

Ba-Al Tozlarının Oksidasyonu ile Üretilen Kompozitlerde Mekanik Alaşımlama Süresinin Mikroyapıya Etkisi

Ramazan ÇITAK

*ZKÜ, Karabük Teknik Eğitim Fakültesi,
Metal Eğitimi Bölümü, Karabük-TÜRKİYE*

Mehmet TÜRKER

*G.Ü, Teknik Eğitim Fakültesi,
Metal Eğitimi Bölümü, Ankara-TÜRKİYE*

Ken H. SANDHAGE

*The Ohio State University, Department of
Mat. Sci. & Eng., Columbus, Ohio-USA*

Geliş Tarihi 26.04.2000

Özet

Klasik kompozit üretim tekniklerinde karşılaşılan bazı problemleri elimine edebilmek için metalik başlangıç tozlarının oksidasyonu ile kompozit malzeme üretimi amaçlanmış ve mekanik alaşımlanmış Ba-Al tozları düşük sıcaklıklarda oksidasyona tabi tutulmuştur. Mekanik alaşımlama (MA) işlemi döner ve titreşimli değirmenlerde uygulanmış ve öğütme süresinin oluşan mikroyapıya etkisi belirlenmiştir. Döner değirmenlerde 100 saate kadar olan öğütmelerde dahi tozların büyük oranda birbirlerine karışmadıkları ve homojen dağılım oluşmadığı tespit edilmiştir. Titreşimli değirmenlerde 5 saat öğütmenin, uygun bir dağılım ve homojenlik verdiği tespit edilirken, öğütme süresi artıka tozların mekanik alaşımlanmasının ve homojenliğin de arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kompozit, Mekanik alaşımlama, Oksidasyon, Mikroyapı

Effect of Mechanical Alloying Duration on Microstructure in Composites Produced Via Oxidation of Ba-Al Powders

Abstract

To eliminate some problems in the production of composites by classical methods, composite producing was performed by oxidising metallic precursor, and mechanically alloyed Ba-Al powders were oxidised. Mechanical alloying processes were applied with rolling and high-energy vibratory ball mills and the effect of milling duration on the micro structure was determined. It was found that the powders were not mixed completely and uniformly for even a 100 hour ball milling duration. It was also found that a 5 hour high energy vibratory milling time resulted in sufficient and uniform dispersion, and with increasing milling time, mechanical alloying and uniform dispersion were increased.

Key Words: Composite, Mechanical Alloying, Oxidation, Microstructure

Giriş

Baryumalüminat ($BaAl_2O_4$) refrakter çimento uygulamaları için iyi su sertleşme özelliği olan yüksek ergime noktalı bir bileşendir “Ion ve Ciocea (1980), Ali ve arkadaşları (1995)”. $BaAl_2O_4$ genellikle çeşitli tuz karışımlarının ($BaCO_3+Al_2O_3$ gibi) yüksek sıcaklıklarda ($1100^\circ C$ civarında) kavrulmasıyla elde edilmektedir “Huang ve arkadaşları (1994)”. Son zamanlarda Ba taşıyan oksit parçalar üretmek için kullanılan diğer bir metot ise, katı metal tozların oksidasyonudur “Antony ve Sandhage (1993), Schmutzler (1994), Sandhage (1995), Schmutzler ve Sandhage (1995)”. Ba, düşük sıcaklıklarda oksitlenen ve oldukça sünek bir malzemedir “Schmutzler ve arkadaşları (1996)”. Baryum oksitler ayrıca diğer metal ve oksitlerle de oldukça hızlı reaksiyona giren malzemelerdir. “Alleme, Sandhage (1997), Zhang ve arkadaşları (1998)”. Sonuç olarak, metalik Ba taşıyan başlangıç malzemeleri klasik deformasyon teknikleri ile şekillendirilip daha sonra düşük sıcaklıklarda oksidasyon ile seramik parçacıklara dönüştürmek mümkündür. $BaCeO_3/Ag$ ve $BaTiO_3/Pd$ laminatlar, Ba taşıyan haddelenmiş şeritlerin oksidasyonu ve tavlanmasıyla $900^\circ C$ ve $1085^\circ C$ de üretilmişlerdir. Bu çalışmaya kadar toprak alkali alüminat/metal kompozitlerin sentezlenmesi üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Klasik kompozit üretim tekniklerinde görülen problemlerden “Pestes ve arkadaşları (1994), Delannay ve arkadaşları (1987), Oh ve arkadaşları (1989), Balch ve arkadaşları (1996), Rack (1991), Lai ve Chung (1994)” bir kısmını elimine edebilmek için mekanik alaşımlanmış metalik Ba ve Al tozlarının düşük sıcaklıklarda oksidasyonu ile kompozit üretiminde oluşan faz dönüşümleri bir önceki makalemizde “Çitak, ve arkadaşları (1999)” belirtilmiş ve bu çalışmada MA süresi ve tiplerinin oluşan mikroyapılar üzerine etkileri incelenmiştir. Döner değirmenlerde 100 saate kadar öğütmelerde bile yeterli mekanik alaşımlama ve homojen bir dağılım elde edilemezken titreşimli değirmenlerde 5 saat öğütmede yeterli ve homojen bir dağılım sağlanmıştır. Ancak daha uzun süreli öğütmelerde daha ince bir dağılım ve daha homojen bir yapı elde etmek mümkündür.

Deneysel Çalışmalar

Baryum çubuklar (%99.7 saflık, Johnson Matthey, Inc., Ward Hill, MA, USA) Ar atmosferinde eğelenerek ortalama tane boyu 1 mm

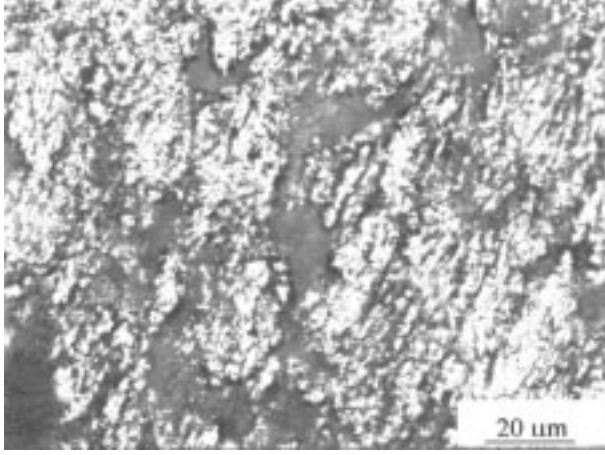
büyükülüğünde baryum tozları elde edildi. Elde edilen baryum tozları, Al tozları (%99 saflık, 20 mm ortalama büyüklük, Goodfellow, Inc., Malvern, PA, USA) ile Al:Ba atomik oranı 4.77:1 olacak şekilde Ar atmosferinde karıştırılarak XRD analizleri yapıldı. XRD analizinden önce tozlar, muhtemel reaksiyonlardan kaçınmak için şeffaf bir gres ile karıştırıldı. Karıştırılan tozlar plastik bir kap içerisine zirkonya tozlarla birlikte, Ar atmosferinde konularak ağızları sıkıca kapatılıp 100 saate kadar döner değirmenlerde öğütüldü. Öğütme işleminden sonra plastik kap Ar atmosferine alınarak açıldı. Tozlar tartılarak XRD analizleri yapıldı. 40 saat döner değirmende öğütülen tozlar Ar atmosferinde zirkonya kaplar içerisine zirkonya bilyelerle birlikte Ar atmosferinde kondu ve herhangi bir ön reaksiyonu önlemek için bir miktar hekzan ilave edilerek 1, 5 ve 10 saat yüksek enerjili titreşimli değirmende öğütüldü. Tozlar ayrıca doğrudan titreşimli değirmende öğütüldü. Ancak, Ba ve Al'un çok yumuşak olmalarından dolayı tozlar öğütme süresine bağlı olarak kısmen veya tamamen bilyelere ve zirkonya kabın duvarlarına yapıştı. Bunu önlemek için döner değirmende 40 saat öğütme işlemi yapılarak tozlarda çalışma sertleşmesi oluşturuldu. Bu işlemden sonra, titreşimli değirmende öğütülen tozlarda herhangi bir toparlanma veya yapışma olmadı. Öğütme işleminden sonra kaplar Ar atmosferinde açılarak tozlar kağıt filtre yardımıyla hekzandan ayrıldı, kurutuldu ve tartıldı. Her öğütme işleminden sonra tozların XRD analizleri yapılarak, herhangi bir reaktif öğütmenin olup olmadığı belirlendi.

Tozlar, Ar atmosferinde tek yönlü preste 650 MPa basınç uygulanarak çubuklar halinde preslendi. Çubukların boyutları ölçüldü ve tartıldı. Preslenen numuneler Ar atmosferinde kuartz tüpler içerisine yerleştirilerek ısı işlem için hazırlandı. Numuneler önce $1^\circ C/d$ hızla $300^\circ C$ 'ye kadar akan oksijen ortamında 12 saat oksidasyon işlemine tabi tutuldu. Serbest olarak soğuma işleminden sonra numuneler Ar atmosferinde dışarı alınarak XRD ve mikroyapı analizleri yapıldı. İkinci basamak oksidasyon işlemi için numuneler tekrar $1^\circ C/d$ ısıtma hızıyla $550^\circ C$ 'ye kadar akan oksijen ortamında tavlandı ve bu sıcaklıkta 24 saat tutuldu. Serbest olarak soğuma işleminden sonra numuneler Ar atmosferinden dışarı alınarak XRD ve mikroyapı analizleri yapıldı.

Deneysel Sonuçlar

Titreşimli değirmende 0.5 saat öğütülen numuneler kısmen, 1 saat öğütülen numuneler ise hemen hemen tamamen bilyelerin etrafında ve kap duvarlarında toparlanmıştır. Döner değirmende 100 saate kadar öğütülen numunelerde herhangi bir toparlanma görülmemiştir. Döner değirmende 40 saat öğütüldükten sonra titreşimli değirmende öğütülen numunelerde toparlanma olmamıştır. Bütün numunelere ait XRD analiz sonuçları bir önceki çalışmamızda “Çıtak, ve arkadaşları (1999)” verilmiştir.

Şekil 1’de 100 saat döner değirmende öğütülen numunelerin 550°C’de ikinci basamak oksidasyon sonrası SEM görüntüsü verilmiştir. Mikroyapıdaki beyaz kısımlar baryumoksit, siyah kısımlar ise alüminyumdan oluşmaktadır.



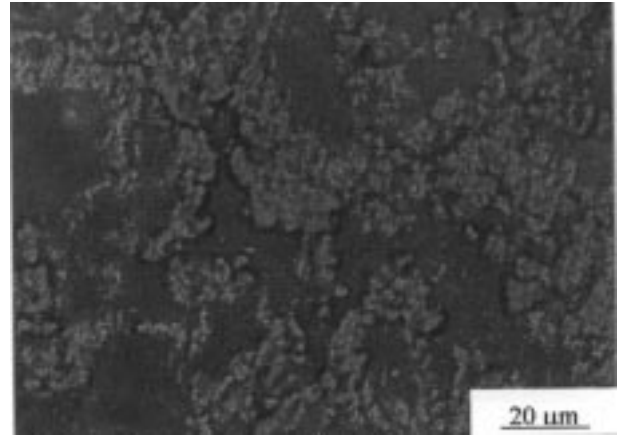
Şekil 1. 100 saat döner değirmende öğütülen numunenin SEM görüntüsü.

Döner değirmende 40 saat ve titreşimli değirmende 1 saat öğütülen numunelerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 2). Bu yapıda da herhangi bir baryumalüminat tespit edilememiştir. Yapı, baryumoksit ve alüminyumdan oluşmaktadır.

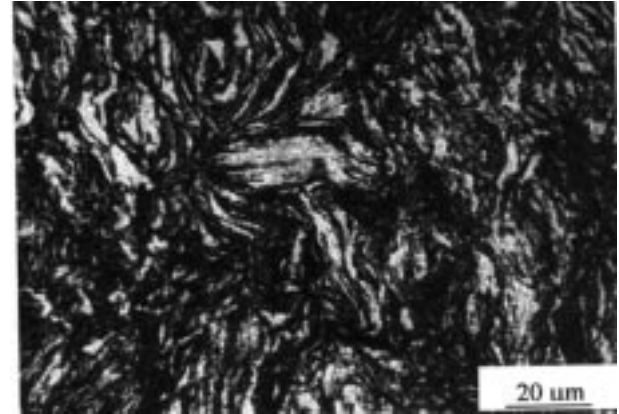
40 saat döner değirmenin ardından, 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunelerde birinci basamak oksidasyon işlemi sonrası Ba’nın hemen hemen tamamının oksitlendiği, kütle değişimlerinde ve XRD analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Bu numunelere ait SEM görüntüsü Şekil 3’te verilmiştir. Şekildeki beyaz bölgeler baryumalüminat, siyah bölgeler alüminyum ve beyaz bölgelerin etrafındaki hafif gri bölgeler ise baryum-alüminyum ($BaAl_2O_4$)

intermetalik bileşiktir. Bu numunelere ait SEM den alınan element haritaları Şekil 4’de verilmiştir.

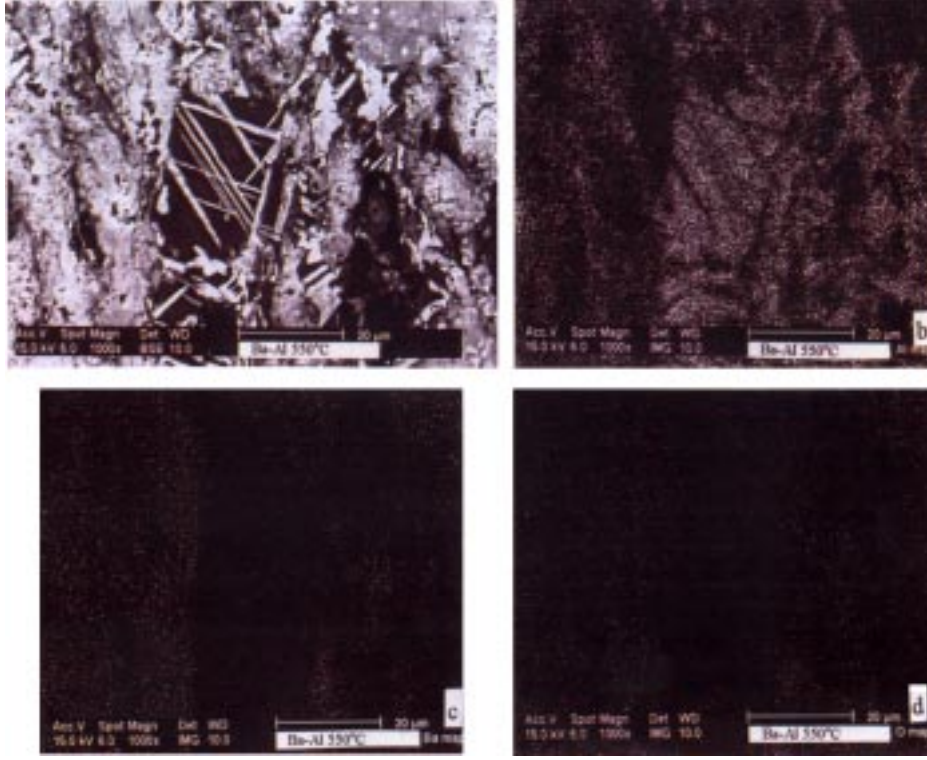
10 saat titreşimli değirmende öğütülen numuneler saf oksijen içerisinde birinci basamak oksidasyon işlemi sırasında yanma reaksiyonu göstermiştir. Yanmayı önlemek için numuneler 300 °C’ye kadar %5 oksijen içeren Ar atmosferinde birinci basamak oksidasyona tabi tutulmuştur. Bu işlemde herhangi bir yanma reaksiyonu yer almamıştır. Bu numunelere ait SEM görüntüsü Şekil 5’te, saf oksijen ve %5 O_2 -Ar atmosferinde yapılan birinci basamak oksidasyon işlemlerinin sıcaklık eğrileri Şekil 6 ve 7’de verilmiştir.



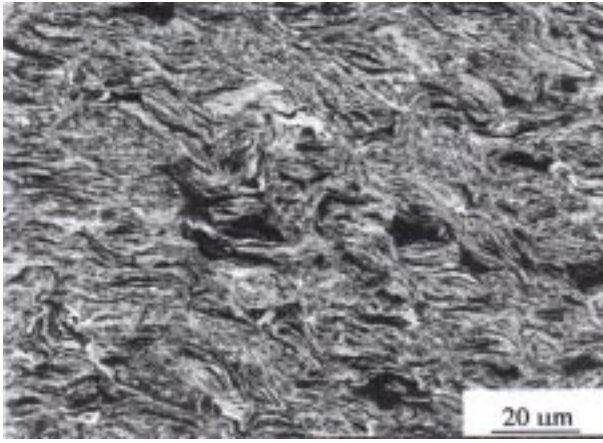
Şekil 2. 40 saat döner ve 1 saat titreşimli değirmende öğütülen numunenin SEM görüntüsü.



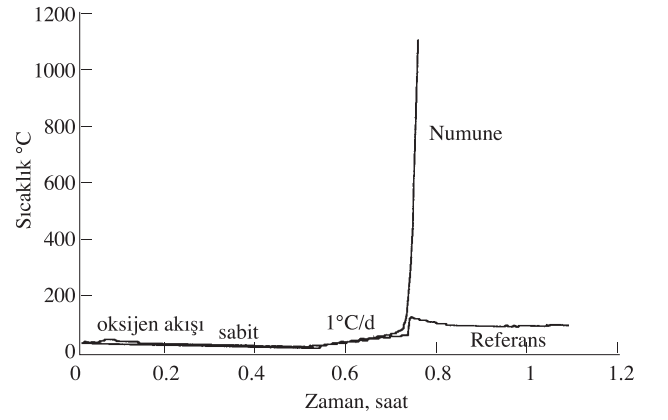
Şekil 3. 40 saat döner ve 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunenin SEM görüntüsü.



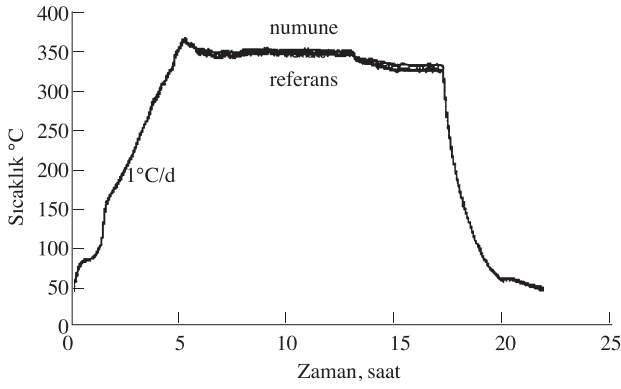
Şekil 4. 40 saat döner ve 5 saat titreşimli değirmende öğütülen numunenin element haritaları. (a) SEM görüntüsü, (b) Al, (c) Ba ve (d) O₂ nokta haritaları.



Şekil 5. 40 saat döner ve 10 saat titreşimli değirmende öğütülen numunenin SEM görüntüsü.



Şekil 6. Döner değirmende 40 ve titreşimli değirmende 10 saat öğütülen numunelerin saf O₂ ortamında sıcaklık eğrisi



Kaynaklar

- Ali M. M., Agarwal S. K., Agarwal S., Handoo S. K., “Kinetics and Diffusion Studies in $BaAl_2O_4$ Formation”, *Cement Concr. Res.*, 25, 1, 86-90, 1995.
- Allemeh S. M., Sandhage K. H., “Synthesis of $BaAl_2Si_2O_8$ from Solid Ba-Al- Al_2O_3 - SiO_2 Precursors: I. XRD and SEM/EDX Analysis of Phase Evolution”, *J. Am. Cer. Soc.*, 80, 12, 3109-3126, 1997.
- Antony M. M., Sandhage K. H., “Barium Titanate/Nobel Metal Laminates Prepared by the Oxidation of Metallic Precursors”, *J. Mater. Res.*, 8, 11, 2968-2977, 1993.
- Balch D. K., et al., “Thermal Expansion of Metals Reinforced Ceramic Particles and Microcellular Foams”, *Met. And Mat. Trans.*, 27 A, 3700, 1996.
- Çıtak R., Türker M., Sandhage K. H., “Mekanik Alaşımın Süresinin Ba-Al Tozlarının Oksidasyonunda Faz Dönüşümlerine Etkisi” Uluslararası Katılımlı 2. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı. ODTÜ, Ankara, 1999.
- Delannay F., Froyen L. and Deruyttere, A., Review, The Wetting of Solids by Molten Metals and its Relation to the Preparation of Metal Matrix Composites, *J. of Materials Science*, 1, 1987.
- Huang S-Y., Von Der Mühl R., Ravez J., Hagemüller P., “Structural, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of Nonstoichiometric Ceramics Based on $BaAl_2O_4$ ”, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, 1, 119-124, 1994.
- Ion T., Ciocea N., “Refractory Cements in the Pseudosystem $BaO \cdot Al_2O_3 - CaO \cdot Al_2O_3 - BaO \cdot 6Al_2O_3 - CaO \cdot 6Al_2O_3$ ”, *Cemento*, 77, 1, 3-10, 1980.
- Lai S. W. and Chung D. D. L., “Fabrication of Particulate Aluminum-Matrix Composites by Liquid Metal Infiltration”, *J. of Mat. Sci.*, 3128, 1994.
- Oh S. Y., Cornie, J. A. and Russel K. C., “Wetting of Ceramic Particulates with Liquid Aluminum Alloys”, *Met. Trans.*, 20 A, 533, 1989.
- Pestes R. H., Kamat S. V. and Hirt, J. P., “Effect of Microstructural Parameters on the Yield Strength of Al-4 % Mg/ Al_2O_3 p Composites”, *Scripta Metallurgica*, 30, 936, 1994.
- Rack H. S., “Powder Techniques Processing of MMC's, Metal Matrix Composites, Processing and Interface”, Ed by R. K. Everett and R. J. Arsenault, 85, 1991.
- Sandhage K. H., “Process for Fabricating Structural Ceramic Bodies and Structural Ceramic Bearing Composite Bodies”, U. S. Patent 5, 447, 291, Sept. 5, 1995.
- Schmutzler H. J., Sandhage K. H., “Transformation of Ba-Al-Si Precursors to Celsian ($Monoclinic BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) by High Temperature Oxidation”, *Met. Trans. B.*, 26B, 1, 135-148, 1995.
- Schmutzler H. J., Sandhage K. H., Nava J. C., “The Fabrication of Dense, Shaped Barium Cerate by the Oxidation of Solid Metal-Bearing Precursors”, *J. Am. Cer. Soc.*, 79, 6, 1575-1584, 1996.
- Schmutzler H. J., Antony M. M., Sandhage K. H., “A Novel Reaction Path to $BaTiO_3$ by the Oxidation of a Solid Metallic Precursor”, *J. Am. Cer. Soc.*, 77, 3, 721-729, 1994.
- Zhang X-D., Sandhage K. H., Fraser H. L., “Synthesis of $BaAl_2Si_2O_8$ from Solid Ba-Al- Al_2O_3 - SiO_2 Precursors: II. TEM Analysis of Phase Evolution”, *J. Am. Cer. Soc.*, 81, 11, 2983-2987, 1998.