

**TOZ METALURJİSİ YÖNTEMLERİYLE ÜRETİLEN TİTANYUM BAZLI MALZEMELERİN
ATRİTÖR TİPİ DEĞİRMENLERDE ÖĞÜTÜLEBİLME KABİLİYETLERİNİN İNCELENMESİ**

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 szegvari atritör tipi mekanik alaşımlama/öğütme (MA/MÖ) değirmeni ile harmanlama yöntemi (HY) ve önalaşımlama yöntemleri (ÖA) kullanılarak Ti6Al4V titanyum alaşımları üretilmiştir. MA/MÖ işleminde, öğütme elemanı olarak 10 mm çapında çelik bilya, 750 d/dak'lık öğütme hızı, 20:1 bilya-toz oranı, işlem kontrol kimyasalı (İKK) olarak etanol ve öğütme ortamı olarak da argon kullanılmıştır. Üretilen toz malzemeler tarama elektron mikroskobo (SEM), EDAX analizleri, optik mikroskop ve toz boyut analizörü kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda MA/MÖ işlemi sonucunda üretilen tozlarda kirlenme olmadığı, harmanlama yöntemi ile üretilen Ti6Al4V (Sünger titanyum + 60Al/40V) alaşımının diğerlerine göre daha iyi öğütülebilirliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Toz metalurjisi, Titanyum, Öğütme kabiliyeti

**INVESTIGATION OF METAL POWDERS PRODUCED BY POWDER METALLURGY OF
TITANIUM BASE MATERIALS MILLING ABILITY**

ABSTRACT

In this work, blended elemental(BE) and pre-alloyed powder(PA) methods were used for the production of titanium and titanium alloys in szegvari type attritor. Stainless steel grinding media 10 mm in size, milling speed of 750 rpm, 20:1 ball-to-powder ratio, ethanol as a process control agent(PCA) and argon atmosphere were used in mechanical alloying/milling(MA/MM) process. Powder materials produced were characterized by using optical and scanning electron microscopy(SEM), EDAX analysis and laser powder particle sizing. Result showed that powder materials which were produced using MA/MM processing were not contaminated. Ti6Al4V alloy obtained by using (sponge titanium + 60Al40V master alloys) BE method showed more milling ability compared to the other methods.

Key Words: Powder metallurgy, titanium, Milling ability

1. GİRİŞ

Toz metalurjisi(TM) bir katı parça üretimi yapmak için ince toz parçacıklarının üretimi, işlem ve birleştirilme tekniğidir. Uzun yıllardır TM sektörü demir, bakır ve nikel bazlı malzemelerin yoğunluklu olarak kullanıldığı bir sektör konumunda iken bugün birçok yapısal metal tozların üretilbildiği bir duruma gelmiştir[1,2]. Bunun başlıca sebebi, maliyetlerin azalması ve mekanik özelliklerin önem kazanmasıdır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının toz metalurjisi yöntemleri ile üretimleri 1970'li yıllardan bu yana hızla artmaktadır. Hem maliyet hem de malzeme açısından bakıldığında ön alaşımlama (ÖA) ve harmanlama yöntemi (HY) olmak üzere iki farklı teknik kabul edilmekte ve kullanılmaktadır[3-7]. Her iki yöntemle de titanyum alaşımları üretilmekle beraber özellikle uzay ve havacılık sektöründe ÖA yöntemi ile üretilen malzemeler kullanılmaktadır. Mekanik özelliklerin yüksek olması, özellikle de yorulma dayanımının yüksek olması istenen yerlerde ve döküm-ingot metalurjisinde oluşan hatalardan dolayı tercih sebebi olmaktadır[8]. HY ile üretilmiş titanyum alaşımlarında ise yapıda bulunan tuz ve poroziteler nedeniyle havacılıkta kullanılan

hassas parçalar üretilememektedir. Buna karşılık bu yöntemin üretim maliyetleri ÖA yönteminden çok daha düşüktür.

Mekanik alaşımlama (MA) Benjamin tarafından 1966 yılında geliştirilmiştir [9,10]. Bu metotla bilye içeren yüksek enerjili değirmenle kontrollü, hassas, homojen dağılımlı alaşımlı tozlar üretilir [11]. Elde edilen alaşımlı tozlarla üretilen malzemelerde bilinen döküm veya katı yolla elde edilen metotlarda ortaya çıkan problemler oluşmaz [12]. Diğer metotlarla üretimi zor veya imkansız, çok karmaşık ve oksitlerle güçlendirilmiş alaşımlar üretilebilir [13-15]. Demir bazlı alaşımlar yüksek sıcaklığa (1400 °C ye kadar) çok uzun süre maruz kalacak ortamlarda kullanılmaktadır [16].

2. DENEYSEL METOT

Deneysel çalışmalarda sünger titanyum (İngiltere), gaz atomize birinci derece saf titanyum tozu (TLS, Technique GmbH, -45µm), 60Al/40V master alaşımı (Micron-metals America, -45 µm) ve gaz atomize Ti6Al4V (TLS Technique GmbH, -45µm) tozları kullanılmıştır. Metal tozlarının mekanik alaşımlama/öğütme işlemi argon ortamında iki farklı sürede yapılmıştır. Tablo 1.'de başlangıç tozlarının kimyasal analizleri, Tablo 2'de ise toz malzemelerin öğütme şartları ile ilgili bilgiler verilmektedir. Deneysel çalışmalarda 10 mm çapındaki yüksek kromlu çelik bilyalar kullanılmıştır. Çelik bilyalar Ortadoğu Rulman Sanayi (ORS)'den temin edilmiştir. İşlem kontrol kimyasalı (İKK) olarak 2ml etanol kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda bilya-toz oranı 20:1 olarak belirlenmiş ve bütün karışımlarda bu sabit parametre kullanılmıştır. Optik incelemeler Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Malzeme Bilimi Eğitimi Anabilim Dalında bulunan Prior marka ışık mikroskobu ile başlangıç tozları ve mekanik alaşımlanmış/öğütülmüş tozlar Fraunhofer Enstitüsündeki LEO marka 438 Vp ve 1530 Gemini modeli tarama elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. Mekanik alaşımlanmış/öğütülmüş tozlardaki oluşabilecek oksijen ve azot kirliliği seviyesini belirlemek için seçilmiş bazı numunelerin EDAX analizleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan tozların öğütme öncesi ve öğütme sonrası toz boyut analizleri Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "Malvern 2000" marka Laser Diffraction prensibine göre çalışan cihazda yapılmıştır.

Tablo 1. Başlangıç Tozlarının Kimyasal Analizleri

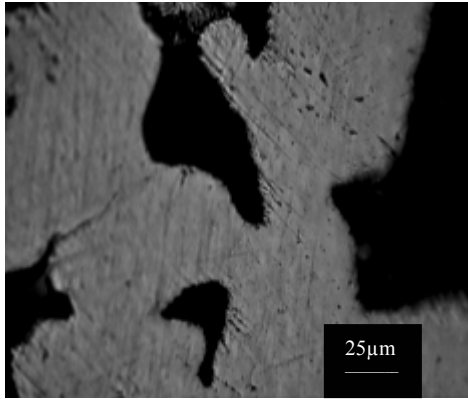
Kimyasal Analiz (% ağırlık)												
Toz Malzeme	%O	%N	%C	%Fe	%Cl	%H	%Si	Mn	Mg	Al	V	Ti(Min) Kalan
Sünger Titanyum	0,1	<0,1	0,01	0,03	0,19	<0,01	0,01	0,002	0,04			Kalan
Gaz atomize Titanyum- tozu	0,11	0,04	0,01	0,05	-	0,005	<0,01	-	-	-	-	Kalan
Gaz atomize Ti6Al4V	0,12	0,01	0,01	0,019	-	0,004	-	-	-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

Tablo 2. Öğütülen Matris Malzemelerinin Öğütme Şartları

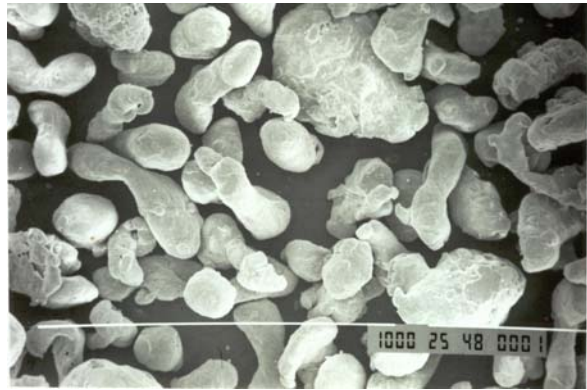
	Malzeme	Öğütme süresi (dk)
Saf Ti	Sünger Titanyum	15
	Sünger Titanyum	30
	Gaz atomize Ti tozu	15
	Gaz atomize Ti tozu	30
Ön-alaşımlanmış Ti6Al4V	Gaz atomize Ti6Al4V	15
	Gaz atomize Ti6Al4V	30
Harmanlama Yöntemi ile üretilmiş Ti6Al4V	Sünger Ti + 60Al/40V	15
	Sünger Ti+60Al/40V	30
	Gaz atomize Ti tozu+ 60Al/40V	15
	Gaz atomize Ti tozu+ 60Al/40V	30

3. DENEYSEL SONUÇLAR

Şekil 1.a'da titanyum ve titanyum alaşımlarının üretiminde kullanılan sünger titanyumun optik mikroskop görüntüsü verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi sünger titanyum tozları iri tane yapısına sahip, karmaşık şekilli ve dentritik yapılıdır. Ayrıca Şekil 1.b'de verilen tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünde ise sünger titanyumun toz yüzeylerinin pürüzlü olduğu, küresel, silindirik şekilli ve iri toz tanelerinden oluştuğu görülmektedir.

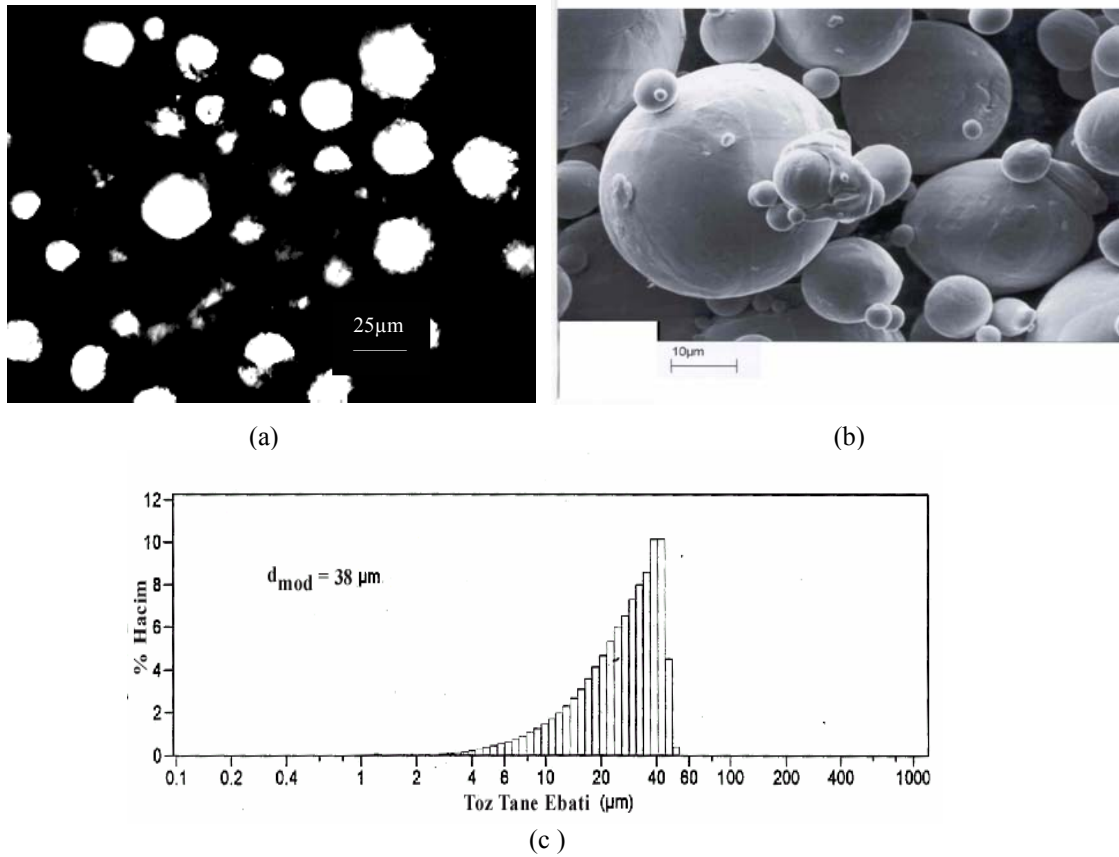


(a)



(b)

Şekil 1. Sünger Titanyum Tozunun Optik Mikroskop (a) Tarama Elektron Mikroskop (SEM) (b) Görüntüsü



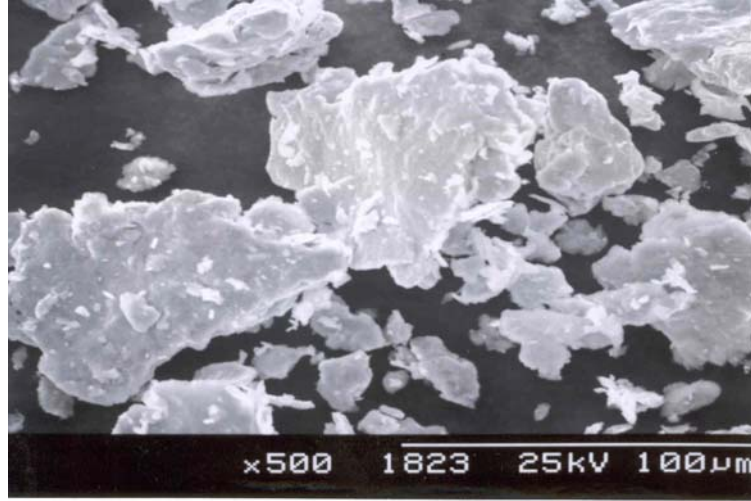
Şekil 2. Gaz Atomize Titanyum Tozunun Optik Mikroskop (a), Tarama Elektron Mikroskop (SEM)(b) Görüntüsü, Toz Tane Dağılım Grafiği (c)

Gaz atomize (GA) titanyum tozunun optik mikroskop görüntüsünde, bu tozların sünek ve küresel şekilli oldukları ve içlerinde boşluk bulunmadığı Şekil 2.a'da görülmektedir. Tarama elektron mikroskopu(SEM) görüntüsünde ise toz yüzeylerinin düzgün ve pürüzsüz olduğu, aynı zamanda iri toz tanelerinin etrafında küçük uydu tozların(çevresinde küçük tozlar bulunan küresel toz partikülleri) varlığı dikkati çekmektedir (Şekil 2.b). Şekil 2.c'deki toz boyut dağılım grafiğinde ise ortalama toz boyutunun (d_{50}) 28 µm, zirve toz frekansının (d_{mod}) ise 38 µm olduğu ve tek modlu toz dağılımı gösteren GA titanyum toz boyutunun 3 µm ile 57 µm aralığında olduğu görülmektedir.

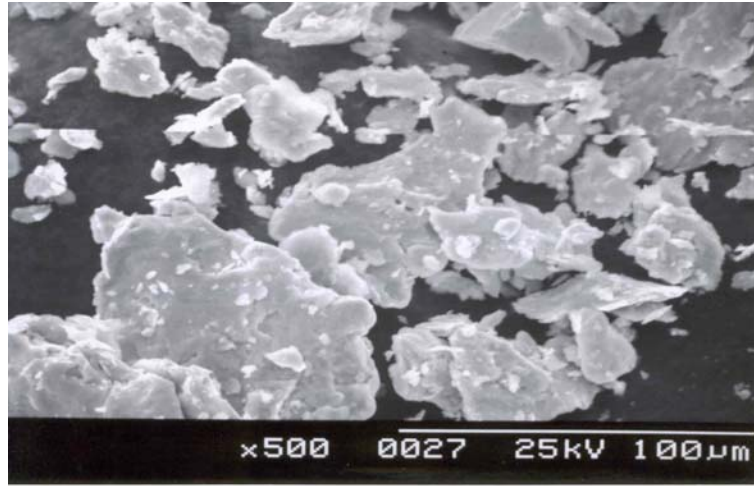
Şekil 3'de 30 dakika mekanik öğütülmüş sünger titanyum tozun SEM görüntüsün α titanyum mikro yapılı sünger titanyum tozlarının öğütme sonunda oldukça karmaşık ve farklı boyutlara geldiğini göstermektedir. Mekanik öğütme(MÖ) sırasında oluşan deformasyon nedeniyle tozlar pulcuk şeklini almakta ve bazı tozların kırılma sebebiyle boyutları küçülürken, bazı tozlar ise soğuk kaynaklanma sonucunda irileşmektedir. Ayrıca MÖ yapılan tozlar karmaşık şekilli ve yüzeyleri de pürüzlüdür.

Şekil 4'de 30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize titanyum tozunun SEM görüntüleri verilmektedir. 30 dakika mekanik öğütülen toz taneciklerin karmaşık şekilli pulcuklar halinde olduğu, ayrıca kırılmalar sonucunda meydana gelen bazı küçük toz parçacıklarının iri toz parçacıklarına soğuk kaynakla birleştiği görülmektedir.

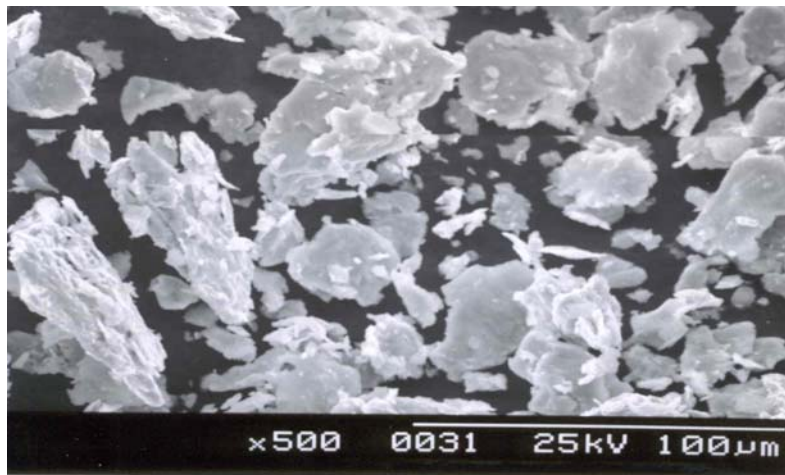
Şekil 5'de ise 30 dakika mekanik öğütülmüş önalaşımli gaz atomize Ti6Al4V titanyum tozunun SEM görüntüsünde mekanik öğütme öncesi küresel şekilli olan Ti6Al4V tozlarının 30 dakikalık öğütme sonucu farklı boyutta ve karmaşık şekilli bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 30 Dakika Mekanik Öğütülmüş Sünger Titanyum Tozunun SEM Görüntüsü

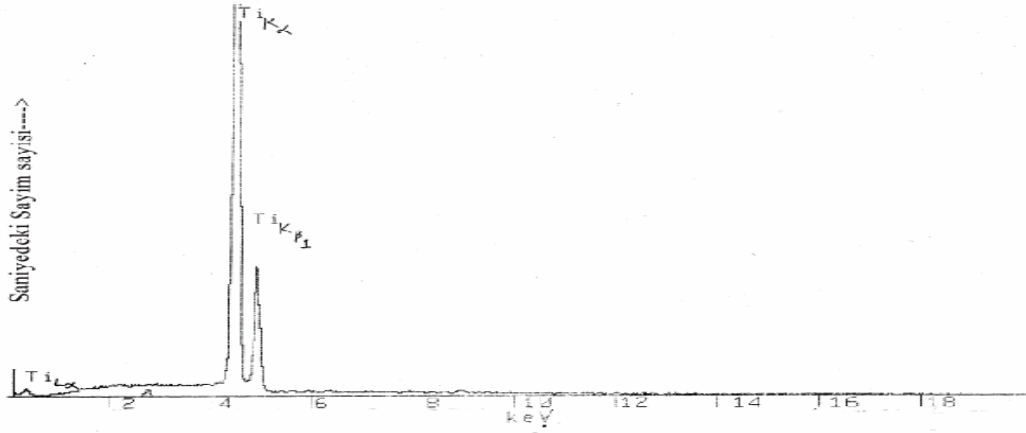


Şekil 4. 30 Dakika Mekanik Öğütülmüş Gaz Atomize Titanyum Tozunun SEM Görüntüsü



Şekil 5. 30 Dakika Mekanik Öğütülmüş Ön Alaşımlanmış Gaz Atomize Ti6Al4V Tozunun SEM Görüntüsü

30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize titanyum tozunda öğütme işleminin herhangi bir kirlenmeye sebebiyet verip vermediğini belirlemek için EDAX analizi yapılmış sonucu Şekil 6'da verilmiştir. EDAX sonuçları işlem sırasında herhangi bir kirlilik olmadığı göstermektedir.



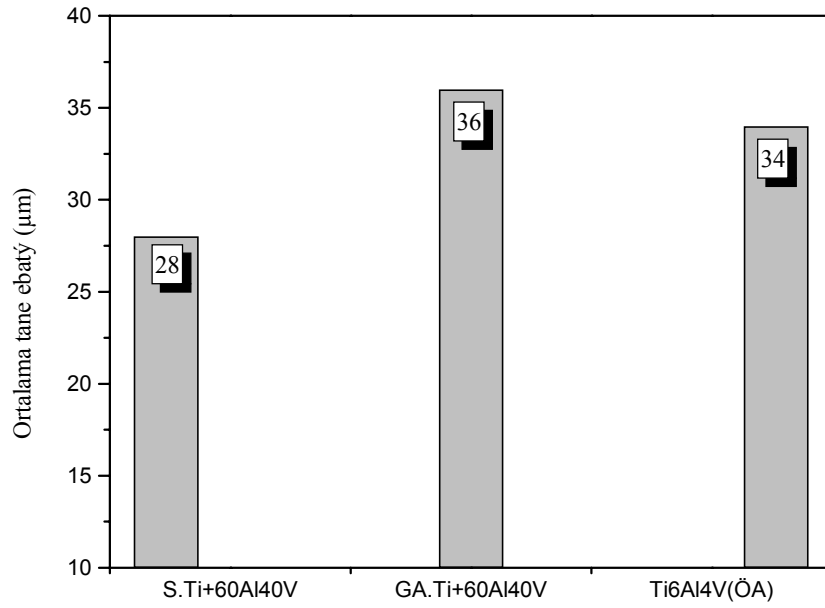
Şekil 6. 30 Dakika Mekanik Öğütülen Gaz Atomize Titanyum Tozunun EDAX Analizi

4. TARTIŞMA

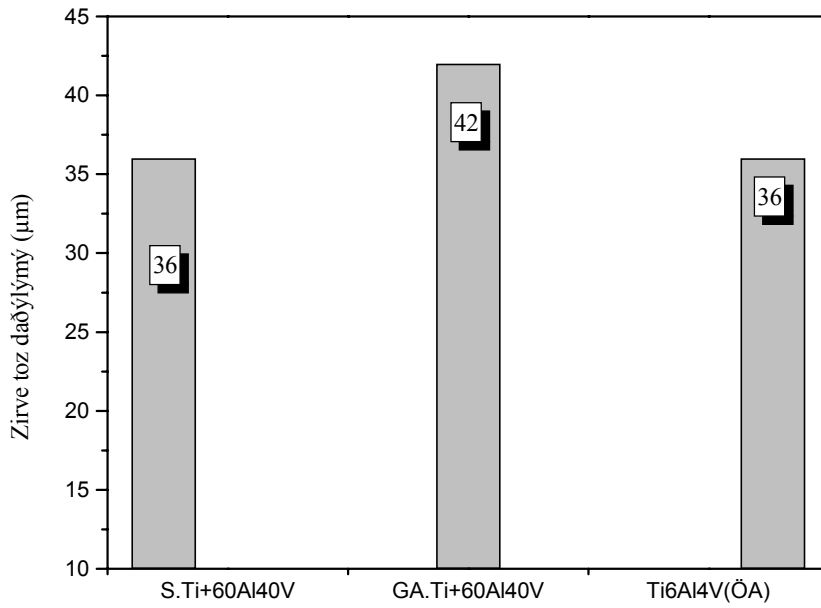
Mekanik alaşımlama soğuk kaynaklanma, deformasyon ve kırılma aşamalarından oluşan bir katı hal işlemidir. Mekanik alaşımlamanın/öğütmenin ilk aşamasında tozlar birbirlerine soğuk kaynaklanmakta ve bunun sonucu olarak ta öğütmenin başlangıcında tozlarda irileşmeler meydana gelmektedir [17]. Soğuk kaynaklanma işleminde; bilya-bilya ve bilya-öğütme tankı arasında ezilen tozlarda, ezilme etkisiyle temiz yüzeyler oluşmakta ve bu da soğuk kaynaklanmayı kolaylaştırmaktadır. Soğuk kaynaklanma aşamasından sonra mekanik alaşımlanan/öğütülen toz malzemelerde, deformasyon meydana gelmektedir. Soğuk deformasyona uğrayan toz malzemede bir süre sonra oluşan maksimum pekleşme sonucunda son aşama olan kırılmalar meydana gelmekte ve buna bağlı olarak da toz boyutunda küçülmeler görülmektedir. 15 dakika mekanik öğütülen sünger titanyum toz malzemede tozların pul şeklini almakta ve uzamaktadır. Öğütme süresi 30 dakikaya çıktığında ise tozların kırılarak karmaşık şekilli hale gelmektedir. Şekil 1.b'deki SEM görüntüsünde yuvarlağımsı ve silindirik şekilli olan tozlar 30 dakika mekanik öğütüldükten sonra karmaşık, girintili-çukuntulu bir şekilde oldukları ve yüzeylerin pürüzlü olduğu görülmektedir (Şekil 3).

Geleneksel sünek-sünek malzeme sistemleri MA/MÖ işlemi için ideal malzeme kombinasyonları olarak bilinmektedir. Gerçek anlamda, mekanik alaşımlama işleminin başarılı olabilmesi için soğuk kaynaklanma ve kırılma aşamalarının gerçekleşmesi gerekmektedir. Aksi durumda mekanik alaşımlama işlemi başarılı olamamaktadır. Benjamin ve Volin tarafından yapılan bir çalışmada bu görüşü desteklemektedir [18]. Yine Benjamin bir çalışmada alaşım sisteminde kullanılan toz malzemelerin, başarılı bir şekilde alaşımlanabilmesi için en az %15 oranında bir sünek toz malzemenin de mutlaka alaşım sistemine ilave edilmesinin gerekli olduğunu söylemektedir [19]. Bu çalışmada kullanılan sünger titanyum ve gaz atomize titanyum tozu ve ön alaşımlı Ti6Al4V master alaşım tozu sünek malzemelerdir.

Harmanlama yöntemiyle elde edilen titanyum alaşımı (Ti6Al4V) toz malzemelerle, ön alaşımlanmış Ti6Al4V bileşimli toz malzemelerin ortalama tane boyutu açısından karşılaştırılmaları Şekil 7'de verilmektedir. Sünger titanyum + 60Al/40V bileşimli master alaşım tozunun d_{50} değerinin diğer toz karışımlarına (gaz atomize titanyum tozu + 60Al/40V ve ön alaşımlanmış Ti6Al4V) göre daha küçük olduğunu bu durumun da MA işlemi sırasında sünger titanyumun daha fazla deforme olduğu, harmanlama yöntemiyle (sünger titanyum + 60Al/60V master alaşım tozu) üretilen titanyum alaşımı toz malzemenin d_{50} değeri 28 μm iken, yine harmanlama yöntemiyle (gaz atomize titanyum tozu + 60Al/40V) 36 μm 'dur. Ön alaşımlanmış Ti6Al4V bileşimli toz malzemenin d_{50} değerinin ise 34 μm olduğu anlaşılmaktadır(20). Yine aynı malzemelerin zirve frekansı (d_{mod}) açısından karşılaştırılmaları Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Harmanlama Yöntemiyle 30 Dakika Mekanik Alaşımlanan Ti6Al4V (Sünger Titanyum + 60Al/40V ve Gaz Atomize Ti Tozu) Toz Karışımı Ve Mekanik Öğütülen Ön Alaşımlı Ti 6Al4V Tozlarının d_{50} Değerlerinin Karşılaştırılması



Şekil 8. Harmanlama Yöntemiyle 30 Dakika Mekanik Alaşımlanan Ti6Al4V (Sünger Titanyum + 60Al/40V ve Gaz Atomize Ti Tozu) Toz Karışımı Ve Mekanik Öğütülen Ön Alaşımlı Ti6Al4V Tozlarının d_{mod} Değerlerinin Karşılaştırılması

MA/MÖ işlemine tabi tutulan toz malzemelerin d_{mod} değerleri karşılaştırıldığında ise harmanlama yöntemiyle (sünger titanyum + 60Al/40V bileşimli master alaşım tozu) üretilen Ti6Al4V toz karışımıyla ön alaşımlanmış Ti6Al4V toz malzemenin d_{mod} değerinin 36 μm ve yine harmanlama yöntemiyle (gaz atomize titanyum tozu + 60Al/40V bileşimli master alaşım tozu) üretilen Ti6Al4V toz karışımının d_{mod} değerinin 42 μm olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR

1. Atritör tipi değirmenler kullanılarak mekanik alaşımlanan/öğütülen titanyum bazlı malzemeler işlem sırasında oksijen, azot ve demir gibi kirliliğe sebebiyet veren elementlerden etkilenmemişlerdir.
2. Mekanik alaşımlama/öğütme işleminde 750 dev/dak'lık öğütme hızı kullanılmıştır. Titanyum ve titanyum alaşımı malzemeler iki farklı sürede (15 ve 30 dak.) argon ortamında öğütülmüşlerdir. Yapılan mekanik öğütme işlemi sonucunda elde edilen öğütülmüş tozların, başlangıç tozlarına göre farklı şekil ve boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Özellikle 15 dakikalık mekanik öğütme sonrasında titanyum ve titanyum alaşımı toz malzemeler pul haline gelmişler ve öğütme zamanına bağlı olarak da boyutlarında küçülmeler olmaktadır.
3. Belirlenen öğütme süreleri sonunda yapılan toz boyutu analizlerinde harmanlama yöntemi ile üretilen Ti6Al4V (sünger titanyum + 60Al/40V) alaşımının diğerlerine (gaz atomize titanyum tozu + 60Al/40V ve önalaşımlanmış Ti6Al4V) daha iyi öğütülebilirlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. K.H.Roll, "Progress in Powder Metallurgy 1982" **MPIF /APMI**, 38 (1982),P.1
2. J.A. Vaccari, American Machining, **Special Report**, 754, (1983), p.121
3. Summary of Air Force Industry Manufacturing Cost Reduction Study , **U.S. Air Force Technical Report**, AFML-TM-LT-73-1, January 1973
4. J.N.Flect and L.P. Clark, **SAMPE Qrtly**, (October 1976),p.10
5. G.L. Friadman, **Inter. J. of PM** , 6 No. 2 (1970) p. 43
6. G.H. Gesainger, "**Titanium 80** " TMS-AIME (1980), p. 243
7. F.H.Froes and J.R.Pickers, **J. of Metals**, 36 No. 1 (1984), p. 14
8. F.H.Froes, D.Eylon, G.E Eichelman and H.M. Burte, **J. of Metals**, 32 No. 8 (1980), p. 47
9. Benjamin, J.S, 1988, **Proc. Conf. On New Materials by MA Techniques**, ed.Eartzand L. Schultz, Calw-Girasu, Oct.,3.
10. Benjamin, J.S ,1970, **Met. Trans.**, 1,2943.
11. Singer, R.F, Oliwer, W.C. and Nix, D., 1980, **Met. Trans.**, 11A, 1985.
12. Tank, E. ,1983, **Proc. Conf. On Frontiers of High Temperature Materials II**, Inco Alloy International, May 22-25, 251.
13. Gilman, P.S. , and Benjamin, J. , 1983, **Rev.Mater. Sci.**, 13,279.
14. Tien, J.K. and Howson, T.E., 1981, Advance in powder technology, Paper Presented at the 1981 **ASM Material Science Seminar**, 10-11 Oct. ,155, Lomissille, Kentuaky.
15. Curwick, L.R. , 1981, **Proc. Conf. On Frontiers of High Temperature Materials I**, Ed. by Benjamin, J.S. ,63. New York.
16. Tassen, C.S. , Fisher, J.J. and Smith, G.D. and Shaw, M.J., 1991, **Proc. Conf. On Heat Ressistance Materials**, ., 23-26 Sept. 105. Fontana, Wisconsin, U.S.A.
17. Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, **Progressing in Mater.Sci.** 46, 1-184.
18. Benjamin, J.S, Volin, T.E., 1974, **Metal Trans**,5:1929-34.
19. Benjamin, J.S., 1976, **Sci. Amer**,234(5):40-8.
20. Özyürek, D., 2002, Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Titanyum Bazlı Metal Matris Kompozit Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, **Gazi Üniversitesi**, Fen Bil.Enst.Doktora Tezi, Ankara.