



Mekanik öğütme yöntemi ile üretilen mikronaltı Al₂O₃ seramik parçacıklarının fiziksel özellikleri üzerine öğütme zamanı, öğütme hızı ve bilye toz ağırlık oranının etkisi

The effect of milling time, milling speed and ball to powder weight ratio on the physical properties of submicron Al₂O₃ ceramic particles fabricated by mechanical milling method

Temel VAROL^{1*}

¹Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye.
tvarol@ktu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 01.08.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 26.10.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.56255

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada mekanik öğütme yöntemi ile kaba toz boyutuna sahip Al₂O₃ (Alüminyum Oksit) tozlarından mikronaltı ve nano toz boyutuna sahip Al₂O₃ tozlarının üretimi amaçlanmıştır. Aynı zamanda mekanik öğütme işlemine tabi tutulan Al₂O₃ tozlarının morfolojisi, parçacık boyutu, özgül yüzey alanı, görünür yoğunluğu ve mikroyapısı üzerine mekanik öğütme parametreleri olan öğütme zamanı, öğütme hızı ve bilye toz ağırlık oranının etkisi araştırılmıştır. Morfoloji incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Al₂O₃ tozlarının ortalama parçacık boyutu ve özgül yüzey alanı parçacık boyutu ölçüm cihazı ile araştırılmıştır. Görünür yoğunluk değerleri hall akış metre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Morfoloji incelemeleri, başlangıçta köşeli morfolojiye sahip Al₂O₃ parçacıklarının artan öğütme hızı ile düzensiz ve küresele yakın bir morfolojiye dönüştüğünü göstermiştir. Parçacık boyutu değerleri incelendiğinde boyut azalışındaki etkin mekanik öğütme parametresinin öğütme hızı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen en düşük parçacık boyutu değeri 320 nm olup bu değere 300 devir/dk. 5 sa. ve 15:1 toz bilye ağırlık oranı şartlarında ulaşılmıştır. Al₂O₃ tozlarının 48 mikron değerindeki başlangıç boyutu ile 5 sa. kısa bir öğütme süresi sonunda elde edilen 320 nm'lik parçacık boyutu karşılaştırıldığında mekanik öğütme işleminin seramik toz öğütme işlemi üzerine etkisi açık bir şekilde ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler: Mekanik öğütme, Al₂O₃ seramik tozları, Öğütme hızı, Toz boyutu

Abstract

The aim of this study is the fabrication of submicron and nano Al₂O₃ ceramic powders from coarse Al₂O₃ (Alumina) ceramic powders by mechanical milling method. The effect of mechanical milling parameters such as milling time, milling speed and ball to powder weight ratio on the morphology, particle size, specific wear rate, apparent density and microstructure of milled coarse Al₂O₃ powders is also investigated. Scanning electron microscope is used for morphology examination. The average particle size and specific surface area are investigated by a particle sizer. The apparent density values are measured by using a hall flowmeter. Morphology examinations showed that the polygonal morphology of Al₂O₃ powders is changed to irregular and spherical morphology with increasing milling speed. When the particle size values investigated, it is found that the most effective parameter for particle size refinement is the milling speed. The lowest particle size of Al₂O₃ powders is 320 nm which is obtained with 300 rpm of milling speed, 5h of milling time and 15:1 of ball to powder weight ratio. When the initial size of the Al₂O₃ powders with 48 micron and 320 nm of final particle size at obtained at the 5h of milling are compared, the effect of mechanical milling on the milling process of ceramic powders is clearly demonstrated.

Keywords: Mechanical milling, Al₂O₃ ceramic powders, Milling speed, Particle size

1 Giriş

Yüksek ergime derecesi ve aşınma direnci, mükemmel elektrik yalıtımı, düşük maliyet ve yüksek kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı alüminyum oksit (Al₂O₃) seramikleri elektrik, optik, yapısal ve biyomedikal uygulamalarda kullanılan en önemli seramik malzemelerden biridir [1],[2]. Yapısal uygulama olarak özellikle seramik matrisli kompozitlerde matris, metal matrisli kompozitlerde ise takviye malzemesi olarak Al₂O₃ seramikleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Al₂O₃ seramik parçacıkları matris veya takviye malzemesi olarak makro, mikro ve nano boyutta kullanılmaktadır [3]-[5]. Bununla birlikte Al₂O₃ ve B₄C, SiC, WC gibi diğer seramik parçacıklarının boyutu azaldıkça birim fiyatı artmakta ve böylece seramik parçacıklar kullanılarak üretilen mühendislik malzemelerinin üretim maliyetleri oldukça yükselmektedir. Bu olumsuzluğu gidermek amacıyla araştırmacılar mekanik öğütme yöntemi ile seramik tozların boyutlarını düşürmeye çalışmışlardır. Hong ve diğ. [6]

mekanik öğütme yöntemini kullanarak 10 µm başlangıç boyutuna sahip titanyum karbür tozlarını 850 devir/dk. gibi yüksek bir öğütme hızı kullanarak 2 sa. sonunda 50 nm değerine düşürmeyi başarmıştır. Bununla birlikte yüksek öğütme hızı koşullarında etkin bir öğütme işlemi yapabilmek amacıyla stearik asit ve benzeri yağlayıcılar kullanmışlardır. Ortiz ve arkadaşları [7] kuru ve yaş öğütme ortamlarında bor karbür (B₄C) seramik tozlarını öğüterek öğütme ortamının B₄C seramik toz özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmanın sonucu olarak kuru öğütme ortamının seramik parçacıkların boyutlarının düşürülmesinde oksit oluşumundan dolayı yaş öğütme ortamına göre daha etkin olduğu bununla birlikte yaş öğütme ortamında bilye ve öğütücü kap kaynaklı veya oksit oluşumu sonucunda ortaya çıkabilecek kimyasal kirliliklerin görülmediği vurgulanmıştır. Vadeqani ve diğ. [8] nano boyutlu yttria seramik nano parçacıklarının üretmek amacıyla mekanik öğütme işlemi kullanmış ve 20 sa. öğütme işlemi sonucunda özgül yüzey alanı değeri 20.4 m²/g ve parçacık boyutu değeri 60.4 nm olan

yitria parçacıklarını üretmeyi başarmışlardır. Kutuk [9] mekanik öğütme yöntemi ile sentezlenen seramik eluosit parçacıklarının boyutu üzerine üretim parametrelerinin etkisini araştırmış ve 8 sa.lik öğütme işlemi sonucunda 3 mm gibi büyük bir parçacık boyutu değerinden yaklaşık olarak 1µm değerine ulaşmayı başarmıştır. Mekanik öğütme yöntemi bilye-toz-bilye çarpışmaları ile oluşan yüksek deformasyon etkisine sahip bir yöntem olup bu yöntemle seramik ve metal matrisli kompozit toz karışımları, mikro ve nano parçacıklar ve metaller arası bileşikler üretilebilmektedir. Mekanik öğütme yöntemi metalik malzemeler gibi sünek tozlara uygulandığında ilk olarak metalik tozlar yassı morfolojiye geçiş yapar ve artan deformasyonlar birbirlerine soğuk kaynak olurlar. Artan mekanik öğütme süresi ile tozlar gevrekleşerek kırılır ve belirli bir soğuk kaynak-kırılma döngüsünden sonra öğütme sistemi kararlı hale ulaşır [10],[11]. Seramik tozların öğütülmesi ise seramiklerin gevrek yada kırılma yapılarından dolayı metalik tozlardan farklı olup seramik tozlar bilye-toz-bilye çarpışmaları sonucunda sürekli bir kırılma eğilimindedirler. Bununla birlikte bu kırılma eğilimi mekanik öğütme parametreleri olan öğütme hızı, öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranı gibi ana değişkenlere bağlı olarak en düşük değerine ulaşmakta ve burada kararlılık göstermektedir [12]-[14]. Mekanik öğütme yönteminin sahip olduğu bu öğütme sistematiği kullanılarak makro boyuttaki seramik tozları mikronaltı seramik tozlarına düşük maliyet koşulları altında dönüştürülebilir ve böylece yüksek üretim maliyetlerinin önüne geçilmiş olur. Yukarıda bahsedilen çalışmalarda görüldüğü gibi araştırmacılar tarafından seramik tozların öğütülmesi ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmış fakat öğütme hızı, öğütme zamanı ve toz bilye ağırlık oranının işlem kontrol katkısı (yağlayıcı) kullanılmaksızın mekanik öğütme işlemine tabi tutulan Al₂O₃ seramik tozlarının özellikleri üzerine etkisi henüz araştırılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın amacı kaba toz boyutuna sahip Al₂O₃ seramik tozlarını mikronaltı ve nano toz boyutuna indirmek ve işlem parametrelerinin morfoloji, parçacık boyutu, özgül yüzey alanı, görünür yoğunluk ve mikroyapı değişimine etkisini araştırmaktır.

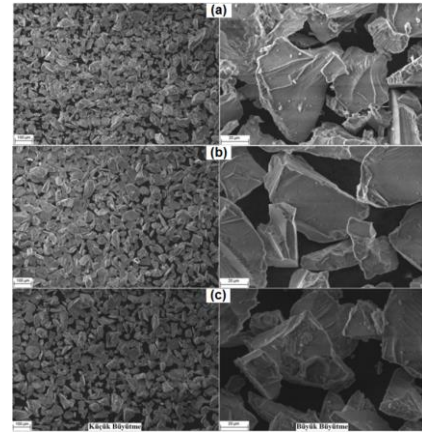
2 Materyal ve metot

Bu çalışmada ortalama toz boyutu 48 µm olan Al₂O₃ seramik tozları (Alfa Aesar, saflık: %99.7) kullanılmıştır. Al₂O₃ seramik tozlarının başlangıç morfolojisi köşeli veya açısız morfolojidir. Mekanik öğütme işlemi Fritsch marka ve Pulverisette 7 model gezegen tip öğütücüde tungsten karbürden üretilmiş 80 ml hacimli öğütücü kap ve 10 mm çapa sahip bilyeler kullanılarak argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Mekanik öğütme işleminde 100, 200 ve 300 devir/dk. değerlerinde üç farklı öğütme hızı; 1, 3 ve 5 sa.'lik üç farklı öğütme zamanı ve 5:1, 10:1 ve 15:1 değerlerinde üç farklı bilye toz ağırlık oranı kullanılmıştır. Aşırı ısınmayı engellemek için her 2 dk. çalışmadan sonra 2 dk. hava soğutma işlemi uygulanmıştır. Aşamalı olarak boyutları düşürülen Al₂O₃ seramik tozlarının morfolojileri Zeiss Evo LS10 marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Parçacık boyutu dağılımları ve özgül yüzey alanı değerleri ışık saçılımı ve kırınımı prensibine göre çalışan Malvern marka ve Mastersizer Hydro 2000e model parçacık boyutu ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Parçacık boyutu değerlerinin ölçümünde topaklanmanın oluşturabileceği olumsuzlukları gidermek için su içindeki parçacık topakları ultrasonik titreştirici ile dağıtılmıştır. Her bir parçacık boyutunun belirlenmesi için üç ölçüm yapılmıştır. Görünür yoğunluk değerleri hall akış metre ile ölçülmüştür.

Görünür yoğunluk değerlerinin belirlenmesi için 4 ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Öğütülen tozların X ışını kırınım desenleri PANalytical marka ve X'Pert³ Powder model X ışını kırınım cihazında 0°-90° aralığında adımı 0.02° olacak şekilde araştırılmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

Şekil 1, 100 devir/dk. 10:1 bilye toz ağırlık oranı şartları altında 1, 3 ve 5 sa. öğütme süreleri sonunda elde edilen Al₂O₃ seramik tozlarının morfolojilerini göstermektedir. Şekil 1'de verilen morfoloji resimleri incelendiğinde artan öğütme süresi ile Al₂O₃ seramik tozlarının morfolojilerinde önemli bir değişim olmadığı kolaylıkla anlaşılabilmektedir. Bunun sebebi 100 devir/dk. değerine sahip öğütme hızının kırılma için gerekli çarpma enerjisini sağlayamamasıdır. Şekil 1'de görüldüğü gibi mekanik öğütme işleminin başlamasıyla birlikte başlangıç tozları kenar bölgelerinden az da olsa kırılmaya başlamıştır. Ancak, 100 devir/dk. öğütme hızı koşullarında oluşan deformasyon miktarı tozların kırılması için yeterli olmadığından Al₂O₃ seramik tozlarının kırılması için gerekli çarpma enerjisi sağlanamamaktadır. Başka bir deyişle sistem bir nevi boşta çalışmaktadır. Ayrıca, öğütme hızının düşük olması nedeni ile bilyeler bilye-toz-bilye çarpışmalarını oluşturacak şekilde değil de bir bütün bir şekilde değirmen içerisinde hareket etmekte, bu da kırılma etkinliğini düşürmektedir. 100 devir/dk. şartlarında yeterli kırılmanın olmadığı kanıtlayan diğer bir incelemede mekanik öğütme proses elemanlarının yüzeylerini gösteren makro resimlerdir [Şekil 2].



Şekil 1: 100 devir/dk. ve 10:1 bilye toz ağırlık oranı için toz morfolojileri; (a): 1 sa. (b): 3 sa. (c): 5 sa.

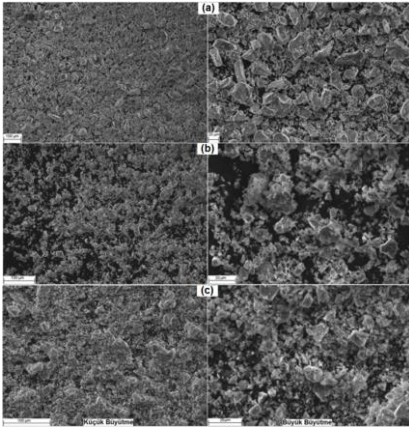


Şekil 2: Öğütme kabı ve öğütücü bilye yüzeyleri (100 devir/dk. 10:1, 5 sa.).

Makro boyutta proses elemanlarının yüzeylerini incelediğimizde (Şekil 2) değirmen ve bilye yüzeylerinin oldukça temiz olduğu görülmektedir. 100 devir/dk. şartlarında etkin bir kırılma oluşturulabilseydi bilye ve öğütme kabı yüzeyleri azda olsa kırılan Al₂O₃ seramik tozları tarafından sıvanmış olacaktı. 100 devir/dk. öğütme

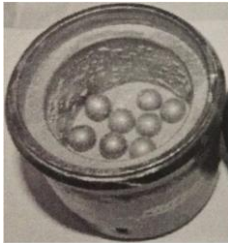
şartlarında elde edilen önemli bir sonuç öğütme hızının kırılma prosesini aktif hale getiremeyecek kadar düşük olduğu durumlarda öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranındaki artışların seramik tozların kırılmasına etkisinin oldukça düşük olmasıdır.

Şekil 3, 200 devir/dk. 10:1 bilye toz ağırlık oranı şartları altında 1, 3 ve 5 sa. öğütme süreleri sonunda elde edilen Al_2O_3 seramik tozlarının morfolojilerini göstermektedir. Şekil 3'te verilen morfoloji resimlerinde de görüldüğü gibi öğütme hızının artmasıyla kırılma etkinliği artmış ve Al_2O_3 seramik tozları kırılmaya başlamıştır. Öğütme hızının 200 devir/dk. değerine çıkarılması ile bilyelerin sahip olduğu kinetik enerji artmış ve dolayısıyla çarpma enerjisi artarak Al_2O_3 seramik tozlarının kırılması sağlanmıştır. Öğütme hızının 200 devir/dk. değerine çıkarılması ile öğütme süresi ve bilye toz ağırlık oranındaki artış da kırılma etkinliğine katkı yaparak tozların kırılmasını hızlandırmıştır [Şekil 3]. 5 sa. ve 15:1 bilye toz ağırlık oranı şartlarına ait morfoloji resimlerinden de anlaşılacağı gibi öğütme prosesinde kırılma halen devam etmektedir ve kararlı hal koşullarına 200 devir/dk. öğütme hızı için ulaşamamaktadır. Kırılma prosesi sonucunda gerçekleşen morfolojik değişim incelendiğinde kırılan tozların düzensiz ve yarı küresel morfolojiye dönüştüğü gözlemlenmektedir (Şekil 3).



Şekil 3: 200 devir/dk. ve 10:1 bilye toz ağırlık oranı için toz morfolojileri; (a): 1 sa. (b): 3 sa. (c): 5 sa.

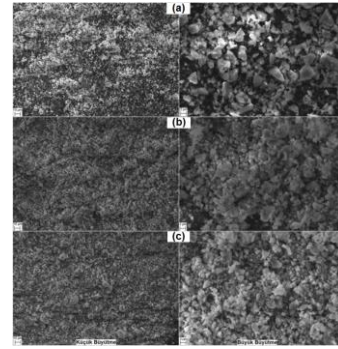
Makro boyutta mekanik öğütme elemanlarının yüzeyleri incelendiğinde öğütücü kap ve bilye yüzeylerinin ince Al_2O_3 seramik tozları tarafından sıvanarak öğütücü kap ve bilye yüzeylerinde çillenmeler oluştuğu görülmüştür (Şekil 4).



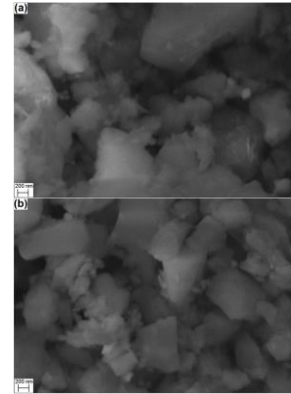
Şekil 4: Öğütme kabı ve öğütücü bilye yüzeyleri (200 devir/dk. 10:1, 5 sa.).

Şekil 5'te 300 devir/dk. 10:1 bilye toz ağırlık oranı şartları altında 1, 3 ve 5 sa. öğütme süreleri sonunda elde edilen Al_2O_3 seramik tozlarının morfolojileri verilmiştir. Morfoloji resimlerinde de görüldüğü gibi öğütme hızının 300 devir/dk. değerine çıkarılması ile bilye-toz-bilye çarpışmaları sonucunda Al_2O_3 seramik tozlarına aktarılan çarpma enerjisi

önemli oranda artmış ve tozlar yoğun bir kırılmaya tabi tutulmuşlardır. Elde edilen morfolojiler genellikle yarı küresel morfolojidir. Öğütme hızının 5 sa. ve bilye toz ağırlık oranının 15:1 değerine yükseltilmesiyle kırılma prosesi daha aktif hale gelmiş ve Şekil 5'te de görüldüğü gibi en küçük parçacıklara bu değerlerde ulaşılmıştır. Şekil 5'te görüldüğü gibi parçacık boyutunun çok küçülmesi ile birlikte oldukça küçük boyuta sahip Al_2O_3 seramik tozları topaklanma eğilimindedir. Bilindiği gibi parçacık boyutu azalan metal veya seramik tozlarının özgül yüzey alanları oldukça büyür ve aralarındaki çekim kuvvetleri artarak birbirlerine zayıf bir bağ kuvveti ile bağlanırlar. Şekil 6'da mikronaltı parçacıklar arasındaki nano Al_2O_3 parçacıkları kolaylıkla görülebilmektedir.



Şekil 5: 300 devir/dk. ve 10:1 bilye toz ağırlık oranı için toz morfolojileri; (a): 1 sa. (b): 3 sa. (c): 5 sa.



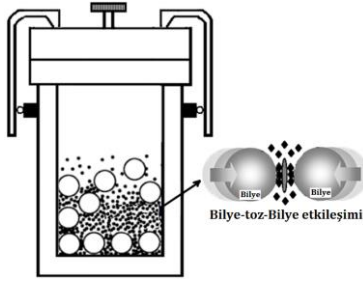
Şekil 6: 300 devir/dk. ve 15:1 bilye toz ağırlık oranı için nano boyutlu Al_2O_3 seramik tozlarının morfolojileri; (a): 3 sa. (b): 5 sa.

Makro boyutta proses elemanlarının yüzeylerini incelediğimizde (Şekil 7) değirmen ve bilye yüzeylerinin yoğun bir şekilde Al_2O_3 seramik tozları ile sıvandığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuç öğütme hızının 300 devir/dk. çıkmasıyla kırılma etkinliğinin ne kadar arttığını gösteren bir diğer kanıttır.



Şekil 7: Öğütme kabı ve öğütücü bilye yüzeyleri (300 devir/dk. 10:1, 5 sa.).

Mekanik öğütme işlemi sonucunda üretilen parçacıkların boyutunu etkileyen temel mekanizma öğütücü kap içerisindeki bilyelerin kinetik enerjisini artırmaktır. Bunu sağlamanın birinci yolu öğütme hızını artırmaktır. Bilyelerin sahip olduğu kinetik enerjideki değişim öğütme hızının karesi ile doğru orantılı olduğundan bilye-toz-bilye çarpışmaları (Şekil 8) ile tozlara uygulanan çarpma enerjisi artacak ve böylelikle daha düşük boyutlu tozlar elde edilebilecektir. Bilye-toz-ağırlık oranının artışı ile öğütücü kap içerisinde daha fazla bilye bulunacağından aynı öğütme zamanı için daha fazla bilye-toz-bilye çarpışması meydana gelecek ve böylelikle öğütülen parçacıklar aynı öğütme zamanı için daha fazla bilye ile etkileşime gireceğinden daha küçük toz boyutu elde edilecektir. Öğütme zamanındaki artış da ise, bilye-toz-bilye çarpışmaları için daha fazla süre olduğundan bilye-toz-bilye çarpışmalarının sayısı artar ve kararlı hal şartlarına ulaşıncaya kadar daha uzun süreleri için daha küçük parçacık boyutu elde edilir [15],[16]. Liang ve diğ. [17] tarafından mekanik öğütme yöntemi ile tungsten toz boyutlarının küçültülmesi üzerine yapılan çalışmada bilye-toz-bilye çarpışmaları ve bilye-toz-değirmen yüzeyi etkileşimi esnasındaki sürtünme kuvvetlerinin etkisi ile parçacıkların kırıldığı ifade edilmiştir. Mekanik öğütme parametrelerindeki değişime karşılık gelen parçacık boyutu değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

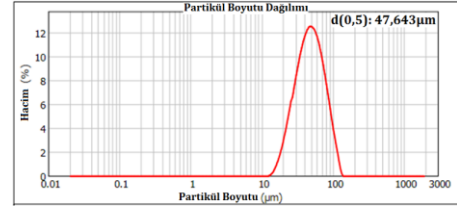


Şekil 8: Mekanik Öğütme işleminde bilye-toz-bilye etkileşimi.

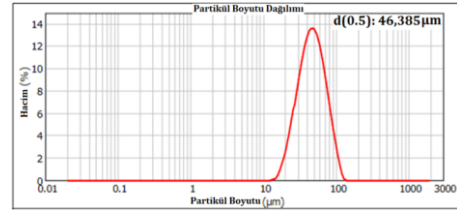
Tablo 1: İşlem parametreleri ve parçacık boyutu değişimi.

Deney No	Öğütme Zamanı	Bilye-Toz Ağ.	Öğütme Hızı	Partikül Boyutu
1	1	5:1	100	47.643
2	1	10:1	100	46.385
3	1	15:1	100	46.370
4	3	5:1	100	45.779
5	3	10:1	100	45.338
6	3	15:1	100	45.250
7	5	5:1	100	45.678
8	5	10:1	100	45.147
9	5	15:1	100	45.018
10	1	5:1	200	39.862
11	1	10:1	200	21.449
12	1	15:1	200	20.072
13	3	5:1	200	27.251
14	3	10:1	200	9.567
15	3	15:1	200	4.314
16	5	5:1	200	17.325
17	5	10:1	200	1.921
18	5	15:1	200	0.91
19	1	5:1	300	26.587
20	1	10:1	300	2.341
21	1	15:1	300	1.41
22	3	5:1	300	8.798
23	3	10:1	300	1.109
24	3	15:1	300	0.684
25	5	5:1	300	3.444
26	5	10:1	300	0.612
27	5	15:1	300	0.321

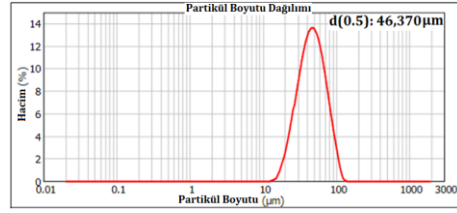
Şekil 9-11’de dokuz farklı deney grubuna ait tozların parçacık boyutu dağılım grafikleri verilmiştir. Grafikler, Tablo 1 ve Şekil 12’de verilen parçacık boyutu değerlerini desteklemekle birlikte toz kütlelerinin toz boyutu açısından birbirine yakın Al_2O_3 parçacıklarından oluştuğunu ve dolayısıyla homojen toz boyutuna sahip olduğunu göstermektedir.



(a)

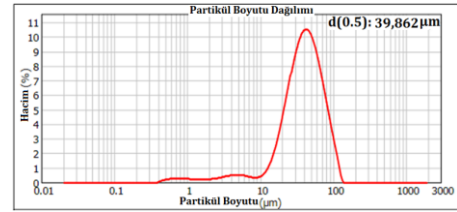


(b)

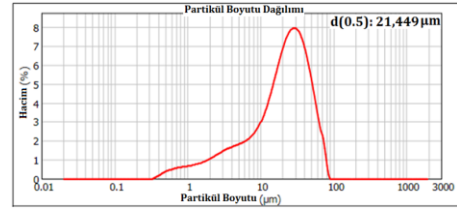


(c)

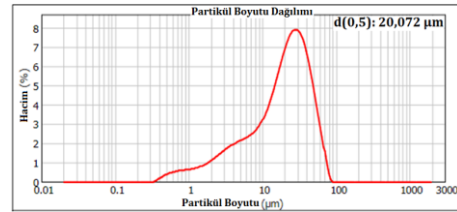
Şekil 9: 1, 2 ve 3 no.lu deneylere ait parçacık boyutu dağılım grafikleri.



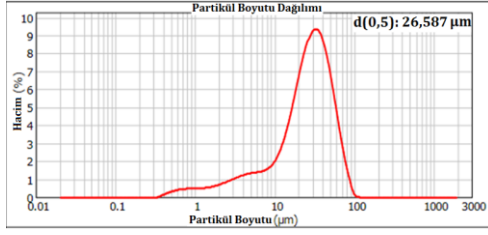
(a)



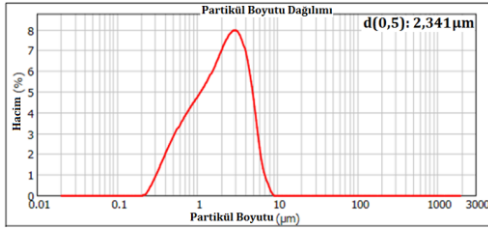
(b)



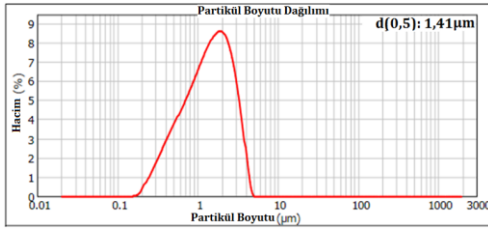
Şekil 10: 10, 11 ve 12 no.lu deneylere ait parçacık boyutu dağılım grafikleri.



(a)



(b)

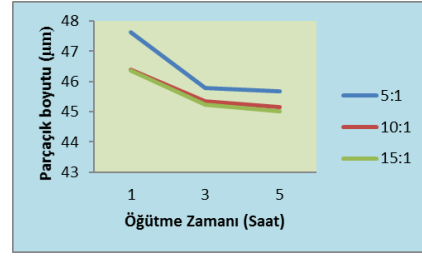


(c)

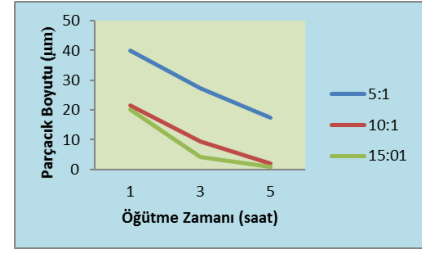
Şekil 11: 19, 20 ve 21 no.lu deneylere ait parçacık boyutu dağılım grafikleri

Şekil 12a-c sabit öğütme hızlarında öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranının fonksiyonu olarak parçacık boyutu değerlerindeki değişimi göstermektedir. Şekil 12'a da verilen parçacık boyutu eğrileri incelendiğinde 100 devir/dk. kullanılarak yapılan öğütme işlemi sonucunda Al_2O_3 seramik tozlarının başlangıçtaki ortalama parçacık boyutu olan 48 µm değerine göre oldukça az bir düşüş sağlandığı gözlemlenmektedir. Başlangıçtaki ortalama parçacık boyutu değeri 1 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 46.37µm, 3 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 45.25µm ve 5 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 45.02µm değerine inmiştir ki bu sonuç Şekil 2'de verilen ve morfolojik değişimi gösteren resimlerle büyük bir uyum içerisinde. Morfolojide görülemeyen değişim veya kırılma etkisi parçacık boyutu değişimlerinde de görülememiş ve böylece 100 devir/dk. değerinde yapılan öğütme işlemi oldukça az miktarda bir kırılmanın olduğu kanıtlanmıştır. Şekil 12b'de gösterilen parçacık boyutu değişimleri incelendiğinde 200 devir/dk. kullanılarak yapılan öğütme işlemi sonucunda parçacık boyutu değerlerinde önemli düşüşler meydana geldiği açıkça görülmektedir. 200 devir/dk. değerine sahip öğütme hızı şartlarında 1 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 20.07µm, 3 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 4.31µm ve 5 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 0.91µm değerleri elde edilmiştir. 200 devir/dk. öğütme hızı, 5 sa. öğütme zamanı ve 15:1 bilye toz ağırlık oranı şartlarında elde edilen 0.91µm değeri mikron altı bir parçacık boyutu değeri olup mekanik öğütme yönteminin seramik tozların öğütülmesine olan etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Şekil 12c'de gösterilen parçacık boyutu değişimleri incelendiğinde en düşük parçacık boyutu değerlerine 300 devir/dk. kullanılarak yapılan öğütme işlemi sonucunda ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Öğütme hızının 300 devir/dk.

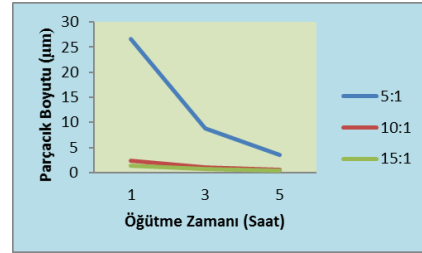
değerine yükselmesiyle artan çarpma enerjisi Al_2O_3 seramik tozlarının hızlı bir şekilde kırılmasını sağlayarak mikronaltı ve nano boyut değerlerine inilmesini sağlamıştır.



(a)



(b)



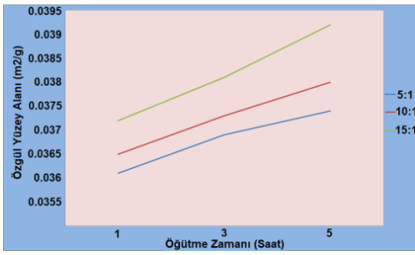
(c)

Şekil 12: Parçacık boyutunun öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranı ile değişimi. (a): 100 devir/dk. (b): 200 devir/dk. (c): 300 devir/dk.

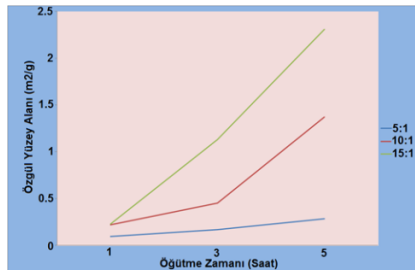
300 devir/dk. değerine sahip öğütme hızı şartlarında 1 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 1.41µm, 3 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 0.68µm ve 5 sa.-15:1 bilye toz ağırlık oranı için 0.32µm değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere etkin bir öğütme hızı altında çalışıldığında hem öğütme zamanı hem de bilye toz ağırlık oranındaki artış seramik tozlarının boyut düşüşüne önemli katkılar yapmaktadır. 300 devir/dk. öğütme hızı, 5 sa.lik öğütme zamanı ve 15:1 bilye toz ağırlık oranı şartlarında elde edilen 0.32µm değeri mikronaltı ve aynı zamanda nano boyutlu Al_2O_3 seramik tozlarının üretildiğini kanıtlayan önemli bir bulgudur. Araştırmacılar tarafından yapılan deneysel çalışmalarda da mekanik öğütme yöntemi kullanılarak mikronaltı ve nano seramik parçacıkları üretilmiştir. Örneğin, Nguyen ve He [13] tarafından yapılan bir çalışmada mekanik öğütme yöntemi kullanılarak titanyum oksit nano parçacıklarının üretimi yapılmıştır. TiO tozlarının başlangıç boyutu 44 µm olup, öğütme hızı olarak 72 devir/dk. ve öğütme zamanı olarak 72 sa. kullanılmış ve 72 sa. sonunda 100-500 nm parçacık boyutuna ulaşılmıştır. Bu çalışmada kullanılan öğütme zamanının çok uzun olmasının sebebi öğütme hızının düşük seçilmesidir. Ayrıca mekanik öğütme işlemine tabi tutulmamış TiO tozlarının özgül yüzey alanı 1.165 m²/g iken mekanik öğütme sonucunda bu değer 34.700 m²/g değerine yükselmiştir. Zakeri ve diğ. [18] tarafından yapılan bir

çalışmada mekanik öğütme yöntemi ile ZrO₂ nano seramik parçacıklarının üretimi üzerine bilye toz ağırlık oranının etkisi çalışılmış ve 25:1 bilye toz ağırlık oranı için 80 sa. sonunda 10 nm değerine ulaşılmıştır. Jung ve diğ. [19] tarafından yapılan başka bir çalışmada ise bor tozları kuru ve yaş ortamlarda öğütülerek öğütme ortamının parçacık özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Kuru öğütme ve yaş öğütme şartlarının B₄C nano parçacıkları parçacık boyutu üzerine etkisi olarak yaş ortamdaki öğütme işleminde kuru ortama göre daha az topaklanma görüldüğü ve parçacık boyutu aralığının daha dar olduğu diğer deyişle daha homojen boyut dağılımına sahip toz kütlesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte kuru öğütme şartlarında daha küçük parçacık boyutuna ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Yaş öğütme işleminde elde edilen en küçük bor parçacık boyutu 58 nm iken kuru öğütme işleminde bu değer 220 nm değerindedir. Yukarıda araştırma alanları ve elde edilen sonuçları verilen çalışmalardan da görüldüğü gibi mekanik öğütme yöntemi ile mikronaltı ve nano boyuta sahip seramik parçacıklar başarılı bir şekilde üretilebilmektedir. Seramik toz parçacıklarının mekanik öğütme yöntemi ile üretilmesinde dikkat edilmesi gereken en önemli husus sunulan çalışma sonuçlarının da ortaya koyduğu gibi etkin öğütme parametrelerini kullanmaktır.

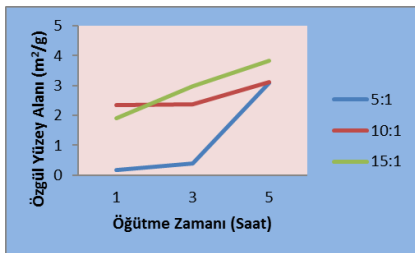
Şekil 13a-c sabit öğütme hızlarında öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranının fonksiyonu olarak özgül yüzey alanı değerlerindeki değişimi göstermektedir. Bilindiği gibi azalan parçacık boyutu ile birlikte parçacıkların birim ağırlıklarının kapladığı alan artmaktadır.



(a)



(b)

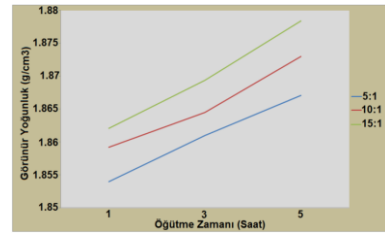


(c)

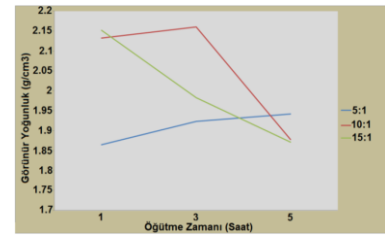
Şekil 13: Özgül yüzey alanı değerlerinin öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranı ile değişimi. (a): 100 devir/dk. (b): 200 devir/dk. (c): 300 devir/dk.

Şekil 13a'da görüldüğü gibi Al₂O₃ seramik tozlarının sahip olduğu büyük parçacık boyutundan dolayı özgül yüzey alanı değerleri oldukça küçük ve aynı zamanda düşük kırılma etkinliğinden dolayı özgül yüzey alanı değerlerindeki artış da oldukça azdır. Şekil 13b'de görüldüğü gibi öğütme hızının 200 devir/dk. değerine yükseltilmesiyle parçacık boyutu değerlerindeki azalış belirgin bir seviyeye çıkmış ve özgül yüzey alanı değerlerinde önemli bir artış sağlanmıştır. Dikkat edilirse, Şekil 13'te verilen özgül yüzey alanı değerleri Şekil 12'de verilen parçacık boyutu değişim grafikleri ile büyük bir uyum içerisindedir. Şekil 13c'de verilen özgül yüzey alanı eğrileri incelendiğinde öğütme hızının 300 devir/dk. değerine ulaşmasıyla parçacıklarda önemli oranda kırılma ve dolayısıyla parçacık boyutu değerlerindeki azalmayla birlikte özgül yüzey alanı değerlerinde önemli yükselişler görülmüştür. Ayrıca, bilinmelidir ki mikronaltı ve nano parçacıkların en önemli özelliklerinden biri makro ve mikro parçacıklara göre yüksek özgül yüzey alanı değerleridir. Örneğin metal matrisli kompozitlerde matris yapısı içerisine oldukça düşük miktarlarda (Ağırlıkça %1'in altı), katılacak mikronaltı veya nano parçacıkların matris yapısına kazandıracakları özellikler ancak yüksek miktardaki (Ağırlıkça %5 ve üstü) makro ve mikro parçacıkların matrise takviye edilmesi ile elde edilebilmektedir.

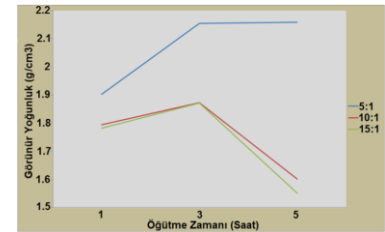
Bilindiği gibi metal yâda seramik toz kütlelerinin sıkıştırılmamış veya gevşek durumdaki yoğunlukları görünür yoğunluk olarak adlandırılır ve hem toz karakterizasyonu hem de toz kütlesinin ham ve sinter yoğunluklarını etkileyen önemli bir özelliktir. Şekil 14a-c sabit öğütme hızlarında öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranının fonksiyonu olarak görünür yoğunluk değerlerindeki değişimi göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 14: Görünür yoğunluk değerlerinin öğütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranı ile değişimi. (a): 100 devir/dk. (b): 200 devir/dk. (c): 300 devir/dk.

4 Sonuçlar

Mekanik gütme yöntemi kullanılarak üretilen mikronaltı ve nano Al₂O₃ seramik tozlarının morfoloji, parçacık boyutu, özgül yüzey alanı, görünür yoğunluğu gibi parçacık özelliklerinin araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

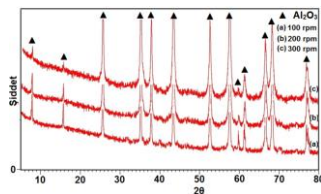
- 1 Al₂O₃ seramik tozlarının morfolojileri parçacık boyutu küçüldükçe açısal veya köşeli morfolojiden küresele yakın bir morfolojiye doğru bir değişim göstermiştir. Bununla birlikte azalan parçacık boyutu ile birlikte açısal morfoloji az da olsa gözlemlenmiştir,
- 2 100 devir/dk. koşullarının parçacık boyutu azalmasında etkisiz olduğu ve düşük gütme hızı koşullarında gütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranlarındaki artışın parçacık boyutu üzerine oldukça az etkisi olduğu belirlenmiştir. En düşük parçacık boyutuna 300 devir/dk. gütme hızı, 15:1 bilye toz ağırlık oranı ve 5 sa. gütme zamanı koşullarında ulaşılmıştır. 100, 200 ve 300 devir/dk. için elde edilen en düşük parçacık boyutu değerleri sırasıyla 45µm, 0.9µm ve 0.32µm (320 nm)'dir,
- 3 gütme hızının 300 devir/dk. değerine ulaşmasıyla Al₂O₃ seramik tozlarında önemli oranda kırılma ve dolayısıyla parçacık boyutu değerlerinde azalmayla birlikte özgül yüzey alanı değerlerinde önemli yükselişler görülmüştür,
- 4 Seramik toz kütleleri için yüksek görünür yoğunluk değeri koşullarının kaba ve ince veya ince ve mikronaltı parçacık karışımlarını oluşturan gütme koşullarında elde edildiği belirlenmiştir. Elde edilen en yüksek görünür yoğunluk değeri 2.16 g/cm³ olup bu değer 200 devir/dk. 10:1 bilye toz ağırlık oranı ve 3 sa. gütme koşullarında elde edilmiştir,
- 5 Mekanik gütme işlemi ile süresince artan deformasyon sonucu Al₂O₃ seramik tozlarına ait X ışını kırınım piklerinde genişleme olduğu tespit edilmiştir,
- 6 Sonuç olarak uygun gütme hızı, gütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranı koşullarında mekanik gütme yöntemiyle kaba parçacık boyutuna sahip seramik tozları mikronaltı ve nano boyutlu seramik parçacıklara dönüştirülebilir.

5 Kaynaklar

- [1] Nath L, Saha GC. "Synthesis and characterization of nanocrystalline Al₂O₃-Ni(Cr) particles using high-energy mechanical alloying process". *Surface & Coatings Technology*, 318, 262-269, 2017.
- [2] Canakci A, Varol, T, Nazik C. "The effect of mechanical alloying on Al₂O₃ distribution and properties of Al₂O₃ particle reinforced Al-MMCs". *Science and Engineering of Composite Materials*, 19(3), 227-235, 2012.
- [3] Han Q, Setchi R, Evans SL. "Synthesis and characterization of advanced ball-milled Al-Al₂O₃ nanocomposites for selective laser melting". *Powder Technology*, 297, 183-192, 2016.

şekil 14a 100 devir/dk. gütme hızı koşullarında farklı bilye toz ağırlık oranları için artan gütme zamanı ile görünür yoğunluk değerlerindeki değişimi göstermektedir. Eğrilerden de anlaşılacağı üzere Al₂O₃ seramik tozlarında oluşan az miktarda kırılma görünür yoğunluk değerlerini azda olsa artırmıştır. Bunun nedeni kırılan küçük boyutlu parçacıkların büyük parçacıklar arasındaki boşluklara girerek toz kütleleri içeresindeki gözenek miktarını azaltmasıdır. Bununla birlikte şekil 14a'da görüldüğü gibi düşük gütme hızlarında kırılma etkinliği oldukça düşük olduğu için görünür yoğunluk miktarındaki artış oranı da oldukça düşüktür. Al₂O₃ seramik tozlarının teorik yoğunluk değeri olan 3.95 g/cm³ değeri ve 100 devir/dk. için 1.854 ile 1.8784 g/cm³ arasında değişen görünür yoğunluk değerleri dikkate alındığında görünür yoğunluk değerlerinin bu gütme koşulları için teorik yoğunluğun %45-50'si arasında değiştiği tespit edilmiştir. şekil 14b'de verilen görünür yoğunluk değerleri incelendiğinde 5:1 bilye toz ağırlık oranı için artan gütme süresi için artış gözlemlenmektedir. 10:1 bilye toz ağırlık oranı için 3 sa. gütme süresine kadar artış daha sonra ise bir azalma meydana gelmiştir. Bunun sebebi 3 sa. kadar toz kütleleri içeresinde oldukça küçük ve onlara göre daha büyük boyutlu parçacıkların bir arada olması ve bu boyut homojensizliğinin gözenekleri gidererek görünür yoğunluk değerlerini artırmasıdır. 3 sa. gütme süresinden sonra ise toz kütlelerinin sahip olduğu parçacık boyutları birbirine yaklaşmakta ve aynı zamanda küçülen parçacık boyutu ile toz kütlelerinin hacmi artarak görünür yoğunluk değerlerini düşürmektedir. 15:1 bilye toz ağırlık oranı değeri için ise 1 sa. gütme süresi sonunda en yüksek değerine ulaşan görünür yoğunluk değerlerinde artan gütme süresi ile bir azalma gözlemlenmektedir. Bunun sebebi 1 sa. gütme işlemi sonucunda toz kütlelerinin küçük ve büyük boyutlu parçacıklardan oluşması ancak artan gütme süresiyle birlikte toz kütlelerinin parçacık boyutu açısından birbirine yakın parçacıklardan oluşur hale gelmesi ve toz kütlelerinin toplam hacminin sürekli yükselmesidir. şekil 14c'de görüldüğü gibi 300 devir/dk. gütme hızı koşullarında da bütün bilye toz ağırlık oranları için görünür yoğunluk değerlerinde 3 sa. kadar bir artış ve daha sonra bir azalma gözlemlenmektedir. Elde edilen en yüksek görünür yoğunluk değeri 2.16 g/cm³ olup bu değer 200 devir/dk. 10:1 bilye toz ağırlık oranı ve 3 sa. gütme koşullarında elde edilmiştir. şekil 11c'den de anlaşılacağı üzere 300 devir/dk. gütme hızı, 5:1 bilye toz ağırlık oranı, 3 ve 5 sa. gütme zamanı koşullarında elde edilen görünür yoğunluk değerleri de bu değere oldukça yakındır.

şekil 15 sabit gütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranı koşullarında farklı gütme hızları için X ışını kırınım desenlerini göstermektedir. X ışını kırınım desenlerinde de görüldüğü gibi sabit gütme zamanı ve bilye toz ağırlık oranları için gütme hızının artmasıyla Al₂O₃ seramik tozlarına uygulanan çarpma enerjisi veya deformasyon enerjisi artmış bunun sonucunda da piklerde genişleme gözlemlenmiştir.



şekil 15: 5 sa. gütme hızı ve 15:1 bilye toz ağırlık oranı için X ışını kırınım desenleri.

- [4] Akbari MK, Mirzaee O, Baharvandi, HR. "Fabrication and study on mechanical properties and fracture behavior of nanometric Al_2O_3 particle-reinforced A356 composites focusing on the parameters of vortex method". *Materials and Design*, 46, 199-205, 2013.
- [5] Canakci A, Varol T, Ozsahin S. "Prediction of effect of volume fraction, compact pressure and milling time on properties of Al- Al_2O_3 MMCs using neural networks". *Metals and Materials International*, 19(3), 519-526, 2013.
- [6] Hong SM, Park JJ, Park EK, Kim KY, Lee JG, Lee MK, Rhee CK, Lee JK. "Fabrication of titanium carbide nanopowders by a very high speed planetary ball milling with a help of process control agents". *Powder Technology*, 274, 393-401, 2015.
- [7] Ortiz AL, Bajo FS, Candelario VM, Guiberteau F. "Comminution of B_4C powders with a high-energy mill operated in air in dry or wet conditions and its effect on their spark-plasma sinterability". *Journal of the European Ceramic Society*, 37(13), 3873-3884, 2017.
- [8] Vadeqani MA, Razavi RS, Barekat M, Borhani GH, Mishra AK. "Preparation of yttria nanopowders for use in transparent ceramics by dry ball-milling technique". *Journal of the European Ceramic Society*, 37(5), 2169-2177, 2017.
- [9] Kutuk S. "Influence of milling parameters on particle size of ulexite material". *Powder Technology*, 301, 421-428, 2016.
- [10] Torralba JM, Da Costa CE, Velasco F. "P/M aluminum matrix composites: an overview". *Journal of Materials Processing Technology*, 133, 203-206, 2003.
- [11] Rahimian M, Ehsania N, Parvin N, Baharvandi HR. "The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al- Al_2O_3 composites made by powder metallurgy". *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 5387-5393, 2009.
- [12] Shon IJ. "High-frequency induction sintering of B_4C ceramics and its mechanical properties". *Ceramics International*, 42(16), 19406-19412, 2016.
- [13] Nga Nguyen TT, He JL. "Preparation of titanium monoxide nanopowder by low-energy wet ball-milling". *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1868-1873, 2016.
- [14] Jiten C, Rawat M, Bhattacharya A, Singh KC. " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ nanocrystalline powders produced by high energy ball milling and corresponding ceramics". *Materials Research Bulletin*, 90, 162-169, 2017.
- [15] Suryanarayana C. "Mechanical alloying and milling". *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, 2001.
- [16] Varol T, Canakci A. "Synthesis and characterization of nanocrystalline Al $2024\text{-B}_4\text{C}$ composite powders by mechanical alloying". *Philosophical Magazine Letters*, 93(6), 339-345, 2013.
- [17] Liang YX, Wu ZM, Fu EG, Du JL, Wang PP, Zhao YB, Qiu YH, Hu ZY. "Refinement process and mechanisms of tungsten powder by high energy ball milling". *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 67, 1-8, 2017.
- [18] Zakeri M, Razavi M, Rahimpour MR, Abbasi BJ. "Effect of ball to powder ratio on the ZrO_2 phase transformations during milling". *Physica*, 444, 49-53, 2014.
- [19] Jung HJ, Sohn Y, Sung HG, Hyun HS, Shin WG. "Physicochemical properties of ball milled boron particles: Dry vs. wet ball milling process". *Powder Technology*, 269, 548-553, 2015.