

MEKANİK ALAŞIMLAMA VE EKSTRÜZYON SONRASI Al_4C_3 OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

Bülent BOSTAN

Metal Eğitimi Bölümü, Teknik Eğitim Fakültesi, Gazi Üniversitesi, 06500 Teknikokullar, Ankara
bostan@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 16.07.2007; Kabul/Accepted: 05.10.2007)

ÖZET

Bu çalışmada saf Al-C tozları yatay atritörde MA işlemine tabi tutulmuştur. Su soğutmalı sistemde, tozlara 20:1 bilya toz oranında ve 600 dev/dak. öğütme hızında 2 saat MA uygulanmıştır. Daha sonra tozlar 1200 MPa basınç altında preslenerek kütle numuneler elde edilmiştir. 500 gram MA yapılmış tozlarda %11 oranında 475°C'de ekstrüzyon işlemine tabii tutulmuşlardır. Ekstrüzyon sonrası elde edilen 10 mm çapındaki çubuk deneylerde kullanılmıştır. Deney numuneleri 550°C'de, 2-64 saat arasında ve argon atmosferinde sinterlenmişlerdir. MA ve ısıtma işlemleri sonrası SEM, TEM ve EDAX analizi yapılmış, Al_4C_3 oluşumu tespit edilmeye çalışılmıştır. SEM TEM ve EDAX incelemeleri sonunda preslemenin ve ekstrüzyonun Al_4C_3 oluşumunda etkin parametreler olduğu tespit edilmiştir. TEM sonuçları, sinterlenen malzemelerde Al_4C_3 dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Al, C, MA, sinterleme, Al_4C_3 , sentezleme.

EXAMINATION OF Al_4C_3 FORMATION AFTER MECHANICALLY ALLOYING AND EXTRUSION

ABSTRACT

In this study, pure Al-C powders were mechanically alloyed in the horizontal attritor. In the water cooling system mechanically alloying process was applied to the powders at 20:1 ball/powder ratio and at 600 rev/min. for 2 hours. Then, bulk specimens were obtained through pressing the powders at 1200 MPa. 500 g mechanically alloyed powders were extruded for 11 % ratio at 475 °C. After extrusion, the rod with 10 mm diameter was used in the experiments. The specimens were sintered at 550 °C for 2-64 hr under argon gas atmosphere. After MA and heat treatments; it was aimed to determine Al_4C_3 formation via SEM, TEM and EDAX analysis techniques. These examinations revealed that pressing and extrusion are effective parameters in Al_4C_3 formation. Al_4C_3 transformation in the sintered specimens was supported by the TEM analysis.

Keywords: Al, C, MA, sintering, , Al_4C_3 , synthesis.

1.GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mekanik alaşımlamanın (MA) sağlamış olduğu avantajlar neticesinde son yıllarda kullanım alanı oldukça genişlemiştir. MA genellikle homojen dağılımlı ısıtma veya kimyasal işlemlere başvurmadan gerçekleştirilen, bir katı hal reaksiyonudur. Klasik alaşımlama işlemleri sırasında karşılaşılan ergime problemleri, heterojenlik, işlemler sırasında meydana gelen istenmeyen reaksiyonlar, MA ile ortadan kaldırılabılır. Aynı zamanda ekonomik ve uygulama alanının geniş olması büyük avantajlar sağlar. Bunların başında modern ve birbiri ile karışmaz elementlerin karıştırılabilmesi gelir. Bunu başka

tekniklerle gerçekleştirmek mümkün değildir. MA sistemi sırasında meydana gelen karışım katı-katı bir karışım olduğu için denge diyagramlarının belirlediği şartların dışına çıkılabilir. MA yönetimi ile ihtiyaç duyulan hafif, mukavemetli, korozyon direnci yüksek ve yüksek sıcaklık performansı artırılmış malzeme üretimi mümkündür. Bu durum özellikle Al gibi hafif malzemeler üzerinde yapılan çalışmalara ağırlık verilmesine neden olmuştur. MA sonrası elde edilen tozlar farklı metotlar kullanılarak şekillendirilirler. Bu işlem için izostatik presleme, üç eksenli presleme, kalıpta presleme, toz enjeksiyonu, toz ekstrüzyonu ve haddeleme gibi birçok metot kullanılmaktadır.

Kullanılan tüm bu metotların temel amacı tam yoğunluğa sahip, ya da yakın malzeme üretimidir [1-5].

Alüminyum elde edilmesi, üretimi ve hafifliği nedeniyle bir ileri teknoloji malzemesidir. Ancak kullanım sıcaklığının artmasıyla özelliklerindeki düşüş en büyük dezavantajdır. MA yöntemiyle homojen olarak dağılmış oksit ve karbür türevi parçacıkları kontrollü ve dengeli mikroyapı oluşturması sonucu malzemeye ergime derecesine yakın bir sıcaklığa kadar önemli ölçüde termal kararlılık sağlar [6-7].

Al içerisinde Al₄C₃ dağılımıyla mukavemet kazandırılmış malzemelerin kullanımı ilk olarak uzay ve otomobil endüstrisinde gerçekleşmiştir. Alüminyumda Al₄C₃ ve Al₂O₃ gibi parçacıkların oluşturulmasının sağladığı avantajlardan yola çıkılarak pek çok çalışma yapılmıştır. MA yöntemiyle Al içerisinde Al₄C₃ parçacıklarının üretilmesi, optimum şartlarının belirlenmesi ve özelliklerin geliştirilmesi önemlidir. Yapılan çalışmalarda Al içerisinde oluşan (veya oluşturulan) Al₄C₃ parçacıklarının sertliği artırdığı, yaşlanmayı yavaşlattığı, çekme ve yüksek sıcaklık performansını artırdığı gözlemlenmektedir [8-9].

Bu çalışmada Al-C tozları mekanik alaşım işlemine tabi tutulmuştur. Al₄C₃ parçacıkların oluşumunda hangi parametrelerin daha etkin olduğu araştırılmış. Oluşan Al₄C₃ boyut değişikliği veya miktarındaki artışı sağlanması için ekstrüzyon işlemler yapılmış ve etkileri araştırılmıştır. Bu aşamada SEM, TEM ve EDAX analizleri yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

Mekanik alaşım için kullanılan Al tozları %99 saflıkta olup (-200 mesh) Aldrich firmasında temin edilmiştir. C tozları ise % 99 saflıkta olup Yarımca Petrokimya San. ve Tic. A.Ş.'nin üretimidir.

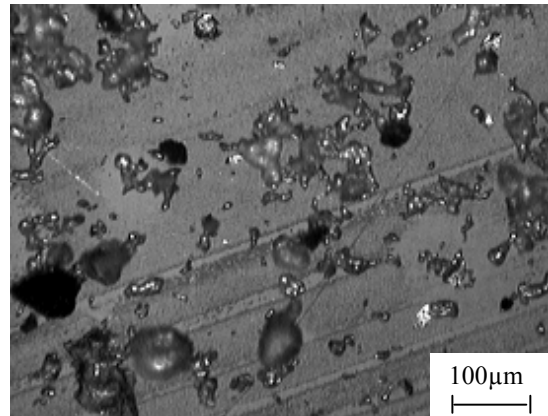
Mekanik alaşım işlemi 600 dev/dak. hızla dönen, yatay olarak kullanılan atritör tipi değirmende gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Al-% 2 C tozları 50' şer gramlık partiler halinde şarj edilmiştir. Bilya:toz oranı 20:1 olarak kullanılmıştır. MA işlemi sırasında kullanılan Ar gazı arıtılma amacıyla 450 °C'deki bakır talaşı bulunan fırından geçirilmiştir. MA işlemi sırasında kazan içerisindeki ısı artışı engellemek amacıyla kazan çevresinden sürekli su geçirilmiştir. Karakterizasyon için MA işlemi sonunda 2 saat alaşımlanmış tozlar kullanılmıştır.

MA sonrası tozlar presleme, ekstrüzyon ve sinterleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemleri 550°C'de 2-64 saat aralığında gerçekleştirilmiştir. Deneyin bir aşaması olarak da 2 saat mekanik alaşımlanmış tozlar %11 oranında 475 °C'de ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler

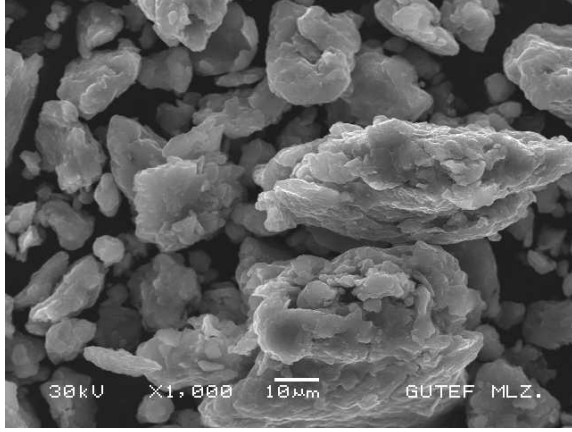
parlatma ve kimyasal dağlama işlemi ardından incelenmiştir. Yapılan analizlerde MA sırasında reaksiyona bağlı Al₂O₃ veya Al₄C₃ oluşumu tespit edilmeye çalışılmıştır. İncelemelerde TEM Jeol JSM 5600, SEM 6060 elektron mikroskoplar kullanılmıştır. TEM çalışmalarında replika yöntemiyle hazırlanan numuneler incelenmiştir. İncelemelerde 20.000-400.000 büyütme oranları kullanıldı. Yapılan incelemelerde aydınlık alan görüntüleri üzerinden alınan matris bölgelerinin ve karbür (Al₄C₃) bulunan alanların kırınım desenleri görüntülenmiştir. Bu kırınım desenleri üzerinden seçilen bazı kırınım noktalarının da karanlık alan fotoğrafları çekilmiştir. Tüm bu görüntüleme işlemlerinin aynısı, hazırlanmış olan diğer folyo TEM numunelerine de uygulanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Şekil 1'de herhangi bir işlem görmemiş 200 mesh'lik karmaşık şekilli ham tozların optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekilde beyaz olan alanlar alüminyum siyah olanlar ise karbon tozlarıdır. Kompozit tozlarda, sinterleme sırasında oluşturulmak istenilen karbür parçacıkların oluşumunda katmanlaşma miktarı önemlidir. Bu nedenle matrise ilave edilen karbon ile alüminyumun temas yüzey alanının artması olumlu etkiler yapar. MA süresinin artmasıyla tozlar pekleşir, buna bağlı olarak kırılma mekanizmasıyla toz boyutları küçülür. Şekil 2'de 2 saat MA işlemine tabi tutulmuş Al-C tozlarının SEM görüntüleri verilmiştir. Mekanik alaşım süresinin artırılması ile tozların pekleşme miktarı da artmaktadır. Bu aşamada kaynaklaşmadan ziyade tozların kırılma eğilimi etkindir. Şekilde görüldüğü gibi katmanlar arası mesafe daralmıştır. Tozlar bu aşamadan sonra belirli bir homojen boyut kazanıncaya ve pekleşme oranı hemen hemen bütün tozlarda aynı orana erişinceye kadar kırılma mekanizması etkinliğini korur. Bu mekanizmada etkin diğer bir faktörde matrisi teşkil eden toz ile takviye arasındaki sertlik ve sertleşebilirlik farklılığıdır. Matris ve takviye arasındaki sertlik farkı homojenizasyonda etkin parametredir. MA süresinin 2 saate ulaşması ile tozlardaki katmanlar arası mesafe,



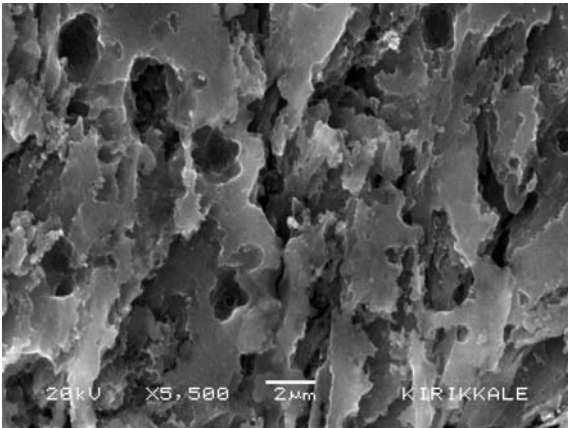
Şekil 1. Ham tozların optik mikroskop görüntüsü



Şekil 2. 2saat MA işlemine tabi tutulmuş Al-C tozlar

deformasyonun ve kırılmanın etkisiyle mikron düzeyine inmiştir. Alüminyum ile karbon arasındaki katmanlar sıvanma şeklinde bir form göstermektedir. Genel toz boyuta da ortalama 15-20 µm mertebesine kadar düşmüştür. Presleme sırasında mekanik alaşımlanmış tozlar arasında oluşan bağlar ham dayanımı sağlar. Katı ara yüzeyler, tozlar arasındaki temas noktalarında, deformasyon sonucu meydana gelir.

Başlangıçta, yüksek paketleme yoğunluğu ve temiz toz yüzeyi, tozlar arası bağın oluşumuna yardımcı olur. Sıkıştırma kuvveti yeterince yüksek olduğunda, kesme kuvvetleri yüzey filmlerinin kırılmasına neden olur. Mekanik olarak kenetlenme ham dayanımın artmasına katkı sağlar. Mekanik olarak kenetlenmenin neden olduğu ham dayanım düzenli şekilli tozlarda daha etkin olduğu gözlenebilir. Benzer etki haddeleme, ekstrüzyon ve dövme gibi ikincil işlemler sonrasında da meydana gelir.



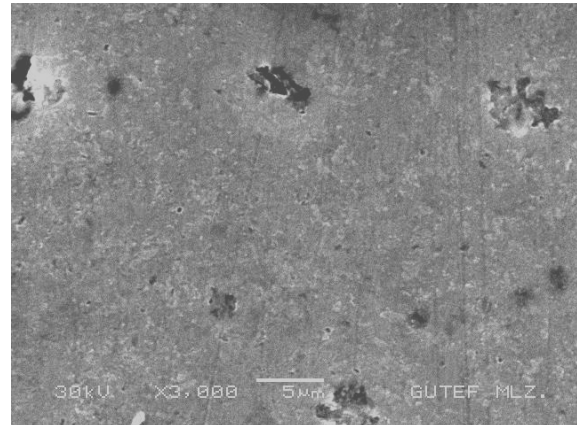
Şekil 3. 1200MPa preslenen ve 2 saat sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü

Deformasyona bağlı birikmiş enerji miktarı 2 saat MA sonrası elde edilen toz bloklarının sinterlenme eğilimini arttırmıştır. Temelde olarak soğuk deformasyon, sinterlenmeyi hızlandırır ve Al₄C₃ parçacıklarının

oluşumunu da olumlu yönde etkiler. Şekil 3’de 2 saat MA işlemi ardından 1200 MPa preslenen ve 2 saat sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sinterlemeye bağlı olarak yapı bir bütünlük kazanırken, izole olmasa da gözeneklilik belirgindir. Aynı görüntüde dağlama çukurları da oluşmuştur. Oluşan gözenek miktarı ilerleyen sinterleme sürelerine bağlı olarak azalmıştır. Ancak oluşan gözeneklerin izole hal alması mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemiştir [10-16].

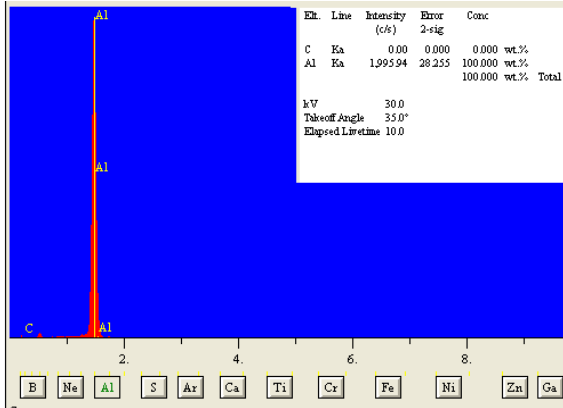
Tozlar basınca bağlı olarak sıkışırken basıncın artmasıyla birlikte gözenek miktarı azalmaktadır. Toz katmanlarının sergilemiş olduğu görüntüler deformasyon miktarındaki artışın bir sonucudur. Tüm tozların presleme basıncına karşı sergilemiş olduğu genel tavır bu tozlarda da gözlenmektedir. Öyle ki belirli bir presleme basıncının üzerinde tozların soğuk olarak sıkışabilirliğinde çok fazla bir değişme olmamıştır. Presleme basıncının etkisi 2 saat MA uygulanmış tozlarda çok daha belirgindir. Çünkü MA süresinin artmasıyla birlikte toz boyutları küçülürken pekleşmeye bağlı olarak sertlikleri de artmaktadır.

Şekil 4’de 2 saat MA sonrası 475 °C’de %11 oranında ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuş tozların SEM görüntülerine bakıldığında, tozların birleşme karakteristiğinin oldukça iyi olduğu gözlenmektedir. Ekstrüzyon sonrası SEM görüntülerinde genel matris Al siyah bölgesel oluşumlarda karbonca zengin bölgelerdir. Matrise ait EDAX sonuçları da bunu göstermektedir (Şekil 5). Ekstrüzyon sonrası deney numunelerinin SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 6) sinterleme sonrası karbonca yoğun bölgelerin dağıldığı gözlenmiştir. Bu dağılmanın sinterlemeye bağlı olduğu açıktır. İlerleyen ısı işlem sürelerinde Al₄C₃ oluşumu da bunu desteklemektedir. Deformasyon temelli tüm ikincil işlemler birikmiş enerjiyi artırarak Al₄C₃ gibi parçacık oluşumunu hızlandırmaktadır.

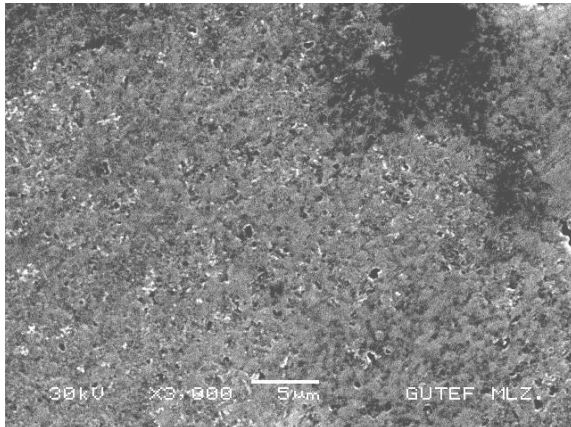


Şekil 4. 2 saat MA sonrası 475 °C’de %11 oranında ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuş tozlar

Ekstrüzyon sıcaklığının düşmesi malzemede meydana gelen deformasyon etkisini artırır. Artan deformasyon miktarı ise Al_4C_3 oluşumunu hızlandırmıştır. Benzer etki deformasyon miktarıyla ilişkilendirildiğinde, 2 saat mekanik alaşımlanmış tozlarda da gözlenmiştir. Deformasyonun Al_4C_3 oluşumunda önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5. 2 saat MA sonrası 475 °C'de %11 oranında ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuş tozların EDAX sonuçları



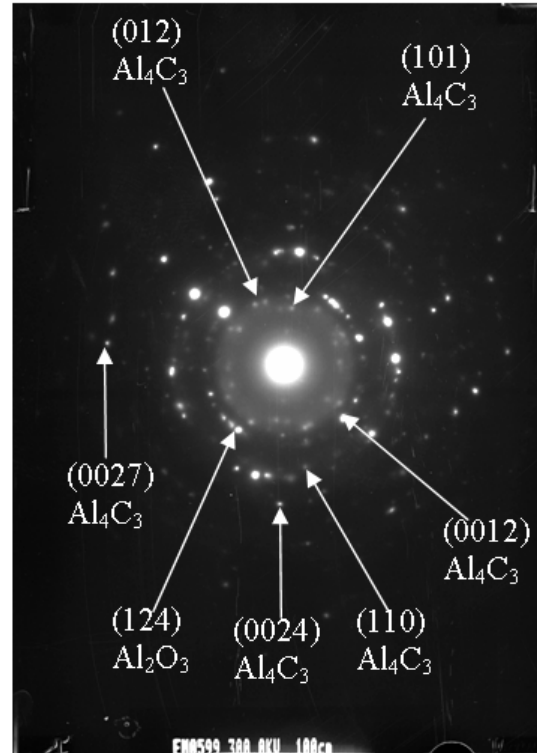
Şekil 6. Ekstrüzyon sonrası 550°C'de 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuş deney numunelerinin SEM görüntüleri

2 saat MA sonrası 1200 MPa preslenen ve 32 saat sinterlenen numuneden hazırlanmış folyoya ait TEM görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. Mekanik alaşımlama ve ekstrüzyon sonrası üretilmiş deney numunelerinde TEM çalışması folyolar üzerinden yapılmıştır. Bu çalışmada hem folyo hem de replika yöntemi ile TEM numuneleri hazırlanmıştır. Bu deney numunelerinden elde edilen aydınlık alan görüntüleri yapılan diğer Al-C sistemi çalışmaları ile benzerlik göstermektedir. Kırınım desenlerinde, yansıma şiddetleri ve yoğunlukları folyo deney numunelerinde daha fazladır. Şekil 8'deki kırınımlar hesaplandığında "d"ler sırasıyla 2.86, 2.8, 2.07, 1.66, 1.038 ve 0.927 Å'dur. Bunların yansıma düzlemlerine standart kartlardan (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1973*) bakıldığında Al_4C_3 'e ait (101), (012),

(0012), (110), (0024) ve (0027) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 7. 1200 MPa preslenen ve 32 saat sinterlenmiş numuneden hazırlanmış folyoya ait aydınlık alan görüntüsü x 100000



Şekil 8. Şekil 7'deki TEM görüntüsünde Al_4C_3 'ün olduğu bölgelerin kırınım desenleri

Al₄C₃ den oluşan bölgesel yoğunlaşma, şekilde açıkça görüldüğü gibi birçok parçacıktan meydana gelmektedir. Genellikle küçük Al₄C₃ parçacıklarından oluşan bu bölgeler tane sınırlarında bir çita şeklinde görüntü vermektedir. Temelde olarak soğuk deformasyon, sinterlenmeyi hızlandırmakta ve Al₄C₃ parçacıklarının oluşumunu da olumlu yönde etkilemektedir. Benzer çalışmalarda (10) ekstrüzyon sırasında düşük sıcaklığın Al₄C₃ oluşumunu arttırdığını tespit etmişlerdir. Ekstrüzyon sıcaklığının düşmesi veya miktarının artması malzemede meydana gelen deformasyon etkisini artırır. Artan deformasyon miktarı ise Al₄C₃ oluşumunu hızlandırmıştır. Benzer etki deformasyon miktarıyla ilişkilendirildiğinde, 2 saat mekanik alaşımlanmış tozlarda da gözlenmiştir.

MA süresinin Al₄C₃ oluşumunda etkin olduğu gözlenmiştir. Yapılan başka çalışmalarda sentezleme sonrası (11-13) oluşan Al₄C₃ boyutlarının genellikle 7-100 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Sinterleme süresinin, bu küçük olan Al₄C₃ parçacıklarının boyutlarda önemli bir değişikliğe neden olmadığı anlaşılmıştır (14-16). Benzer şekilde, işlem sıcaklığının da karbür boyutlarında fazla etkin olmadığı ortadadır. Ancak, oluşan karbür miktarının sıcaklıkla ve zamanla arttığı açıkça tespit edilmiştir. Yapılan TEM çalışmalarında boyut ölçümü yapılmamıştır. Ancak fotoğraflar incelendiğinde boyutların 10-60 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

Saf Al ve C'a uygulanan MA/öğütme, presleme, sinterleme ve ekstrüzyon sonrası yapılan analizler sonucu elde edilen bulgular ana başlıklar halinde şöyle sıralanabilir.

- 2 saat mekanik alaşımlama sonrası tozlardaki katmanlar arası mesafe, deformasyonun ve kırılmanın etkisiyle mikron düzeyine inmiştir. Genel toz boyuta da ortalama 15-20 µm mertebesine kadar düşmüştür.
- 2 saat MA yapılan tozlarda Al₄C₃ dönüşümü tespit edilmemiştir.
- Oluşan Al₄C₃ parçacıklarının tane sınırlarında oluşma eğiliminde olduğu gözlenmiştir.
- Presleme basıncı ve tozlarda meydana gelen deformasyon miktarındaki artış Al₄C₃ oluşumunu hızlandırmaktadır.
- Deformasyonun Al₄C₃ oluşumunda önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir.
- Al₄C₃ boyutların 10-60 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.
- Mekanik alaşımlama ve ekstrüzyon sonrası üretilmiş deney numunelerinde TEM çalışmasında kullanılan replikalarında en az folyolar kadar Karakterizasyon için elverişli olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Prof.Dr. Ali KALKANLI (ODTÜ), Prof.Dr. A.Tamer ÖZDEMİR (GÜTEF) ve Yrd.Doç.Dr. Selçuk AKTÜRK'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Fair, G.H., and Wood, J.U., "MA of iron-aluminum intermetallics", **Powder Met.**, Cilt 36, 123-128, 1993.
2. Hausner, H.H. and Smith, W.E., "Modern developments in powder metallurgy", **Metal Powder Int. Fed.** 6(1-4), Princeton, 1973.
3. Koch, C.C., "Materials synthesis by mechanical alloying", **Annu. Rev. Material Sci.**, Cilt 1, 2943-2951, 1970.
4. Ruhle, M. and Karlo, G., "Novel ODS superalloys manufacture and properties heat resistant materials", **Proc. of The First Int. Conf.**, 23-26: 45-59, USA, 1991.
5. Tyong, J.C. and Ma, Z.Y., "Microstructural and mechanical characteristics of instu metal matrix composites", **Met. Sci. And Eng. Reports.**, 29:49-113, 2000.
6. Benjamin, J.S., and Bomford, M.J., "Dispersion strengthened aluminum made by MA", **Met. Trans.**, 8A: 1301-1305, 1977.
7. Benjamin, J.S., and Schelleny, R.D., "Dispersion strengthened aluminum made by MA", **Met. Trans.** 12: 1827-1832, 1981.
8. Kobayashi, K.F., Tachibana, N., and Shingu, P.H., "Formation of amorphous Al-Cr alloys by mechanical alloying", **J. of Met. Sci.**, 25: 3149-3154, 1983.
9. Koch, C.C., Cavin, O.B., Mc Kamey, C.G., and Scabrough, J.O., "Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by MA", **Appl. Phys. Lett.**, 43: 1017-1019, 1983.
10. Barlow, I.C., Jones, H., and Rainforth, "The effects of dislocations and grain boundaries on the coarsening Al₄C₃ dispersoids at 600 °C in two mechanically alloyed A-Ti-O-C based materials", **Scripta Materialia**, 44:1089-1093, 2001.
11. Jangg, G., Selesar, M., Besterce, M., Durisin, J. and Schroder, K., "Influence of heat treatment during manufacturing of Al-Al₄C₃ materials on microstructure and properties", **Pow. Met. Int.**, 25-30, 1989.
12. Besterce, M., Selesar, M., and Kovac, L., "Influence of strain rate on fracture of dispersions strengthened Al-Al₄C₃ systems", **Scripta Materialia**, 37:1077-1080, 1997.
13. Barlow, I.C., Jones, H., and Rainforth, W.M., "Coarsening kinetics at 600°C of Al₄C₃ dispersoid in mechanically alloyed Al-Ti-O-C", **Scripta Materialia**, 44:79-86, 2001.
14. Bostan, B., Özdemir, A. T. and Kalkanlı, A., "Microstructure Characteristics in Al-C System After Mechanical Alloying and High

- Temperature Annealing", **Pow. Metall. Int.**, Vol:47 Iss:1 p: 37-42 January 2004
15. Bostan B. Kalkanlı A., and Özdemir A.T. "Assessment of horizontal attritor in the manufacture of Al-C synthesized composites via mechanical alloying" **Euro PM 2003** October 20-22 /2003 Spain.
 16. Bostan, B., Özdemir A., "Alüminyum ve karbon tozlarının sentezlenmesi, çift pres ve çift sinterleme sonrası karakterizasyonu" **4th International Powder Metallurgy Conference** May 18-22, 2005, Turkish Powder Metallurgy Association Sakarya University, Sakarya, Turkey, 456-464