



Bilyeli öğütmenin metal matrisli kompozitlerin sinterlemesine etkilerinin incelenmesi

Veysel ERTURUN*

Erciyes Üniversitesi, Uçak Gövde-Motor Bölümü, Kayseri

erturun@erciyes.edu.tr ORCID: 0000-0003-2201-3411, Tel: (352) 207 66 66 (41107)

Geliş: 13.09.2017, Kabul Tarihi: 01.11.2017

Öz

B₄C Takviyeli Al-Si tozları, düşük enerjili döner bilyeli öğütme (Rotating Ball Mill) cihazında oda sıcaklığında 4 farklı bileşim olarak alaşımlandırılmıştır. Bilyeli öğütme, (Tablo 1). 10 g toz karışımı, 1/4" çaplı 68 adet ve 3/8" çaplı 38 adet paslanmaz çelik bilye 250 ml kapasiteli şişede 100 dev/dak da 3 saat karıştırılmıştır. Bilyenin toz kütle oranı yaklaşık 23:1 dir. Öğütme işlemi, öğütme esnasında metaller arası bileşiklerin oluşmasını önlemek için argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Bu işlem, düşük enerjili öğütme işleminin, nihai mikroyapı ve malzemelerin özellikleri üzerindeki olası etkilerini gözlemlemek için gerçekleştirilmiştir. Mekanik olarak alaşımlanmış toz karışımları, koruyucu gaz atmosferinde billet üretmek üzere sinterlenmiştir. Daha sonra billetler parlatılmıştır, sinterlenmiş billetlerin mikro yapıları, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve optik mikroskop (OM) ile araştırılmıştır. Toz karışımları, fazların incelenmesi için X-ışını kırınımı (XRD) ile analiz edilmiştir. SiC parçacıklarının kompozit matriste düzgün şekilde dağılmış olduğu görülmüştür. Öğütme ile kristal boyutundaki azalmadan dolayı matris tanelerinin boyutu azaldığı, sertliğinin ve dolayısıyla gevrekliğinin arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bilyeli öğütme; Metal matris kompozit; Mikroyapı; Toz metalurjisi;

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

Tek bir malzemenin sağlayamadığı bazı mühendislik özelliklerini karşılamak için metal matris kompozitleri (MMK) geliştirilmiştir (Chen vd., 2015). Özellikle, Alüminyum matrisli kompozitler (AMK), farklı endüstriler için çeşitli uygulamalarda yüksek özgül mukavemet değerlerine sahip bileşenlerin üretiminde yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu kompozitler petrokimya, otomotiv, havacılık ve nükleer uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Babu vd., 2007; Abdullahi ve Al-Aqeeli, 2014). Mekanik alaşımların (MA) ana endüstriyel uygulamaları havacılık, enerji üretimi, cam işleme ve diğer endüstriyel alanlardadır. Bu uygulamaların ötesinde temel fikir, MA demir, nikel veya alüminyum esaslı alaşımlarda elde edilen oksit dispersiyon güçlendirme etkisidir (Suryanarayana, 2001). Mekanik alaşımlama, çökeltme sertleşmesinin (orta sıcaklık mukavemeti için) ve dispersiyon sertleşmesinin ikiz etkilerini birleştiren nikel bazlı oksit dağılımlı güçlendirilmiş (ODGS) süperalaşımları sentezlemek için 1960'lı yıllarda geliştirilen katı haldeki bir toz işleme tekniğidir (Yüksek sıcaklık mukavemeti için). Bu ODGS alaşımları, yüksek sıcaklık mukavemetini vermek için çok ince, nanometre boyutlu, oksit (ve diğer seramik) faz parçacıkları içerir ve MA tarafından sentezlenen ilk nanokompozitler olarak kabul edilebilir. Katılaşıma işlemi veya iç oksidasyon gibi diğer tekniklerle karşılaştırıldığında MA, benzersiz avantajlara sahip basit bir tekniktir. Örneğin, birçok durumda nanokütle elde etmek çok kolaydır, takviye fazının yüksek bir hacim fraksiyonu kompozit içine katılabilir ve öğütülmüş tozun tam yoğunluğa konsolidasyonu nispeten kolaydır (Suryanarya ve Nasser, 2013).

Mekanik alaşımlama, tekrarlanan kaynak, kırma ve yüksek enerjili bir bilyalı değirmende toz parçacıklarının yeniden kaynaştırılmasını içeren katı halde toz işleme tekniğidir (Suryanarayana, 2001). Malzeme transferi ve katı hal etkileşim reaksiyonu meydana gelen, farklı kompozisyon tozların bilyeli öğütülmesi işlemlerinden

oluşmaktadır. Mekanik alaşımlama, Al-Mg sisteminde aşırı doymuş katı eriyiklerin hazırlanması için başarıyla kullanılmaktadır (Scudino vd., 2009).

Bilyeli öğütme işleminden sonra, ortalama toz parçacık boyutu, öğütülmemiş toza kıyasla biraz daha az olur. Bilyeli öğütme işlemi sırasında tozlarda deformasyon, kırılma ve kaynaklar gözlemlenir. Tozların iş sertleşmesinden dolayı, toz bazı lokalize alanlarda kırılabilir ve bu aynı zamanda büyük toz yüzeyleri etrafında düz katmanlı yapıların oluşmasına neden olabilir (Chen vd., 2015). Öğütme süresi arttırılırsa mekanik öğütme işlemi sırasında toz parçacıklarının aşırı plastik deformasyonu matrisin kristal boyutunu 100 nm'nin altına düşürür (Abdollahi vd., 2014). Öğütme süresinin artması ile kompozit toz parçacıklarının pekleşmesi, sertliği ve sonuç olarak kırılma artar ve parçacıklar parçalanır, böylece eşit ebatlı parçacıklar elde edilir. Daha fazla öğütme ile hem kaba parçacıklar hem de tozlar, kaynak katmanının alt katmanları doğrusal hale gelir. Dağılımın azalması (katmanlar arası aralık), kafes kusur yoğunluğunun artması ve öğütme işlemi sırasında herhangi bir ısıtmanın kombinasyonu nedeniyle alaşım bu aşamada başlar. Sertlik ve parçacık boyutu, bu aşamada doymuşluğa ulaşma eğilimindedir ve buna kararlı durum işleme aşaması da denir (Suryanarayana, 2001). Sonuçlar, bilyeli öğütmenin, parçacık boyutunu önemli ölçüde azaltabileceğini ve belirli yüzey alanını geliştirdiğini göstermektedir (Vadeqani vd., 2017). Alaşımının yüzeyinde kademeli bir mikroyapı artışı gözlemlenmiştir, bu da uzun süren işleme süreleri ile yüzey katmanına giren yüksek gerilme enerjisine tekabül etmektedir. Alaşımının mikro sertliğinde, mikroyapı ve pekliğinde iyileşme sağlanmaktadır (Zheng vd., 2017).

MA malzemeleri, oksidasyona ve sıcak korozyona karşı mükemmel dayanıklılığa sahiptir. Oksidasyona karşı artan direnç, alaşım elementlerinin homojen dağılımına ve üniform

yapışmaya bağlıdır (Suryanarayana, 2001). MA süper alaşım çalışmalarındaki başarı, parçalanmaya karşı güçlendirilmiş alüminyum alaşımlarının geliştirilmesine yol açmıştır. İşlemin başlangıcında veya öğütme esnasında toz parçacıklarının alaşım yüzeyine bir alüminyum oksit tabakası ilavesi, alaşım özelliklerinde kayda değer ilerlemelere katkıda bulunur. Buna ek olarak, sünek bir metal olduğu için proses sırasında soğuk kaynağın azaltılmasına yardımcı olmak için proses kontrol malzemeleri eklenmiştir (Suryanarayana, 2001). Yüksek enerjili bilyeli öğütme ile üretilen nano kompozitler oldukça yüksek bir akma mukavemeti ve yüksek sıcaklıklarda dahi yüksek mekanik özelliklerin korunmasında etkileyici bir yeteneği göstermiştir (Casati vd., 2017).

MA, pek çoğu birbirine bağlı birçok değişkeni içeren karmaşık bir süreçtir. Bu nedenle MA işleminin modellenmesi çok zordur. Bazı başarılarla rağmen, bazı öğütme koşullarında üretilen fazların doğasını öngören modeller üzerinde daha ileri gitmek gereklidir. Termodinamiğe veya diğer modellere dayalı farklı fazların oluşumunu tahmin eden çalışmaların sayısı yeterli değildir (Suryanarayana, 2001). Uzun zamandan öğütülmüş tozlardan elde edilen konsolide edilmiş ürünlerdeki metaller arası bileşiklerin baskın fazlar olduğu bulunmuştur. Öğütülmüş tozlarda amorf bir fazın bulunması, sıcak takviye işlemini oldukça kolaylaştırır (Abdollahi vd., 2014). Mekanik öğütmenin amorflaşma reaksiyonu bir difüzyon işlemidir, ancak kusurlar ve zorlanma da önemli roller oynamaktadır (Wang vd., 1994).

MA ile elde edilen katı çözünürlük uzantılarının sınırları da diğer yöntemlerle elde edilenlerle karşılaştırıldığında, MA tozlarının en yüksek katı eriyebilirlik uzantısını gösterdiği görülmektedir. MA işlemi oda sıcaklığı civarında bir sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden bu anlaşılabilir. Bu nedenle, oda sıcaklığında katı çözünürlük, yüksek sıcaklıklarda

maksimum katı eriyebilirlikten daha önemlidir (Suryanarayana, 2001). Hızlı çözünürlük (rapid solubilization) alaşımlarından farklı olarak, yüksek sıcaklıklarda sıcak izostatik preslemeden sonra bile, mekanik alaşımlı malzemeler daha ince matris tane boyutu ve daha fazla dağıntı (dispersoid) gösterir, tane sınırlarında büyük dağıntı bulunmaz ve tane sınırlarının yakınında dağıntı içermez (Suryanarayana, 2001).

Al alaşımları arasında, düşük termal genleşme katsayısına, geniş sıcaklık aralığında geliştirilmiş mekanik özelliklere, yüksek aşınma direncine ve iyi aşınma direncine sahip Al-Si alaşımlarına dikkat çekilmektedir. Mg'nin Al-Si alaşımına dahil edilmesinin alaşımdaki Mg₂Si ve çoklu alüminidlerin çökmesine ve Al-Si-Mg alaşımlarının ısıyla muamele edilebilirliğine bağlı olarak alaşımın özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir (Abdullahi ve Al-Aqeeli, 2014).

Al alaşımlarının termal kararlılığını ve mukavemetini daha da artırmak için Al alaşımları ve saf Al'ı seramik parçacıkları ile takviye etmek yaygın bir uygulamadır. Seramik parçacıklar aşınma direnci ve alaşımların gerilme mukavemetini artırmaktadır (Abdullahi ve Al-Aqeeli, 2014).

Mekanik olarak alaşımlanmış tozlar vakumlu sıcak presleme ve sıcak ekstrüzyon ile birleştirilmiştir. Al-Mg₂Si-oksidin tüm toz metalürji (TM) malzemeleri 900 MPa'nın üzerinde yüksek basınç dayanımına sahip olmuştur. Al-Mg₂Si esaslı TM malzemeleri, hiper-ötektik Al-Si esaslı TM malzemelerden daha yüksek basınç direnci ve yüksek süneklik göstermiştir (Sugamata vd., 2009)

Alüminyum-Silisyum alaşımları, ağırlık oranına, yüksek aşınma direncine, düşük yoğunluğa, düşük termal genleşme katsayısına vb sahip oldukları için mühendislik endüstrileri için daha büyük önem taşır. Silikon, yüksek akışkanlık ve düşük büzülme kazandırır ve iyi dökümlenebilirlik ve kaynaklanabilirlik sağlar. Al-Si alaşımları Alaşım Tanımlama Sistemine göre 4xxx alaşımları olarak adlandırılır (Nayak

ve Karthik, 2011).

Al-Si alaşımlarındaki silisyumun etkileri aşağıdaki gibidir.

I Termal genleşme önemli ölçüde silikayla azaltılır

ii. Manyetik duyarlılık, silisyumla sadece biraz azalır

iii. Örgü parametresi, silikon ile hafifçe azaltıldı

iv. Silikonun sertliği nedeniyle işlenebilirlik zayıftır

% 15 atık MgB_2 içeren hava atomize saf alüminyum tozu titreşimli bir bilyeli değirmele mekanik olarak öğütülmüş ve mekanik olarak öğütülmüş tozları yüksek özellikli kuvvete sahip kompozit malzemeler üretmek üzere kıvılcım plazma sinterleme (SPS) ile konsolide edilmiştir. Mekanik öğütme işlem süresi ve ısıtma sıcaklıkları, bu metaller arası bileşiklerin özelliklerini etkilemiştir (Kubota vd., 2008).

Woo ve Zhang'ın çalışmasında, SiC takviyeli Al-7Si-0.4Mg kompozit tozları bilyeli öğütme ile sentezlemişlerdir. Öğütülmüş tozların sinterlenmesiyle elde edilen numunenin mikroyapısı, basitçe karıştırılmış tozun sinterlenmesi ile elde edilen numuneden daha ince olduğu tespit edilmiştir (Woo ve Zhang 2004).

Bir başka çalışmada, Al_2O_3 'ün dört farklı hacim dağılımı ince Al tozu karıştırılmış ve 5 saat öğütülmüştür. XRD ve XRF modelleri, 5 saat öğütme sonucunda takviyeli içeriğin artırılmasının, kristal kusurlarına, Fe kontaminasyonunda bir artışa ve tane boyunda bir azalmaya neden olduğunu göstermiştir (Alizadeh ve Aliabadi, 2011).

Yüksek enerjili bilyeli öğütme ile MA, amorf silis partikülleri ile güçlendirilmiş Al-Mg MMK üretmek için başarıyla kullanılmıştır. XRD çalışması, Mg'nin Al matrisinde tamamen çözüldüğünü göstermiştir. Nanokompozitlerin Vickers sertlik değerleri mikro kompozitlerden iki kat daha yüksek ölçülmüştür. Kompozit toz içindeki Mg miktarındaki artış, daha ince bir

kristalit boyutuna neden olmuştur (Bhatta vd., 2012).

Başka bir çalışmada, sıcak presleme ile izlenen alüminyum matris nanokompozitlerin mekanik öğütme tane boyutu, XRD zirvelerinin Williamson-Hall yöntemiyle genişletilmesi göz önüne alınarak hesaplanmıştır (Sharifi ve Karimzadeh, 2011). CALPHAD yöntemi ile hesaplanan ilgili fazların görece kararlılıkları göz önüne alınarak tahmin edilebilir (Oehring vd., 1993).

Mekanik olarak öğütülmüş Al esaslı tozların kristalit boyutu ve kafes gerinimi (%), büyük XRD zirvelerinden hesaplanmaktadır. Bu, önemli yapısal değişikliklerin ve alaşım elementlerinin çözünmesinin hemen hemen tamamlandığını ve daha da öğütülmesiyle ürünün rafine edildiğini göstermektedir. Al piklerinin belirgin olarak genişlemesi, MA boyundaki tekrarlanan kırma ve kaynak işleminden kaynaklanan tane boyutunun azaltılması ve artırılmasından kaynaklanabilir (Gusaiwal, 2009).

Kıvılcım plazma sinterleme yöntemi ile sinterlenen SiC parçacık takviyeli magnezyum matris ve AZ31 alaşım matris kompozitlerinde matris içerisinde sınır boyunca SiC parçacıklarının düzgün dağıldığı gözlemlenmiştir. Sertlik ve gerilme mukavemeti SiC içeriği ağırlıkça % 10'a yükseldiğinde artmıştır. Bununla birlikte, SiC içeriği ağırlıkça % 10'dan daha büyük olduğunda, çekme mukavemeti SiC parçacıklarının yığılmasına bağlı olarak azalmıştır (Muhammad vd. 2011). Başka bir çalışmada SiC nano parçacıklarının ağırlıkça % 8'e kadar artması ile birlikte, gözeneklilik ve tane boyutu azalmıştır. Sertlik, Young modülü, eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu orta derecede artmıştır. Bununla birlikte, SiC nano parçacıklarının ilavesi ağırlıkça% 12'ye kadar ulaştığında, SiC nano parçacıklarının aglomeraları oluştuğu ve nispi yoğunluk açıkça düşerek sertlik, Young modülü, eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğunun

azalmasına neden olmuştur. Katkı konsantrasyonunun etkisini matrisinin mekanik özelliklerine göre değerlendirerek optimum SiC ilavesinin ağırlıkça % 8 olduğu onaylanmıştır (Zhao vd., 2014).

Mikroelektronik uygulamalar için cazip ambalaj malzemeleri olan % 9 ila 45 hacim arasında çeşitli Si fraksiyonlarına sahip Si/Al kompozitleri, kıvılcım plazma sinterleme ile hazırlanmıştır. Al matrisinde homojen olarak dağılmış ve % 45 hacimli Si fraksiyonlarına sahip kıvılcım plazma sinterlenmiş Si/Al kompozitleri daha iyi performans göstermiştir (Yu vd., 2012).

Bu çalışmada, B₄C parçacıkları olan Al-Si-C alaşımları, düşük enerjili bilyeli-öğütme ile öğütülmüş ve sinterleme ile biletler elde edilmiştir. Nispeten yüksek Si ihtiva eden alaşımın seçimi, bazı çalışmalarda düşük Si içeren alaşımlar üzerinde yapılmış olsa da, benzer alaşımların % 12 Si içeren çalışmalarla ilgili yeterli literatür bulunmaması nedeniyle olmuştur. Düşük enerjili bilyeli öğütmenin ve B₄C'nin, Al bazlı nanokompozitin ikinci fazlarının dağılımı, nihai morfolojisi ve mikroyapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bilyeli öğütme birbirine bağımlı birçok değişkeni içeren karmaşık bir süreçtir. Bu nedenle, Bilyeli öğütme sürecinin modellenmesi çok zordur. Bazı başarılarla rağmen, belirli bir bilyeli öğütme durumunda üretilen fazların doğasını öngören ve nihai hedefine ulaşabilen modeller geliştirmeye devam edilmelidir. Farklı fazların oluşumunu öngören çalışmaların sayısının sınırlı olduğu anlaşılmaktadır.

Literatürde ve araştırmada yukarıdaki tartışmalara dayanan birçok araştırma mevcut olmakla birlikte, Al-Si alaşımlarının daha fazla araştırılması için yeterli alan olduğu açıktır (Nayak ve Karthik, 2011).

Materyal ve Yöntem

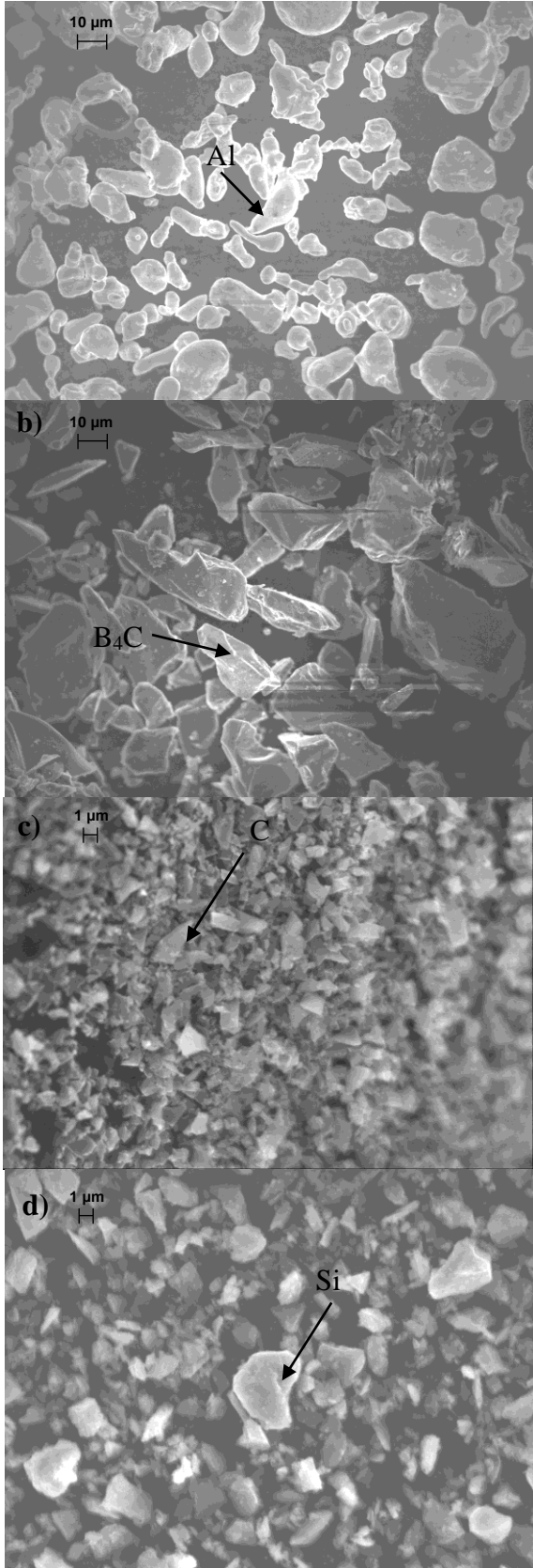
Düşük enerjili bilyeli öğütme, döner bilyeli öğütme (US Stoneware) ile oda sıcaklığında 4 farklı bileşim için gerçekleştirilmiştir (Tablo 1). 10 g toz karışımı, 1/4" çaplı 68 (69 g) adet ve 3/8" çaplı 38 (166 g) adet paslanmaz çelik bilye 250 ml kapasiteli (Nalgene HDPE) şişede 100 dev/dak da 3 saat karıştırılmıştır. Bilyenin toz kütleyle oranı yaklaşık 23:1 dir. Öğütme işlemi, öğütme esnasında metaller arası bileşiklerin oluşmasını önlemek için argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Çalışılan numunelerin bileşimleri

Numune No	Malzeme Bileşimleri (Ağırlıkça %)			
	Al	Si	B ₄ C	C
1.	88	12	---	---
2.	85	12	---	3
3.	83	12	2	3
4.	79	12	6	3

Deneysel çalışmalarda kullanılan Al, Si, B₄C ve C tozları sırasıyla %99.5, %99.9, %99 ve %99 saflıktadır. Tozların ortalama partikül boyutu (average particule size: APS) sırasıyla 7-15 µm, 1-5 µm, 45-55 nm ve <100 nm olarak kullanılmıştır.

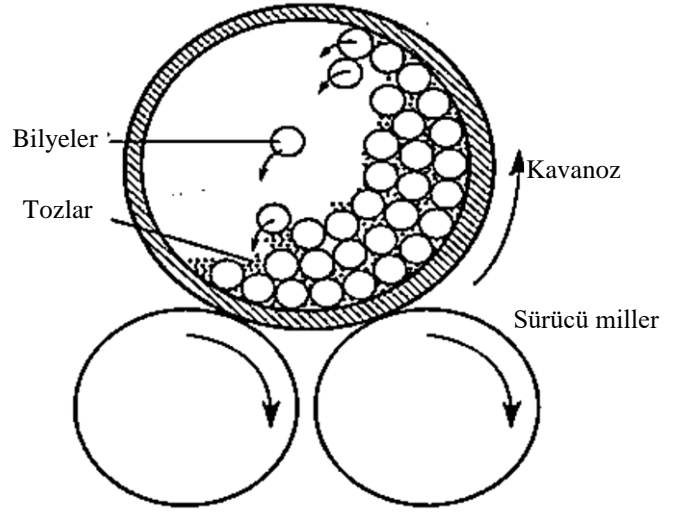
Satın alındığı halde, işlem yapılmamış Al, Si, B₄C ve C tozlarının ikincil elektron SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Al, B₄C, C ve Si tozlarının morfolojisi

Şekil 1'den Al tozlarının yassılaştırmış kürelerden oluştuğu, B₄C ve C tozlarının keskin kenar hatlarına sahip ve kırılarak üretilmiş olduğu, Si tozlarının keskin köşelere sahip olmayan yaklaşık olarak boyu enine eşit olduğu yapılar gözlemlenmektedir.

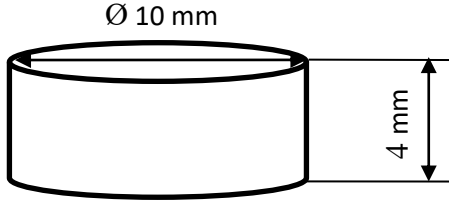
Öğütme sert bilyelerin yapmış olduğu mekanik darbe işlemiyle gerçekleşmektedir. En basit cihaz Şekil 2'de görüldüğü gibi, içerisine bilyeler ve öğütülecek malzeme doldurulan kavanoz döndürülerek öğütme işlemi gerçekleşmektedir. Kavanoz döndükçe bilyeler toz malzemeye sürekli olarak çarpar ve daha küçük parçacıklara ayrılır. İri parçacıkları kırmak için daha az darbe gerilmesi gerekir. Öğütme sırasında boyut küçüldükçe gerekli olan gerilme değeri artar. Sonuçta belirli bir işletme şartında öğütücü en az bir boyuta ulaşır ve daha uzun süre çalışması boyutu değiştirmez (German, 1994).



Şekil 2. Bilyeli öğütme tekniğindeki toz bilye etkileşimi (German, 1994)

Öğütme birçok sünek malzeme için kullanışlı değildir, çünkü bu tür malzemeler kırılarak ufalanma yerine şekil değiştirir veya topaklanır. Gevrek malzemeler daha kolay öğütüldüklerinden, malzemeleri gevrekleştirilmiş olarak öğütme daha uygundur (German, 1994).

Öğütülmüş kompozit tozlar 520 °C de 20 Mpa basınç altında sinterlenerek Şekil 3'deki boyutlarda kompozit biletler üretilmiştir.



Şekil 3. Sinterlenmiş bilet boyutları

Sinterleme sonrası parçacık dağılımlarını görmek için optik mikroskop (OM) kullanılmıştır. Numunelerin faz kompozisyonu, XRD kullanılarak 40 kV ve 30 mA'de Cu K α radyasyonu (dalga boyu (λ)= 1.542 Å) ile tespit edilmiştir. Mikroyapı, faz kompozisyonu ve dağılımı, Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) ile donatılmış SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Mikro Vickers sertlik testinde 100 gramlık yük uygulanmıştır.

Sonuçlar ve Tartışma

Daha önce de belirtildiği gibi, Mekanik öğütme işlemi tane boyutunu düşürüp ve sertliği arttırmaktadır. Tanecik inceliği nedeniyle alüminyum alaşımının sertliğinin artması aşınma oranını düşürmektedir. Mekanik ve aşınma deneylerinin sonuçları ayrıca, mekanik öğütme ve seramik parçacıklarının eklenmesinin alüminyum alaşımlarının mukavemet, sertlik ve aşınma direncini arttırdığını ve sünekliğini önemli ölçüde azalttığını göstermektedir (Abdollahi vd., 2014). Bhatta'nın XRD gözleminde de MA'nın daha fazla ilerletilmesi ile kristalit boyutunda azalma (Crystallite size) ve kafes gerginliğinde (Lattice strain) de artış olduğu görülmüştür (Bhatta vd., 2012). XRD çalışması, Si'nin Al matrisinde çözünmüş olduğunu göstermiştir. SEM görüntüleri kırık ve soğuk kaynak olayları yoluyla parçacık boyutundaki azalmayı göstermiştir.

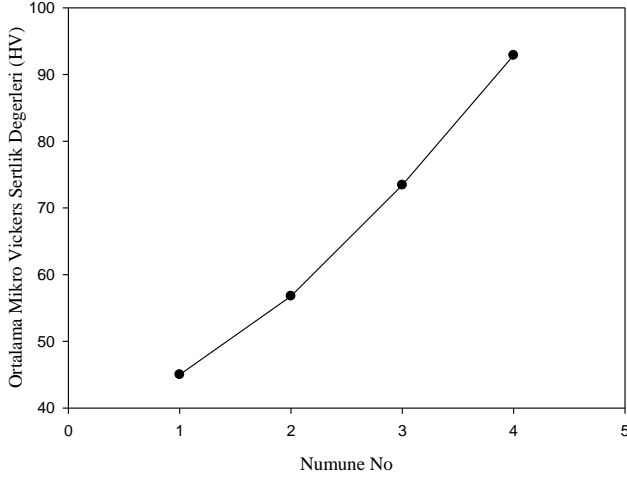
Bununla birlikte, kristalit boyutunun azaltılmasıyla sertlik artacağından dolayı, deformasyonla yapı sonsuza kadar inceltilemez,

yani, bilyeli öğütme atomik ölçekte karıştırmaya yol açmaz, ancak çok ince bir katmanlı mikroyapı meydana gelmektedir (Scudino vd., 2009).

Sinterleme sonrası numunelerin Vickers sertlik değerleri ölçülmüştür. Numunelerin farklı öğütme süreleri için sertlik değerleri değişimi Şekil 7'de gösterilmektedir. Sertleşmenin, öğütme süresinin uzamasına bağlı olarak artmaktadır (Şekil 7). En düşük sertlik değeri sadece Al-Si karışımı ile elde edilen, en yüksek sertlik % 6 B₄C ve % 3 C içeren 4 nolu numunede gözlemlenmiştir. Al-Si karışımına % 3 C ilave edilip bilyeli öğütme yapıldığında malzemenin sertlik değeri % 26 artmıştır. Bu karışıma % 2 B₄C eklenip işlem yapıldığında ise sertlik % 29 artmıştır. 1 nolu numuneye göre ise sertlik değeri % 63 artmıştır. En yüksek sertliğin elde edildiği numunenin diğerlerinden farklılığı % 6'lık B₄C oranı ile en yüksek seramik partikül toz orana sahip numune olmasıdır. Yani seramik oranı en yüksek olan numunede en yüksek sertlik elde edilmiştir. Bu 4 nolu numune de sertlik değeri 1 nolu numuneye göre yaklaşık % 106 artmıştır. Sertleşme artışında seramik partikül ilavesinin önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir. Bilyeli öğütme işleminin tane boyutunu azaltmasıyla sertliğinin arttığı ile ilgili benzer bir sonuç Abdollahi ve arkadaşları tarafından da bildirilmiştir (Abdollahi vd., 2014). Aynı zamanda, tozların sertliği, geniş plastik deformasyona bağlı olarak da artmaktadır (Chen vd., 2015).

Önemli bir gözlem, daha ince kristalit boyutu nedeniyle nanokompozitlerin sertliğinin mikro kompozitlerinkinden önemli derecede yüksek olmasıdır. Nanokompozitlerde gözlenen Vickers sertlik değerleri, mikro kompozitlerinkinden iki kat daha yüksektir (Bhatta vd., 2012). Azalan tane boyu ile bir metalin akma dayanımı ve sertliğinde genel bir artış gözlemlenmektedir.

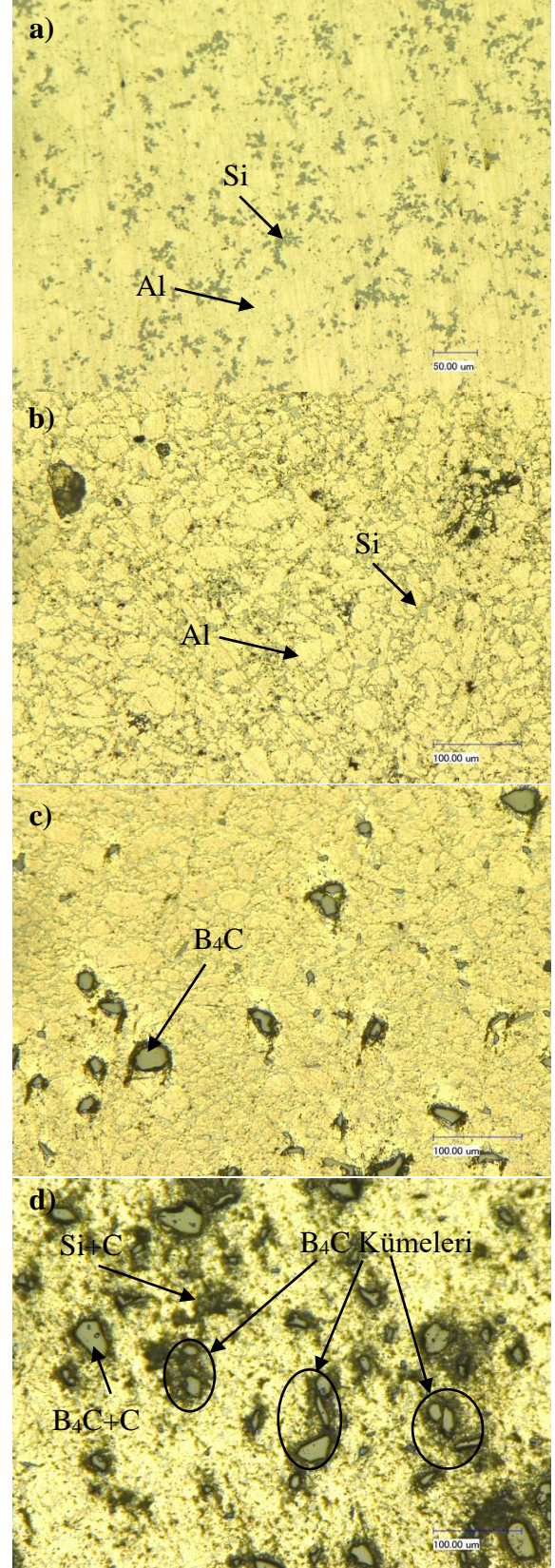
Sinterleme ve parlatma işlemlerinden sonra numuneler dağlanıp farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri alınmıştır (Şekil 5).



Şekil 4. Mikro Vickers sertlik değerleri

Mikroskop görüntülerinde 1 nolu numunede Silisyumun alüminyum içerisinde homejen dağıldığı görülmektedir (Şekil 5-a). Alüminyum parçacıkların az yuvarlak açık renkli, silisyumların ise ince koyu renkte olduğu tespit edilebilmektedir. Burada, Silisyumlar ağırlı ve dentritik bir yapıya sahiptir (Şekil 5 a-d). Bilindiği üzere Al-Si alaşımları Mikro yapısı, ötektik kompozisyona yakın keskin kenarları olan geniş plakalar biçiminde olan asiküler veya tabakalı ötektik silikon sergilemektedirler (Nayak ve Karthik, 2011).

2 nolu numunede ise karbonlar silisyumla birlikte alüminyumun etrafını ağ gibi sarmışlardır (Şekil 5-b). 3 nolu numunede silisyum aynı şekilde görülürken B_4C partiküllerinin homojen dağıldığı C larında Si içinde ve B_4C ve Al etrafında toplandığı tespit edilmiştir (Şekil 5-a). 4 nolu seramik oranı artırılan numunede B_4C 'ler de bazı yerlerde kümelenmelerin olduğu görülmektedir. Numunelerde gözeneklere ve inklüzyonlara rastlanmamıştır, numuneler kompakt şekilde üretilmiştir. Inklüzyon içeriğinin azalmasıyla artan bir süneklilik eğilimi elde edilebilir.



Şekil 5. Sinterlenmiş Al-Si alaşımlarının optik mikroskop görüntüsü a) Numune No:1, b) Numune No:2, c) Numune No:3, d) Numune No:4

Bilyeli öğütme sonrası oluşan mekanik alaşımlama etkisini, elementlerin yüzdelerini ve kimyasal içeriğini belirleyebilmek için EDX analizi yapılmıştır. EDX analizi fazın kimyasal bileşimini göstermesine rağmen, kristal yapısı bilinmemektedir. Dingley'e [14] göre EDX'le kimyasal bileşimlerindeki ince değişikliklerle ayırt etmek mümkündür (Chena ve Thomsonb, 2010).

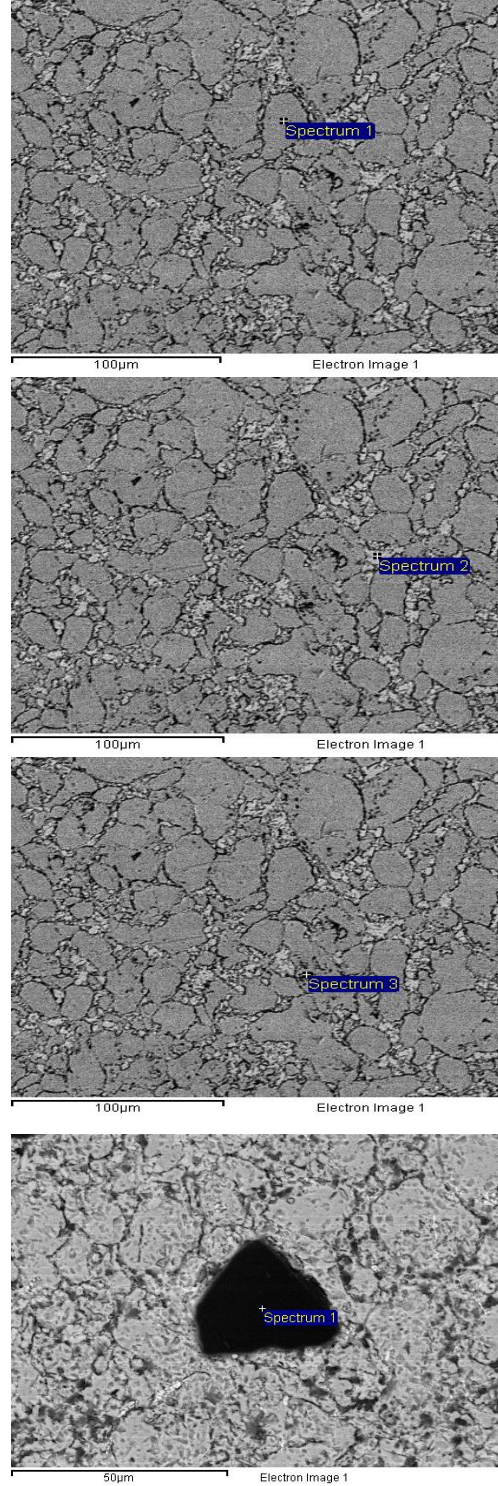
SEM'de görüntüleri alınarak EDX analizleri yapılmıştır. EDX analizinin yapıldığı noktada bulunan elementlerin birbirine ne oranda karıştıkları saptanmaya çalışılmıştır.

Şekil 6'da 4 nolu numunenin SEM görüntülerinde işaretlenen noktalardan alınan EDX analiz sonuçları Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. EDX analizleri sonuçları

	%Al	%Si	%C	%B	%O
Şekil 6a	98.60	1.40	-		
Şekil 6b	83.31	8.3	4.65		
Şekil 6c	95.14	0.49	14.64		4.39
Şekil 6d			13.22	86.78	

Spektrumda bulunan zirvelerden fark edilen sadece Al ve O'nun varlığı, öğütülmüş tozun kabı ve toplar gibi öğütme ortamlarından kontaminasyona bağlı olarak ek bir element içermediğini teyit etmektedir. Başka herhangi bir elementten açık tepe noktalarının bulunmaması, öğütülmüş tozların önemli derecede kirlenmeye uğramadığını göstermektedir. Al parçacıkları olan kısımlarda Si piklerinin olması ve Si olan kısımlarda da Al piklerinin varlığı bilyeli öğütme ile alaşımlamanın meydana geldiğini göstermektedir. Bilyeli öğütmenin bu etkisi malzeme özelliklerine de olumlu yansımaktadır. Sertliklerinin artışı da buna örnektir. Deneyler sırasında alüminyum, magnezyum, silisyum ve silisyum karbür tozlarının mekanik alaşımlanmasından sonra oluşan fazları görmek için X- ışınları kırınım görüntüsü çekilmiştir (Şekil 7). Tozlar alaşımlama yapıldıktan sonra numunelerin XRD grafikleri (Şekil 7-10) alınarak piklerdeki değişimler incelenmiştir.



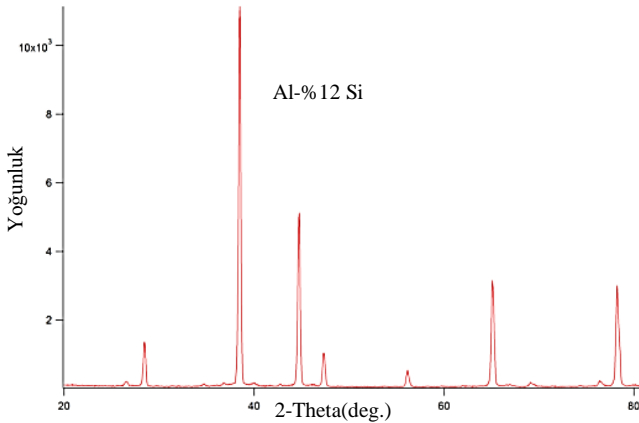
Şekil 6 SEM fotomikrografları. (A), (B) ve (C) için karşılık gelen EDX spektrumu sırasıyla (D), (E) ve (F) 'dir.

Şekil 7 ve 8 deki XRD grafiklerinde Al pikleri incelendiğinde alaşımlamaya % 3 C ilavesinin en yüksek Al pik yoğunluğunu çok değiştirmedeği görülmektedir. Alaşıma % 2 B₄C ilavesi en yüksek Al pik yoğunluğu 10.000

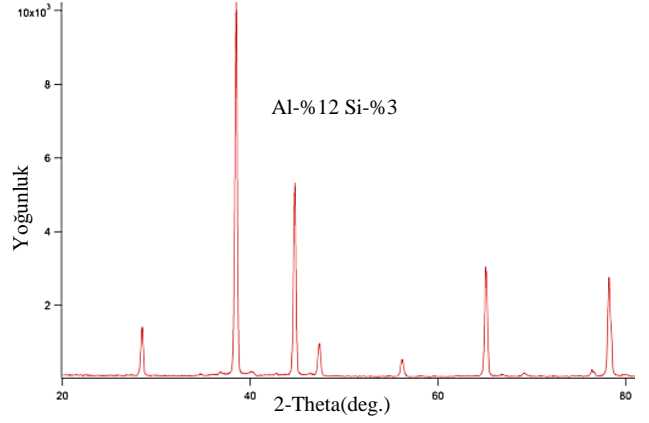
seviyesinin üzerinden 8000 seviyelerine düşürmüştür (Şekil 9). B₄C ilavesinin % 6'ya çıkartılması ile de bu yoğunluk 6000 seviyelerine inmiştir (Şekil 10). B₄C ilavesi en yüksek pik yoğunluklarında düşüşe sebep olurken pik genişliğinde de artışa sebep olmuştur.

XRD analizlerinde pik yoğunluğundaki azalma ve genişleme kristal boyutundaki azalmadan kaynaklanmaktadır (Gusaiwal, 2009). B₄C seramik partiküllerinin Al'nin kristal boyutunda azalmaya sebep olduğu anlaşılmaktadır. Buda aynı zamanda sertlik artışına da sebep olmuştur. Benzer bir çalışmada, kristal boyutunun azaltılmasıyla sertliğin artması nedeniyle deformasyon ile süresiz olarak kristal boyutunun azalamayacağı vurgulanmıştır (Scudino vd., 2009).

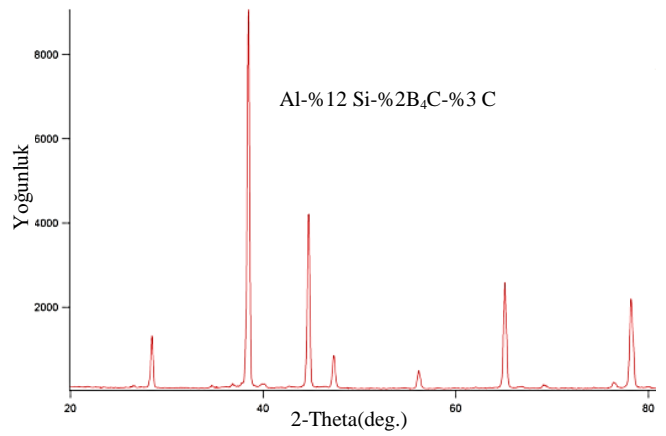
Öğütme süresi arttıkça, benzer çalışmalarda açıklandığı gibi tepe yüksekliğinde önemli azalma ve genişlemede gözlemlenmiştir ve bu aşırı bir kafes bozulması ve tane boyutu iyileştirmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir (Ahamed ve Senthilkumar). C pik değeri (yani, ağırlığın % 5'inden az) örneklerinde az miktarda olması nedeniyle tespit edilememiştir. Bu, Al içine difüze edilen C miktarının önemsiz olduğunu göstermektedir. Ayrıca, öğütme ile XRD modelleri pik yoğunluğunda bir azalma, pik genişliğinde artış, kristal boyutunda azalma ve kafes gerginliğinde artış olduğunu göstermektedir.



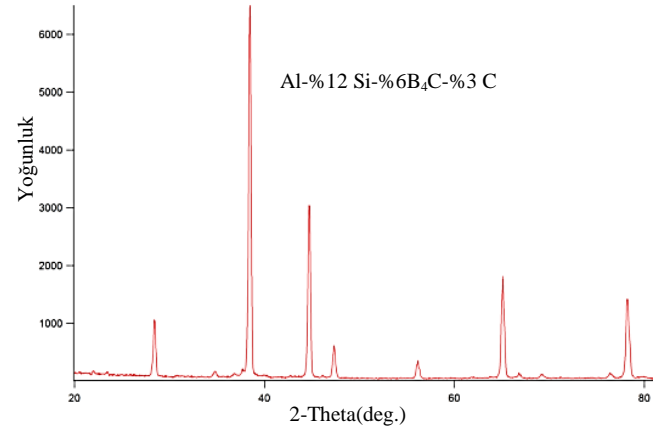
Şekil 7. Al-% 12 Si XRD grafiği



Şekil 8. Al-% 12 Si-% 3 C XRD grafiği



Şekil 9. Al-% 12 Si-% 2 B₄C-% 3 C XRD grafiği



Şekil 10. Al-% 12 Si-% 6 B₄C-% 3 C XRD grafiği

Kaynaklar

- Abdollahi, A., Alizadeh, A., Baharvandi H. R., (2014). Dry sliding tribological behavior and mechanical properties of Al₂₀Zn₄–5 wt. %B₄C nanocomposite produced by mechanical milling and hot extrusion, *Materials and Design*, 55, 471-481.
- Abdullahi, K., Al-Aqeeli, N., (2014). Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of Nano-SiC Reinforced Al–12Si–0.3Mg, *Arabian Journal for Science and Engineering*. 39, 3161-3168.
- Ahamed, H., Senthilkumar, V., (2010). Role of nano-size reinforcement and milling on the synthesis of nano-crystalline aluminium alloy composites by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 505, 772–782.
- Ahamed, H., Senthilkumar, V., (2010). Role of nano-size reinforcement and milling on the synthesis of nano-crystalline aluminium alloy composites by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 505, 772–782.
- Alizadeh, M., Aliabadi, M. M., (2011). Synthesis behavior of nanocrystalline Al–Al₂O₃ composite during low time mechanical milling process, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4978-4986.
- Babu J.S.S., Nair K.P., Kang C.G., (2007). Fabrication and characterization of aluminum based nano-micro hybrid metal matrix composites, *16th International Conference on Composite Materials*, Kyoto/Japan.
- Bhatta, J., Balachandera, N., Shekhera, S., Karthikeyan, R., Peshwea D.R., Murty, B.S., (2012). Synthesis of nanostructured Al–Mg–SiO₂ metal matrix composites using high-energy ball milling and spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, 536, S35-S40.
- Casati, R., Fiocchi, J., Fabrizi, A., Lecis, N., Bonollo, F., Vedani, M., (2017). Effect of ball milling on the ageing response of Al₂₀Zn₄ composites reinforced with SiC and oxide nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 909–920.
- Chen, C.-L., Thomson, (2010). R.C., The combined use of EBSD and EDX analyses for the identification of complex intermetallic phases in multicomponent Al–Si piston alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 490, 293–300.
- Chen, Y., Chen, T., Zhang, S., Li, P., (2015). Effect of ball milling on microstructural evolution during partial remelting of 6061 aluminum alloy prepared by cold-pressing of alloy powders, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 2113-2121.
- Gusaiwal, H. K., (2009). Synthesis of Al-Si-Ni nanostructured materials by mechanical alloying, *Tez*, Department of Metallurgical & Materials Engineering National Institute of Technology, Rourkela.
- German, R., (1994). Powder Metallurgy. Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 472 s.
- Kubota, M., Cizek, P., Rainforth, W.M., (2008). Properties of mechanically milled and spark plasma sintered Al–15 at % MgB₂ composite materials. *Composites Science and Technology*, 68, 888–895.
- Muhammad W.N.A.W., Sajuri Z., Mutoh Y., Miyashita Y., (2011). Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6021–6029.
- Nayak. S., and Karthik, A., (2011). Synthesis of al-si alloys and study of their mechanical properties. *a thesis*, India.
- Oehring, M., Klassen, T., Bormann, R., (1993). The formation of metastable Ti–Al solid solutions by mechanical alloying and ball milling, *Journal of Materials Research*, 8, 2819-2829.
- Scudino, S., Sakaliyska, Surreddi, M. K.B., Eckert J., (2009), Mechanical alloying and milling of Al–Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 2–7.
- Sharifi, E.M., Karimzadeh, F., (2011). Wear behavior of aluminum matrix hybrid nanocomposites fabricated by powder metallurgy, *Wear*, 271, 1072-1079.
- Sugamata, M., Shiina, K., Kubota, M., Kaneko, J., (2009). Properties of mechanically alloyed P/M composites of Al–Mg₂Si–oxide systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 350–354.
- Suryanarayana, C., Nasser, A. A., (2013). Mechanically Alloyed Nanocomposites, *Progress in Materials Science*, 58, 383–502.
- Suryanarayana, C., (2001). Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Vadeqani, M., Razavi, R.S., Barekat, M., Borhani, G.H., Mishra, A.K., (2017). Preparation of yttria nanopowders for use in transparent ceramics by dry ball-milling technique, *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 2169–2177.

- Woo, K.D., Zhang, D.L., (2004). Fabrication of Al–7wt%Si–0.4wt%Mg/SiC nanocomposite powders and bulk nanocomposites by high energy ball milling and powder metallurgy, *Current Applied Physics*, 4, 175-178.
- Wang, K.Y., He, A.Q., Shen, T.D., Quan, M.X., Wang, J.T., (1994). Synthesis of Al-based metastable alloys by mechanical milling Al and amorphous Fe₇₈Si₁₂B₁₀ powders, *Journal of Materials Research*, 9, 866-874.
- Yu, J.H., Wang, C.B., Shen, Q., Zhang, L.M., (2012). Preparation and Properties of Si/Al Composites by Spark Plasma Sintering, *Materials and Design*, 41, 198–202.
- Zhao, X.J., Xiao, L.R., Zhao, Z.W., Guo, L., Ru, H.Q., Zhang, N., Chen, D.L., (2014). Fabrication and mechanical properties of silicon carbide–aluminum oxynitride nanocomposites, *Ceramics International*, 40, 14295–14303.
- Zheng, H., Cheng, S., Shu, X., Li, G., (2017). Effect of ball milling treatment on the microstructure and microhardness of Nb-25Cr alloy, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 66, 57–62.

Investigation of the effects of ball milling on the sintering of metal matrix composites

Extended abstract

B₄C Reinforced Al-Si powders are alloyed in 4 different compositions at room temperature by a low energy rotating ball mill. Ball milling was carried out by mixing 10 g of powder mixture, 68 pieces of 1/4 "diameter and 38 pieces of 3/8" diameter stainless steel balls in a 250 ml capacity bottle at 100 rpm for 3 hours. The ball to powder mass ratio is about 23: 1. The ball milling was carried out in an argon gas atmosphere to prevent the formation of intermetallic compounds during milling.

The starting Elemental Al, Si, B₄C and C powders are 99.5%, 99.9%, 99% and 99% pure, respectively. The average particule size (APS) of the powders was 7-15 µm, 1-5 µm, 45-55 nm and <100 nm, respectively.

Milling is accomplished by mechanical impact machining of hard balls. The Milling process is carried out by turning a 250 ml capacity bottle filled with the balls and milling powders. As the bottle rotates, the balls continuously strike the powders and the powders are separated into smaller particles and mechanically alloyed. Less impact is required to break the coarse particles. As the size decreases during milling, the stress value required increases. As a result, in a particular operating condition, the mill reaches at least one size and the longer run does not change the size.

This process has been performed to observe the possible effects of the low-energy milling on the properties of the final microstructure and materials. The mechanically alloyed powder mixtures were sintered under pressure of 20 MPa at 520 ° C to produce billets in a protective gas atmosphere. Then the billets were polished, sintered billets were investigated by micro-structures, scanning electron microscope (SEM) and optical microscope (OM). The powder mixtures were analyzed by X-ray diffraction (XRD) for the analysis of the phases. A Micro Vickers hardness test was performed with a load of 100 grams.

B₄C particles were found to be uniformly distributed in the composite matrix. It has been found that the size of the matrix grains decreases due to the reduction in crystal size by milling, and the increase in hardness and consequently the brittleness of the matrix grains. The highest hardness was obtained in the sample with the highest ceramic ratio. Mechanical grinding and the addition of ceramic particles increase the strength and hardness of aluminum alloys and significantly reduce ductility.

In the XRD graph of the Al-Si alloy, It is seen that alloy 3% C addition does not change the highest Al peak intensity very much. Alloy 2% B₄C addition reduced the Al peak intensity from 10,000 levels to 8000 levels. By increasing the B₄C addition to 6%, this density has also dropped to 6000 levels.

Furthermore, XRD models with milling have shown a decrease in peak density, an increase in peak width, a decrease in crystal size, and an increase in lattice strain.

Keywords: Ball milling, Metal matrix composite, Microstructure, Powder metallurgy