

MEKANİK ALAŞIMLAMA/ÖĞÜTME YÖNTEMİYLE ZrO₂ TAKVİYELİ TİTANYUM BAZLI (EX-SİTU) METAL MATRİS KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**Dursun.ÖZYÜREK* Sedat ÖZBİLEN** Cemil ÇETİNKAYA****

* Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Karabük Teknik Eğitim Fakültesi, Karabük, Türkiye

** Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Beşevler, Ankara, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada mekanik alaşımlama/öğütme (MA/MÖ) işleminde szegvari tipi atritör değirmen kullanılmıştır. ZrO₂ takviyeli Ti6Al4V kompozit tozların üretiminde harmanlama yöntemi (HY) ve önalaşımlama (ÖA) yöntemleri ve öğütme elemanı olarak da 10 mm çapında çelik bilyalar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda 750 dev/dak. öğütme hızı, işlem kontrol kimyasalı (İKK) olarak etanol, bilya/toz oranı olarak 20:1 ve öğütme ortamı olarak ise argon ortamı kullanılmıştır. Üretilen kompozit tozlar optik ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve toz boyut analizörü kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda HY ile üretilen (sünger Ti + ZrO₂ takviyeli) Ti6Al4V kompozit toz boyutunda bir farklılık gözlenmezken yine aynı yöntemle üretilen gaz atomize titanyum tozu + ZrO₂ kompozit Ti6Al4V toz boyutlarında farklılıklar olduğu ve ön alaşımlama yöntemiyle üretilen Ti6Al4V kompozit tozlarının toz boyutlarında ise takviye elemanı oranına bağlı olarak bir azalma eğilimi olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mekanik alaşımlama, Titanyum, Kompozit, Karakterizasyon**THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE REINFORCED ZrO₂ OF TITANIUM BASED(EX-SITU) METAL MATRIX COMPOSITE (MMC) MATERIALS BY USING MECHANICAL ALLOYING/MILLING METHODS****ABSTRACT**

In this work, a szegvari type attritor was used for mechanical alloying/milling (MA/MM) process. To produce ZrO₂ reinforced composite powders blended elemental(BE), pre-alloying(PA) methods and stainless steel grinding media dimension of 10 were used. In experimental work 750 rpm milling speed, ethanol as a process control agent (PCA), 20:1 ball-to-powder ratio and argon gases as a milling atmosphere were used. Produced composite powders materials were characterized by using optical and transmission electron microscopy(TEM) and laser powder particle sizing. Result showed that Ti6Al4V composite powders produced by using BE methods did not show any difference in particle size while Ti6Al4V (spongeTi + ZrO₂) composite powders showed differences in particle size. Also Ti6Al4V produced by using pre-alloying methods showed a decrease in particle size depending to the ratio of reinforced.

Key Words: Mechanical alloying, Titanium, Composite, Caractarization**1. GİRİŞ**

Metal matris kompozitler (MMK) bir metal matrisle sağlanan hasar toleransı ve toklukla bir seramiğin sertliğine ve yüksek dayanımına sahip olabilen bir malzeme grubu olarak bilinmektedirler[1]. Yapısal ve fonksiyonel kullanım alanlarında mukavemetleri, iyileştirilmiş aşınma dirençleri, yüksek sıcaklık dayanımları avantajlı termal-fiziksel özellikleri ile cazip malzemelerdir[2-4]. MMK'ler yüksek sıcaklıkta mukavemet, oldukça iyi yapısal ve boyutsal dayanıklılık, hafiflik ve kolay üretilebilirlik gibi özelliklerin önemli olduğu ileri teknoloji alanlarında bu özellikleri karşılamaya en kuvvetli aday malzeme grubu durumundadır. Bu

malzemelerin üretimleri toz metalurjisi tekniği, aralarında seramik elyaf bulunan ince levhaların difüzyon ile bağlanması, ekstrüzyon ve deformasyon yöntemleri ile yapılabilmektedir [5-8].

Titanyum alaşımları iyi mekanik özelliklere ve korozyon direncine sahip, düşük yoğunluklu kullanışlı malzemeler olarak bilinmektedirler. Bununla beraber titanyum alaşımları düşük aşınma direncine ve sertliğe sahiptir. Bu olumsuzlukların giderilmesinde titanyum ve titanyum alaşımı kompozit malzemelerin etkili olduğu görülmektedir [9]. Seramik takviye elemanları whisker, elyaf veya parçacık şeklinde olabilmektedir. Parçacık takviyeli kompozit malzemelerin diğerlerine göre en büyük avantajı izotropik mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Ayrıca bu kompozitler ikincil işlemler açısından da potansiyel olarak daha ucuzdur.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Mekanik alaşım/öğütme (MA/MÖ) işlemleri Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi bünyesinde bulunan Szegvari tipi Atritörde yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda matris malzemesi olarak kullanılan sünger titanyum (İngiltere), gaz atomize(GA) titanyum tozu (TLS, Technique GmbH, -45µm), 60Al/40V master alaşımı (Micron-metals America, -45 µm) ve önalaşımlanmış GA Ti6Al4V (TLS Technique GmbH, -45µm) tozu, takviye elemanı olarak kullanılan ZrO₂ TOSOH Corp. Japan'dan ve öğütme elemanı olarak kullanılan 10 mm çapında ve yaklaşık 64 Rc sertliğindeki çelik bilyalar ise Ortadoğu Rulman Sanayinden temin edilmiştir. İşlem kontrol kimyasalı(İKK) olarak etanol ve 20:1 bilya/toz oranı(BTO) kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde ise; Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Malzeme Bilimi laboratuvarında bulunan Prior marka optik mikroskop, Fraunhofer Enstitüsünde(Almanya) bulunan JEOL 2010 marka analitik transmisyon elektron mikroskopunda(TEM) ve toz boyutu analizleri ise Ankara Üniversitesi Kimya mühendisliği bölümünde bulunan Malvern 2000 marka Laser Diffraction prensibine göre çalışan toz boyut analizöründe yapılmıştır. Tablo 1'de deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç malzemelerinin kimyasal analizleri verilmektedir.

Tablo 1. Başlangıç Tozlarının Kimyasal Analizleri

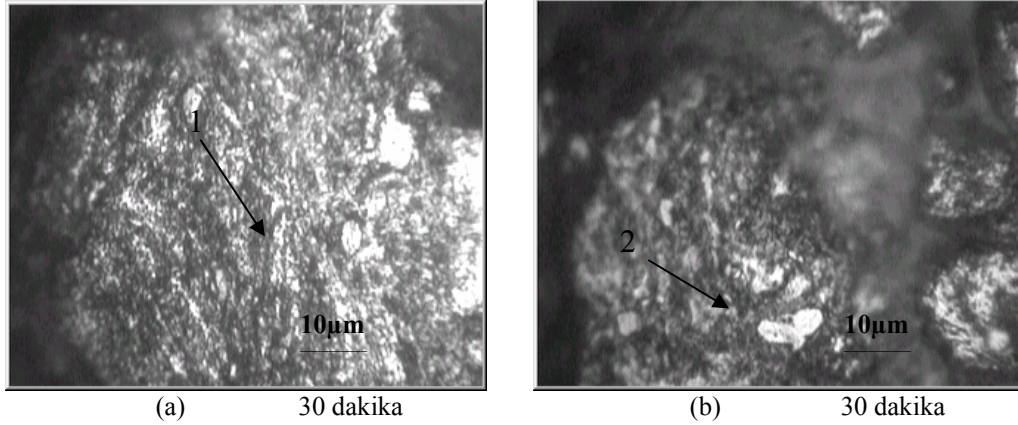
Kimyasal Analiz (% ağırlık)												
Toz Malzeme	%O	%N	%C	%Fe	%Cl	%H	%Si	Mn	Mg	Al	V	Ti (Min) Kalan
Sünger Ti	0,1	<0,1	0,01	0,03	0,19	<0,01	0,01	0,002	0,04			Kalan
Gaz atomize Ti-tozu	0,11	0,04	0,01	0,05	-	0,005	<0,01	-	-	-	-	Kalan
Gaz atomize Ti6Al4V	0,12	0,01	0,01	0,019	-	0,004	-	-	-	5.9	3.9	Kalanı
60Al/40V master alaşım tozu	0,13	0,011	0,07	0,22	-	0,012	-	-	-	59.7	39.9	Kalan
ZrO ₂												

Titanyum ve titanyum alaşım tozlarına takviye elemanları olarak %5 ve %10 (hacim bazında) olmak üzere iki farklı oranda ZrO₂ ilave edilmiştir. MA/MÖ işlemlerinde 30 dak. ve 60 dak. olmak üzere iki farklı süre kullanılmıştır. Titanyumun reaktivitesi nedeniyle MA/MÖ işlemleri asal (argon) ortamda yapılmış ve böylelikle de oksijen tepkimelerinden kaçınılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

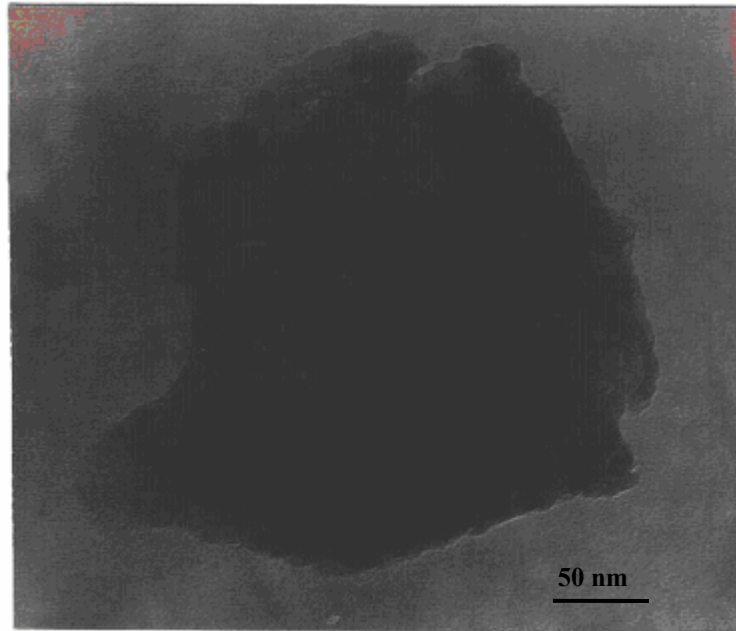
ZrO₂ parçacık takviyeli titanyum ve titanyum alaşımı (Ti6Al4V) kompozit malzeme tozu üretiminde harmanlama metodu (HY) ve önalaşım (ÖA) toz kullanılarak MA/MÖ işlemleri yapıldı. HY'de sünger titanyum + 60Al/40V master alaşım tozu + ZrO₂ ve GA titanyum tozu + 60Al/40V master alaşım tozu + ZrO₂ takviye elemanı ve önalaşım Ti6Al4V + ZrO₂ takviye elemanı olmak üzere üç farklı malzeme kombinasyonu MA/MÖ işlemi yapılarak kompozit toz malzemeler üretildi. Şekil 1'de 30 dak. mekanik

öğütülen, içerisinde %5 ZrO₂ bulunan sünger titanyum (a) ve GA titanyum (b) kompozit tozlarının keller ayırıcı kullanılarak dağıldıktan sonra alınan optik mikroskop görüntüleri verilmektedir.



Şekil 1. (a) 30 Dakika MÖ Yapılan Sünger Titanyum + %5 ZrO₂ ve (b) Gaz Atomize Titanyum Tozu + %5 ZrO₂ Toz Karışımının Dağılama Sonrası Optik Mikroskop Görüntüleri

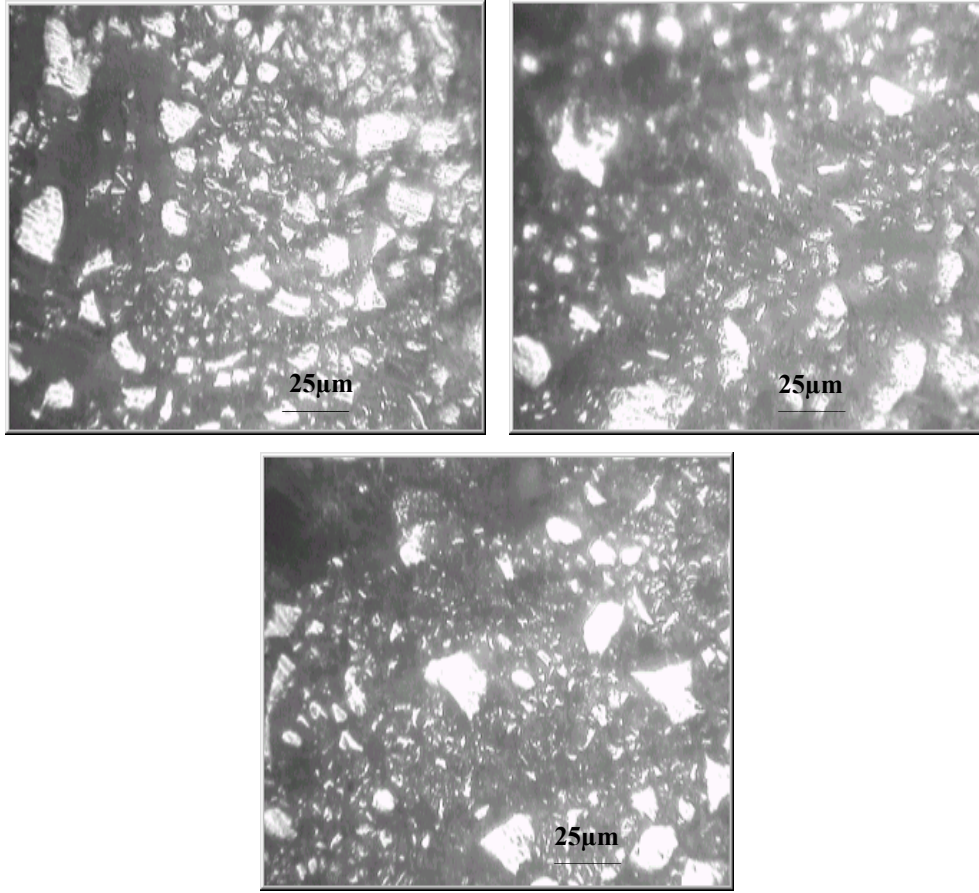
30 dakikalık öğütme sonrasında matris toz üzerinde sert seramik parçacıklar olan ZrO₂ (1 ve 2 noktaları) tanecikleri görülebilmektedir. MA/MÖ işleminin başarılı olabilmesi için sünek metal matrise sert takviye elemanlarının batması (sünek-gevrek alaşım sistemi) işleminin oluşması gerekir. Bu sistem geleneksel oksit dağılımıyla mukavemetlendirilmiş (ODS) alaşımlar grubuna girmektedir. Bunun nedeni gevrek oksit partiküllerinin sünek matriste dağılmasıdır. MA/MÖ işleminin başlangıç aşamasında oksit veya intermetalik partiküller parçalanırken sünek metal toz parçacıkları bilya-toz-bilya çarpmaları ile yassılaşmakta ve irileşmektedirler. Şekil 2’de 60dakika mekanik öğütülen GA titanyum tozu + % 10 ZrO₂ kompozit toz malzemenin yapılan TEM aydınlık alan görüntüsü verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi 60 dakikalık öğütme sonrasında tozların kırılarak yaklaşık olarak 300 nm boyutuna kadar küçülmektedirler.



Şekil 2. 60 Dakika Mekanik Öğütülmüş GA-Ti tozu + %5 ZrO₂ Toz Malzeme Karışımının TEM Aydınlık Alan Görüntüsü.

Şekil 3’de Harmanlama yöntemi ile 60 dakika mekanik alaşımlanan sünger titanyum + 60Al/40V + %10 ZrO₂ (a), GA-Ti tozu + 60Al/40V + %10 ZrO₂ (b) ve önalaşımlanmış Ti6Al4V + %10 ZrO₂ (c) toz karışımlarının optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Aynı sürede MA/MÖ işlemi yapılan toz malzemelerin görüntüleri incelendiğinde GA-Ti tozu + 60Al/40V + %10 ZrO₂ kompozit tozlarının daha

küçük boyutlu oldukları, buna karşılık en iri toz boyutunun önalaşımlanmış Ti6Al4V + %10 ZrO₂ toz karışımında olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum Tablo 2'de verilen toz boyut analizi sonuçlarında da görülebilmektedir.

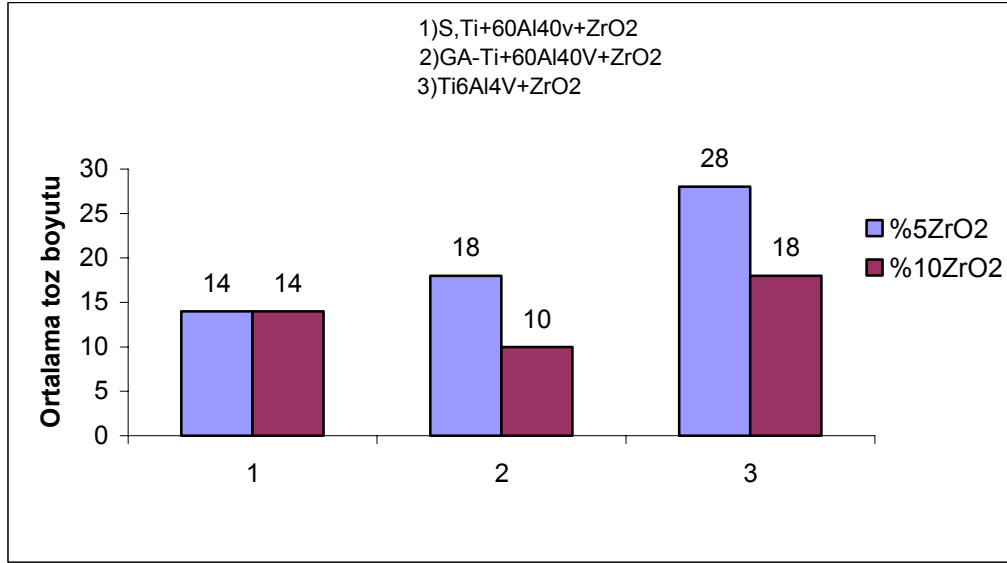


Şekil 3. Harmanlama Yöntemi İle 60 Dakika Mekanik Alaşımlanan Sünger Titanyum + 60Al/40V + %10 ZrO₂ (a), GA-Ti Tozu + 60Al/40V + %10 ZrO₂ (b) ve Önalaşımlanmış Ti6Al4V + %10 ZrO₂ (c) Toz Karışımlarının Optik Mikroskop Görüntüleri.

Tablo 2. 60 Dakika Mekanik Alaşımlanmış/Öğütülmüş Titanyum Alaşımı Matrisli Kompozit Toz Malzemelerin Toz Boyutu Analizi Sonuçları

Malzeme	Ortalama tane boyutu d ₅₀ (µm)	Stan-dart Sapma (σ _g)	Zirve Frekansı d _{mod} (µm)	d _{vs} (µm)
S. Ti+60Al/40V+%5 ZrO ₂	14	2.8	15	8
S. Ti+60Al/40V+%10 ZrO ₂	14	2.2	15	9
GA. Ti+60Al/40V+%5 ZrO ₂	18	2.4	24	10
GA. Ti+60Al/40V+%10 ZrO ₂	10	2.4	11	6
Ti6Al4V+%5 ZrO ₂	28	1.5	28	23
Ti6Al4V+%10 ZrO ₂	18	2.5	24	9

Şekil 4’de HY ile 60 dakika mekanik alaşımlanan sünger titanyum + 60Al/40V + ZrO₂, GA-Ti tozu + 60Al/40V + ZrO₂ ve önalaşımlanmış Ti6Al4V + ZrO₂ kompozit tozların boyut analizleri mukayeseli olarak verilmektedir. HY ile üretilen Ti6Al4V(sünger titanyum + 60Al/40V bileşimli master alaşım tozu + ZrO₂) matrisli kompozit toz malzemelerin ortalama toz boyutunun(d₅₀ değerinin) aynı olduğu görülmektedir. 60 dakika MA/MÖ işlemi sonrasında %5 ve %10’luk (hacim bazında) takviye elemanı kullanılan malzeme sisteminde d₅₀ 14 µm olarak belirlenmiştir. Aynı yöntemle üretilen ikinci malzeme sisteminde (GA-Ti tozu + 60Al/40V bileşimli master alaşım tozu + ZrO₂ takviyeli) ise %5 takviye elemanı ilave edilen kompozit tozun d₅₀ 18 µm iken, takviye elemanı oranı %10’a çıkarıldığında d₅₀ değerinin 10 µm’a düştüğü görülmektedir. ÖA Ti6Al4V + ZrO₂ malzeme kombinasyonunda ise %5 takviye elemanı oranına sahip toz karışımında d₅₀ 28 µm iken takviye elemanı oranı %10’a çıkarıldığında d₅₀ değerinin 18 µm’a düştüğü belirlenmiştir(10).



Şekil 4. 60 Dakika MA/MÖ İşlemi Yapılarak %5 Ve %10 ZrO₂ Takviye Elemanı İçeren Titanyum Metal Matris Kompozit Toz Malzemelerin Toz Boyutlarının Karşılaştırılması.

İki farklı yöntemle üretilen kompozit tozların boyut analizleri incelendiğinde toz boyutlarında, takviye elemanı oranına bağlı olarak değişimler olduğu görülmektedir. Sadece sünger titanyum + 60Al/40V + ZrO₂ malzeme sisteminde her iki oranda da toz boyutlarının aynı oldukları belirlenmiştir. Diğer iki malzeme sisteminde takviye elemanı oranı arttıkça toz boyutunun küçüldüğü belirlenmiştir. ZrO₂ seramik takviye elemanının oldukça sert olduğu düşünüldüğünde bunun nedeni anlaşılmaktadır. Oldukça gevrek olan bu malzeme MA/MÖ işlemi süresince sürekli kırılarak küçülmekte ve yumuşak matris görevi yapan toz taneciklerine batmaktadır. Bu işlem sırasında matris tozlar, batma bölgelerinden deforme olmakta işlem süresi ilerledikçe bu bölgelerden kırılmaktadır. Dolayısıyla MA/MÖ süresine ve takviye elemanı oranına bağlı olarak da toz boyutlarında küçülmeler olmaktadır. Hatta işlem sonrasında nanometre boyutuna kadar küçülen tozların varlığı bile görülebilmektedir (Şekil 2). Sadece sünger titanyum + 60Al/40V bileşimli master alaşım tozu + ZrO₂ seramik takviye elemanı içeren malzeme kombinasyonunda hem %5, hemde %10 oranlarında toz boyutunun aynı kaldığı görülmüştür. Bilindiği gibi sünger titanyum malzemeler Hunter ve Kroll olmak üzere iki farklı üretim yöntemiyle elde edilmektedir. Üretim aşamasında işlem gereği yapısında tuzlar (MgCl ve NaCl) bulunabilmekte ve nedenle gaz atomize titanyum tozlarına göre daha sert olabilmekte ve buna bağlı olarak da toz boyutlarının daha küçük olduğu düşünülmektedir.

4. SONUÇLAR

1. Harmanlama yöntemiyle (sünger titanyum + ZrO₂) üretilen Ti6Al4V kompozit tozların toz boyutlarında bir değişme olmazken (hacim bazında %5 ve %10 ZrO₂ takviye elemanı içeriğinde) gaz atomize titanyum tozuyla üretilen gaz atomize titanyum tozu + ZrO₂ kompozit Ti6Al4V toz malzeme kombinasyonu toz boyutlarında farklılıklar belirlenmiştir.
2. Ön alaşımlama yöntemiyle üretilen Ti6Al4V kompozit tozlarının toz boyutlarında takviye elemanı oranına bağlı olarak (hacim bazında %5 ve %10 ZrO₂ takviye elemanı içeriğinde) bir azalma eğilimi olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Godfrey, T.M.T., Wishbey, A., Goodwin, P.S., Bagnall, K., Ward-Close, C.M., 2000, Microstructure and tensile properties of mechanically alloyed Ti-6Al-4V with boron additions, **Materials Sci. And Eng.** A282 240-250.
2. Chou, T.W, Kelly, A., Okura, A., 1985, **Composites**, 16,187.
3. Feest, E.A., 1988, **Metals and Materials**, 4,273.
4. Fishman, S.G., Dhinhra, A.K., 1988, Cost reinforced metal composites, **Int. Conf. Proc.**, 24-30 September, Illinois, Chicago, U.S.A.
5. Watanabe, T., 1976, **Powder Metallurgy**, Gijutsushoin, 4-7, Japan.
6. Smith, P.R., Froes, F.H., 1984, **J. of Metals**, Vol.36,19.
7. Shota, I, Watanabe, O, 1979, **J. Mater. Sci**, 14,699.
8. Froes, F.H., Pickens J.R., 1984, **J. Of Metals**, Vol36. 14.
9. Kabayashi, M., Funami, K., Suzuki, S., Ouchi, C., 1998, **Mater Sci. And Eng.** A 243, 279-284.
10. Özyürek, D., 2002, Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Titanyum Bazlı Metal Matris Kompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, **Gazi Üniversitesi**, Doktora Tezi, Ankara.