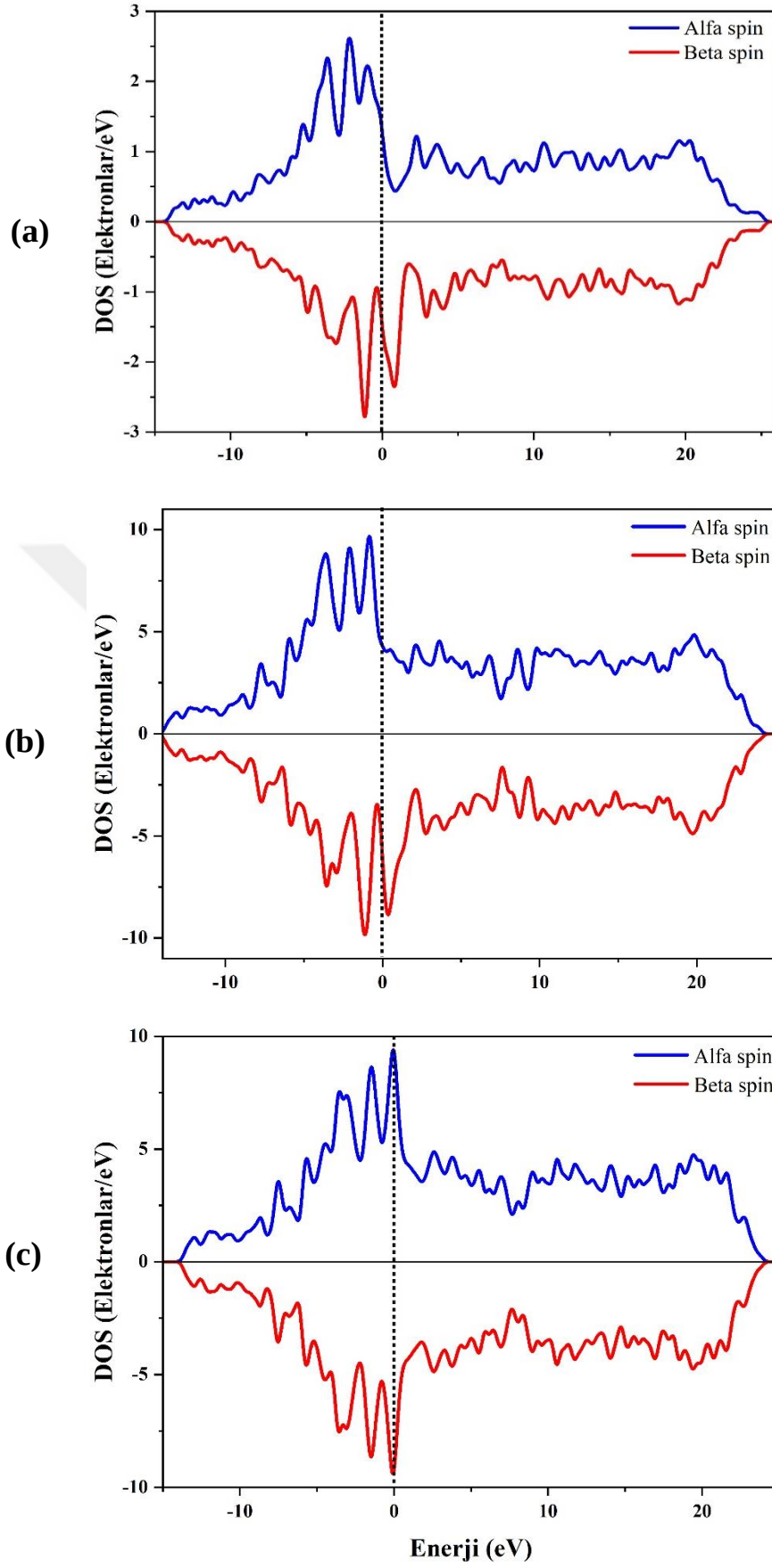
Mekanik özellikler büyük ölçüde elektronik yapı ve kimyasal bağlanma tarafından etkilendiğinden, bağlanma özelliklerini analiz etmek son derece önemlidir [65, 97, 98]. Borürlerin kimyasal bağlanma özellikleri, toplam durum yoğunluğu (TDOS), kısmi durum yoğunluğu (PDOS), yük yoğunluğu dağılım haritaları ve Mulliken bağ popülasyon analizi kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca borürlerin bant yapıları ile birlikte alfa ve beta durum yoğunlukları da ele alınmıştır. Bant yapıları, malzemenin elektronik özelliklerini (örneğin, iletkenlik veya yalıtkanlık) belirlerken, alfa ve beta durum yoğunlukları, malzemenin elektronik yapısını daha derinlemesine kavramamıza katkıda bulunmaktadır. Bu tür çoklu analizler, borürlerin mekanik, elektronik, manyetik ve dolayısıyla genel malzeme performansının karmaşıklığını ve ilişkilerini daha iyi anlamamıza olanak tanımaktadır.

Bant yapıları, malzemenin içindeki elektronların enerji seviyelerini ve bu seviyelerde nasıl dağıldıklarını gösterir. Her malzeme, atomik düzenlemelerinden kaynaklanan belirli enerji seviyelerine sahiptir. Bu seviyeler, valans bantları ve iletim bantları olarak adlandırılan geniş enerji aralıklarında gruplanır. Valans bantları, genellikle dolu olan ve malzemenin kimyasal bağlarını belirleyen enerji seviyeleridir. İletim bantları ise boş veya kısmen dolu enerji seviyeleridir ve malzemenin iletkenlik özelliklerini belirler. Bu bant yapıları, malzemenin elektron hareketlerini, iletkenlik veya yalıtkanlık özelliklerini, optik davranışını ve hatta malzemenin elektronik cihazlardaki performansını tahmin etmek için kritik öneme sahiptir. Şekil 7.5'te sırasıyla (a), (b) ve (c) bölümlerinde AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ için bant yapıları gösterilmektedir.

Alfa ve beta durum yoğunluğu (DOS) grafikleri, bir malzemenin elektronik yapısını anlamak için kritik bir araçtır. Bu grafikler, malzemenin içindeki elektronların enerji seviyelerini ve bu seviyelerde nasıl dağıldıklarını gösterir. Her bir elektron spininin (yukarı spinli ve aşağı spinli) durum yoğunluğu ayrı ayrı grafiğe çizilir. Alfa (α) DOS grafiği spin-up (yukarı spinli) elektronların yoğunluğunu, beta (β) DOS grafiği ise spin-down (aşağı spinli) elektronların yoğunluğunu gösterir. Bu grafikler, malzemenin manyetik yapısını ve spin polarizasyonunu incelemek için kullanılır. Alfa ve beta DOS grafikleri, malzemenin elektronik ve manyetik özelliklerini anlamak için kritik öneme sahiptir. Şekil 7.6'da sırasıyla (a), (b) ve (c) bölümlerinde AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ için Alfa ve beta DOS grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 7.5 : Bant yapıları (a) AlFe_2B_2 , (b) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$.



Şekil 7.6 : Alfa ve beta DOS grafikleri (a) AlFe_2B_2 , (b) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$.

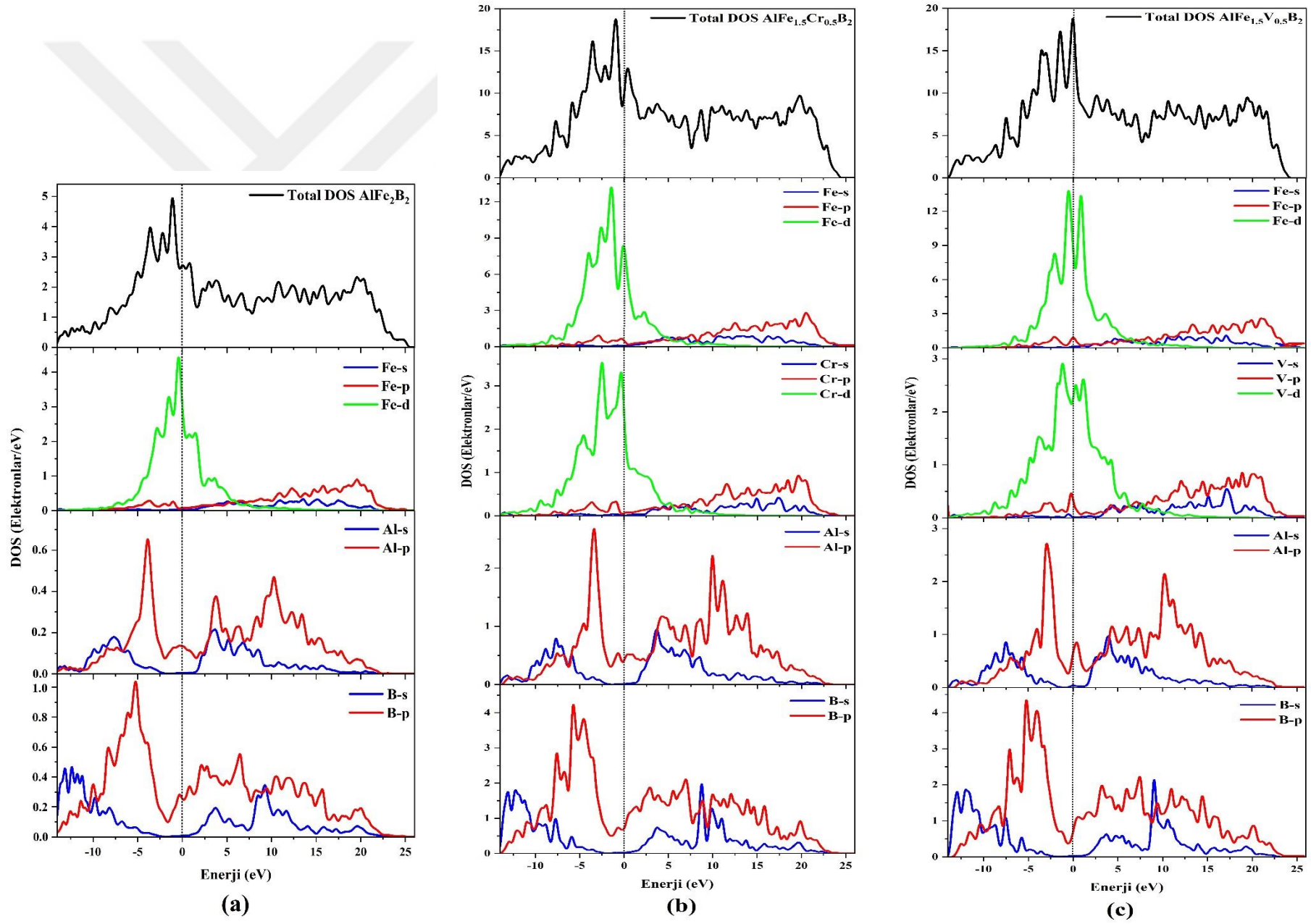
Fermi seviyesi, 0 Kelvin sıcaklıkta (mutlak sıfırda) elektronların işgal ettiği en yüksek enerji seviyesidir. Şekil 7.5'te gösterilen her bir bant yapısında, 0 eV üzerindeki yatay kesikli çizgi Fermi seviyesini temsil etmektedir. AlFe_2B_2 'ye ait bant yapısında, birçok bant Fermi seviyesi yakınında ve Fermi seviyesini kesmiş durumdadır. Bu sebeple, AlFe_2B_2 metalik ve iletken özellik taşımaktadır. Ayrıca, spin yönlerine bakıldığında yukarı spinler ve aşağı spinler birbirinin tam üzerinden geçmediği için malzeme kutuplanmıştır ve manyetik özellik gösterebilir. $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ 'ye ait bant yapısında da, AlFe_2B_2 'de olduğu gibi tüm Brillouin bölgelerinde bantlar Fermi seviyesini kesmiştir. Dolayısıyla, $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ 'de metalik ve iletken özellik göstermektedir. Yine, AlFe_2B_2 'de olduğu gibi $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ bileşiğinde de yukarı spinler ve aşağı spinler birbirinin tam üzerinden geçmemiştir. Bu yüzden, $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ 'de manyetik özellik gösterebilir. Diğer borürlerde olduğu gibi, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ bileşiğinde de bantlar Fermi seviyesini kesmektedir. Bunun sonucu olarak, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'de iletken ve metalik özellik göstermektedir. Fakat diğer borürlerden farklı olarak, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'nin bant yapısında yukarı ve aşağı spinlerin birbirinin tam üzerinden geçmektedir. Bu durum, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ manyetik özellik göstermediğini ve spin-dejenere bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 7.6'da verilen alfa ve beta DOS grafiklerinde, hem AlFe_2B_2 'de hem de $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ 'de alfa spin ve beta spinin asimetrik oldukları görülmektedir. Bu asimetri, spin bağımlı enerji seviyelerinde farklar yaratır ve elektronların manyetik momentlerinin birbirini tamamlayıcı bir şekilde düzenlenmesine yol açar. Bu borürlerde gözlemlenen manyetik özellikler, spinlerin enerji bantlarındaki düzensizliğiyle ilişkilidir. Sonuç olarak, her iki borüründe kutuplanmış ve manyetik özellik göstermektedir. $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'de ise alfa spin ve beta spinin birbirinin simetrisidir yani kutuplanma yoktur ve manyetik özellik göstermemektedir. Bu simetri, enerji bantlarında tam bir denge sağladığı için manyetik etkiler oluşmadığı görülmüştür. Bu gözlemler, bant yapıları ve spin dağılımının malzemelerin manyetik özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak için kritik öneme sahiptir. Alfa ve beta DOS grafiklerinden elde edilen sonuçlar bant yapılarından elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir.

TDOS grafikleri, malzemenin tüm enerji seviyelerindeki elektron yoğunluğunu gösterir. Genellikle valans bantlarının dolu olduğu ve iletim bantlarının boş veya kısmen dolu olduğu bölgeleri gösterir. Fermi seviyesi genellikle TDOS grafiğinde

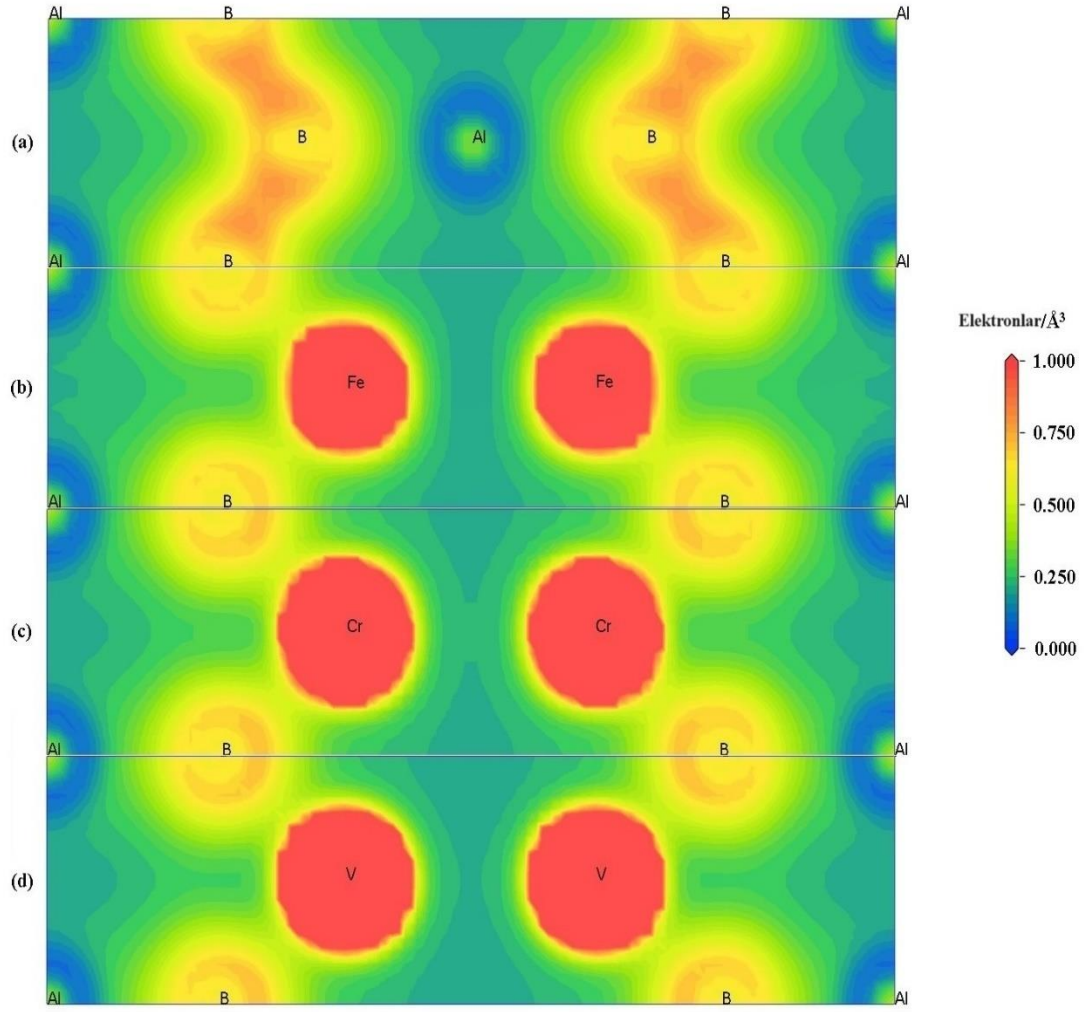
belirtilir ve malzemenin iletkenlik özelliklerini belirler. PDOS grafikleri ise belirli atom gruplarının veya orbital türlerinin enerji seviyelerindeki yoğunluğunu gösterir. X-ekseni enerji seviyelerini temsil ederken, y-ekseni belirli atom gruplarının (örneğin, belirli atomlar veya belirli orbital türleri) durum yoğunluğunu gösterir. Bu grafikler, belirli atomların malzemenin elektronik yapısındaki katkılarını anlamak için çok önemlidir. Örneğin, belirli orbital türlerinin valans veya iletim bantlarında ne kadar dolu veya boş olduğunu belirleyebiliriz. Şekil 7.7’de sırasıyla (a), (b) ve (c) bölümlerinde AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ için TDOS ve PDOS grafikleri gösterilmektedir.





Şekil 7.7 : TDOS ve PDOS grafikleri (a) AlFe_2B_2 , (b) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$.

Sıfır enerji seviyesindeki dikey kesikli çizgi, AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ için sırasıyla 2.71, 12.22 ve 18.77 elektron/eV olan elektronik durum yoğunluğunun (DOS) Fermi enerji seviyelerini temsil etmektedir. Dolayısıyla, Fermi seviyelerinin sıralaması $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_2\text{B}_2$ şeklindedir. DOS'daki bir daha düşük Fermi enerji seviyesi genellikle daha kararlı bir fazı işaret etmektedir [65]. Bu nedenle, AlFe_2B_2 en kararlı olan borürdür. Ancak, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'nin yüksek Fermi seviyesi, bu borürü diğer iki borüre göre daha fazla elektron taşıyıcısına sahip kılar [99]. Şekil 7.7'de, bu borürlerin TDOS'u Fermi enerji seviyesinde sıfır olmayan bir değer göstermekte, bu da borürlerin iletken olduğunu ortaya koymaktadır. Fermi seviyesi etrafındaki DOS'a katkıda bulunan TM (Fe, Cr, V)-d elektronlarının baskınlığı, Al ve B atomlarına kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir. Tüm borürlerde, -14 ila -10 eV aralığındaki pikler, B-s ve birazda Al-s orbitalleri tarafından belirlenirken, -10 ila -5 eV aralığını kapsayan pikler, başlıca B-s, B-p, Al-s, Al-p ve TM-d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, -5 eV'den Fermi enerji seviyesine kadar uzanan piklerde ise başlıca B-p, Al-p ve TM (Fe, Cr, V)-d orbitalleri tarafından katkıda bulunmaktadır. Bu tür orbital hibridizasyonu, metal ve bor içeren geçiş bileşiklerinde yaygın olarak gözlemlenmekte ve d-p hibridizasyonu olarak bilinmektedir [65]. Yaygın olarak gözlemlenen d-p hibridizasyonu, borürlerin yüksek sertlik ve Young modülüne sahip olmalarına neden olan güçlü TM-B ve TM-Al bağlarının varlığını ortaya koymaktadır. Bu hibridizasyon, borürlerin üstün mekanik özelliklere sahip olmasına genellikle katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, B atomlarının katkısı Al atomlarından daha büyüktür, bu da TM-B bağının TM-Al bağından daha güçlü olacağını göstermektedir. Bu nedenle, TM-B atomları arasındaki yük yoğunlukları incelenmiştir. Kristalde her bir atom etrafındaki yük yoğunluk dağılımı, bağlanmanın doğasını daha iyi anlamak için önemlidir [100, 101]. Şekil 7.8, AlFe_2B_2 'nin (a) (001) düzlemindeki yük yoğunluğu dağılımını ve (b) (100) düzlemindeki yük yoğunluğu dağılımını, (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (d) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'nin (100) düzlemindeki yük yoğunluğu dağılımını göstermektedir.



Şekil 7.8 : AlFe_2B_2 'nin (a) (001) düzlemindeki yük yoğunluğu, (b) (100) düzlemindeki yük yoğunluğu, ayrıca (c) $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve (d) $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'nin (100) düzlemindeki yük yoğunluğu.

Borürlerin yük yoğunluğu dağılım haritalarının sağ tarafındaki renk ölçeği, toplam elektron yoğunluğunu göstermektedir. Kırmızı renk, borürler için yüksek elektron yoğunluğunu gösterirken, mavi renk düşük elektron yoğunluğunu göstermektedir. Şekil 7.8 (a)'da B-B atomları arasında bir örtüşme görülmekte, bu da B-B etkileşiminde güçlü bir kovalent bağın varlığını göstermektedir. Şekil 7.8 (b), (c) ve (d)'den görülebileceği gibi, geçiş metal (TM) atomları arasındaki durum, B-B atomlarından farklıdır, çünkü TM-TM atomları arasında herhangi bir örtüşme yoktur ve yalnızca etraflarında bir elektron bulutu bulunmaktadır. Bu nedenle, Fe-Fe, Cr-Cr ve V-V atomları arasında metalik bağlanma hakimdir. B-Fe, B-Cr ve B-V atomları etrafındaki yük yoğunluğu, Şekil 7.8 (b), (c) ve (d)'de gözlemlendiği gibi neredeyse küresel görünmektedir. Ayrıca, Fe, Cr ve V atomları etrafında B atomuna kıyasla daha yüksek bir elektron yoğunluğu olduğu gözlemlenmiştir. Bu özellikler, B-Fe, B-Cr ve

B-V bağlarında iyonik bağlanmanın hakim olduğunu göstermektedir. Ek olarak, yük yoğunluğu dağılım haritaları, TM ve B arasında TM-3d ve B-2p orbital etkileşimi yoluyla bir yük birikimi olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, diğer araştırmacılar [102, 103] tarafından kabul edilen iyonik bağlanmanın yanı sıra, Fe-B, Cr-B ve V-B bağlarında kovalent bağlanmanın da rol oynadığı sonucunu desteklemektedir. Kısacası, Fe-B, Cr-B ve V-B bağları iyonik-kovalent karakteristikler sergilemektedir. Elde edilen bulgular, bu borürlerde gözlenen bağlanmada metalik, kovalent ve iyonik bağların hepsinin rol oynadığını göstermektedir. Vajeeston, P. ve arkadaşlarının çalışması [102], bu çalışmadaki bulguları desteklemekte olup, AlB_2 -tipi geçiş metal diborürleri olan TMB_2 (burada TM= Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta) bileşiklerinin karmaşık bir bağlanma doğası sergilediğini göstermektedir. Bu doğa, bor atomları arasında güçlü kovalent bağlanmayı, metalik bağlanmayı ve geçiş metalleri içindeki kovalent etkileşimleri, ayrıca geçiş metalleri ile bor atomları arasında hem iyonik hem de kovalent bağların varlığını kapsamaktadır. Mulliken bağ popülasyon analizinde, sıfır popülasyona sahip bir bağ tam iyoniklik gösterirken, sıfır olmayan popülasyon, daha yüksek bağ popülasyonu ile daha güçlü bir kovalent bağı işaret etmektedir [104]. Çizelge 7.5, $AlFe_2B_2$, $AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B_2$, $AlFe_{1.5}V_{0.5}B_2$, $AlFeCrB_2$ ve $AlFeVB_2$ için Mulliken bağ popülasyon analizini göstermektedir.

Çizelge 7.5 : Borürlerin Mulliken bağ popülasyon analizi.

	Bağ	Popülasyon	Uzunluk (Å)
$AlFe_2B_2$	B-B	1.43	1.74278
	B-Al	0.00	2.27324
	B-Fe	0.68	2.11849
$AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B_2$	B-B	0.72	1.74394
	B-Al	0.30	2.23501
	B-Fe	0.39	2.13001
	B-Cr	0.36	2.14200
$AlFe_{1.5}V_{0.5}B_2$	B-B	0.71	1.73558
	B-Al	0.24	2.24588
	B-Fe	0.41	2.12159
	B-V	0.26	2.16879
$AlFeCrB_2$	B-B	1.40	1.74231
	B-Al	0.18	2.23249
	B-Fe	0.81	2.14941
	B-Cr	0.71	2.14594
$AlFeVB_2$	B-B	1.52	1.72399
	B-Al	0.19	2.19808
	B-Fe	0.76	2.18786
	B-V	0.52	2.19970

Çizelge 7.5'te yalnızca pozitif bağ popülasyonları verilmiştir, çünkü bu bağlar borürlerdeki önemli etkileşimleri daha iyi yansıtmaktadır. Pozitif bağ popülasyonları genellikle kovalent bağların doğasını ve gücünü daha iyi yansıtmak için kullanılır. Tüm borürlerde, en yüksek Mulliken bağ popülasyonu B-B'de gözlemlenmekte ve sonuç olarak, B-B bağının en yüksek kovalentlik derecesine sahip olduğu yeniden doğrulanmaktadır. Ayrıca, Cr-B'nin V-B'den daha yüksek bir Mulliken bağ popülasyonuna sahip olması, Cr-B'nin V-B'den daha yüksek bir bağ gücüne sahip olduğuna işaret etmektedir. Bu bulgular, TDOS, PDOS ve yük yoğunluğu dağılım haritaları ile uyumludur.

7.1.3 Mekanik özellikler

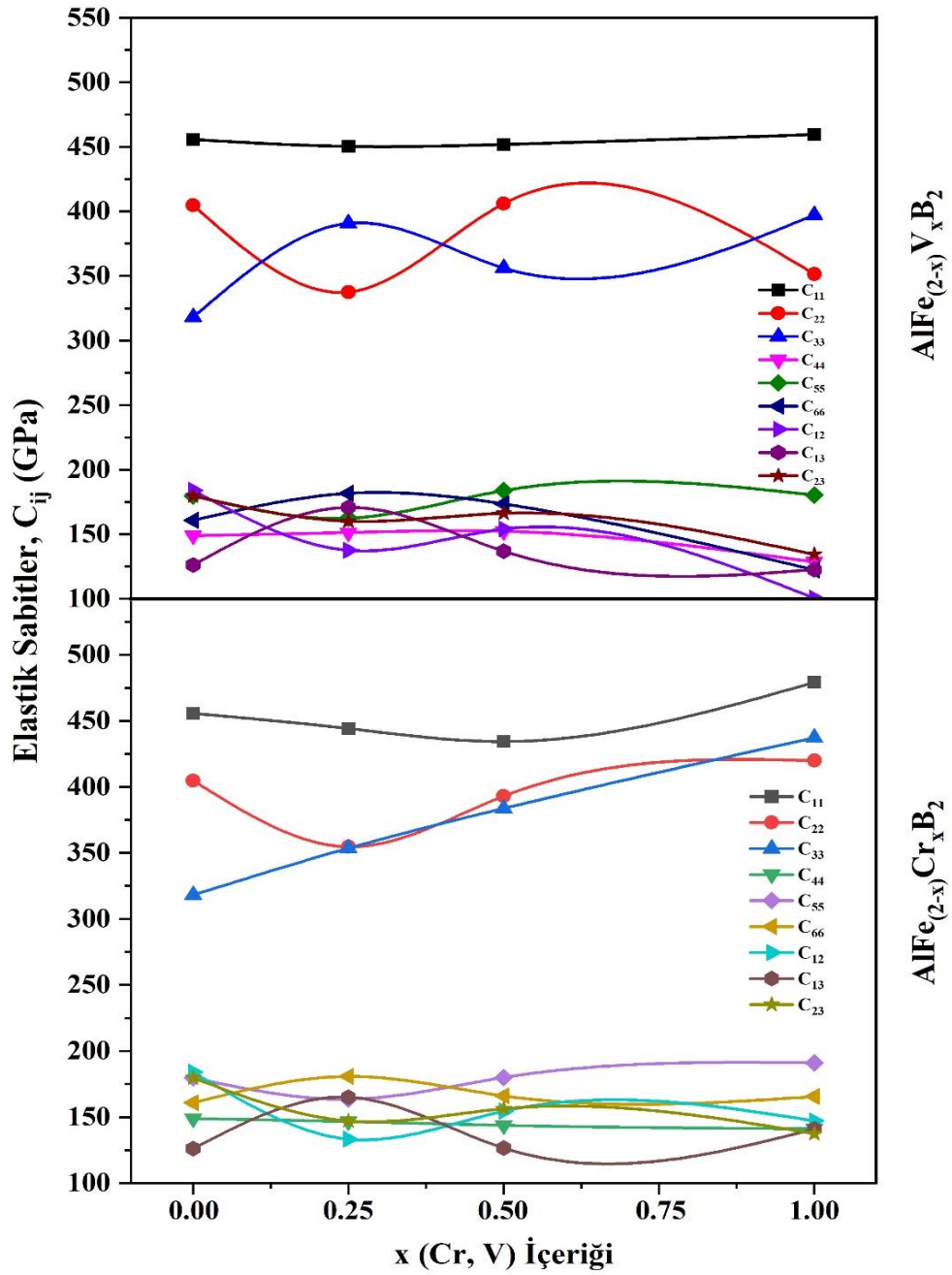
Bu çalışmada ortorombik kristal yapıya sahip $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x=0-1$), (TM= Cr, V) borürlerinin mekanik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda borürlerin elastik (rijitlik) sabitleri (C_{ij}) ve uyum sabitleri (S_{ij}) elde edilmiştir. Elastik sabitlerden türetilen lineer sıkıştırılabilirliğin tersi olan bulk modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E), Poisson oranı (ν) değerleri bulunmuştur. Ayrıca, teorik Vickers sertliği (H_V), Pugh oranı (B/G), Cauchy basıncı (P), elastik Debye sıcaklığı (θ_D) ve elastik anizotropi belirlenmiştir.

Borürlerin hesaplanmış elastik sabitleri Çizelge 7.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 7.6 : Borürlerin hesaplanmış elastik sabitleri.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
AlFe_2B_2	455.7	404.8	318.2	148.9	179.7	160.8	184.0	126.2	179.6
Ref. [8]	447.0	402.7	334.6	140.2	166.3	156.2	170.1	133.9	156.4
Ref. [105]	456.94	404.37	344.29	148.23	179.59	159.49	183.10	124.81	162.83
$\text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2$	444.2	354.7	353.6	146.6	163.5	180.7	133.3	165.1	147.1
$\text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2$	450.3	337.6	390.8	151.3	162.4	181.7	137.6	170.8	160.2
$\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$	434.3	392.9	383.8	143.8	180.0	166.0	154.5	126.5	156.3
$\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$	451.9	406.0	356.2	152.4	183.8	173.5	154.0	136.9	166.3
AlFeCrB_2	479.2	419.9	437.3	141.1	191.1	165.6	147.1	141.0	137.4
AlFeVB_2	459.5	351.4	397.3	128.5	180.3	122.3	100.5	122.5	134.3

AlFe_2B_2 'nin hesaplanmış elastik sabitleri (C_{ij}), literatürdeki değerlerle oldukça yüksek bir uyum göstermiştir. Tüm borürler, ortorombik kristal yapılı malzemelere ait olan mekanik kararlılık kriterlerini sağlamışlardır. Dolayısıyla tüm borürler mekanik olarak stabildir. Tüm borürlerde, C_{11} değerinin C_{22} ve C_{33} değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, tüm borürlerin a-ekseni boyunca uygulanan basınca karşı b ve c eksenlerinden daha yüksek dayanım göstermeleri beklenmektedir. Ayrıca, C_{11} değerinin C_{22} ve C_{33} değerlerinden daha büyük olması sebebiyle, kuvvetli B-B bağlarının tüm kristallerde a-ekseni boyunca bulunduğu inanılmaktadır. AlFeCrB_2 'nin elastik sabitleri C_{11} , C_{22} ve C_{33} diğer borürlerinkinden daha büyüktür. Bu nedenle, AlFeCrB_2 'nin tüm eksenlerde uygulanan basınca karşı en yüksek dayanımı göstermesi beklenmektedir. Ek olarak, AlFeVB_2 'nin C_{11} ve C_{33} değerleri, AlFe_2B_2 'nin değerlerinden daha büyüktür, ancak C_{22} değeri daha küçüktür. Bu sebeple, AlFeVB_2 , AlFe_2B_2 'ye göre a ve c eksenini boyunca uygulanan basınca karşı daha yüksek dayanım göstermesi beklenirken, b eksenini boyunca uygulanan basınca karşı daha düşük dayanım göstereceği düşünülmektedir. Dikkat çekici sonuçlardan bir diğeri de borürlerde Cr içeriğindeki artışa bağlı olarak C_{33} değerindeki artıştır. Cr içeriğinin artmasıyla birlikte c eksenini boyunca daha güçlü atomik bağların oluştuğu, bu bağların rijitliği artırarak C_{33} değerine pozitif bir katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Cr'nin varlığı, özellikle c eksenini boyunca bağların sıkılaşmasına ve metal-metal etkileşimlerinin güçlenmesine yol açabilir. Elektronik yapıdaki değişiklikler de bu artışı destekleyerek, Cr katkısının c eksenini boyunca daha yüksek basınç dayanımına sebep olduğunu göstermektedir. Şekil 7.9, Cr ve V içeriğine bağlı olarak borürlerin elastik sabitlerini göstermektedir.



Şekil 7.9 : Cr ve V içeriğine bağlı olarak borürlerin elastik sabitlerindeki (C_{ij}) değişimler.

Ortorombik kristal yapıya sahip borürlerin üç yöndeki Cauchy basınçları, elastik sabitler kullanılarak hesaplanmıştır. Borürlerin üç yöndeki Cauchy basınçları Çizelge 7.7’de verilmiştir. Pozitif Cauchy basıncı, bir malzemenin belirli bir yöndeki gerilmeye karşı direncini ifade eder. Bu direnç, malzemenin o yönde plastik deformasyona daha yatkın olduğunu ve belirli bir esneklik segilediğini gösterir. Negatif Cauchy basıncı gösteren bir malzemedde ise, malzemenin belirli bir yönde

gerilmeye karşı negatif bir direnç gösterdiği ve bu yönde kırılğan (gevrek) veya zayıf davrandığı anlamına gelir.

Çizelge 7.7 : Borürlerin hesaplanmış Cauchy basınçları.

	P_a	P_b	P_c
$AlFe_2B_2$	30.67	-53.42	23.14
Ref. [8]	16.19	-32.41	13.92
$AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B_2$	0.58	1.56	-47.46
$AlFe_{1.75}V_{0.25}B_2$	8.88	8.45	-44.06
$AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B_2$	12.50	-53.51	-11.44
$AlFe_{1.5}V_{0.5}B_2$	13.91	-46.91	-19.50
$AlFeCrB_2$	-3.68	-50.11	-18.49
$AlFeVB_2$	5.82	-57.82	-21.74

$AlFe_2B_2$ ($P_a > 0$ ve $P_c > 0$), $AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B_2$ ($P_a > 0$ ve $P_b > 0$) ve $AlFe_{1.75}V_{0.25}B_2$ ($P_a > 0$ ve $P_b > 0$) borürlerinde iki yönde pozitif Cauchy basıncı görülürken, $AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B_2$ ($P_a > 0$), $AlFe_{1.5}V_{0.5}B_2$ ($P_a > 0$) ve $AlFeVB_2$ ($P_a > 0$) borürlerinde sadece bir yönde pozitif Cauchy basıncı görülmektedir. $AlFeCrB_2$ ise üç yönde de negatif Cauchy basıncı sergilemektedir. Pozitif Cauchy basıncı, atomlar arasındaki bağların daha esnek ve hareket edebilir yapıda olduğunu, bu nedenle de elektronların serbest hareketine olanak tanıyan metalik özelliklerin daha baskın olduğunu gösterebilir. Negatif Cauchy basıncı ise atomlar arasındaki kuvvetlerin daha sert ve yönlendirilmiş olduğunu, bu nedenle de malzemenin daha kırılğan ve açısız özellikler sergileyebileceğini ifade eder. Pozitif Cauchy basıncı genellikle metalik özelliklerin sergilenmesine katkıda bulunabilir. Bu nedenle, bir malzemenin belirli düzlemlerinde pozitif Cauchy basıncı göstermesi, o düzlemlerde metalik özelliklerin gözlemlenmesiyle ilişkilendirilebilir. Negatif Cauchy basıncı gösteren bir malzemede ise, farklı kristal düzlemlerinde farklı mekanik davranışlar sergileyebilir. Bu farklı davranışlar, malzemenin belirli düzlemlerinde açısız özelliklerin gözlemlenmesine yol açabilir. $AlFe_2B_2$ 'de, (100) ve (001) düzlemlerdeki bağlanma metalik özellikler sergilerken, (010) düzlemleri açısız bir karakter göstermektedir. Açısız karakter, atomlar arasındaki bağların belirli açılarda yönlendirilmiş olmasını ifade eder ve genellikle kovalent bağlanmalarla ilişkilidir. Metalik bağlar ise atomlar arasında serbest elektronların bulunduğu, yönlendirilmemiş bağlar olarak tanımlanır. Benzer şekilde,

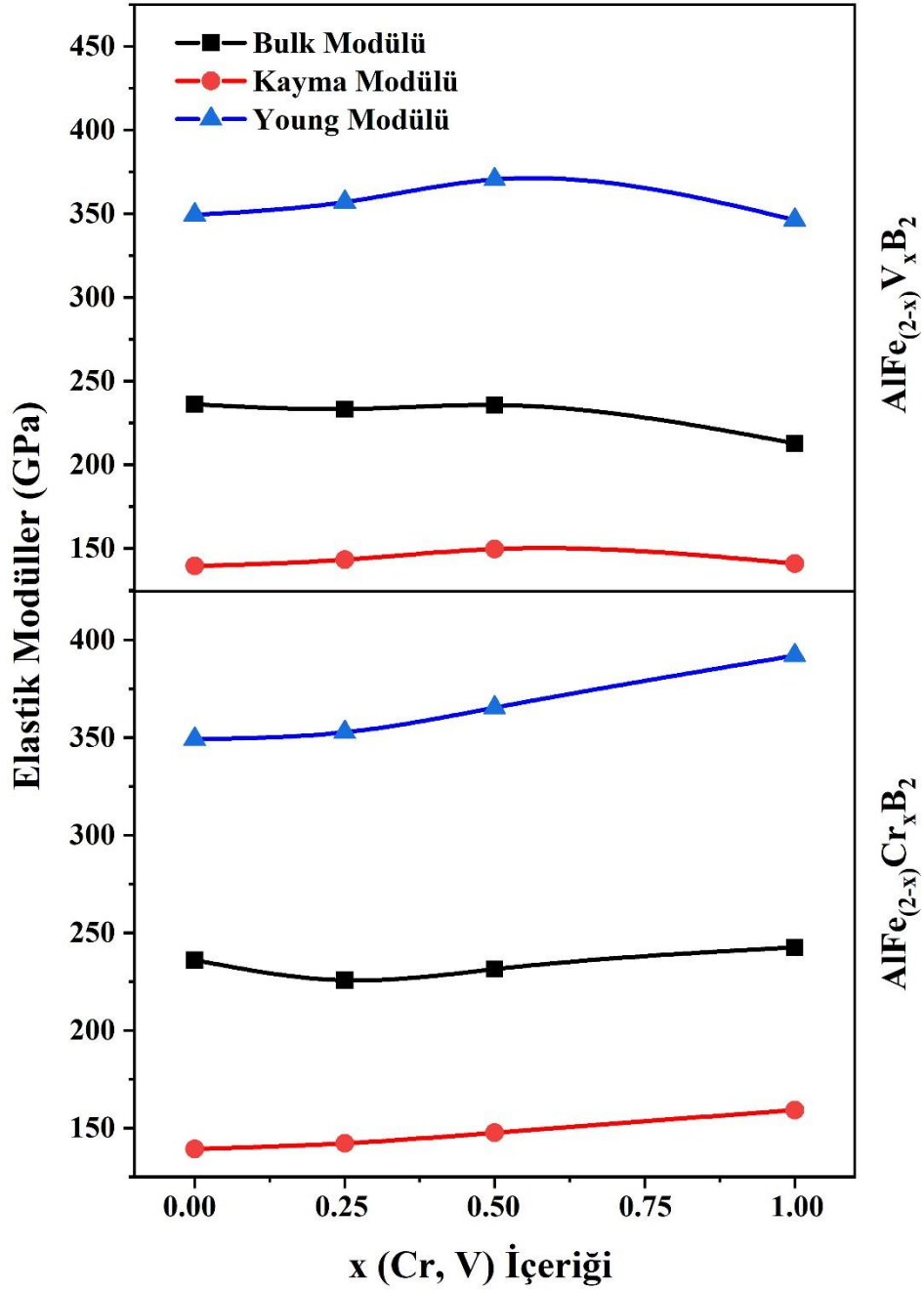
$\text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2$ 'de, (100) ve (010) düzlemlerindeki bağlanma metalik özellikler sergilerken, (001) düzlemleri açısalsal bir karakter ortaya koymaktadır. Malzemenin farklı kristal düzlemlerinde sergilediği bu farklı mekanik özellikler, malzemenin uygulamalardaki performansını doğrudan etkileyebilir. Örneğin, metalik karakter gösteren düzlemler malzemenin daha iletken ve esnek olmasını sağlarken, açısalsal karakter gösteren düzlemler ise sertlik ve gevreklik gibi özelliklerle ilişkilidir. Ek olarak, $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ ve AlFeVB_2 'de, (100) düzlemlerindeki bağlanma metalik özellikler gösterirken, (010) ve (001) düzlemleri açısalsal özellikler sergilemektedir. AlFeCrB_2 , üç düzlemde de açısalsal özellikler göstermektedir. Bu nedenle, AlFeCrB_2 gibi negatif Cauchy basıncı sergileyen ve daha gevrek olan malzemeler, özellikle aşındırıcı veya sert ortamlarda dayanıklılık gerektiren uygulamalarda tercih edilebilir. AlFeCrB_2 , diğer borürlere göre daha gevrektr çünkü üç yönde de negatif Cauchy basıncı sergilemektedir.

Çizelge 7.8, borürlerin çeşitli mekanik özelliklerini içeren hesaplanmış verileri göstermektedir, bunlar; bulk modülü (B_{VRH}), kayma modülü (G_{VRH}), Young modülü (E), Poisson oranı (ν), Pugh oranı ($B_{\text{H}}/G_{\text{H}}$) ve teorik Vickers sertliği (H_{V}).

Çizelge 7.8 : Borürler için hesaplanan elastik modül (B, G ve E) değerleri (GPa cinsinden), Poisson oranı (ν), Pugh oranı (B/G), teorik Vickers sertliği (H_V) (GPa cinsinden).

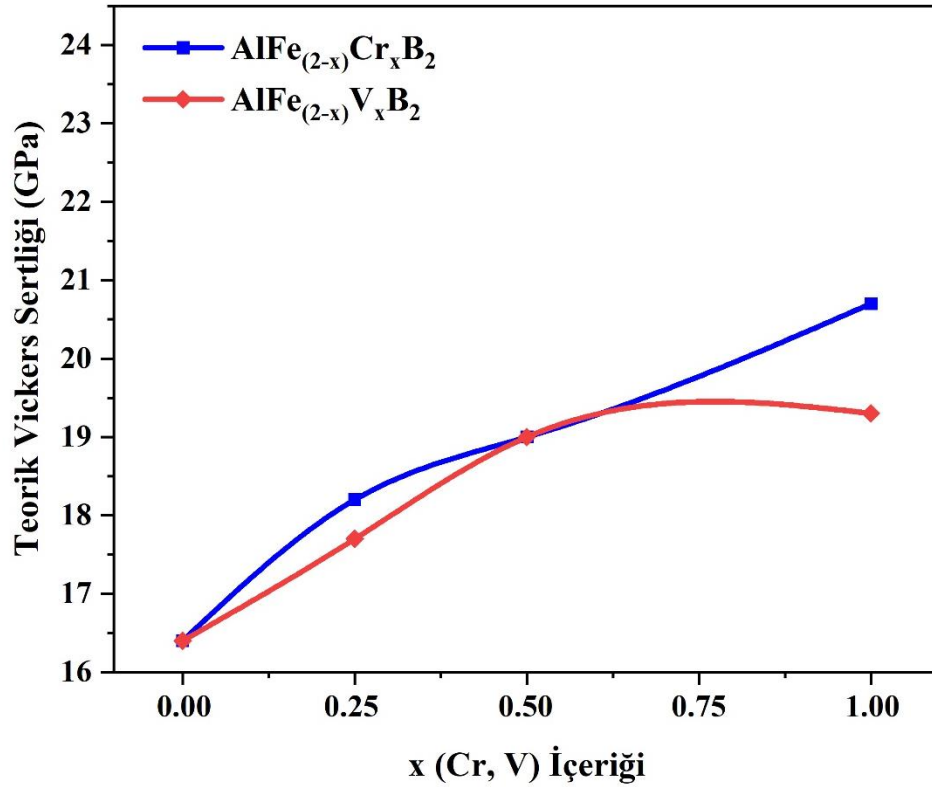
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B_H/G_H	H_V
$AlFe_2B_2$	239.8	232.3	236.1	143.8	134.9	139.4	349.3	0.25	1.69	16.4
Ref. [8]	233.9	229.6	231.8	140.8	136.9	138.8	347.2	0.25	1.67	-
Ref. [105]	238.57	233.73	236.15	146.45	140.95	143.70	308.79	0.28	-	17.51
$AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B_2$	227.0	224.5	225.8	145.3	139.3	142.3	352.8	0.24	1.59	18.2
$AlFe_{1.75}V_{0.25}B_2$	235.1	231.4	233.2	146.4	140.3	143.3	356.9	0.24	1.63	17.7
$AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B_2$	231.7	231.2	231.5	149.5	145.9	147.7	365.4	0.24	1.57	19.0
$AlFe_{1.5}V_{0.5}B_2$	236.5	234.7	235.6	152.4	146.8	149.6	370.4	0.24	1.57	19.0
$AlFeCrB_2$	243.0	242.2	242.6	160.3	158.3	159.3	392.1	0.23	1.52	20.7
$AlFeVB_2$	213.7	211.7	212.7	142.9	138.8	140.9	346.2	0.23	1.51	19.3

AlFeCrB₂'den en yüksek bulk modülüne (B_H) sahip olması nedeniyle en düşük sıkıştırılabilirlik beklenirken, en düşük bulk modülüne sahip olan AlFeVB₂'den ise en yüksek sıkıştırılabilirlik beklenmektedir. Ayrıca, bir malzemenin bulk modülü değerinin yüksek olması o malzemenin güçlü kimyasal bağlara sahip olduğu anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, AlFeCrB₂'nin güçlü kimyasal bağlar sergilemesi beklenmektedir. Bununla birlikte, AlFeCrB₂'nin yüksek bulk modülü ve sertliği, bu malzemenin yalnızca sıkıştırmaya karşı dirençli değil, aynı zamanda aşınmaya karşı dayanım ve termal kararlılık gibi özelliklere de sahip olabileceğini göstermektedir. Bu özellikler, AlFeCrB₂'yi yüksek sıcaklık uygulamalarında ve aşındırıcı ortamlarda, özellikle de kesici takımlar ve kaplama malzemeleri gibi uygulamalar için güçlü bir aday haline getirmektedir. Cr içeriği arttıkça, hem Young modülü (E) hem de kayma modülü (G) arttığı gözlemlenmiştir. Borürler arasındaki Young modülünün büyüklük sırası şöyledir: AlFeCrB₂ > AlFe_{1.5}V_{0.5}B₂ > AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B₂ > AlFe_{1.75}V_{0.25}B₂ > AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B₂ > AlFe₂B₂ > AlFeVB₂. Bununla birlikte, borürler arasındaki kayma modülünün büyüklük sırası şöyledir: AlFeCrB₂ > AlFe_{1.5}V_{0.5}B₂ > AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B₂ > AlFe_{1.75}V_{0.25}B₂ > AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B₂ > AlFeVB₂ > AlFe₂B₂. Bu nedenle, AlFeCrB₂'nin en yüksek deformasyon direncine sahip olması beklenmektedir. Şekil 7.10'da, Cr ve V içeriğine bağlı olarak borürlerin elastik modülleri (bulk modülü, kayma modülü ve Young modülü) gösterilmektedir. Cr miktarı arttıkça, borürlerin kayma modülü ve Young modülünün arttığı görülmektedir. AlFe_(2-x)TM_xB₂ (x= 0-1), (TM= Cr, V) borürlerinde x değerleri 0.25 ve 0.5 olduğunda, vanadyumun kroma kıyasla rijitlikte (daha yüksek Young modülü ile sonuçlanan) daha büyük bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Ancak, x=1 olduğunda artan krom miktarına bağlı olarak rijitlikteki artış devam ederken, vanadyumda ters bir eğilim gözlemlenmiştir. Bu durum, x=0.25 ve 0.5 değerlerinde vanadyum atomlarının sistemin bağ yapısına katkıda bulunarak rijitliği artırabilmesiyle açıklanabilir. Fakat x=1'de, vanadyum atomlarının tam olarak yer değiştirmesi, bağ yapılarının zayıflamasına yol açarak daha düşük rijitlik ve Young modülü ile sonuçlanabilir. Ayrıca, x=1'de AlFe_(2-x)V_xB₂ sisteminin faz yapısında bozulmalar ya da istenmeyen fazların ortaya çıkması, rijitlikte bir düşüşe neden olabilir. Vanadyumun atomik yarıçapı kroma göre daha büyük olduğundan, x=1'de tamamen vanadyum ile yer değiştirme, bağ uzunluklarını arttırarak bağların zayıflamasına yol açabilir. Bu da Young modülünde bir düşüşe neden olabilir.



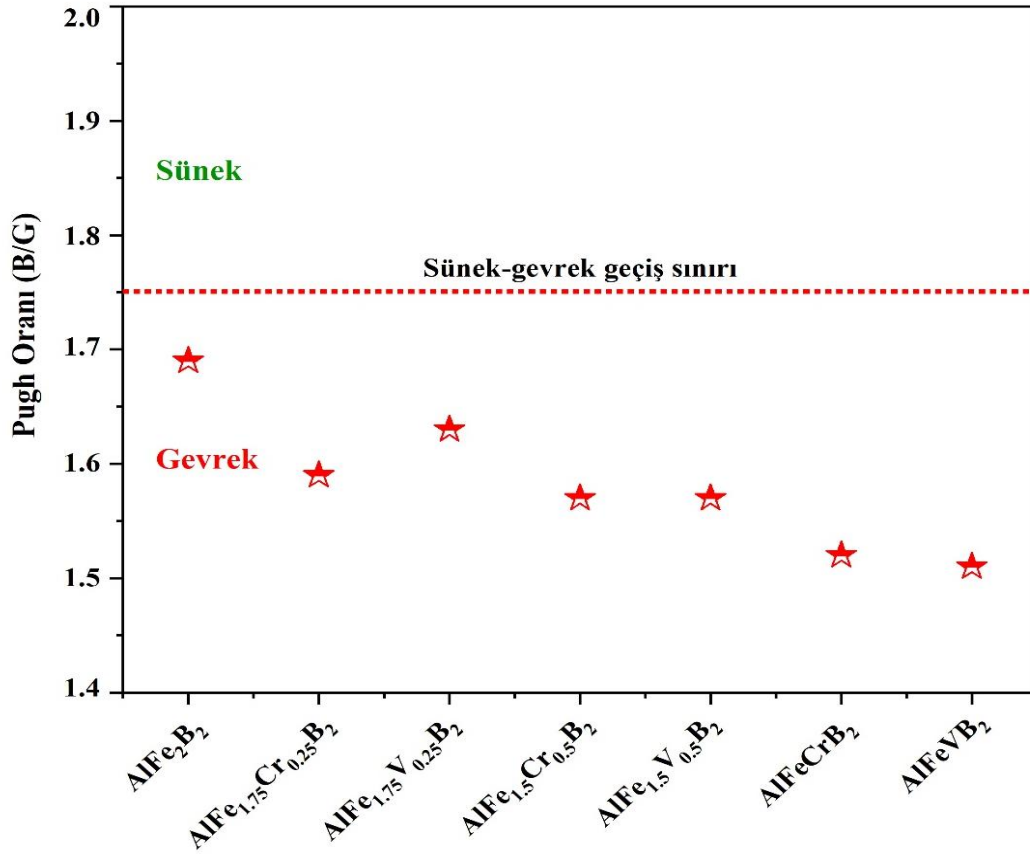
Şekil 7.10 : Cr ve V içeriğinin bir fonksiyonu olarak borürlerin elastik modülleri.

Teorik Vickers sertliği bakımından borürler arasındaki büyüklük sırası şöyledir: $\text{AlFeCrB}_2 > \text{AlFeVB}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2 = \text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFe}_2\text{B}_2$. Cr ve V miktarının artmasıyla sertlikte artmakta ve en yüksek sertlik değeri AlFeCrB_2 'de görülmektedir. Şekil 7.11'de, borürlerin teorik Vickers sertliğinin Cr ve V içeriğine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir.



Şekil 7.11 : Cr ve V içeriğine bağlı olarak borürlerin sertliğindeki değişim.

Ayrıca, tüm borürlerde Pugh oranının (B/G) 1.75'ten az olduğu gözlemlenmiş ve bu nedenle tüm borürlerin gevrek olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, Cr ve V miktarının artmasıyla Pugh oranının azaldığı görülmekte ve buna bağlı olarak ta gevrekliğin arttığı düşünülmektedir. AlFeCrB₂'nin Pugh oranı 1.52, AlFeVB₂'nin Pugh oranı ise 1.51'dir. Bu değerler birbirine oldukça yakındır ve her ikisi de en düşük değerlere sahiptir. Şekil 7.12, borürlerin gevrek veya sünek davranışını göstermektedir. Burada yatay kesikli çizgi, malzemelerin süneklik ve gevreklik arasındaki geçişini göstermektedir. Bu çizginin üstündeki malzemeler genellikle sünek davranış gösterirken, altındakiler gevrek olma eğilimindedir. Tüm borürlerin Pugh oranları, çizginin altında yer alarak gevrek olarak sınıflandırılmıştır. Bu, borürlerin mekanik dayanıklılığının kırılmalık yönünde olduğunu gösterir. Bu tür gevrek malzemeler, ani yük uygulamalarında çatlamaya daha yatkındır ve genellikle sünek malzemelere göre daha az enerji emerler. Dolayısıyla, bir malzemenin Pugh oranının değerlendirilmesi, tasarım ve kullanım süreçlerindeki kritik faktörlerden biridir, çünkü malzemenin ne kadar dayanıklı ve hangi koşullarda kullanılacağına dair önemli bilgiler sağlar.



Şekil 7.12 : Borürlerin gevrek veya sünek davranışı.

Tüm borürlerin Poisson oranı değerlerinin 0.26'dan düşük olması, borürlerin gevrek olduğu sonucunu desteklemektedir. Bu gözlem, Pugh oranı ve Cauchy basıncı bulgularıyla uyumludur. Poisson oranı, bir kristalin kayma gerilimine karşı kararlılığının bir göstergesi olarak kabul edilir. Düşük Poisson oranı, malzemenin elastik deformasyon karşısında zayıf bir tepki verdiğini ve kayma gerilimlerine karşı daha az elastikiyet sergilediğini gösterir. Bu durum, malzemenin kırılma riskinin yüksek olduğunu ve kayma kararlılığının daha düşük olabileceğini işaret eder.

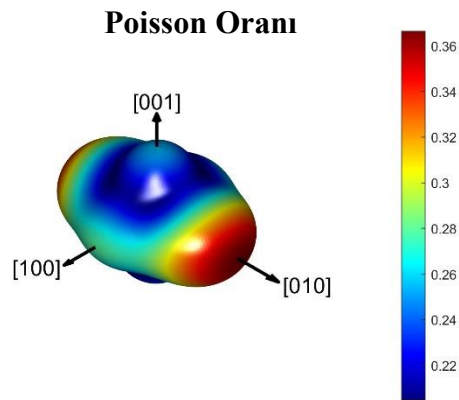
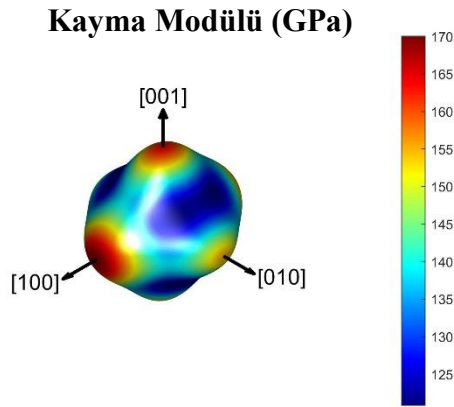
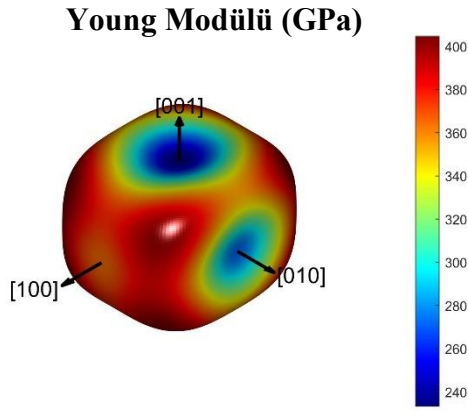
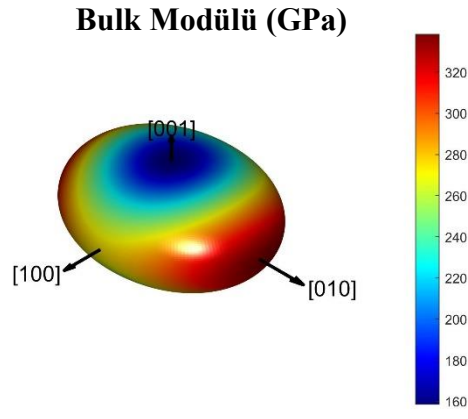
Çizelge 7.9, borürlerin anizotropik özelliklerini karakterize etmek için belirlenen A_1 , A_2 , A_3 , A_B , A_G ve A^U parametrelerinin değerlerini sunmaktadır. Borürlerde A_1 , A_2 ve A_3 değerlerinden hiçbiri 1'e eşit değildir; bu nedenle borürlerin tümü anizotropiktir. En yüksek değerler tüm borürlerde (010) kayma düzlemlerinde (A_2) gözlemlenmiştir. Ayrıca, (010) kayma düzleminde (A_2), AlFe_2B_2 'de en yüksek kayma anizotropi değeri (1.98) tespit edilirken, (100) kayma düzleminde (A_1), en yüksek kayma anizotropi değeri (1.25) $\text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2$ 'de tespit edilmiştir. Ek olarak, (001) kayma düzleminde (A_3), en yüksek kayma anizotropi değeri (1.42), $\text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2$ 'de bulunmuştur. A_B ve A_G değerleri %0 ile %100 arasında değişmekte, %0 bir izotropik kristali temsil

etmektedir. En yüksek A_B (%1.58) ve A_G (%3.19) değerleri $AlFe_2B_2$ 'de gözlemlenmiştir. Dördüncü alaşım elementinin miktarı arttıkça, A_G değerlerinin azaldığı gözlemlenmektedir. A^U değeri, hem sıkıştırılabilirlik hem de kayma özelliklerinin etkilerini yansıtır. A^U , pozitif bir değer alabilir veya sıfıra eşit olabilir. A^U 'nun pozitif bir değer alması, malzemenin anizotropik olduğunu göstermekte, yani malzemenin farklı yönlere göre farklı özelliklere sahip olduğunu ifade etmektedir. Öte yandan, A^U 'nun sıfır olması, malzemenin izotropik olduğunu göstermekte, yani malzemenin her yönde aynı özelliklere sahip olduğunu ifade etmektedir. Bu, kristalin tüm yönlere eşit derecede tepki verdiği anlamına gelmektedir. Tüm borürlerde, dördüncü alaşım elementinin miktarı arttıkça, A^U değerinin azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek A^U değeri $AlFe_2B_2$ 'de (0.36) gözlemlenirken, en düşük değer $AlFeCrB_2$ 'de (0.07) görülmektedir. A^U değerindeki sıfırdan minimal sapma nedeniyle, $AlFeCrB_2$ 'nin en düşük anizotropiye sahip olduğu gözlemlenirken, A^U değerindeki sıfırdan maksimum sapmayı sergileyen $AlFe_2B_2$ 'nin en yüksek anizotropiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7.9 : Borürlerin hesaplanmış kayma anizotropi faktörleri (A_1 , A_2 , A_3), sıkıştırılabilirlikteki yüzde anizotropi A_B (%), kayma anizotropisindeki yüzde A_G (%) ve borürlerin evrensel anizotropi indeksi (A^U).

	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U
$AlFe_2B_2$	1.14	1.98	1.31	1.58	3.19	0.36
Ref. [8]	1.09	1.57	1.23	0.93	1.42	0.16
$AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B_2$	1.25	1.58	1.36	0.56	2.11	0.23
$AlFe_{1.75}V_{0.25}B_2$	1.21	1.59	1.42	0.80	2.14	0.23
$AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B_2$	1.02	1.55	1.28	0.12	1.22	0.13
$AlFe_{1.5}V_{0.5}B_2$	1.14	1.71	1.26	0.39	1.86	0.20
$AlFeCrB_2$	0.89	1.31	1.10	0.16	0.63	0.07
$AlFeVB_2$	0.84	1.50	0.80	0.46	1.46	0.16

Bulk modülü, Young modülü, kayma modülü ve Poisson oranının yön bağımlılığı ElasticPost kodu [106] ile görselleştirilmiştir. Mükemmel bir küre izotropiye işaret ederken, bu mükemmellikten sapma anizotropiyi ifade etmektedir [107]. Şekil 7.13'te, $AlFe_2B_2$ 'nin yöne bağlı bulk modülünün, Young modülünün, kayma modülünün ve Poisson oranının üç boyutlu temsilleri verilmiştir. Bu üç boyutlu temsiller, malzemenin elastik özelliklerinin farklı yönlerde nasıl değiştiğini görselleştirmektedir.



Şekil 7.13 : AlFe_2B_2 için yöne bağlı bulk modülünün, Young modülünün, kayma modülünün ve Poisson oranının üç boyutlu temsilleri.

Bulk modülü, Young modülü ve kayma modülü, malzemenin farklı yükler altında nasıl davrandığını gösterirken, Poisson oranı malzemenin enine ve boyuna gerilmelere verdiği tepkiyi ifade eder. Bu temsiller, AlFe_2B_2 'nin mekanik özelliklerinin yöne bağlı olarak nasıl farklılaştığını ve izotropiklik seviyesini anlamamıza yardımcı olmaktadır.

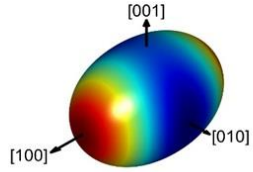
Şekil 7.14'te Cr içeren borürlerin ve Şekil 7.15'te V içeren borürlerin yöne bağlı bulk modüllerinin, Young modüllerinin, kayma modüllerinin ve Poisson oranlarının üç boyutlu temsilleri verilmiştir. Borürlerin Young modüllerine ait üç boyutlu temsillere baktığımızda; AlFe_2B_2 'de küresellikten en fazla sapma görülürken, en az sapma AlFeCrB_2 'de görülmektedir. Bu sonuç, AlFe_2B_2 'nin en yüksek derecede anizotropiye sahip olduğunu, AlFeCrB_2 'nin ise en düşük derecede anizotropiye sahip olduğunu göstermektedir. C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri arasındaki en büyük fark ($C_{11}-C_{33}$), AlFe_2B_2 'de (137.5) gözlenirken, en küçük fark AlFeCrB_2 'de (41.9) gözlenmiştir. Bu bulgular, üç boyutlu temsillerden elde edilen sonuçlarla ve A^U değerleriyle uyum göstermektedir. Ayrıca, Cr ve V miktarlarının artmasıyla birlikte, küreselliğin arttığı ve dolayısıyla anizotropinin azaldığı gözlemlenmiştir. Vanadyum (V) içeren borürlerle karşılaştırıldığında, krom (Cr) içeren borürlerde biraz daha fazla küresellik gözlemlendiğinden, Cr'nin anizotropiyi azaltmada V'den daha etkili olduğu ortaya konmuştur. Cr'nin daha etkili bir şekilde anizotropiyi azaltması, bu alaşım elementinin malzeme içindeki atomik düzenlemeleri optimize ederek daha homojen bir yapı sağladığını gösterir. Bu, Cr içeren borürlerin, özellikle genişleyen uygulama alanları ve performans gereksinimleri için daha uygun olabileceğini düşündürür.

AlFe_2B_2 için [010] yönünde bulk modülü ve Poisson oranının yüksek olduğu gözlemlenirken, [100] yönünde Young modülü ve kayma modülünün yüksek olduğu tespit edilmiştir. Hem Cr ikamesinde hem de V ikamesinde bulk modüldeki baskın yön [100] olmuş ve bu yön, ikame edilen elementlerin konsantrasyonlarındaki artışlardan etkilenmemiştir. Bu, Cr ve V ikamelerinin malzemenin [100] yönündeki yük taşıma kapasitesini artırdığını ve bu yönün daha baskın hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, Cr ve V ikamesiyle birlikte Young modülü ve kayma modülünde baskın yön değişmemiş; bu modüller, ikame edilen elementlerin konsantrasyonlarındaki artışlardan etkilenmemiştir. Bu durum, Young modülü ve kayma modülünün malzeme içerisindeki atomik bağların yöneliminden etkilenmediğini ve bu özelliklerin daha kararlı olduğunu gösterir. Cr içeren borürlerin ve V içeren borürlerin tümünde [100] yönünde basma dayanımı ve sertliğin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Poisson oranında ise Cr ve V konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak baskın yönde

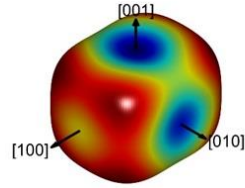
tutarlılık gözlenmemiştir. Bu, Poisson oranının malzemenin anizotropik özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ve bu değer diğer elastik modüllere kıyasla daha az belirgin bir yönelime sahip olduğunu göstermektedir. Bu üç boyutlu temsillerden yapılan tespitler, malzemenin mekanik özelliklerinin yöne bağlı olarak nasıl değiştiğini net bir şekilde ortaya koymaktadır.



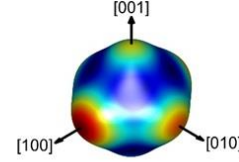
Bulk Modülü (GPa)



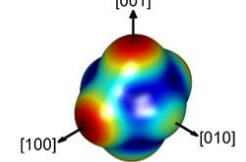
Young Modülü (GPa)



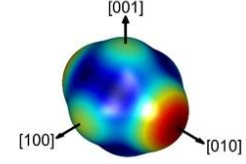
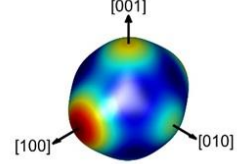
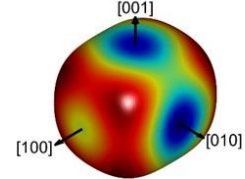
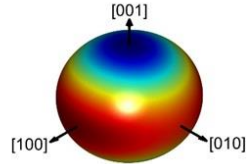
Kayma Modülü (GPa)



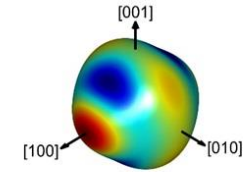
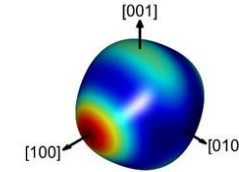
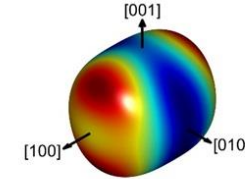
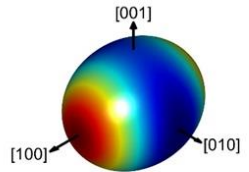
Poisson Oranı



AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B₂



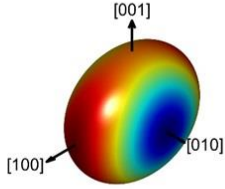
AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B₂



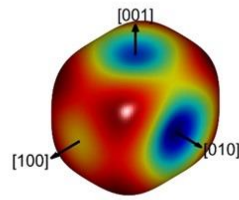
AlFeCrB₂

Şekil 7.14 : Cr içeren borürler için yöne bağlı bulk modüllerinin, Young modüllerinin, kayma modüllerinin ve Poisson oranlarının üç boyutlu temsilleri.

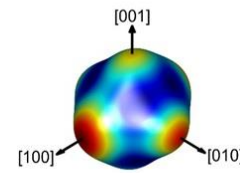
Bulk Modülü (GPa)



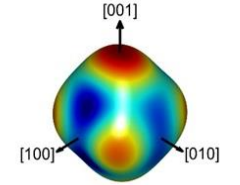
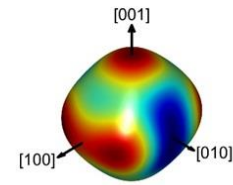
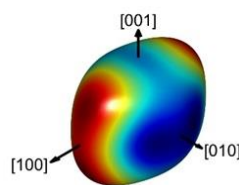
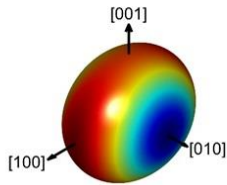
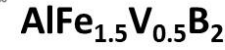
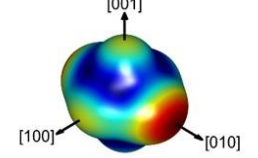
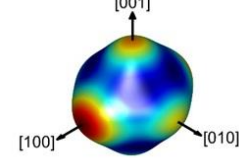
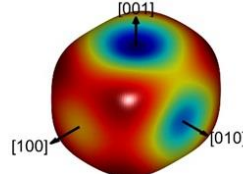
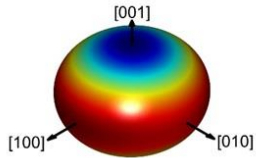
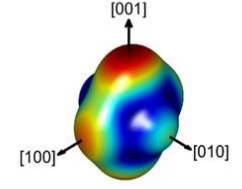
Young Modülü (GPa)



Kayma Modülü (GPa)



Poisson Oranı



Şekil 7.15 : V içeren borürler için yöne bağlı bulk modüllerinin, Young modüllerinin, kayma modüllerinin ve Poisson oranlarının üç boyutlu temsilleri.

Debye sıcaklığı malzemenin birçok termodinamik ve mekanik özelliği ile doğrudan ilişkilidir ve bu nedenle malzeme bilimi ve mühendislik alanlarında önemli bir parametredir. Borürlere ait elastik Debye sıcaklıkları Çizelge 7.10’da verilmiştir.

Çizelge 7.10 : Borürlere ait ortalama ses hızları (v_m) ve elastik Debye sıcaklıkları (θ_D).

	v_m (m/sn)	θ_D (K)
AlFe ₂ B ₂	5364.0	768.1
Ref. [34]	5314.8	764.0
Ref. [24]	5271.3	750.6
AlFe _{1.75} Cr _{0.25} B ₂	5451.8	778.6
AlFe _{1.75} V _{0.25} B ₂	5503.0	783.7
AlFe _{1.5} Cr _{0.5} B ₂	5597.6	797.7
AlFe _{1.5} V _{0.5} B ₂	5696.3	806.1
AlFeCrB ₂	5891.1	835.3
AlFeVB ₂	5644.1	790.9

Ortalama ses hızı büyüklük sıralaması şu şekildedir: AlFeCrB₂ > AlFe_{1.5}V_{0.5}B₂ > AlFeVB₂ > AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B₂ > AlFe_{1.75}V_{0.25}B₂ > AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B₂ > AlFe₂B₂. Debye sıcaklığının sıralaması şu şekildedir: AlFeCrB₂ > AlFe_{1.5}V_{0.5}B₂ > AlFe_{1.5}Cr_{0.5}B₂ > AlFeVB₂ > AlFe_{1.75}V_{0.25}B₂ > AlFe_{1.75}Cr_{0.25}B₂ > AlFe₂B₂. AlFeCrB₂, en yüksek ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığına sahipken, AlFe₂B₂ en düşük ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığına sahiptir. Debye sıcaklığı, ortalama ses hızı ile doğru orantılıdır. Ortalama ses hızı arttıkça Debye sıcaklığı da artar. Cr ikameleriyle birlikte artan ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığı, malzemenin rijitliğinin arttığını ve atomların titreşim frekanslarının yüksek olduğunu gösterir. Genellikle, yüksek Debye sıcaklığı yüksek Young modülü ile ilişkilidir çünkü malzemenin atomik bağları daha güçlüdür ve bu da daha yüksek Young modülüne yol açar. Aynı şekilde, yüksek Debye sıcaklığı, malzemenin yüksek sertliğine de işaret edebilir çünkü atomlar arası bağların güçlü olması, malzemenin deformasyona karşı daha dirençli olduğunu gösterir. Cr miktarı arttıkça, Young modülü, teorik Vickers sertliği ve Debye sıcaklığında uyumlu bir artış tespit edilmiştir.

AlFe₂B₂’de eksiltelen Fe yerine Cr eklenmesiyle, malzemenin yapısal rijitliği ve mekanik dayanıklılığı artmış, bu da artan ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığı ile

doğrulanmıştır. Yüksek Young modülü ve teorik Vickers sertliği, malzemenin deformasyona karşı daha dirençli olduğunu ve daha sert bir yapı kazandığını göstermektedir. Ayrıca, Cr ikameleriyle birlikte malzemenin evrensel anizotropi indeksinin azalması, malzemenin izotropik özelliklerinin arttığını ve mekanik özelliklerinin tüm yönlerde daha tutarlı hale geldiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, Cr ve V ikamelerinin borürlerin mekanik ve titreşimsel özellikleri üzerinde belirgin etkileri vardır. Cr ikameleri, malzemenin rijitliğini ve mekanik dayanıklılığını artırırken, V ikamelerinin etkisi $x = 1$ konsantrasyonunda farklılık göstermektedir.

7.2 DeneySEL Çalışma Sonuçları

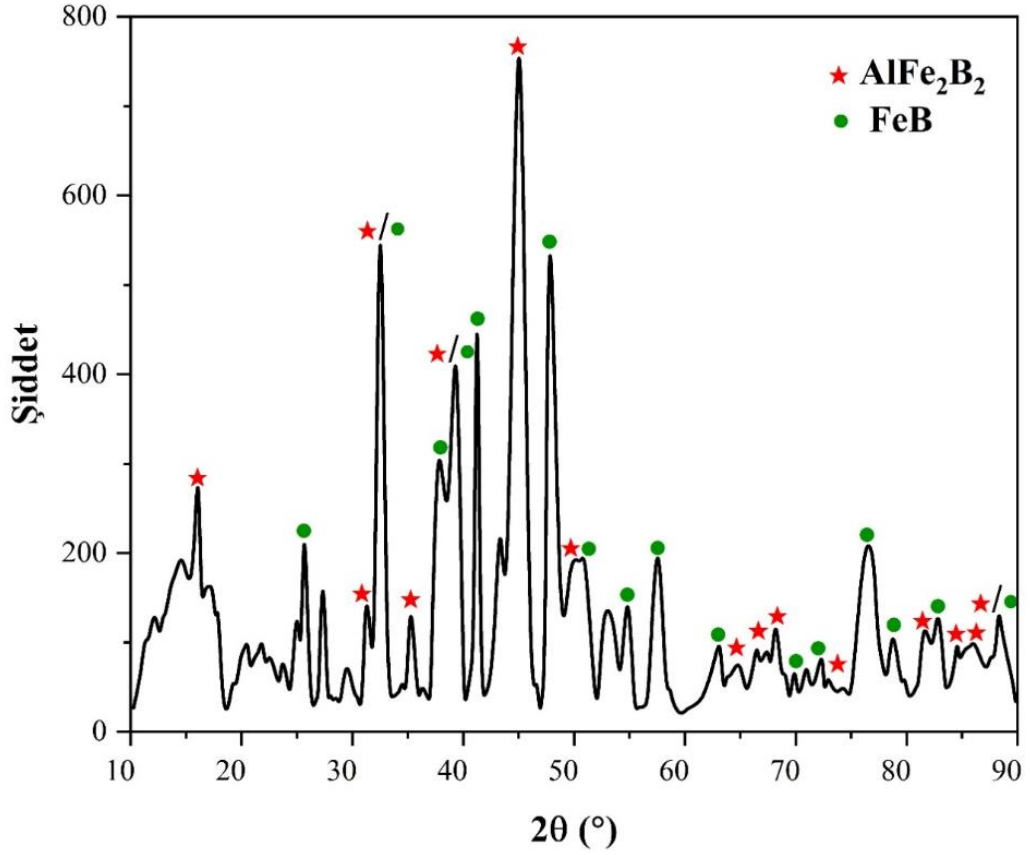
7.2.1 SHS deney sonuçları

SHS ürününe (toz formunda) karakterizasyon süreci kapsamında XRF, XRD ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca, FE-SEM ile de incelemeler gerçekleştirilmiştir. XRF analizi ile SHS ürününü oluşturan elementler ve bunların konsantrasyonları belirlenmiştir. Kullanılan XRF cihazı bor ve oksijen elementlerini tespit edememektedir. Elde edilen XRF sonuçlarına göre, üründe %79.21 Fe, %13.81 Al ve çok daha düşük miktarlarda diğer elementler tespit edilmiştir. XRF sonuçları Çizelge 7.11’de verilmiştir.

Çizelge 7.11 : SHS ürününün XRF analizi.

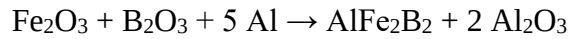
Elementler	Ağırlık (%)
Fe	79.21
Si	0.915
Mn	0.086
Cr	0.507
Ni	0.122
Al	13.81
Ti	0.128
V	0.024

XRD analizi ile SHS ürünündeki mevcut fazlar tespit edilmiştir. Bu fazlar, ürünün homojenliği, saflığı ve istenen özelliklere sahip olup olmadığını belirlemek için kritik öneme sahiptir. SHS ürününün XRD paterni Şekil 7.16’da verilmiştir.



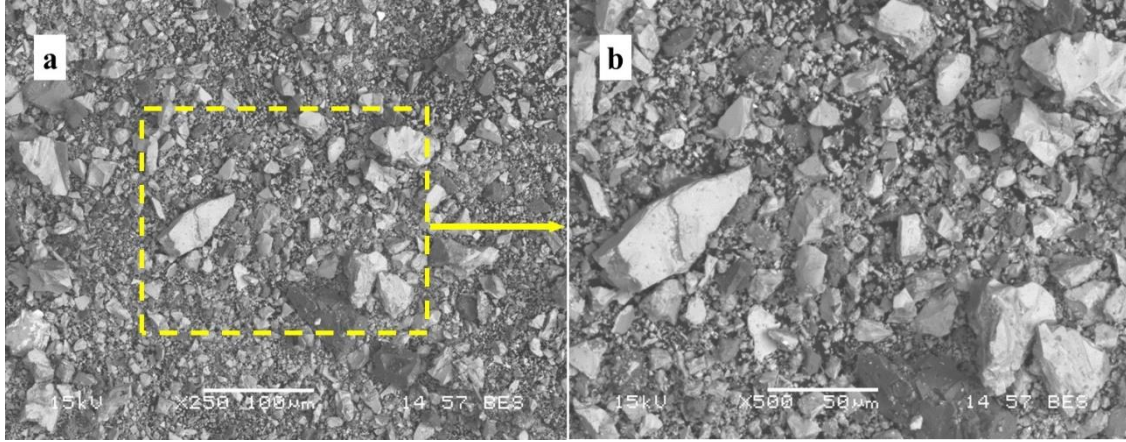
Şekil 7.16 : SHS ürününün XRD paterni.

Şekil 7.16’da verilen XRD grafiğine bakıldığında, SHS ürünüde hedeflenen ferroborun (FeB) fazının yanı sıra AlFe_2B_2 fazının da oluştuğu gözlenmiştir. AlFe_2B_2 fazının kompozisyonu ağırlıkça %51.5, FeB fazının kompozisyonu ise %48.5 olarak hesaplanmıştır. Hedeflenen FeB’in yanında AlFe_2B_2 ’nin de oluşması, Al’nin yalnızca redükleyici olarak değil, aynı zamanda hammadde olarak da görev yaptığını göstermektedir. Bu kapsamda, Al’nin hem redükleyici hem de hammadde olarak görev yaptığı temel reaksiyonun aşağıdaki şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 7.17’de, SHS ürününün (a) 250x ve (b) 500x büyütmelelerdeki geri saçılan elektronlar (Backscattered Electrons, BSE) SEM görüntüleri verilmiştir. Toz parçacıklarının yüzey morfolojisine bakıldığında, parçacıkların keskin köşelere ve düz yüzeylere sahip olduğu, yani açılal partiküller oldukları görülmektedir. Bu durumun, SHS ürününün potadan çıkarıldıktan sonra öğütölerek toz haline getirilmesiyle meydana geldiği düşünülmektedir. Öğütme işlemi sırasında, keskin köşeler ve düz yüzeyler oluşabilmektedir. Ayrıca, parçacıkların belli bir geometriye sahip olmadıkları, düzensiz şekillerde ve boyutlarda oldukları görülmektedir. Bu

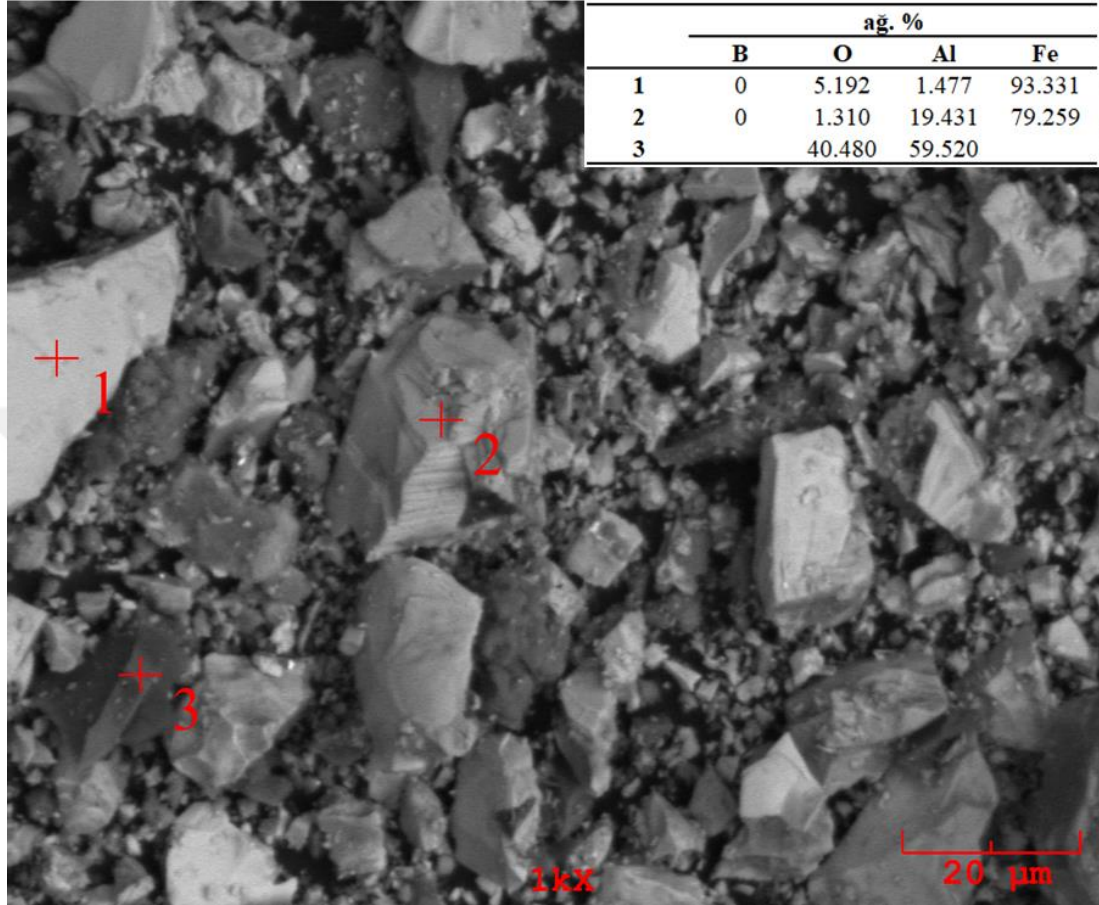
düzensizliğin, SHS ile üretim sürecinde kontrolün zor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.17 : SHS ürününün (a) 250x, (b) 500x büyütmedeki SEM (BSE) görüntüleri.

Şekil 7.18’de SHS ürününün SEM-EDS analizi verilmiştir. Şekil 7.18’e bakıldığında 1 numaralı gri, 2 numaralı koyu gri ve 3 numaralı siyah tonlardaki bölgelere EDS analizi yapılmıştır. EDS analizleri düşük atom numarasına sahip B veya B içeren fazların analizinde kullanılamamaktadır. 1 numaralı analiz bölgesinde ağırlıkça %0 B, %5.192 O, %1.477 Al, %93.331 Fe, 2 numaralı analiz bölgesinde %0 B, %1.310 O, %19.431 Al, %79.259 Fe ve 3 numaralı analiz bölgesinde ise %40.480 O, %59.520 Al tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında, 1 numaralı analiz bölgesinde yüksek demir içeriği (%93.331 Fe) ve düşük alüminyum içeriği (%1.477 Al) göz önüne alındığında, bu bölgenin FeB fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. FeB fazı, demir ve bor arasında oluşan bir intermetalik bileşiktir; ancak düşük atom numarasına sahip bor elementinin EDS ile tespit edilememesi bu durumun bir göstergesidir. 2 numaralı analiz bölgesinde yüksek alüminyum içeriği (%19.431 Al) ve önemli ölçüde demir içeriği (%79.259 Fe) mevcut olup, bu bölgede AlFe_2B_2 fazının bulunabileceği muhtemeldir. AlFe_2B_2 , alüminyum, demir ve borun oluşturduğu bir intermetalik bileşiktir. Özellikle nanolaminer (nano ölçekli tabakalı yapıya sahip) malzemelerde, öğütme esnasında ortaya çıkan mekanik stresler ve sürtünmeler, tabakalar arasında ayrılmalara (delaminasyonlara) yol açabileceğinden, 2 numaralı bölgedeki gözlemler delaminasyon göstermektedir; bu da yapısal özelliklerin ve üretim sürecindeki kontrol zorluklarının bir yansımasıdır. 3 numaralı analiz bölgesinde ise yüksek alüminyum (%59.520 Al) ve oksijen (%40.480 O) içeriği gözlemlenmiştir. Bu kompozisyon, bölgenin Al_2O_3 (alüminyum oksit) fazına ait olduğunu göstermektedir. Al_2O_3 , cüruf olarak oluşur ve yüksek oksijen içeriğiyle karakterizedir. XRD analizleri, FeB ve

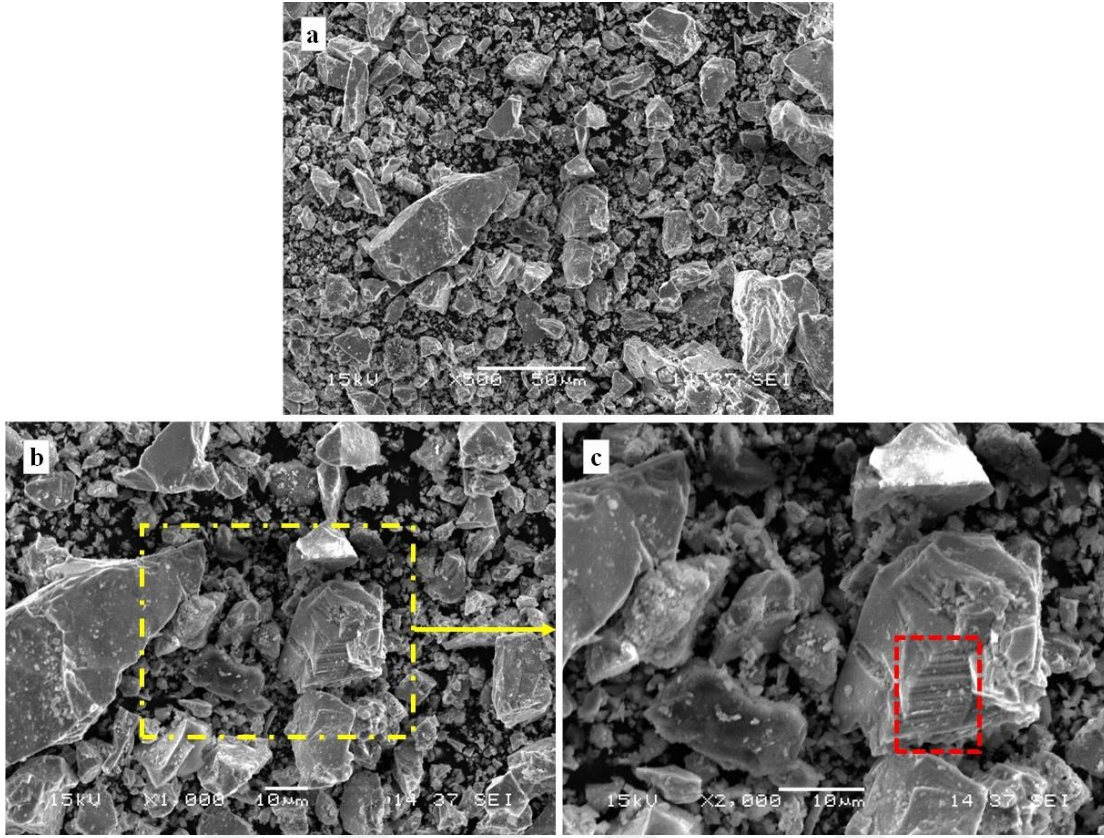
AlFe_2B_2 fazlarının varlığını doğrulamaktadır, ancak cüruf (Al_2O_3) tam olarak uzaklaştırılamamış ve bir miktar Al_2O_3 malzeme içinde kalmıştır. Bu durum, Al_2O_3 fazının tamamen ayrıştırılamadığını göstermektedir.



Şekil 7.18 : SHS ürünün SEM-EDS analizi.

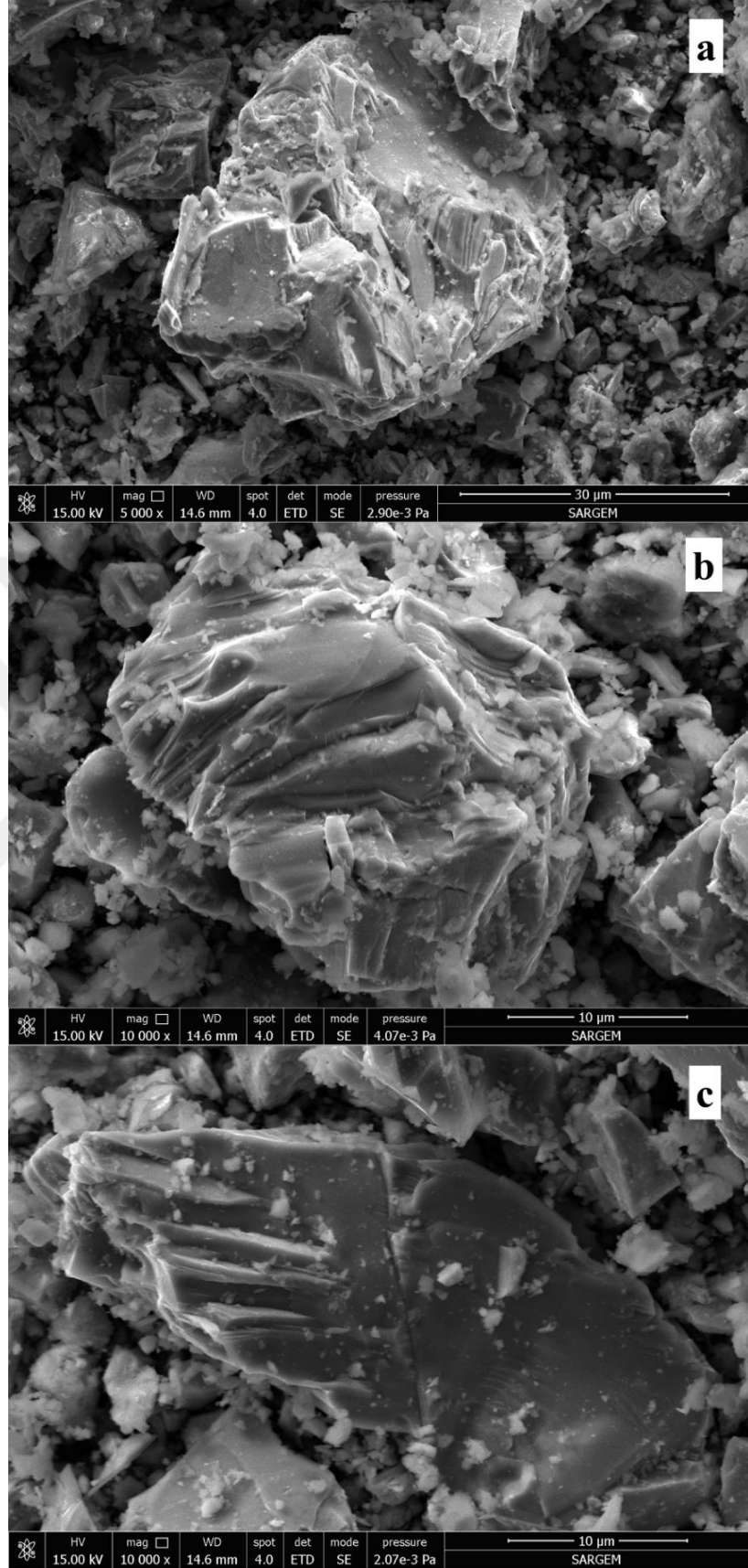
Şekil 7.19’da, SHS ürününün (a) 500x, (b) 1000x ve (c) 2000x büyütmelerle elde edilmiş ikincil elektronlar (Secondary Electrons, SE) SEM görüntüleri verilmiştir. 2 numaralı EDS analizinde tespit edilen AlFe_2B_2 fazında delaminasyon gözlemlenmiştir; bu durum ikincil elektronlar (SE) modunda alınan SEM görüntülerinde daha belirgin hale gelmiştir. AlFe_2B_2 fazında gözlemlenen delaminasyon, Şekil 7.19 (c)’de kırmızı renkli kesikli çizgilerle vurgulanmıştır. SEM (SE) görüntülerinde, parçacıkların yüzeyindeki düzensizlikler daha detaylı bir şekilde ortaya konmuştur. Ayrıca, SEM (SE) görüntülerinde yüzey topografik özelliklerden kaynaklanan karanlık ve aydınlık alanlar gözlemlenmektedir. Bu kontrast, yüzeydeki girintilerin ve çıkıntıların belirginleşmesine olanak tanır. Genellikle parlak alanlar, daha fazla ikincil elektron yayarak yüzeyin çıkıntılı bölgelerini temsil ederken, karanlık alanlar, daha az elektron yayarak girintili bölgeleri gösterebilir. Ancak, bu

kontrast malzemenin topografik özelliklerine ve bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterebilir.



Şekil 7.19 : SHS ürününün (a) 500x, (b) 1000x ve (c) 2000x büyütmedeki SEM (SE) görüntüleri.

Şekil 7.20’de, SHS ürününe ait FE-SEM (SE) görüntüleri, (a) 5000x, (b) ve (c) 10000x büyütme oranlarında sunulmuştur. 5000x (a) ve 10000x (b) büyütmelerde odaklanılan parçacıklar üzerinde bazı bölgelerde delaminasyonlar gözlemlenmektedir. Bu delaminasyonlar, parçacıkların yüzeyindeki stres alanlarının varlığına ve yapısal zayıflıklara işaret edebilir. 10000x (c) büyütmede odaklanan parçacık üzerinde ise daha belirgin delaminasyonlar gözlemlenmiştir. Bu delaminasyon yapıları, flake (pul veya tabaka şeklinde ayrılmış yapılar) benzeri şekiller sergilemekle birlikte, tamamen homojen bir geometriye sahip değildir. Bu düzensizlikler, malzemenin yapısal zayıflıkları ve öğütme esnasında oluşan mekanik stresler nedeniyle ortaya çıkmış olabilir. Ayrıca, bu tür delaminasyonların malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebileceği düşünülmektedir; bu da malzemenin genel performansında azalma riskini arttırabilir.



Şekil 7.20 : SHS ürününün (a) 5000x, (b) ve (c) 10000x büyütmelelerdeki FE-SEM (SE) görüntüleri.

7.2.2 Vakum ark ergitme deney sonuçları

Vakum ark ergitme işlemi sonrası iki farklı numune elde edilmiştir. Mevcut SHS ürününde AlFe_2B_2 ve FeB fazları bulunmaktadır. Birinci alaşımlama numunesi, SHS ürünündeki AlFe_2B_2 konsantrasyonunu arttırmak amacıyla, AlFe_2B_2 fazının oluşumu için gerekli alüminyum miktarına %50 fazla alüminyum eklenerek hazırlanmıştır. İkinci alaşımlama numunesi ise bu miktardan %100 fazla alüminyum eklenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numuneler XRF, XRD, OM, SEM-EDS ve FE-SEM-EDS ile karakterize edilmiştir. Analizler sonucunda, ikinci alaşımlama numunesinin AlFe_2B_2 fazı yoğunluğunun birinci alaşımlama numunesinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, ikinci alaşımlama numunesi AlFe_2B_2 'nin mekanik özelliklerinin analizi için daha uygun görülmüş ve nanoindentasyon testi bu numuneye uygulanmıştır.

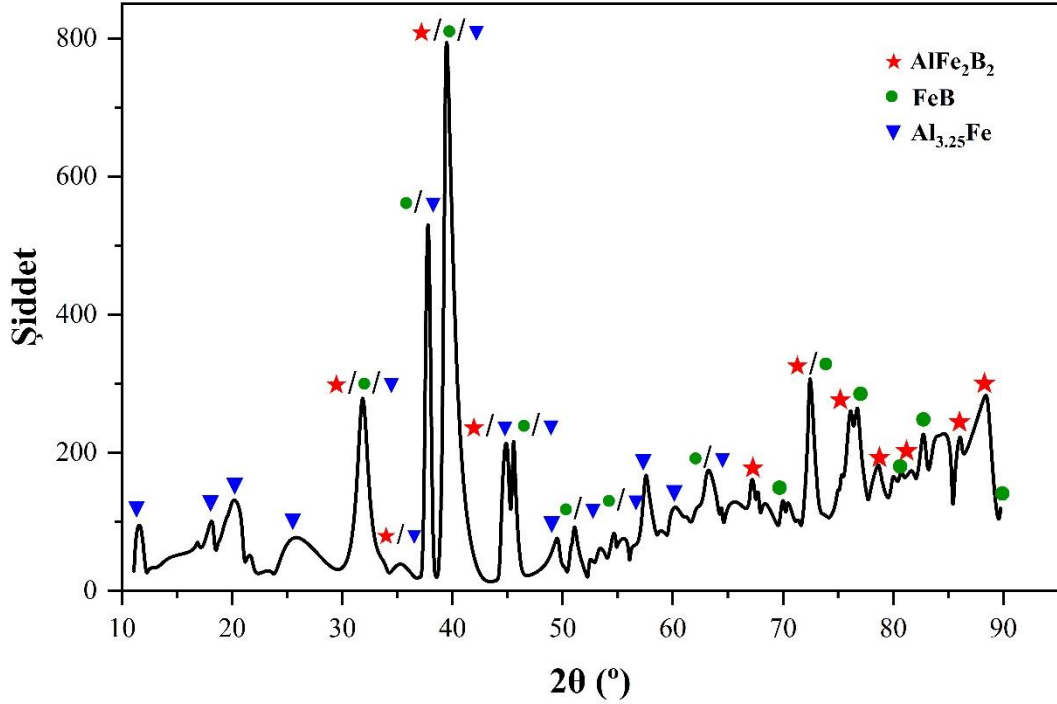
Birinci alaşımlama numunesinden elde edilen XRF sonuçlarına göre, numunede %71.62 Fe, %26.51 Al, %1.45 Si ve çok düşük oranlarda diğer elementler tespit edilmiştir. Cihaz tarafından bor ve oksijen elementleri tespit edilemezken, %1.45 oranında tespit edilen silisyumun (Si) zımparalama esnasında numuneye bulaşmış olabileceği düşünülmektedir. Birinci alaşımlama numunesine ait XRF sonuçları, Çizelge 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.12 : Birinci alaşımlama numunesinin XRF analizi.

Elementler	Ağırlık (%)
Fe	71.62
Si	1.45
Cr	0.206
Al	26.51
Ti	0.078
Sn	0.054

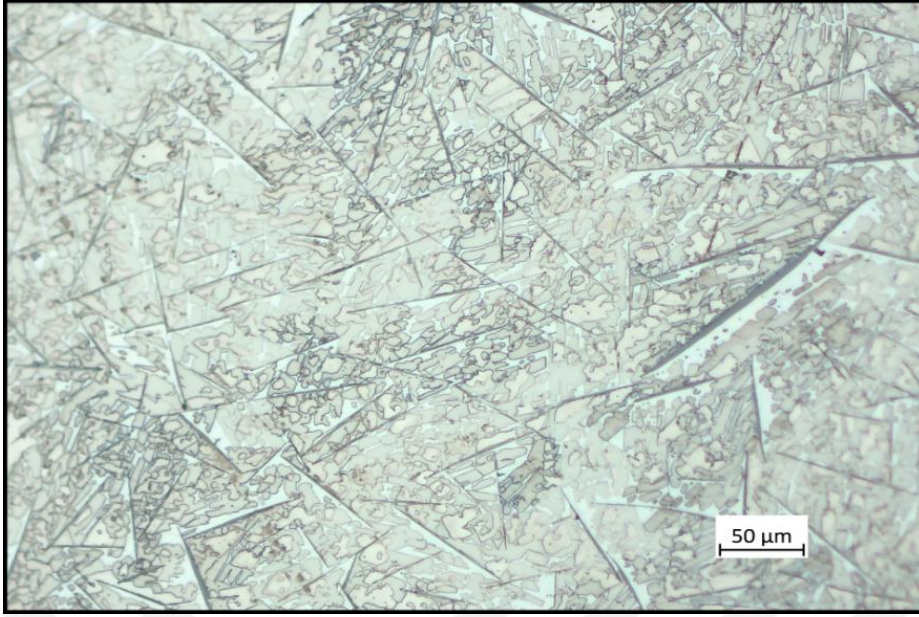
Birinci alaşımlama numunesinin XRD paterni Şekil 7.21'de gösterilmektedir. XRD grafiğinde, AlFe_2B_2 , FeB ve $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazlarının pikleri gözlemlenmektedir. AlFe_2B_2 , FeB ve $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazlarının kompozisyonları (ağ. %) sırasıyla %46.8, %32 ve %21.2 olarak hesaplanmıştır. XRF sonuçlarında tespit edilen %71.62 demir (Fe) ve %26.51 alüminyum (Al) yüzdeleri, XRD'de gözlemlenen fazların varlığını desteklemektedir. AlFe_2B_2 fazının XRD paterninde belirgin bir pik yoğunluğu göstermesi, bu fazın malzemedeki stabilitesini ortaya koymaktadır. Ayrıca, FeB ve $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazlarına ait

piklerin varlığı, bu bileşiklerin malzeme içinde önemli bir yer tuttuğunu göstermektedir. SHS ürününün vakum ark ergitme tekniği kullanılarak alüminyum ile alaşımlanması, faz yapısını çeşitlendirerek yeni bir faz olan $Al_{3,25}Fe$ 'nin oluşumuna yol açmıştır.



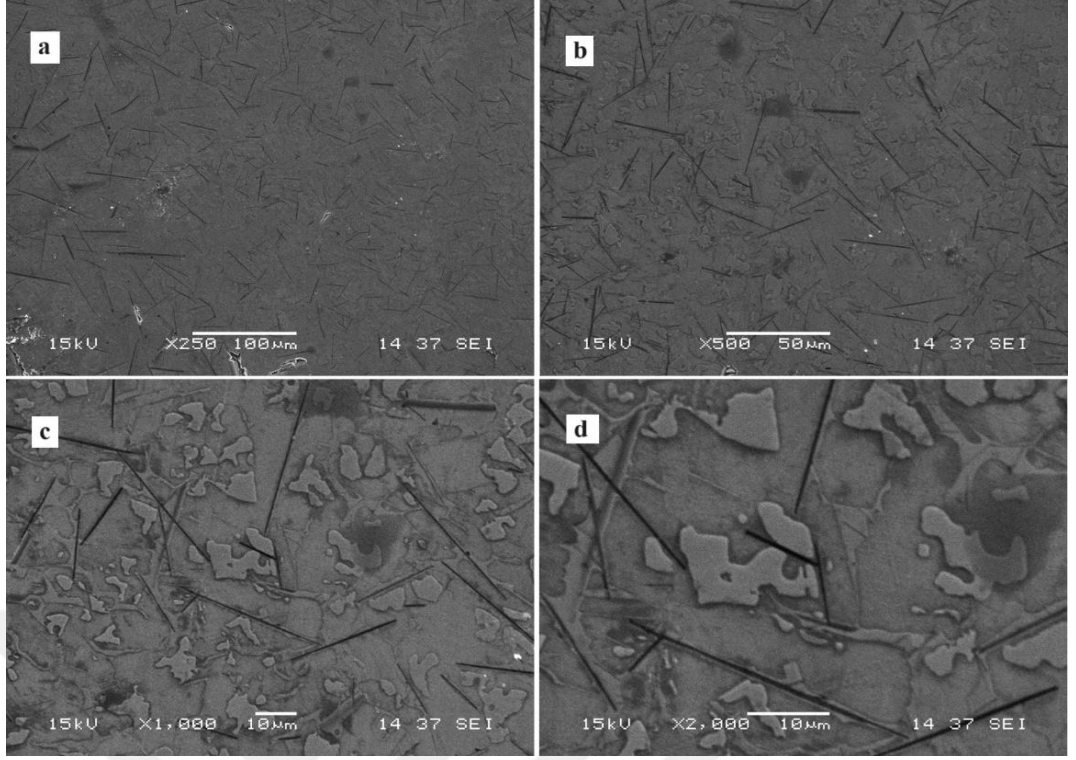
Şekil 7.21 : Birinci alaşımlama numunesinin XRD paterni.

Birinci alaşımlama numunesinin 20x büyütmedeki optik mikroskop (OM) görüntüsü Şekil 7.22’de verilmiştir. OM görüntüsünde, matris fazın içinde yer alan mikroyapıdaki fazlar ve rastgele dağılmış iğnemsî yapılar dikkat çekmektedir. Görüntüdeki iğnemsî yapıların, çatlaklar olabileceği ve bunun malzeme içindeki mekanik gerilimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, farklı tonların gözlemlenmesi, malzemenin fazlarının çeşitli bileşim veya yapısal özelliklerini yansıtır olabilir. Matris fazının, malzemenin genel mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi olabileceği öngörülmektedir. Bu OM görüntüsü, malzemenin mikro yapısal özellikleri hakkında bir başlangıç noktası sunmakta ve SEM incelemeleri için temel oluşturmaktadır. SEM ile bu düzensiz yapıların ve rastgele dağılmış iğnemsî yapıların detaylı karakterizasyonu yapılarak, malzemenin yapısal bütünlüğü ve mekanik dayanımı hakkında daha kapsamlı bilgiler elde edilmesi amaçlanmaktadır.



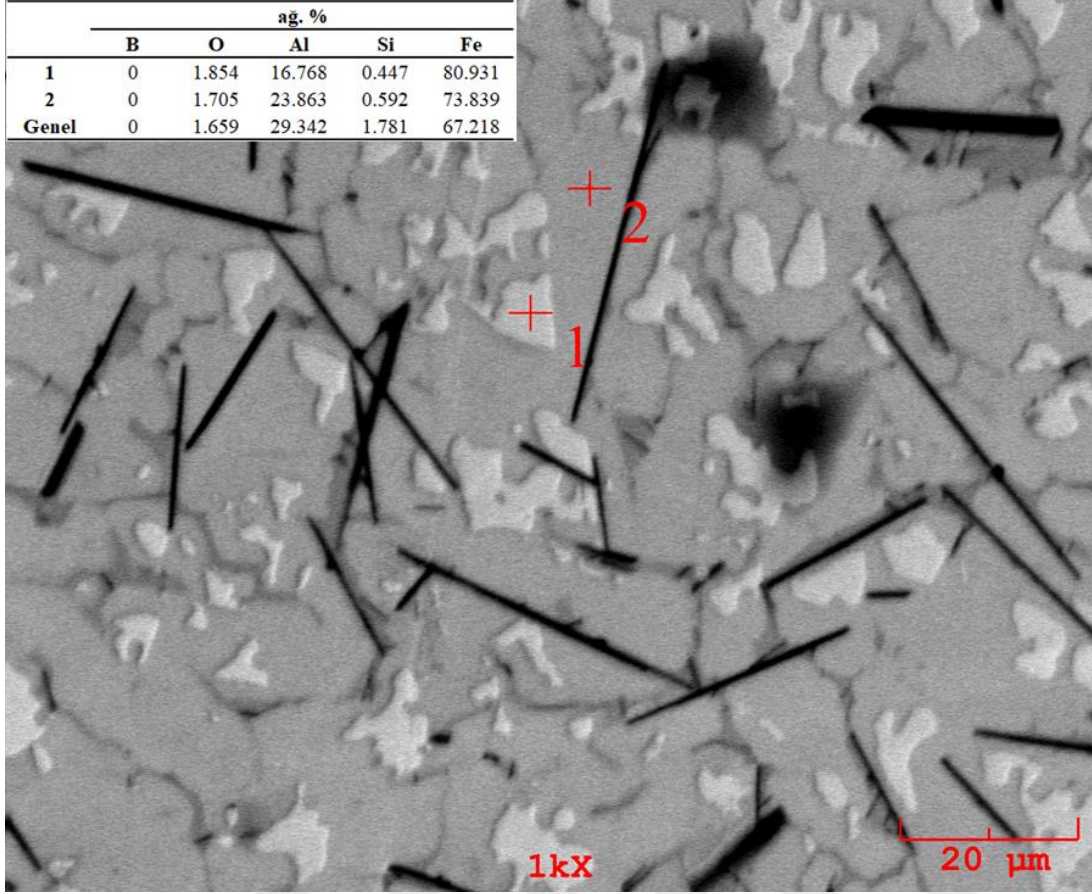
Şekil 7.22 : Birinci alaşımlama numunesinin 20x büyütmedeki OM görüntüsü.

Birinci alaşımlama numunesinin (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x ve (d) 2000x büyütmelerdeki SEM (SE) görüntüleri Şekil 7.23'te verilmiştir. OM görüntüsünde de fark edilen rastgele dağılmış iğnemsî yapılar dikkat çekmekte, büyütme arttıkça yüzey topografisi daha net hale gelmektedir. Yüzeyin netleşmesiyle iğnemsî yapıların daha belirginleştiği gözlenmiştir. Artan büyütmeyle birlikte, yüzey topografisinin netleşmesi, rastgele dağılmış iğnemsî yapıların çatlaklar olabileceği ihtimalini güçlendirmektedir. Bu gözlem, iğnemsî yapıların yüzeydeki mekanik gerilimler sonucu oluşan mikroskobik çatlaklar olabileceğini de düşündürmektedir. Ancak, bu yapıları ve oluşum mekanizmalarını daha iyi anlayabilmek için ileri incelemeler ve analitik testler yapılması gerekmektedir. Özellikle, mikro yapısal özelliklerin daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi, bu yapıların malzemenin mekanik özelliklerine etkisini ve hangi koşullarda bu tür yapıların daha belirgin hale geldiğini anlamamıza yardımcı olabilir. Bu sayede, iğnemsî yapıların oluşumu ve malzeme üzerindeki etkileri konusunda daha net ve kesin sonuçlar elde edilebilir.



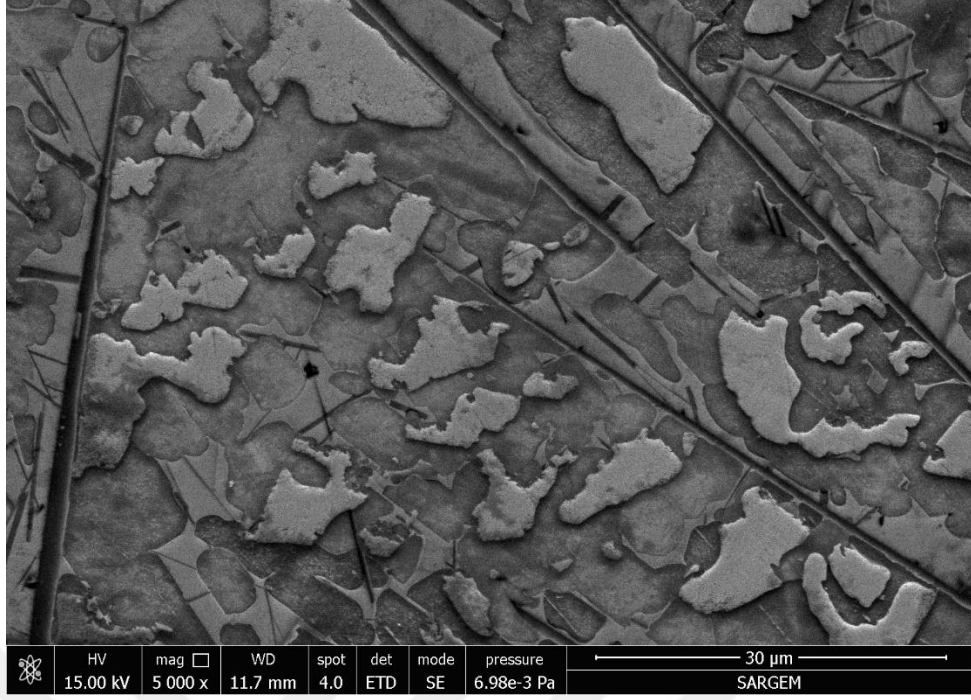
Şekil 7.23 : Birinci alaşımlama numunesinin (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x ve (d) 2000x büyütmelelerdeki SEM (SE) görüntüleri.

Birinci alaşımlama numunesinin SEM-EDS analizi Şekil 7.24'te verilmiştir. Şekil 7.24'e bakıldığında 1 numaralı gri, 2 numaralı koyu gri bölgelerden ve bir de genel EDS analizi yapılmıştır. 1 numaralı analiz bölgesinde ağırlıkça %0 B, %1.854 O, %16.768 Al, %0.447 Si, %80.931 Fe, 2 numaralı analiz bölgesinde %0 B, %1.705 O, %23.863 Al, %0.592 Si, %73.839 Fe ve genel analizde ise %0 B, %1.659 O, %29.342 Al, %1.781 Si, %67.218 Fe tespit edilmiştir. EDS analiz sonuçları, vakum ark ergitme işlemiyle üretilen birinci alaşımlama numunesinin, mevcut SHS ürününde bulunan AlFe_2B_2 ve FeB fazlarının oranlarıyla uyumlu olduğunu göstermektedir. 1 numaralı bölgede %16.768 oranında alüminyum içeriği tespit edilmiştir; bu, AlFe_2B_2 fazının varlığına işaret etmektedir. 2 numaralı bölgede ise alüminyum oranının daha yüksek (%23.863) olması, AlFe_2B_2 fazının miktarındaki artışı göstermektedir. Genel EDS analizinde elde edilen %67.218 demir içeriği, FeB fazının varlığını desteklemekte ve bu fazın malzemedeki önemli rolünü ortaya koymaktadır. Alüminyum ile alaşımlamanın, SHS ürününün faz yapısını zenginleştirdiği analiz sonuçlarıyla açıkça görülmektedir. Bu bulgular, vakum ark ergitme işlemi sırasında alüminyumun faz oluşumu ve dağılımı üzerindeki önemli etkisini vurgulamaktadır.



Şekil 7.24 : Birinci alaşımlama numunesinin SEM-EDS analizi.

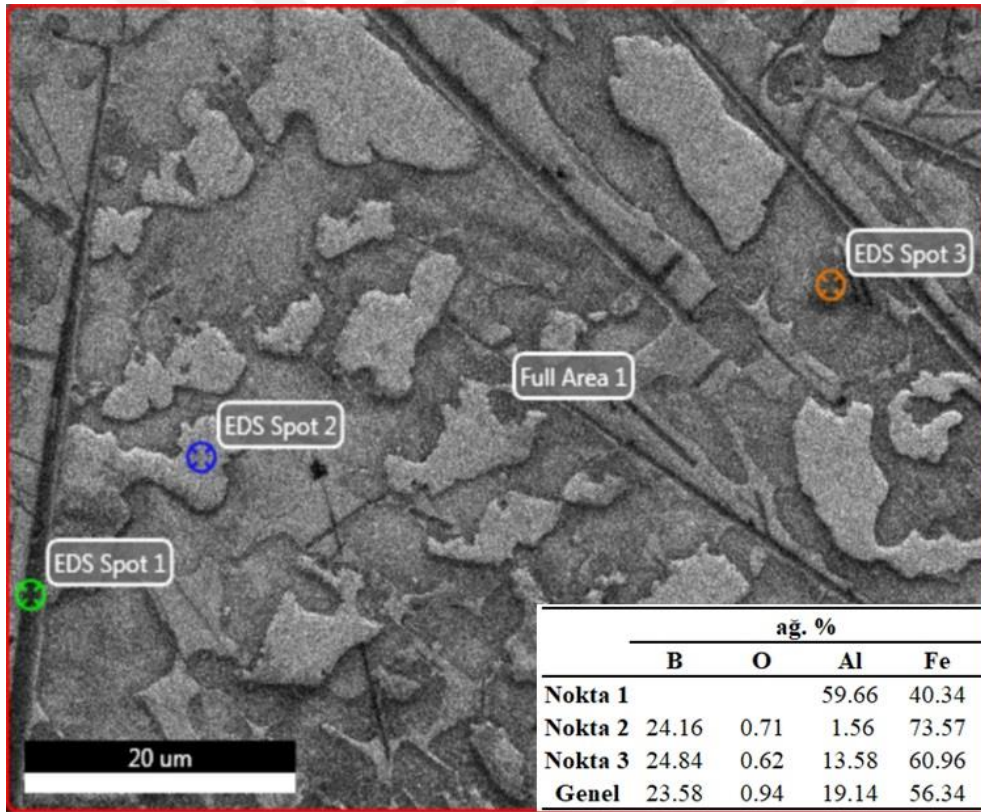
Birinci alaşımlama numunesinin 5000x büyütmedeki FE-SEM (SE) görüntüsü Şekil 7.25'te sunulmuştur. Yüksek büyütme ve çözünürlükte elde edilen bu görüntü, çatlak olabileceği düşünülen iğnemsî yapıların aslında iğnemsî çökeltiler olduğunu ve bunların alüminyum-demir intermetalğine ait olabileceğini göstermektedir. XRD paterninde gözlemlenen $Al_{3.25}Fe$ fazının varlığı, iğnemsî çökeltilerin alüminyum-demir intermetalğine ait olabileceği ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Bu intermetalik yapıların varlığı, malzemenin mikroyapısal özelliklerini ve dolayısıyla mekanik performansını doğrudan etkileyebilir. İğnemsî yapıya sahip alüminyum-demir intermetalik fazların, malzemenin sertlik ve mukavemetini arttırdığı bilinmektedir. Bu fazların dağılımı ve yoğunluğu, malzemenin kırılma davranışını ve çatlak ilerleme yollarını da önemli ölçüde değiştirebilir. Bu nedenle, malzemenin genel yapısal bütünlüğünü ve mekanik özelliklerini anlamak için bu fazların ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Devamında yapılacak FE-SEM-EDS analizi, mikroyapı özellikleri ve faz yapısı hakkında daha derinlemesine bilgi sağlayarak değerlendirmelerin kesinlik kazanmasını destekleyecektir.



Şekil 7.25 : Birinci alaşımlama numunesinin 5000x büyütmedeki FE-SEM (SE) görüntüsü.

İğnemsî çökeltilerin alüminyum-demir intermetaliti olup olmadığını netleştirmek gereklidir. Bu sebeple, bir iğnemsî çökeltinin tam üzerine (nokta 1) EDS analizi yapılmıştır. Ayrıca, mikroyapıdaki diğer faz bölgelerine de EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Birinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizi Şekil 7.26’da verilmiştir. Nokta 1 analizinde ağırlıkça %59.66 Al, %40.34 Fe; nokta 2 analizinde %24.16 B, %0.71 O, %1.56 Al, %73.57 Fe; nokta 3 analizinde %24.84 B, %0.62 O, %13.58 Al, %60.96 Fe; tüm alan 1 (genel) analizinde ise %23.58 B, %0.94 O, %19.14 Al, %56.34 Fe tespit edilmiştir. EDS analizi sonuçlarına göre, nokta 1’deki yüksek alüminyum ve demir içeriği, bu çökeltilerin alüminyum-demir intermetaliti olduğunu göstermektedir. Nokta 1’in EDS analizi ile elde edilen değerler, XRD analiziyle belirlenen $Al_{3.25}Fe$ fazıyla örtüşmektedir. Dolayısıyla, nokta 1’in alüminyum-demir intermetaliti olduğu kesindir. Bu çökeltinin vakum ark ergitme sonrası çukurlaşma ile oluşmuş olabileceği de dikkate alınmalıdır. Vakum ark ergitme işlemi, metallerin yüksek sıcaklıklarda eritilerek hızla katılaşmasını sağlar. Bu süreçte, alüminyum ve demirin farklı termal özellikleri sıvı fazda gerilim birikimine yol açabilir. Hızlı soğuma, sıcaklık gradyanları ve bileşenlerin farklı erime noktaları, bazı bölgelerde çukurlaşmalara neden olabilir ve bu çukurlaşmalar iç gerilimlerin artması sonucu çatlak oluşumunu tetikleyebilir. Dolayısıyla, çökeltiler bu çukurlaşmanın bir sonucu olarak değerlendirilebilir ve alüminyum-demir intermetaliti oluşumunda

önemli bir rol oynamış olabilir. Nokta 2'deki EDS verileri, %73.57 Fe ve %24.16 B içeriği ile bu bölgenin muhtemelen FeB fazına ait olduğunu düşündürmektedir. FeB, bor ve demirin belirli bir orandaki birleşimi ile oluşan bir intermetalik fazdır ve analiz sonuçları bu fazın varlığını destekler niteliktedir. Nokta 3'teki veriler ise AlFe_2B_2 fazına ait olabileceğini göstermektedir. Bu faz, malzemenin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir ve nokta 3'teki EDS verileri, bu fazın tipik kompozisyonunu desteklemektedir. Genel analizde elde edilen %23.58 B, %0.94 O, %19.14 Al ve %56.34 Fe oranları, numunenin genel kompozisyonunun, bor içeriğinin yüksekliği nedeniyle borlu fazların varlığına işaret ettiğini göstermektedir. Bu analiz, alüminyum-demir intermetalik fazlar ile borlu fazların numune içerisinde bir arada bulunduğunu doğrulamakta ve mikroyapısal özelliklere katkıda bulunabilecek farklı fazların dağılımını desteklemektedir.



Şekil 7.26 : Birinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizi.

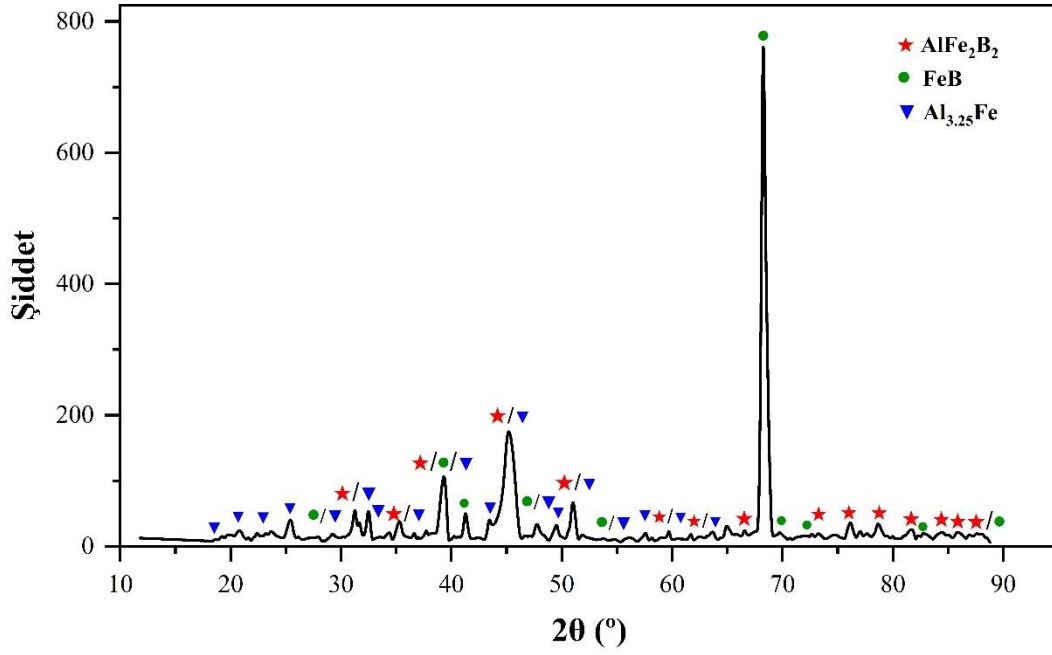
İkinci alaşımlama numunesinden elde edilen XRF sonuçlarına göre, numunede %74.96 Fe, %23.48 Al ve çok daha düşük oranlarda diğer elementler tespit edilmiştir. İkinci alaşımlama numunesinden elde edilen XRF sonuçları Çizelge 7.13'te verilmiştir.

Çizelge 7.13 : İkinci alaşımlama numunesinin XRF analizi.

Elementler	Ağırlık (%)
Fe	74.96
Cr	0.248
Al	23.48
Ti	0.145
Sb	0.063

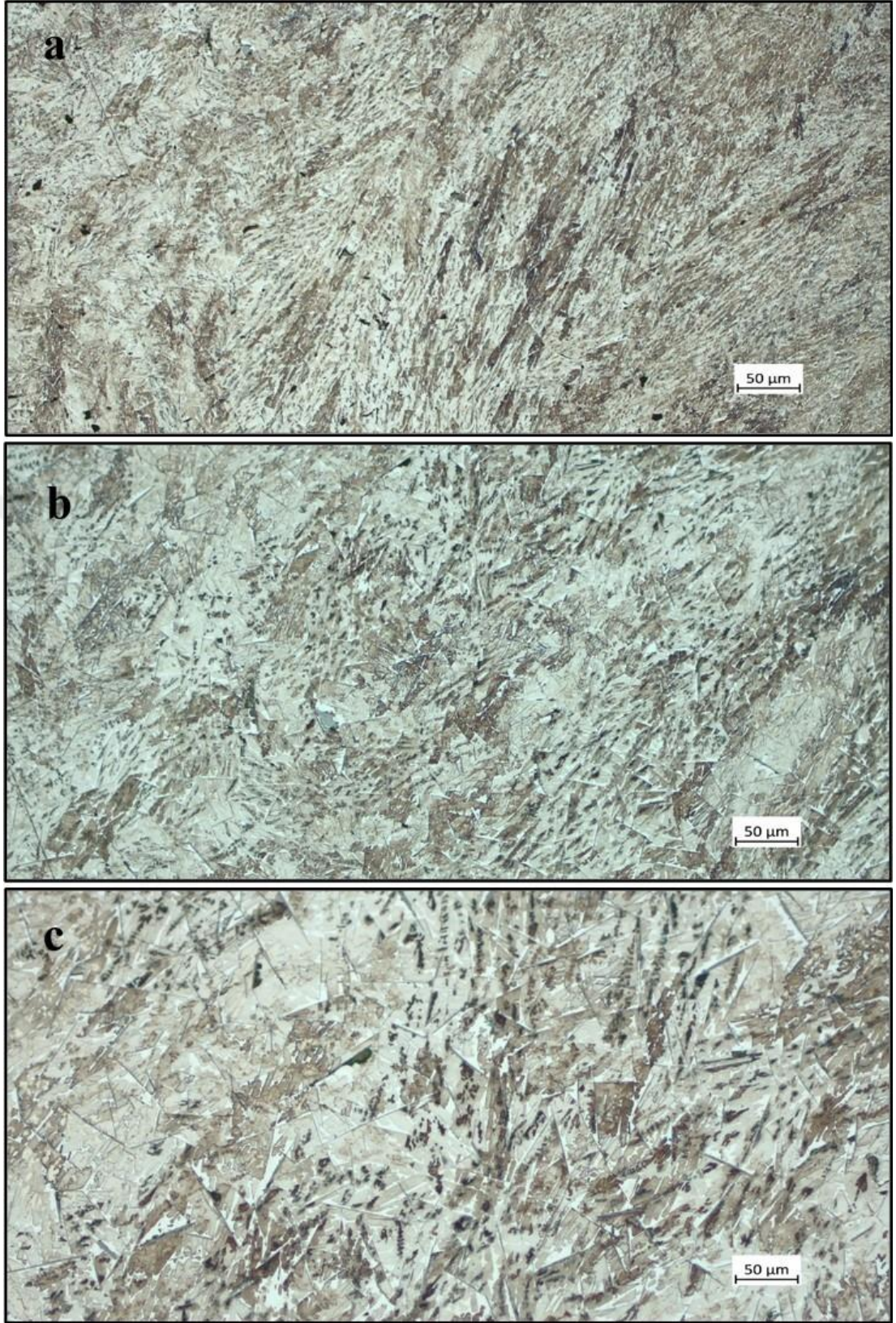
İkinci alaşımlama numunesinin XRD paterni Şekil 7.27’de verilmiştir. XRD grafiğinde, AlFe_2B_2 , FeB ve $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazlarının pikleri gözlemlenmektedir. AlFe_2B_2 , FeB ve $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazlarının kompozisyonları (ağ. %) sırasıyla %60.9, %15.9 ve %23.2 olarak hesaplanmıştır. Birinci alaşımlama numunesiyle kıyaslandığında, AlFe_2B_2 fazına ait pik sayısında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, eklenen alüminyum (Al) miktarındaki artışın AlFe_2B_2 fazının oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. Sonuç olarak, ikinci alaşımlama numunesinde daha fazla AlFe_2B_2 piki oluşmuş, böylece bu fazın malzeme içindeki varlığının güçlendiği anlaşılmaktadır.

Birinci ve ikinci alaşımlama numunelerinin XRF analiz sonuçları karşılaştırıldığında, ikinci alaşımlama numunesinde demir (Fe) içeriği %71.62’den %74.96’ya yükselirken, alüminyum (Al) içeriği %26.51’den %23.48’e gerilemiştir. Bu değişiklik, eklenen alüminyum miktarının artmasıyla demirin malzeme yapısına daha etkin bir şekilde dahil olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek alüminyum içeriği, AlFe_2B_2 fazının oluşumunu doğrudan teşvik etmiş ve XRD analizinde gözlemlenen AlFe_2B_2 pik sayısında belirgin bir artışa yol açmıştır. Her iki numunede de XRD’de gözlemlenen AlFe_2B_2 , FeB ve $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazları bulunmasına rağmen, ikinci alaşımlama numunesindeki artan alüminyum miktarı, AlFe_2B_2 fazının daha belirgin bir şekilde oluşumuna katkı sağlamıştır. Sonuç olarak, ikinci numunede daha fazla ve daha stabil intermetalik bileşenler sentezlenmiş; bu durum, AlFe_2B_2 fazının varlığının arttırılması ve diğer fazlarla olan etkileşimleri sayesinde malzemenin mikroyapısal özelliklerini iyileştirmiştir.



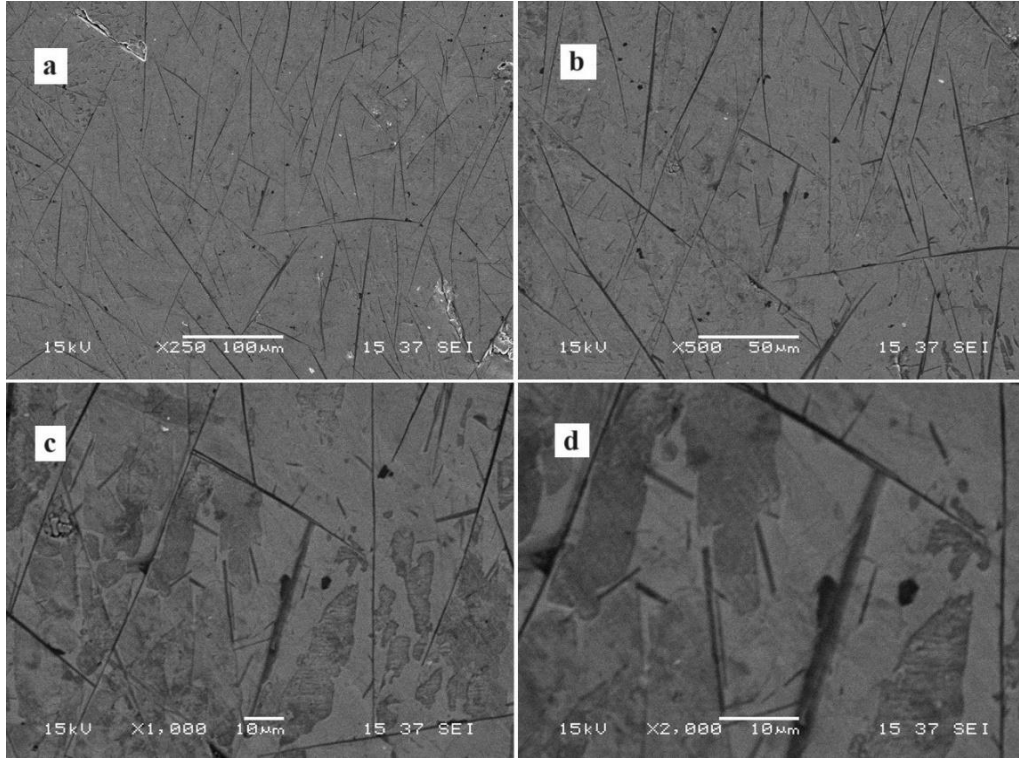
Şekil 7.27 : İkinci alaşımlama numunesinin XRD paterni.

İkinci alaşımlama numunesinin 5x, 10x ve 20x büyütmelelerdeki OM görüntüleri Şekil 7.28’de gösterilmektedir. Görüntülerde dikkat çeken düzensiz faz yapıları mevcuttur. Ayrıca, rastgele dağılmış iğnemsî yapılar, katılaşma sırasında meydana gelen çatlaklar olarak değerlendirilmekten ziyade, iğnemsî çökeltiler olarak yorumlanmıştır. Birinci numunenin yüksek büyütme ve çözünürlükte elde edilen FE-SEM görüntüsü, rastgele dağılmış iğnemsî çökeltilerin varlığını desteklemektedir. Birinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizinde iğnemsî çökeltinin üzerinden alınan EDS verileri, yüksek alüminyum ve demir içeriği ile bu çökeltilerin $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazına ait alüminyum-demir intermetaliği olduğunu göstermektedir. Birinci alaşımlama numunesinde de benzer iğnemsî çökeltiler gözlemlenmiş; ancak OM görüntüleri üzerinden yapılan değerlendirmede, ikinci alaşımlama numunesinde bu çökeltilerin yoğunluğunun belirgin şekilde arttığı tespit edilmiştir. Fazladan eklenen alüminyum miktarının iğnemsî çökeltilerin oluşumunu teşvik etmiş olabileceği düşünülmektedir. Her iki numunenin de vakum ark ergitme yöntemiyle katılaştırıldığı göz önüne alındığında, rastgele dağılmış iğnemsî çökeltilerle ilgili olarak üretim yönteminin etkisi önem kazanmaktadır. Vakum ark ergitme, metalik alaşımların homojen bir şekilde ergitilmesini sağlasa da, hızlı soğuma süreci sırasında malzeme içinde gerilim birikmesine yol açabilir. Bu gerilimler, malzemenin katılaşması sırasında iğnemsî çökeltilerin oluşumunu etkileyebilir.



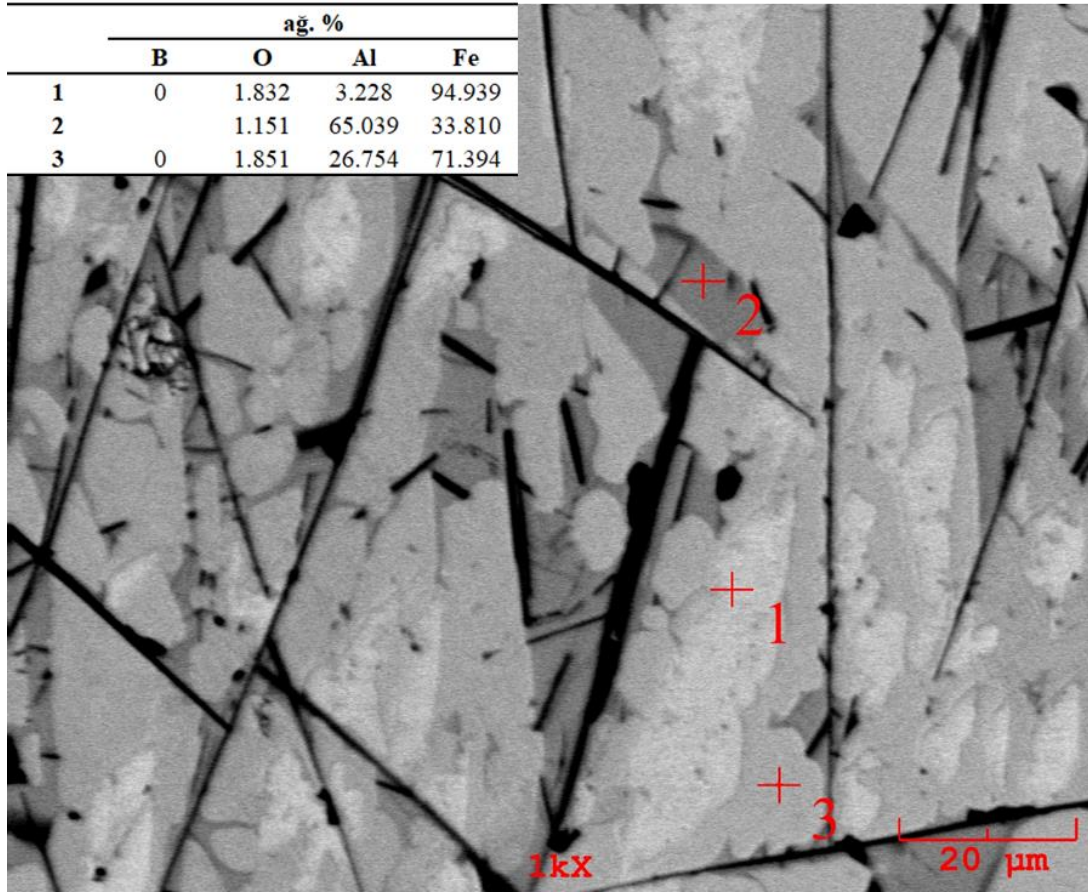
Şekil 7.28 : İkinci alâşımılama numunesinin (a) 5x, (b) 10x ve (c) 20x büyütmelerdeki OM görüntüleri.

İkinci alaşımlama numunesinin (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x ve (d) 2000x büyütmelerdeki SEM (SE) görüntüleri Şekil 7.29’da verilmiştir. SEM (SE) görüntülerine bakıldığında, OM görüntülerinde de belirgin olan rastgele dağılmış iğnemsî çökeltiler, düşük büyütmelerde öne çıkmaktadır. Büyütme oranı arttıkça, yüzeyin topografyası daha ayrıntılı bir şekilde netleşmekte ve iğnemsî çökeltiler daha belirgin hale gelmektedir. Ayrıca, bu iğnemsî çökeltilerin boylarının, birinci alaşımlama numunesine kıyasla daha uzun olduğu gözlemlenmektedir. Bunun nedeni, fazlardan eklenen alüminyum miktarının malzemedeki gerilimlerin artmasına yol açması ve böylece iğnemsî çökeltilerin oluşumunu teşvik etmesi olarak değerlendirilmektedir. Her iki numune de vakum ark ergitme yöntemiyle katılaştırıldığı için, bu yöntem metalin ergitilmesi ve ardından soğutulması sırasında malzeme içindeki gerilimlerin dağılımını etkileyebilir. Bu durum, hızlı soğuma süreci nedeniyle iç yapıda farklı stres alanlarının oluşmasına sebep olarak iğnemsî çökeltilerin gelişimini tetikleyebilir. Dolayısıyla, vakum ark ergitme yöntemi, iğnemsî yapıların oluşumunda belirleyici bir faktör olarak değerlendirilmektedir. Bu bulgular, vakum ark ergitme yönteminin malzemenin mikro yapısını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.



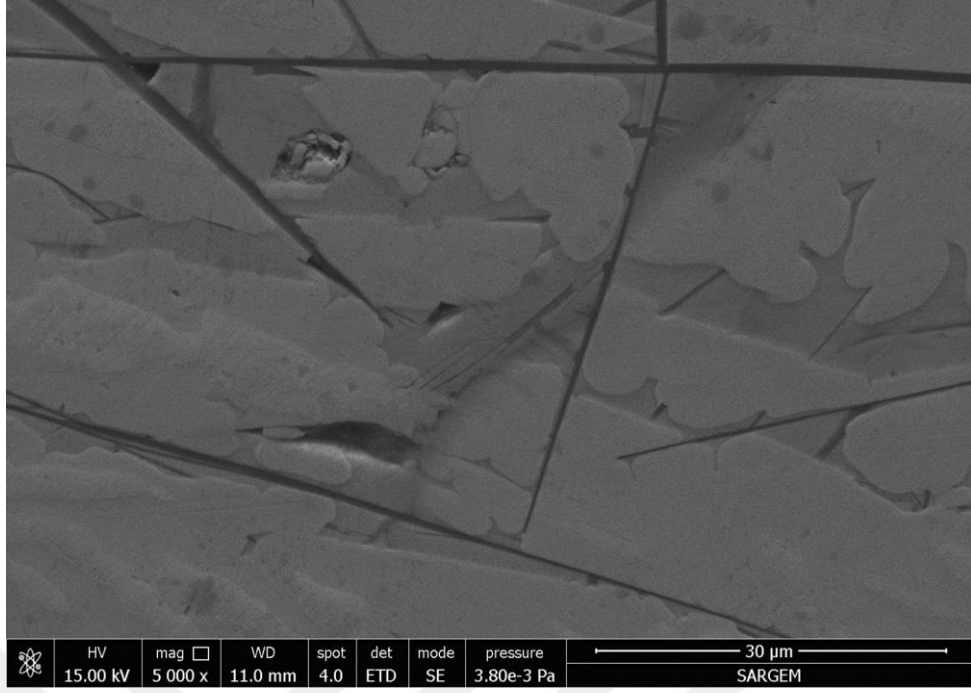
Şekil 7.29 : İkinci alaşımlama numunesinin (a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x ve (d) 2000x büyütmelerdeki SEM (SE) görüntüleri.

İkinci alaşımlama numunesinin SEM-EDS analizi Şekil 7.30'da verilmiştir. Şekil 7.30'a bakıldığında 1 numaralı beyaz, 2 numaralı koyu gri ve üç numaralı gri bölgelere EDS analizi yapılmıştır. 1 numaralı analiz bölgesinde ağırlıkça %0 B, %1.832 O, %3.228 Al, %94.939 Fe, 2 numaralı analiz bölgesinde %1.151 O, %65.039 Al, %33.810 Fe ve 3 numaralı analiz bölgesinde ise %0 B, %1.851 O, %26.754 Al, %71.394 Fe tespit edilmiştir. 1 numaralı beyaz bölgedeki yüksek demir içeriği (%94.939 Fe), bu bölgenin FeB fazına ait olabileceğini göstermektedir. Bu durum, alüminyum ve diğer elementlerin düşük yüzdeleriyle birlikte, demirin bu faz içinde baskın bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Diğer yandan, 2 numaralı koyu gri bölgedeki yüksek alüminyum içeriği (%65.039 Al) ile mevcut demir içeriği, bu bölgenin $Al_{3.25}Fe$ fazına ait olduğunu göstermektedir. Bu fazın varlığı, malzeme içerisinde alüminyumun faz dağılımında önemli bir rol oynadığını işaret etmektedir. 3 numaralı gri bölgede ise alüminyum ve demir içeriği dikkate alındığında, bu bölgenin $AlFe_2B_2$ fazına ait olabileceği ihtimali öne çıkmaktadır. XRD analizinde gözlemlenen $AlFe_2B_2$ fazının varlığı, 3 numaralı bölgedeki kompozisyon ile desteklenmektedir. Dolayısıyla, 3 numaralı bölgenin, bu fazın varlığını yansıtan bir yapı sergilediği sonucuna varılabilir. Bu değerlendirmeler, EDS analiz sonuçlarıyla XRD bulgularının entegrasyonunu sağlamak ve malzemenin mikro yapısal özelliklerinin anlaşılmasına katkı sunmaktadır.



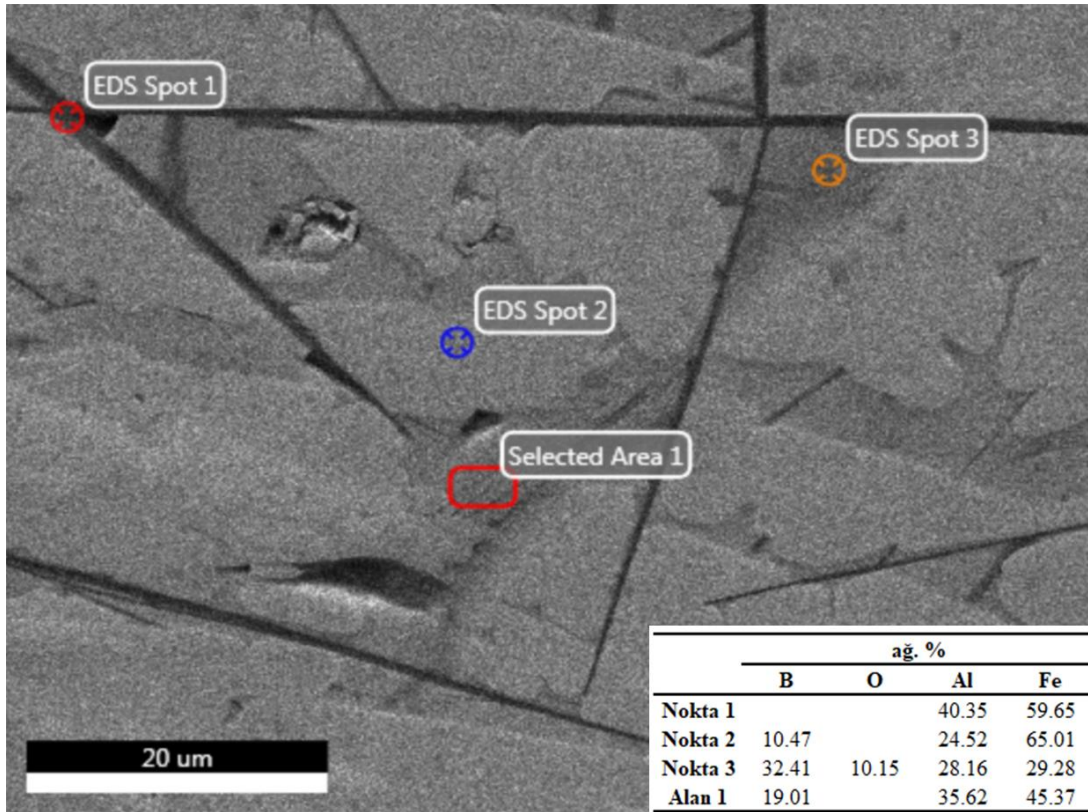
Şekil 7.30 : İkinci alaşımlama numunesinin SEM-EDS analizi.

İkinci alaşımlama numunesinin 5000x büyütmedeki FE-SEM (SE) görüntüsü Şekil 7.31’de verilmiştir. Birinci alaşımlama numunesinin FE-SEM (SE) görüntüsünde de gözlemlenen ve alüminyum-demir intermetalığı olduğu belirlenen iğnemsî çökeltilerin boylarının uzadığı görülmektedir. Bu uzama, fazladan eklenen alüminyum miktarının malzemedeki gerilimleri arttırmış olabileceğini göstermektedir. Daha önceki optik mikroskop ve SEM analizlerinde de benzer bir ilişki gözlemlenmiş; artan alüminyum miktarının iğnemsî çökeltilerin boylarını belirgin bir şekilde arttırdığı tespit edilmiştir. Bu gözlemler, malzemedeki gerilimlerin artmasının, iğnemsî yapıların daha belirgin hale gelmesine yol açtığını desteklemektedir. İkinci alaşımlama numunesinde iğnemsî çökeltilerin boylarının uzaması, faz dağılımı ve mikroyapıdaki stres birikimlerinin farklılaştığını göstermektedir. Bu durum, alüminyum-demir intermetalik fazlarının yoğunlaşması ve vakum ark ergitme yöntemiyle gerçekleşen hızlı soğumanın etkisiyle açıklanabilir. Artan alüminyum miktarının, malzemenin mikroyapı özellikleri ve mekanik performansı üzerinde doğrudan etkili olduğu böylece söylenebilir.



Şekil 7.31 : İkinci alaşımlama numunesinin 5000x büyütmedeki FE-SEM (SE) görüntüsü.

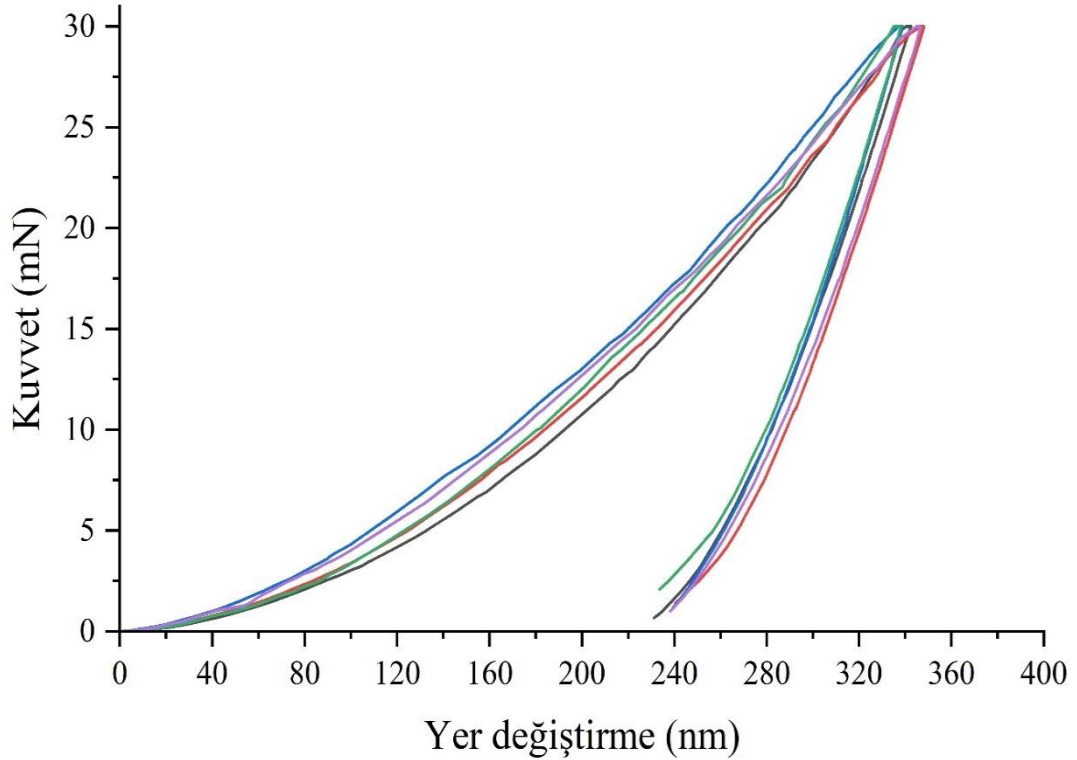
Şekil 7.32’de ikinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizi verilmiştir. Nokta 1 analizinde ağırlıkça %40.35 Al, %59.65 Fe; nokta 2 analizinde %10.47 B, %24.52 Al, %65.01 Fe; nokta 3 analizinde %32.41 B, %10.15 O, %28.16 Al, %29.28 Fe; alan 1 analizinde ise %19.01 B, %35.62 Al, %45.37 Fe tespit edilmiştir. EDS analizi sonuçlarına göre, nokta 1’deki yüksek alüminyum ve demir içeriği, iğnemsî çökeltilerin alüminyum-demir intermetaliti olduğunu açıkça göstermektedir ve bu nokta, XRD’de tespit edilen $Al_{3.25}Fe$ fazı ile eşleştirilebilir. Bu durum daha önce birinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizinde de tespit edilmiştir. Nokta 2’deki %10.47 bor, %24.52 alüminyum ve %65.01 demir içeriği, $AlFe_2B_2$ ya da FeB fazlarına işaret edebilir. Nokta 3’teki yüksek bor (%32.41) ve oksijen (%10.15) oranları ile birlikte bulunan Al ve Fe içerikleri ise $AlFe_2B_2$ fazına ait olabileceğini göstermektedir. Alan 1’de ise %19.01 bor, %35.62 alüminyum ve %45.37 demir bulunması, bu bölgenin de $AlFe_2B_2$ intermetalik fazına ait olduğunu göstermektedir. Bu durum, Al-Fe-B sistemindeki fazların varlığını ve dağılımını netleştirirken, vakum ark ergitme işleminin sonuçlarını da ortaya koymaktadır. Özellikle bor içeriğinin yüksekliği, malzemenin mekanik özelliklerini arttırabilir ve iç gerilimlerin yönetilmesine yardımcı olabilir. Ancak, iç gerilimlerin artması, malzemenin çatlak ve çukurlaşma gibi yapısal zayıflıklara karşı duyarlılığını arttırabilir.



Şekil 7.32 : İkinci alaşımlama numunesinin FE-SEM-EDS analizi.

İkinci alaşımlama numunesindeki AlFe_2B_2 fazına ait beş noktadan nanoindentasyon testi ile ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümlerde, sertlik ve Young modülü değerlerinin her iki özellik için de ölçüm noktaları arasında oldukça tutarlı olduğu tespit edilmiştir. Beş noktadan elde edilen ortalama sertlik değeri 1248.784 Vickers (12.25 GPa) ve Young modülü ortalaması ise 284.130 GPa olarak hesaplanmıştır. AlFe_2B_2 MAB faz bileşiğine ait kuvvet (mN)-yer değiştirme (nm) eğrileri Şekil 7.33’de sunulmuştur. Bu eğriler, AlFe_2B_2 fazının mekanik özelliklerini görsel olarak ortaya koymakta ve test edilen beş farklı noktada kuvvet-yer değiştirme ilişkisini detaylı bir şekilde yansıtarak fazın test edilen bölgesindeki mikroyapısal homojenliğini ve ölçüm sonuçlarının güvenilirliğini desteklemektedir. Eğriler arasındaki yüksek benzerlik, sertlik (Vickers) ve Young modülü (GPa) verileriyle uyumlu olup, malzemenin test edilen bölgesinde benzer mekanik özellikler sergilediğini ve bu nedenle ölçümlerin güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Kuvvetin artışıyla birlikte yer değiştirme miktarındaki değişim, malzemenin elastik ve plastik deformasyon özelliklerini ayırtmak için önemli bir veri sağlamaktadır. Eğrilerde gözlemlenen mekanik tepkiler, AlFe_2B_2 fazının yük altında minimal yer değiştirme gösterdiğini ve dolayısıyla yüksek mukavemet ve sertlik özelliklerine sahip olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, eğriler arasındaki

tutarlılık, veri güvenilirliğini ve ölçüm yönteminin doğruluğunu teyit etmekte; bu da test sonuçlarının güvenilirliğini ve tekrar edilebilirliğini desteklemektedir. Genel olarak, Şekil 7.33'deki eğriler, AlFe_2B_2 fazının mekanik performansını detaylı bir şekilde değerlendirmek için kapsamlı ve güvenilir bir temel sunmaktadır.



Şekil 7.33 : İkinci alaşımlama numunesindeki AlFe_2B_2 fazı üzerinde yapılan nanoindentasyon testine ait kuvvet-yer değiştirme eğrileri.

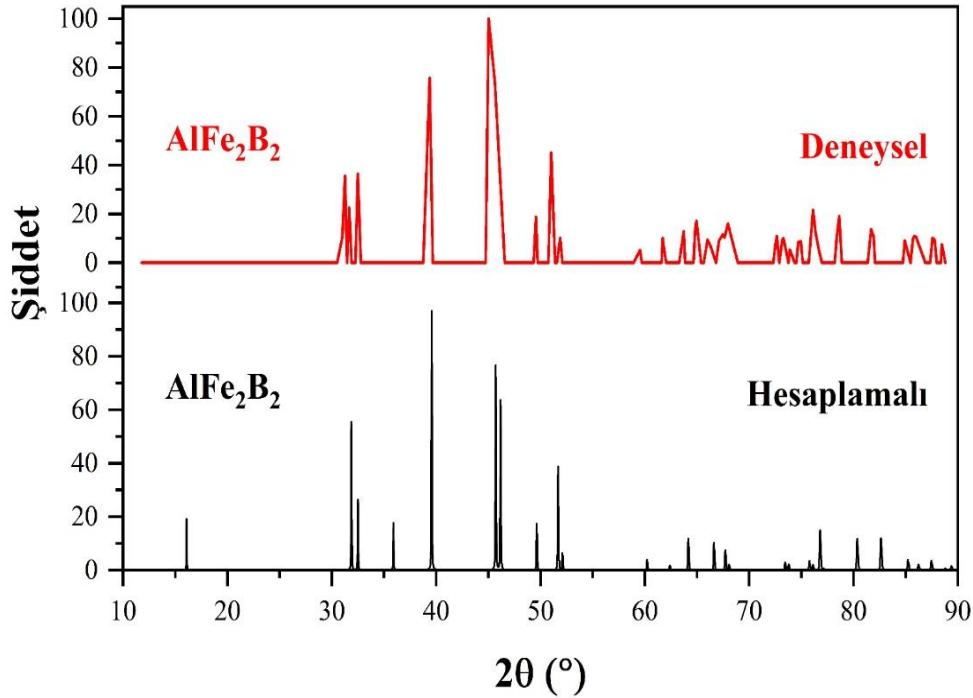
Nanoindentasyon testi ile sertlik ve Young modülü gibi mekanik özellikleri tespit edilen AlFe_2B_2 MAB fazına ait sonuçlar, literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmış ve bu sonuçların literatürle büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmüştür. AlFe_2B_2 MAB fazının deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sertlik (H_V) ve Young modülü (E) değerlerinin literatürle karşılaştırması Çizelge 7.14'te verilmiştir. Bu karşılaştırmalar, test edilen beş noktanın her birindeki ölçüm sonuçlarının tutarlılığı ve güvenilirliğini göstermektedir. İğnemesi çökeltiler $\text{Al}_{3.25}\text{Fe}$ fazına ait olup, ölçümler yalnızca AlFe_2B_2 faz bölgesinden alınmıştır. Bu durum, elde edilen sertlik ve Young modülü değerlerinin AlFe_2B_2 fazının mekanik özelliklerini doğru bir şekilde yansıttığını göstermektedir.

Çizelge 7.14 : AlFe_2B_2 MAB fazının deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sertlik ve Young modülü değerlerinin literatürle karşılaştırması.

	H_v (GPa)	E (GPa)
Bu çalışma	12.25	284.13
Ref. [10]	12.8	-
Ref. [89]	-	264.5

7.3 Hesaplamalı ve Deneysel Çalışma Bulgularının Karşılaştırmalı Analizi

AlFe_2B_2 MAB fazının XRD paterni FullProf Suite [108] yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. İkinci alaşımlama numunesine ait AlFe_2B_2 XRD paterni ile simüle edilmiş AlFe_2B_2 XRD paterninin karşılaştırması, Şekil 7.34'te gösterilmiştir. Simüle edilmiş AlFe_2B_2 pikleri ile ikinci alaşımlama numunesine ait AlFe_2B_2 pikleri arasında yakın bir uyum gözlemlenmektedir. Bu uyum, simülasyonun yüksek doğrulukla gerçekleştirildiğini ve deneysel verilerin geçerliliğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, simülasyonun AlFe_2B_2 'nin kristal yapısını ve fazlarını doğru bir şekilde yansıttığı anlaşılmaktadır. Deneysel ölçümlerin titizlikle yapıldığı ve sonuçların geçerliliğinin desteklendiği ortaya konmuştur. Bu durum, elde edilen verilerin ve modelin güvenilirliğini artırırken, gelecekteki çalışmalara sağlam bir temel oluşturmaktadır.



Şekil 7.34 : AlFe_2B_2 'ye ait hesaplamalı ve deneysel XRD paternlerinin karşılaştırması.

Çizelge 7.15'te AlFe_2B_2 MAB fazının DFT hesaplamaları ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sertlik (H_V) ve Young modülü (E) değerleri karşılaştırılmıştır. DFT ve deneysel bulgular arasında sertlikte %74.7 ve Young modülünde %81.3 uyum tespit edilmiştir. DFT hesaplamaları sırasında, kristal yapıda olabilecek mikroyapısal kusurlar, dislokasyonlar, boşluklar veya tane sınırları gibi gerçek malzemelerde bulunan heterojenlikler göz önünde bulundurulmaz. Deneysel numunelerde bu tür yapısal kusurlar ve heterojenlikler, sertlik ve Young modülü gibi mekanik özellikleri etkileyebilir ve bu da DFT hesaplamaları ile deneysel sonuçlar arasında farklılıklar yaratabilir. Bununla birlikte, tespit edilen bu yüksek uyum, DFT hesaplamaları ile deneysel çalışmalar arasında dikkat çekici bir benzerlik sağladığını göstermekte ve DFT yönteminin malzemelerin mekanik özelliklerinin tahmininde etkili bir araç olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 7.15 : AlFe_2B_2 MAB fazının DFT hesaplamaları ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen mekanik özelliklerinin karşılaştırması.

	H_V (GPa)	E (GPa)
DFT	16.4	349.3
Deney (Nanoindentasyon)	12.25	284.13
Uyum (%)	74.7	81.3



8.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ borürlerinin elektronik yapıları (bant yapısı, TDOS, PDOS, alfa ve beta DOS), kimyasal bağlanma özellikleri ve $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ ($x= 0-1$; TM= Cr, V) borürlerinin mekanik özellikleri DFT hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmada, AlFe_2B_2 MAB faz bileşiği SHS ve vakum ark ergitme teknikleri birleştirilerek üretilmiştir. XRF, XRD, OM, SEM-EDS, FE-SEM-EDS ve nanoindentasyon testi kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hesaplamalı çalışmalardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Hesaplamalı (modelleme) ve deneysel çalışmalardan çıkarılan önemli sonuçlar şunlardır:

1. Dördüncü alaşım elementi miktarının artışı ile kristal hacminin arttığı tespit edilmiştir. Dahası, dördüncü alaşım elementi olarak vanadyum içeren borürler, krom içeren borürlere kıyasla kristal hacminde daha büyük bir artış göstermiştir.
2. AlFe_2B_2 , $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ borürleri metalik ve iletken özellikler göstermiştir. Ayrıca, AlFe_2B_2 ve $\text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2$ borürleri manyetik özellik sergilerken, $\text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2$ 'de manyetik özellik tespit edilmemiştir.
3. Borürlerin bağlanmasında metalik, iyonik ve kovalent olmak üzere üç temel kimyasal bağın önemli katkılar sağladığı görülmüştür. Özellikle, B-B arasında güçlü kovalent bağlar, geçiş metali (TM) - B arasında iyonik-kovalent bağlar ve TM-TM arasında metalik bağlar, kovalent etkileşimlerle birlikte tespit edilmiştir.
4. AlFe_2B_2 için elde edilen elastik sabitler, Cauchy basınçları, bulk modülü, kayma modülü, Young modülü, Poisson oranı, Pugh oranı, teorik Vickers sertliği ve elastik anizotropi indeksleri (A_1 , A_2 , A_3 , A_B , A_G , A^U), diğer hesaplamalı bulgularla iyi bir uyum göstermiştir.

5. Hesaplanan elastik sabitlerden, tüm borürlerin mekanik stabilite kriterlerini sağladığı tespit edilmiştir. Bu sebeple, tüm borürler mekanik olarak stabildir. Ayrıca, tüm borürlerde C_{11} değerinin C_{22} ve C_{33} değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, borürlerin a-ekseni boyunca uygulanan basınca karşı b ve c eksenlerine göre daha yüksek bir dayanım sergileyeceğini göstermektedir. Ayrıca, C_{11} değerinin diğer değerlerden büyük olması, kuvvetli B-B bağlarının tüm kristallerde a-ekseni boyunca baskın olduğunu ortaya koymaktadır.
6. AlFeCrB_2 'nin en yüksek bulk modülüne sahip olduğu tespit edilmiştir, bu da düşük sıkıştırılabilirliğini göstermektedir. Bu özellik, borürdeki güçlü kimyasal bağların varlığına işaret etmektedir. Ayrıca, borürler arasında Young modülü büyüklük sıralaması şu şekildedir: $\text{AlFeCrB}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFe}_2\text{B}_2 > \text{AlFeVB}_2$. Kayma modülü büyüklük sıralaması ise şu şekildedir: $\text{AlFeCrB}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFeVB}_2 > \text{AlFe}_2\text{B}_2$. Debye sıcaklığı sıralaması da $\text{AlFeCrB}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{B}_2 > \text{AlFeVB}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{B}_2 > \text{AlFe}_2\text{B}_2$ şeklindedir. Dolayısıyla, AlFeCrB_2 'nin en yüksek deformasyon direncini sergilemesi beklenmektedir. Ayrıca, AlFeCrB_2 'nin en yüksek sertliğe sahip olduğu, AlFe_2B_2 'nin ise en düşük sertliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Borürlerin kırılgen yapısı, Cauchy basıncı, Poisson oranı ve Pugh oranı ile doğrulanmaktadır.
7. En büyük küresellikten sapma AlFe_2B_2 'de bulunurken, en az sapma AlFeCrB_2 'de gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, AlFe_2B_2 en yüksek düzeyde anizotropi sergilerken, AlFeCrB_2 en düşük düzeyde anizotropi sergilemektedir. Bu ayrım, AlFe_2B_2 'de C_{11} ve C_{33} elastik sabitleri arasındaki en büyük fark ($C_{11}-C_{33} = 137.5$) ile AlFeCrB_2 'deki en küçük fark ($C_{11}-C_{33} = 41.9$) tarafından desteklenmektedir.
8. AlFe_2B_2 MAB fazında, eksiltelen Fe'nin yerine Cr veya V elementinin eklenmesi, sertlik, gevreklik (Pugh oranında azalma) ve izotropi (evrensel anizotropi indekisinde düşüş) gibi belirli mekanik özelliklerde önemli artışlara yol açtığı tespit edilmiştir.
9. $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{TM}_x\text{B}_2$ 'de, x değerleri 0.25 ve 0.5 olduğunda, vanadyumun, kroma kıyasla rijitlikte (daha yüksek Young modülü ile sonuçlanan) daha büyük bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Ancak, $x = 1$ olduğunda, kromun etkisi artmaya devam

ederken, vanadyum için ters bir eğilim gözlemlenmiştir. Ayrıca, dördüncü alaşım elementinin artan varlığı ile izotropinin arttığı görülmüştür. Dahası, izotropideki artışta kromun vanadyumdan daha etkili olduğu fark edilmiştir.

10. Cr-B'nin Mulliken bağ popülasyonunun V-B'ninkinden daha büyük olması, Cr-B'nin V-B'ye göre daha yüksek bağ kuvvetine sahip olduğunu gösterir ve bu da AlFeCrB_2 'nin en yüksek sertlik, elastik modüller (bulk modülü, kayma modülü ve Young modülü) ve Debye sıcaklığına sahip olduğu sonucunu desteklemektedir.
11. Dördüncü alaşım elementlerinin AlFe_2B_2 'nin sertlik, Young modülü ve elastik anizotropi gibi mekanik özellikleri üzerinde olumlu bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, AlFe_2B_2 'nin yalnızca manyetokalorik etki değil, aynı zamanda mekanik özellikler açısından da potansiyel taşıdığı anlaşılmaktadır.
12. SHS ürününde hedeflenen ferroborun (FeB) yanı sıra AlFe_2B_2 fazının da oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum, alüminyumun yalnızca redükleyici olarak değil, aynı zamanda hammadde olarak da görev yaptığını göstermektedir.
13. SHS ürününün vakum ark ergitme tekniği kullanılarak alüminyum ile alaşımlanması, faz yapısını çeşitlendirerek yeni bir faz olan $\text{Al}_{3,25}\text{Fe}$ 'nin oluşumuna yol açmıştır.
14. Fazlardan %100 Al eklenen numunenin (ikinci alaşımlama numunesi) XRD paterninde, AlFe_2B_2 piklerinin sayısının, fazlardan %50 Al eklenen numuneye (birinci alaşımlama numunesi) kıyasla arttığı gözlemlenmiştir. Birinci alaşımlama numunesinin XRD analizinde AlFe_2B_2 fazının kompozisyonu ağırlıkça %46.8 olarak hesaplanırken, ikinci alaşımlama numunesinde %60.9 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, eklenen Al miktarındaki artışın AlFe_2B_2 fazının oluşumunu desteklediğini göstermektedir.
15. OM, SEM ve FE-SEM incelemeleri sonucunda her iki alaşımlama numunesinin yüzeyinde de iğnemsî çökeltiler tespit edilmiştir. İğnemsî bir çökeltinin üzerinde yapılan EDS analizinde yüksek miktarda alüminyum ve demir içeriği belirlenmiş, ayrıca XRD paternlerinde $\text{Al}_{3,25}\text{Fe}$ fazının tespiti, iğnemsî çökeltilerin alüminyum-demir intermetaliği olduğunu doğrulamıştır.

16. Alaşımlama numuneleri karşılaştırıldığında, ikinci alaşımlama numunesinde iğnemsî çökeltilerin daha uzun ve yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Bu farklılık, eklenen alüminyum miktarındaki artışın iğnemsî çökelti oluşumunu desteklediğini göstermektedir.
17. İkinci alaşımlama numunesindeki AlFe_2B_2 fazının nanoindentasyon testi sonucunda, beş farklı noktada ölçülen sertlik değerlerinin ortalaması 1248.784 Vickers (12.25 GPa) ve Young modülü ortalaması ise 284.130 GPa olarak belirlenmiştir. Bu ölçümlerde, sertlik ve Young modülü değerlerinin her iki özellik için de ölçüm noktaları arasında oldukça tutarlı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, AlFe_2B_2 fazının mekanik performansını değerlendirirken, fazın test edilen bölgesindeki mikroyapısal homojenliğini de ortaya koymaktadır, çünkü sertlik ve Young modülü değerlerinin ölçüm noktaları arasında tutarlılık göstermesi, malzemenin bu bölgede yapısal özelliklerin tutarlı olduğunu ve fazın test edilen bölgesinde mikroyapısal açıdan homojen bir dağılım sergilediğini göstermektedir.
18. Nanoindentasyon testi ile sertlik ve Young modülü gibi mekanik özellikleri tespit edilen AlFe_2B_2 MAB fazına ait sonuçlar, literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmış ve bu sonuçların literatürle büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmüştür.
19. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların, hesaplamalı çalışmalardan elde edilen bulgularla uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Simüle edilmiş AlFe_2B_2 pikleri ile deneysel çalışmalara ait AlFe_2B_2 pikleri arasında yakın bir uyum görülmüştür. Bu uyum, modellemenin deneysel sonuçları doğru bir şekilde tahmin etme yeteneğini ortaya koymakta ve malzeme biliminde kullanılan hesaplamalı yaklaşımın geçerliliğini desteklemektedir.
20. AlFe_2B_2 MAB fazının DFT hesaplamaları ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sertlik ve Young modülü değerleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, sertlikte %74.7 ve Young modülünde %81.3 oranında bir uyum göstermiş olup, bu yüksek uyum, DFT hesaplamaları ile deneysel bulgular arasında dikkat çekici bir benzerlik sağlamak ve gelecekteki çalışmalar için umut verici bir temel oluşturmaktadır.

AlFe_2B_2 MAB fazının DFT hesaplamaları ve deneysel çalışmalarının entegre bir şekilde ele alınması, malzemenin davranışını daha kapsamlı bir şekilde anlamak ve uygulama potansiyelini daha doğru bir şekilde değerlendirmek için kritik bir yaklaşımdır. Bu bağlamda, Cr ve V katkılı borürler için mevcut DFT hesaplamalarının deneysel verilerle desteklenmesi, bu malzemelerin özelliklerini daha iyi anlamak ve gelecekteki uygulamalarını optimize etmek için önemli bir araştırma yönü olarak değerlendirilebilir.





KAYNAKLAR

- [1] **Zhang, Y., et al.** (2022). Preparation of Fe_2AlB_2 material via thermal explosion induced by spark plasma sintering. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 10(1), 262–269.
- [2] **Carlsson, A.** (2022). *Computational prediction of novel MAB phases* (Licentiate thesis). Linköping University Electronic Press.
- [3] **Kota, S.S.** (2019). *Synthesis and Characterization of the MAB Phases: Ternary, Nanolayered Transition Metal Borides* (Doctoral dissertation). Drexel University.
- [4] **Rezaie, A.A.** (2021). *Synthesis and Characterization of Ternary Layered Transition Metal Borides and Chalcogenides for Energy Applications* (Doctoral dissertation). University of California, Riverside.
- [5] **Dai, F.-Z., Feng, Z., and Zhou, Y.** (2017). Easily tiltable BAIB linear chain: The origin of unusual mechanical properties of nanolaminated MAB phases $(\text{CrB}_2)_n\text{CrAl}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 462–466.
- [6] **Liu, J., et al.** (2018). Thermal stability and thermal shock resistance of Fe_2AlB_2 . *Ceramics International*, 44(13), 16035–16039.
- [7] **Nair, V.G., et al.** (2022). 2D MBenes: a novel member in the flatland. *Advanced Materials*, 34(23), 2108840.
- [8] **Kádas, K., et al.** (2017). AlM_2B_2 ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$): a group of nanolaminated materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(15), 155402.
- [9] **Hanner, L.A., et al.** (2021). Synthesis, characterization and first principle modelling of the MAB phase solid solutions: $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{AlB}_2$ and $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{AlB}_4$. *Materials Research Letters*, 9(2), 112–118.
- [10] **Potanin, A.Y., et al.** (2024). Fabrication of high-strength magnetocaloric Fe_2AlB_2 MAB phase ceramics via combustion synthesis and hot pressing. *Materialia*, 33, 101993.
- [11] **Etman, A.S., et al.** (2023). Computationally Driven Discovery of Quaternary Tantalum-Based MAB-Phases: $\text{Ta}_4\text{M}''\text{SiB}_2$ ($\text{M}'' = \text{V, Cr, or Mo}$): Synthesis, Characterization, and Elastic Properties. *Crystal Growth & Design*.
- [12] **Carlsson, A., Rosen, J., and Dahlqvist, M.** (2022). Theoretical predictions of phase stability for orthorhombic and hexagonal ternary MAB phases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(18), 11249–11258.
- [13] **Khazaei, M., et al.** (2019). Novel MAB phases and insights into their exfoliation into 2D MBenes. *Nanoscale*, 11(23), 11305–11314.

- [14] **Raabe, D.** (1998). *Computational materials science: the simulation of materials microstructures and properties*. Wiley-Vch.
- [15] **LeSar, R.** (2013). *Introduction to computational materials science: fundamentals to applications*. Cambridge University Press.
- [16] **Giustino, F.** (2014). *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press.
- [17] **Barber, Z.** (2005). *Introduction to materials modelling*. Maney Pub.
- [18] **Andreoni, W., and Yip, S.** (2020). *Handbook of materials modeling*. Springer.
- [19] **Kınacı, A.** (2007). *First principles investigation of hydrogen storage in intermetallic systems* (Master's thesis). Middle East Technical University.
- [20] **Cheng, Y., Wang, T., and Zhang, G.** (2021). *Artificial intelligence for materials science*. Springer.
- [21] **Keçik, D.** (2013). *First-principles investigation of the optical properties of gold and its alloys* (Doctoral dissertation). École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [22] **Choudhary, K., et al.** (2020). The joint automated repository for various integrated simulations (JARVIS) for data-driven materials design. *NPJ Computational Materials*, 6(1), 173.
- [23] **Nguyen, D., Tao L., and Li Y.** (2022). Integration of machine learning and coarse-grained molecular simulations for polymer materials: physical understandings and molecular design. *Frontiers in Chemistry*, 9, 820417.
- [24] **Wang, R., et al.** (2020). Suggest a new approach to fabricate AlFe_2B_2 . *Computational Materials Science*, 171, 109239.
- [25] **Jeitschko, W.** (1969). The crystal structure of Fe_2AlB_2 . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(1), 163–165.
- [26] **Materials Science International Team, M.i.m.c., and Rogl P.** (2008). Aluminium–Boron–Iron: iron systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. In *Iron Systems, Part 1: Selected Systems from Al-B-Fe to C-Co-Fe* (pp. 9–19). Springer.
- [27] **ElMassalami, M., Oliveira, D.D.S., and Takeya, H.** (2011). On the ferromagnetism of AlFe_2B_2 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(16), 2133–2136.
- [28] **Lejeune, B.T.** (2019). *Composition-Lattice Interactions in Ternary Transition-Metal Boride Ferromagnetic Systems* (Doctoral dissertation). Northeastern University.
- [29] **Wang, S., et al.** (2022). Substitution effects on the magnetic phase transition and magnetocaloric effects in nanolaminated AlFe_2B_2 alloys. *AIP Advances*, 12(3).

- [30] **Tran, H.B., et al.** (2022). Effect of magnetocrystalline anisotropy on magnetocaloric properties of an AlFe_2B_2 compound. *Physical Review B*, 105(13), 134402.
- [31] **Wang, Q., Ding, H., and Tian F.** (2023). Temperature dependent mechanical properties of MAB phase Fe_2AlB_2 . *Computational Condensed Matter*, 34, e00786.
- [32] **Ke, L., Harmon, B.N., and Kramer, M.J.** (2017). Electronic structure and magnetic properties in T_2AlB_2 (T= Fe, Mn, Cr, Co, and Ni) and their alloys. *Physical Review B*, 95(10), 104427.
- [33] **Tan, X., et al.** (2013). Magnetocaloric effect in AlFe_2B_2 : toward magnetic refrigerants from earth-abundant elements. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. 135(25), 9553–9557.
- [34] **Cheng, Y., et al.** (2014). Structural, electronic and elastic properties of AlFe_2B_2 : First-principles study. *Computational materials science*, 92, 253–257.
- [35] **Li, N., et al.** (2017). Rapid synthesis, electrical, and mechanical properties of polycrystalline Fe_2AlB_2 bulk from elemental powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(10), 4407–4411.
- [36] **Samanta, B., Loh, Y.L., and Çakır, D.** (2024). Exploring Doping Effects on Magnetocaloric, Magnetoelastic, and Magnetostriction Properties of Fe_2AlB_2 : A First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(3), 1230–1242.
- [37] **Loudaini, A., et al.** (2021). Magnetic properties, magnetocaloric effect and cooling performance of AlFe_2B_2 compound: Ab initio, Monte Carlo and numerical modeling study. *Materials Science and Engineering: B*, 264, 114935.
- [38] **Kawanami, T., and Vuarnoz, D.** (2015). Overview of Deployment of Magnetic Refrigeration in Heat Pump Systems. *Newsletter-Iea Heat Pump Center*, 33(4), 24–28.
- [39] **Akdemir, M., Ekren, O., and Yılancı, A.** (2014). Manyetokalorik Malzemeler ve Manyetik Soğutmanın Temelleri. *TTMD yayınları*, 15-26.
- [40] **Kitanovski, A., et al.** (2015). Magnetocaloric energy conversion. *Green energy and technology*, 179.
- [41] **Swathi, D., et al.** (2023). Magnetocaloric materials for green refrigeration. In *Green energy systems* (pp. 187–205). Elsevier.
- [42] **Cedervall, J., et al.** (2019). Magnetic and mechanical effects of Mn substitutions in AlFe_2B_2 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 482, 54–60.
- [43] **Hirt, S., et al.** (2016). $\text{AlFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{B}_2$ ($x = 0-0.30$): T_C Tuning through Co Substitution for a Promising Magnetocaloric Material Realized by Spark Plasma Sintering. *Inorganic Chemistry*, 55(19), 9677–9684.
- [44] **Barua, R., et al.** (2019). Enhanced room-temperature magnetocaloric effect and tunable magnetic response in Ga-and Ge-substituted AlFe_2B_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 1030–1038.

- [45] **Takahashi, K., and Takahashi, L.** (2024). *Materials Informatics and Catalysts Informatics: An Introduction*. Springer Nature.
- [46] **Sholl, D.S., and Steckel, J.A.** (2022). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- [47] **Cramer, C.J.** (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
- [48] **Mermer, E.** (2023). *Havacılık ve uzay sanayinde kullanılmak üzere yeni bir titanyum alaşımı geliştirilmesi ve mekanik özelliklerinin araştırılması* (Doktora Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [49] **Bellaiche, L., and Vanderbilt, D.** (2000). Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Physical Review B*, 61(12), 7877.
- [50] **Hayat, S., et al.** (2021). Ab-initio study of the structural, optoelectronic, magnetic, hydrogen storage properties and mechanical behavior of novel combinations of hydride perovskites LiXH_3 ($X = \text{Cr, Fe, Co, \& Zn}$) for hydrogen storage applications. *Journal of Computational Electronics*, 20, 2284–2299.
- [51] **Hossain, M.M.** (2019). First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO_3 . *Heliyon*, 5(4), e01435.
- [52] **Gatti, C., and Macchi, P.** (2011). A guided tour through modern charge density analysis. In *Modern Charge-Density Analysis* (pp. 1–78). Springer.
- [53] **Rahman, M.F., et al.** (2024). A computational study of electronic, optical, and mechanical properties of novel Ba_3SbI_3 perovskite using DFT. *Optical and Quantum Electronics*, 56(2), 206.
- [54] **Tilley, R.J.** (2004). *Understanding solids: the science of materials*. John Wiley & Sons.
- [55] **Peng, M., et al.** (2022). Elastic anisotropies, thermal conductivities and tensile properties of MAX phases Zr_2AlC and Zr_2AlN : A first-principles calculation. *Vacuum*, 196, 110715.
- [56] **Kota, S., Sokol, M., and Barsoum, M.W.** (2020). A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides. *International Materials Reviews*, 65(4), 226–255.
- [57] **Dikici, M.** (2014). *Kristallerin fiziksel özellikleri: tensörler, etkileşimler, denge özellikleri*. Seçkin Yayıncılık.
- [58] **Elibol, Ç.** (2022). *Malzemelerin Mekanik Özellikleri*. Efe Akademi Yayınları.
- [59] **Grimvall, G.** (1999). *Thermophysical properties of materials*. Elsevier.
- [60] **Cowin, S., Yang, G., and Mehrabadi, M.** (1999). Bounds on the effective anisotropic elastic constants. *Journal of elasticity*, 57, 1–24.
- [61] **Lago, B.D.** (2017). *Effective tool for material elasticity computation* (Master's thesis). Masaryk University.
- [62] **Rougab, M., and Gueddouh, A.** (2023). First-principles insights into structural stability, elastic anisotropies, mechanical and thermodynamic

- properties of the Hf_2GeX ($X = \text{C, N, and B}$) 211 MAX phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 176, 111251.
- [63] **Carlsson, A.** (2019). *Phase stability and mechanical properties of $M_4\text{AlB}_4$ ($M = \text{Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, Zr}$) from first principles* (Master's thesis). Linköping University.
- [64] **Zhang, R., et al.** (2023). Core Electron Count as a Versatile and Accurate New Descriptor for Sorting Mechanical Properties of Diverse Transition Metal Compounds. *Advanced Materials*, 35(44), 2304729.
- [65] **Zou, M., et al.** (2023). Structural, elastic, mechanical, electronic, damage tolerance, fracture toughness, and optical properties of Cr–Al–B MAB phases studied by first-principles calculations. *Journal of Materials Research*, 38(5), 1396–1409.
- [66] **Xu, S., et al.** (2022). Effects of vacancies on the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of $\text{C11}_b\text{-VSi}_2$ by first-principles calculations. *Metals*, 12(10), 1625.
- [67] **Wang, K., et al.** (2021). First-principles investigations on the electronic structures, polycrystalline elastic properties, ideal strengths and elastic anisotropy of U_3Si_2 . *The European Physical Journal Plus*, 136, 1–21.
- [68] **Pan, Y.** (2023). First-principles investigation of the structural stability and mechanical properties of $\text{TM}_3\text{Al}_2\text{C}$ ($\text{TM} = \text{Mo, Cr and W}$) carbides. *Materials Today Communications*, 37, 107178.
- [69] **Liu, L., et al.** (2017). First-principles investigations on structural and elastic properties of orthorhombic TiAl under pressure. *Crystals*, 7(4), 111.
- [70] **Pettifor, D.** (1992). Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials science and technology*, 8(4), 345–349.
- [71] **Tayran, C., and Çakmak, M.** (2023). Effect of Pressure on Electronic, Mechanical and Dynamic Properties for Orthorhombic WP. *Gazi University Journal of Science*, 36(4), 1759-1773.
- [72] **Nie, L., Zhou, W., and Zhan, Y.** (2013). Theoretical investigation of the Al–Cr–B orthorhombic ternary compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1020, 51-56.
- [73] **Fan, S., et al.** (2023). Elastic anisotropy, thermal conductivity and tensile properties of MAX phase V_2GaC , Nb_2GaC and Ta_2GaC : first-principles calculations. *Vacuum*, 209, 111800.
- [74] **Ravindran, P., et al.** (1998). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 . *Journal of Applied Physics*, 84(9), 4891-4904.
- [75] **Ma, H., Zhang, X., and Wang, F.** (2021). First-principles study of the lattice vibration, elastic anisotropy and thermodynamical properties of Tantalum Silicide with the different crystal structures. *Vacuum*, 191, 110410.
- [76] **Yang, C., et al.** (2023). Elastic anisotropy and thermal properties of MBN ($M = \text{Al, Ga}$) systems using first-principles calculations. *Vacuum*, 207, 111626.

- [77] **Sharma, V., and Barua, R.** (2024). Synthesis, Characterization, and Magnetocaloric Properties of the Ternary Boride Fe_2AlB_2 for Caloric Applications. *Materials*, 17(16), 3886.
- [78] **Lejeune, B., et al.** (2019). Effects of Al and Fe solubility on the magnetofunctional properties of AlFe_2B_2 . *Physical Review Materials*, 3(9), 094411.
- [79] **Mishra, S.K., and Pathak, L.** (2002). Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of advanced high temperature materials. In *Proceedings of the Indo-Malaysian Joint Workshop (WAM-2002)* (p. 107).
- [80] **Derin, B., Demircan, U., and Yücel, O.** (2009). Producing NiCrAl alloy by the SHS method for use in thermal spray powder manufacturing. *Metals and Materials International*, 15, 331-336.
- [81] **Yi, H.C., and Moore, J.** (1990). Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials. *Journal of materials Science*, 25, 1159-1168.
- [82] **Rogachev, A.S., and Mukasyan, A.S.** (2014). *Combustion for material synthesis*. CRC press.
- [83] **Pacheco, M.** (2007). *Self-sustained High-temperature Reactions: Initiation, propagation and synthesis* (Vol. 68, No. 02).
- [84] **Shaikh, N., et al.** (2019). Self-propagating high-temperature synthesized ceramic materials for oil and gas wells: application and the challenges. *Arabian Journal of Geosciences*, 12, 1-11.
- [85] **Yücel, O., Alkan, M., and Turan, A.** (2017). Borides. In *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* (pp. 39-41). Elsevier.
- [86] **Arun, S., Radhika, N., and Saleh, B.** (2024). Advances in Vacuum Arc Melting for High Entropy Alloys: A Review. *Vacuum*, 113314.
- [87] **Barsuk, D.** (2017). *Metallurgical design of new nanoporous structures* (Doctoral dissertation). Universidade federal de São Carlos.
- [88] **Soylu, E.** (2021). *Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile W_2FeB_2 ve $\text{W}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$ bazlı kompozitlerin üretimi ve malzeme karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- [89] **Bai, Y., et al.** (2020). Experimental and DFT insights into elastic, magnetic, electrical, and thermodynamic properties of MAB-phase Fe_2AlB_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 103(10), 5837-5851.
- [90] **Liu, J., et al.** (2018). Rapid synthesis and characterization of a nanolaminated Fe_2AlB_2 compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 488-497.
- [91] **Clark, S.J., et al.** (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, 220(5-6), 567-570.
- [92] **Bale, C.W., et al.** (2016). Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad*, 55, 1-19.

- [93] **Alkan, M.** (2014). *Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile yeni ve özel alaşımların üretimi ve geliştirilmesi* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [94] **Pharr, G.M., and Bolshakov, A.** (2002). Understanding nanoindentation unloading curves. *Journal of materials research*, 17(10), 2660-2671.
- [95] **Momma, K., and Izumi, F.** (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- [96] **Pfrommer, B.G., et al.** (1997). Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics*, 131(1), 233-240.
- [97] **Zhang, T., et al.** (2019). First-principles study on the mechanical properties and electronic structure of V doped WCoB and W₂CoB₂ ternary borides. *Materials*, 12(6), 967.
- [98] **Dai, F. Z., Feng, Z., and Zhou, Y.** (2018). First-principles investigation on the chemical bonding, elastic properties and ideal strengths of MoAlB and WAlB nanolaminated MAB phases. *Computational Materials Science*, 147, 331-337.
- [99] **Li, X., da Silva, M.C., and Salahub, D.R.** (2017). First-principles calculations of the structural, mechanical, electronic and bonding properties of (CrB₂)_n CrAl with n = 1, 2, 3. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 291-303.
- [100] **Reza, A.M., and Naqib, S.** (2023). Ab-initio investigation of the physical properties of BaAgAs Dirac semimetal and its possible thermo-mechanical and optoelectronic applications. *Physica B: Condensed Matter*, 671, 415425.
- [101] **Naher, M., and Naqib, S.** (2021). An ab-initio study on structural, elastic, electronic, bonding, thermal, and optical properties of topological Weyl semimetal TaX (X = P, As). *Scientific Reports*, 11(1), 5592.
- [102] **Vajeeston, P., et al.** (2001). Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides. *Physical Review B*, 63(4), 045115.
- [103] **Zhou, Y., et al.** (2015). General trends in electronic structure, stability, chemical bonding and mechanical properties of ultrahigh temperature ceramics TMB₂ (TM = transition metal). *Journal of materials science & technology*, 31(3), 285-294.
- [104] **Wu, Y., et al.** (2021). Insights into electronic and optical properties of AGdS₂ (A= Li, Na, K, Rb and Cs) ternary gadolinium sulfides. *Optical Materials*, 114, 110963.
- [105] **Liu, Y., et al.** (2021). Anisotropic elastic, thermal properties and electronic structures of M₂AlB₂ (M=Fe, Cr, and Mn) layer structure ceramics. *Ceramics International*, 47(1), 1421-1428.
- [106] **Liao, M., Liu, Y., Qu, N., and others.** (2019). *ElasticPOST: A Matlab Toolbox for Post-processing of Elastic Anisotropy with Graphic User Interface*. Computer Physics Communications.

- [107] **Zhu, S., et al.** (2019). Insight into the elastic, electronic properties, anisotropy in elasticity of Manganese Borides. *Vacuum*, 165, 118-126.
- [108] **Rodriguez-Cavajal, J.** (2001). Recent developments of the program FULLPROF. Comm. Powder Diffract. *NewsL.*, 26, 12.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ahmet Sefa ATALAY

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2016, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 04.2018 – Kocaeli Üniversitesi, Öğretim Görevlisi

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Atalay, A. S., & Derin, B.** 2024. Mechanical effects of Cr and V substitutions in AlFe_2B_2 by first-principles calculations, *Computational Materials Science*, 239, 112960.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Atalay, A. S., & Derin, B.** 2024. Computational Investigation of the Effect of Manganese Substitution on the Mechanical Properties of AlCr_2B_2 , *ITU Journal of Metallurgy and Materials Engineering*, 1(1), 1-6.
- **Atalay A. S., & Derin, B.** 2023. The Effect of Mn Substitution on Mechanical Properties of AlCr_2B_2 : A Computational Investigation. *3rd International Materials Technologies and Metallurgy Conference (MTM 2023)*, October 11-13, 2023 Istanbul, Turkey.
- **Atalay, A. S., Derin, B., & Khanghah, M. F.** 2022. First-principles investigation of optical properties of $\text{AlFe}_{(2-x)}\text{M}_x\text{B}_2$ ($x= 0-1$), ($M= \text{Cr, V}$) intermetallic compounds, *Computational Condensed Matter*, 32, e00731.

- **Atalay, A. S.**, Üstel, F., Altuncu, E., & Terzi, E. 2018. Ark sprej tekniği ile özlü tel kullanılarak üretilen farklı iki tür kaplamanın aşınma davranışının incelenmesi, *Sakarya University Journal of Science*, 22(2), 203-209.

