

Mekanik Öğütülen Sünger Titanyumun ve Gaz Atomize Titanyum Tozların Karakterizasyonu

İljal Şimşek ¹⁺ Doğan Şimşek ², and Dursun Özyürek ^{3*},

¹TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

² Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, Türkiye

³ Teknoloji Fakültesi, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

*Corresponding author: dozyurek@karabuk.edu.tr

+Speaker: ijlalispir@karabuk.edu.tr

Presentation/Paper Type: Oral / Full Paper

Özet – Bu çalışmada, mekanik öğütülen gaz atomize titanyum ve sünger titanyum malzemeler karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında gaz atomize titanyum ve sünger titanyum tozları, mekanik öğütme cihazında 20:1 bilya / toz oranı kullanılarak 30 dak öğütülmüştür. Öğütülen tozlar 630 MPa basınç altında soğuk preslenmiştir. Üretilen numuneler 1200 °C’de 2 saat atmosfer (argon) kontrollü fırında sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler fırın ortamında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Karakterizasyon çalışmalarında toz boyut analizörü, optik mikroskop, tarama elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda öğütme sonrası her iki malzemede toz şekilleri ve boyutları, başlangıç tozlarına göre farklılık göstermişlerdir. Optik mikroskop incelemelerinde sünger titanyumdan üretilen parçalarda gözenek miktarının gaz atomize titanyum tozundan üretilen parçalara göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca gaz atomize titanyum ve sünger titanyumun optik mikro yapıları incelemelerinde sıkı paket hegzagonal kristal yapıları α titanyum fazının oluştuğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler – Gaz atomize titanyum, sünger titanyum, mekanik öğütme, mikro yapı, toz boyutu

Characterization of Mechanical Milled Sponge Titanium and Gas Atomized Titanium Powders

Abstract – In this work, mechanical milled gas atomized titanium and sponge titanium materials have been characterized. For the experimental work, gas atomized titanium and sponge titanium powders were milled using a 20: 1 ball / powder ratio for 30 minutes in a mechanical alloying device. The milled powders were cold-pressed under 630 MPa pressure. Compressed samples were sintered at 1200 °C for 2 hours under argon atmosphere. Sintered samples were cooled to room temperature in the furnace environment. The sintered alloys were characterised by using optic and scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and laser particle sizer. As a result of the studies, the powder forms and dimensions of the two materials after grinding have varied according to the starting powders. In the optical microscope studies, it was determined that the amount of pore in the parts produced from sponge titanium was higher than that of gas atomized titanium powder. In the study of the optical microstructures of titanium and sponge titanium with gas atoms, it was determined of hexagonal closed packed α titanium phase was formed in both structures.

Keywords – Gas atomized titanium, sponge titanium, mechanical milling, microstructure, powder size

I. GİRİŞ

Titanyum yer kabuğunda en fazla bulunan dokuzuncu elementtir. Saf olarak bulunması zor olan titanyum, doğada genellikle rutile (TiO_2) ya da ilmenit (FeTiO_3) formunda bulunmaktadır [1]. Titanyumun oksijen ve azota olan aşırı ilgisi nedeniyle saf olarak elde edilmesi yüksek bir teknoloji gerektirmektedir. Günümüzde halen titanyum üretimi, 1938-1940 yılları arasında Dr. Wilhelm Kroll tarafından geliştirilen “Kroll prosesi” ile gerçekleştirilmeye devam etmektedir. Bu işlem, titanyum tetra klorürün (TiCl_4) koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgenmesine dayanmaktadır. Bu yöntemle elde edilen titanyum, gözenekli yapısından dolayı “sünger titanyum” olarak adlandırılmaktadır [2-4]. Bu

yöntemle üretilen malzemeler, diğer toz üretim teknikleri ile karşılaştırıldıklarında, ekonomik açıdan çok daha tercih edilebilir. Diğer bir ifade ile bu yöntemle üretilen tozlar maliyet açısından oldukça uygundur. Vakum altında ark fırını içerisinde ısıtılarak son kalan magnezyum parçaları buharlaştırılarak yaklaşık %99 saflıkta titanyum elde edilebilmektedir. Sünger titanyum, titanyum ve alaşımlarının da hammaddesidir. Titanyum, düşük sıcaklıklarda hegzagonal sıkı paket (HSP) yapılı ve 882,5 °C sıcaklığın üstünde hacim merkezli kübik (HMK) yapılı olan polimorfik kristal yapılı bir elementtir [1,5,6]. Titanyum yüksek mekanik özellikleri, düşük yoğunluk ve yüksek korozyon direncine sahip

kullanışlı malzemeler olması sebebiyle, endüstriyel olarak birçok farklı alanda kullanılmaktadır [7,8].

Günümüzde titanyum alaşımlarının üretiminde genellikle toz metalürjisi yöntemlerinden biri olan mekanik alaşımlama/mechanical öğütme işlemi tercih edilmektedir. Toz metalürjisi, bir katı malzeme üretmek için ince toz parçacıklarının birleştirilerek sinterlenmesi ile yapılan bir üretim sürecidir. Bu yöntemin en önemli avantajı ise, üretim aşamasında işlem aşamalarının azaltılarak karmaşık şekilli parçaların üretiminde büyük kolaylıklar sağlamasıdır [7,9].

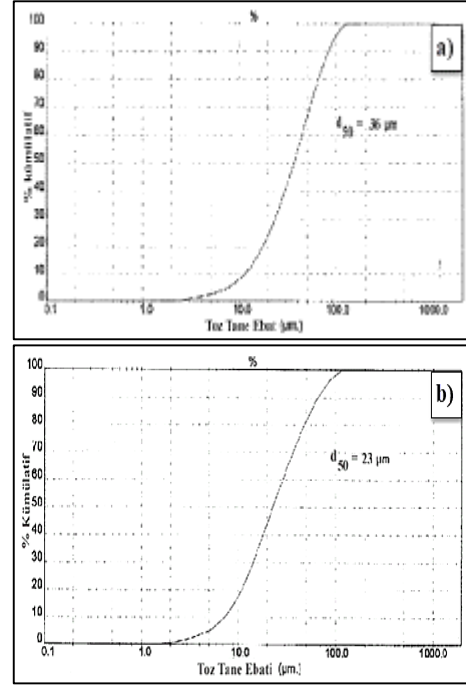
Bu çalışmada, maliyet açısından çok daha ekonomik olan sünger titanyum ile farklı bir yöntemle (gaz atomize) üretilen titanyum tozlarının birbirleri ile karşılaştırmasının yapılması hedeflenmiştir. Böylece, titanyum malzemelerin aralarındaki farklılıklar belirlenmeye çalışılmıştır.

II. MALZEME VE METOT

Deneysel çalışmalarda, mekanik öğütme işlemleri için Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi bünyesinde bulunan Szegvari tipi Atritör kullanılmıştır. Matris malzemesi olarak kullanılan gaz atomize (GA) titanyum tozu (TLS, Technique GmbH, $-45\mu\text{m}$), sünger titanyum (İngiltere) ve öğütme elemanı olarak kullanılan 10 mm çapındaki çelik bilyalar ise Ortadoğu Rulman Sanayinden temin edilmiştir. Mekanik öğütme parametreleri olarak 20:1 bilya/toz oranı (BTO), işlem kontrol kimyasalı (İKK) olarak etanol ve 30 dakika mekanik öğütme süresi kullanılmıştır. Mekanik öğütülen gaz atomize ve sünger titanyum tozları soğuk preslenerek (630 MPa) kontrollü atmosfer (argon) ortamında $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü Isıl İşlem laboratuvarında bulunan atmosfer kontrollü fırında yapılmıştır. Titanyum reaktif metaller grubuna dahil olduğu için fırın ortamında oksitlenmeyi önlemek amacıyla koruyucu atmosfer olarak argon gazı kullanılmıştır. Fırın ortamına gaz girişi bir manometre ile kontrol edilmiş, gaz çıkışı ise bir flow metre ile sürekli kontrol edilmiştir. Numuneler fırın ortamına, ZrO_2 kaplı bir molibden levha üzerinde ve atmosfer ortamındaki oksijen ve azot ile tepkimeye girerek nitrürleşme ve oksitlenme problemleriyle karşılaşmaması için sünger titanyum içine gömülerek yerleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Malzeme Bilimi laboratuvarında bulunan Prior marka optik mikroskop, LEO marka 438 Vp ve 1530 Gemini modeli tarama elektron mikroskobu (SEM) ve Fraunhofer Enstitüsünde (Almanya) JEOL 2010 marka analitik transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Toz boyutu analizleri ise Ankara Üniversitesi Kimya mühendisliğinde Malvern 2000 marka Laser Diffraction prensibine göre çalışan toz boyut analizöründe yapılmıştır.

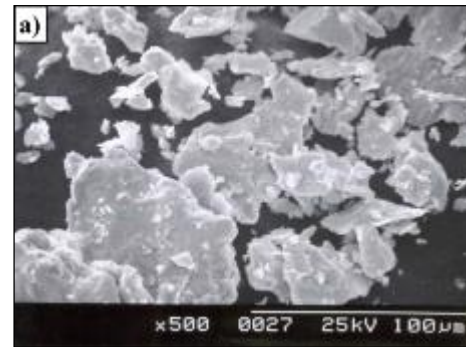
III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

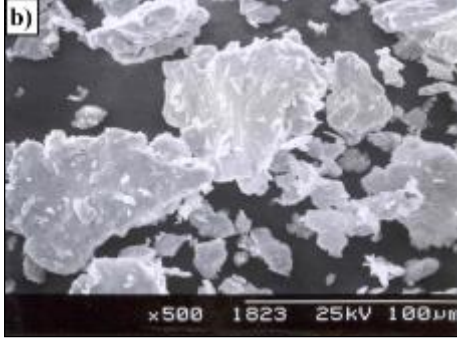
30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize ve sünger titanyum tozlarının toz boyutu dağılımı, Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. 30 dakika mekanik öğütülen a) gaz atomize titanyum ve b) sünger titanyumun toz boyutu dağılımı.

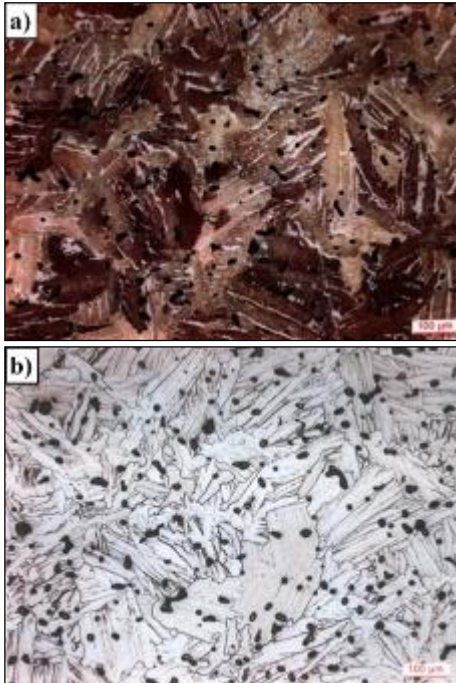
Şekil 1'de verilen toz boyutu grafiği incelendiğinde, her iki toz malzemedeki toz boyutunun farklı olduğu dikkat çekmektedir. Mekanik öğütme işlemi öncesi (başlangıç tozu) ortalama tane boyutu $28\mu\text{m}$ olan gaz atomize titanyum tozunun 30 dakikalık mekanik öğütme sonrasında ortalama tane boyutunun $36\mu\text{m}$ olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 1.a). Bu durumda 30 dakikalık öğütme sonunda toz boyutunda artış gözlenmektedir. Toz boyutundaki bu artış, gaz atomize titanyum (GAT) tozlarının soğuk kaynaklanma-deformasyon aşamasında olduğunun bir göstergesidir. Mekanik öğütme sırasında tozlarda sürekli olarak ezilme, soğuk kaynaklanma, deformasyon sertleşmesi ve son aşamada kırılma meydana gelmektedir [9]. Sünger titanyumun granüler halde olmasından dolayı, başlangıç tane boyutu analizi yapılmamıştır. 30 dakika mekanik öğütülen sünger titanyumun toz boyutu analizinde ortalama toz boyutu ise $23\mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 1.b). 30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize titanyum ve sünger titanyum tozlarının SEM görüntüsü, Şekil 2'de verilmektedir.





Şekil 2. 30 dakika mekanik öğütülen a) gaz atomize titanyum ve b) sünger titanyum tozlarının SEM görüntüleri.

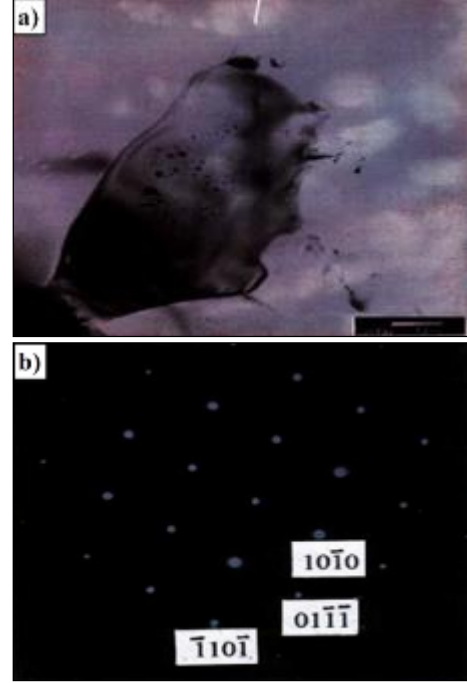
Şekil 2.a'da verilen SEM görüntüsünden anlaşıldığı gibi mekanik öğütülen gaz atomize titanyum tozları karmaşık şekilli ve pulcuklar halindedir. Sünger titanyumun mekanik öğütme işlemi sonrasındaki SEM görüntüsünün (Şekil 2.b), aynı sürede mekanik öğütülen gaz atomize titanyum tozuna şekil olarak benzediği gözlenmektedir. Mekanik öğütme işlemi sırasındaki deformasyon etkisiyle tozların pulcuk şeklini aldığı, bazı toz tanelerin kırılmalar sebebiyle boyutlarının küçüldüğü ve bazı tozların ise soğuk kaynaklanma sonucunda irileştiği görülebilmektedir. Tozların ezilerek pulcuklar şeklini alması, mekanik öğütülen sünger titanyum malzemenin sünek karakterli olduğunu da göstermektedir [10]. 30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize ve sünger titanyumundan üretilen numunelerin sinterleme işlemleri sonrası elde edilen optik mikroskop mikro yapı görüntüleri, Şekil 3'de verilmektedir.



Şekil 3. 30 dakika mekanik öğütülen a) gaz atomize titanyum ve b) sünger titanyumun optik mikro yapı görüntüsü.

Şekil 3'te verilen 30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize titanyum ve sünger titanyumun optik mikro yapı görüntüleri incelendiğinde her iki yapının tamamen α titanyum olduğu gözlenmektedir. Sinterlemeyle oluşan α titanyum fazının sütunsal taneler şeklinde ve rasgele yönlendirilmiş oldukları ve ayrıca numunelerde gözeneklerin olduğu görülmektedir. Sinterlenen sünger titanyum numuneden elde edilen mikro

yapı görüntüsünde gözenek miktarının, sinterlenen gaz atomize titanyum malzemeye göre daha fazla olduğu görülmektedir. Yapılan bir çalışmada, sünger titanyumdan yapılan alaşımlarda tuzlar nedeniyle sinterleme sırasında mikro yapıda daha iri ve çok sayıda gözenek olduğu belirtilmektedir [10]. 30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize titanyumun TEM görüntüsü Şekil 4'te verilmektedir.



Şekil 4. 30 dakika mekanik öğütülen gaz atomize titanyumun (a) TEM aydınlık alan görüntüsü ve (b) ilgili seçili alan kırınım paterni.

Şekil 4'te transmisyon elektron mikroskobu (TEM) aydınlık alan ve seçili alan elektron kırınım paterni görüntüleri verilmiştir. Yapılan aydınlık alan TEM görüntüsünde yaklaşık 200-250 nanometre civarında bir α titanyum yapılı gaz atomize titanyum tozu görülmektedir (Şekil 4.a). Şekil 4.b'de ise $z=[1213]$ kristal doğrultusundan alınan seçili alan kırınım paterni görüntüsü verilmektedir. Sinterleme sonucunda sıkı paket hegzagonal kristal yapılı α titanyum fazının oluştuğu görülmektedir.

IV. SONUÇLAR

Mekanik öğütülen sünger titanyumun ve gaz atomize titanyum tozların karakterizasyonunun incelendiği bu çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- Titanyum toz malzeme üretiminde kullanılan sünger titanyum ve gaz atomize titanyum tozlarının 30 dak mekanik öğütme sonunda yapılan optik ve tarama elektron mikroskobu incelemelerinde toz şekillerinin ve boyutlarının başlangıç tozlarına göre farklılık gösterdikleri belirlenmiştir. Yapılan toz boyutu analizleri sonucunda 30 dakikalık mekanik öğütme işlemi sonunda sünger titanyum tozlarının gaz atomize titanyum tozlarına göre daha yüksek öğütülebilirliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

- Mekanik öğütme işlemi yapılan titanyum toz malzemeler soğuk presleme işleminden sonra atmosfer kontrollü fırınlarda argon ortamında sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi sonrası yapılan optik mikroskop incelemelerinde sünger titanyumdan üretilen parçalarda

gözenek miktarının gaz atomize titanyum tozundan üretilen parçalara göre daha fazla olduğu belirlenmiştir

KAYNAKLAR

- [1] C. Leyens, and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys*, John Wiley, Weinheim, 2003.
- [2] ASM Metals Handbook, Vol. 3, *Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, Amer. Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.
- [3] H. Bordbar, A. A. Yousefi, & H. Abedini, "Production of titanium tetrachloride (TiCl₄) from titanium ores: A review," *Polyolefins Journal*, vol. 4(2), pp. 149-173, 2017.
- [4] M. Qian, G. B. Schaffer, & C. J. Bettles, *Sintering of titanium and its alloys*, In *Sintering of Advanced Materials*, Woodhead Publishing, pp. 324-355, 2010.
- [5] C. Veiga, J. P. Davim, & A. J. R. Loureiro, "Properties and applications of titanium alloys: a brief review," *Reviews On Advanced Materials Science*, vol. 32(2), pp. 133-148, 2012.
- [6] P. Muneshwar, S. K. Singh, B. Pant, S. C. Sharma, & M. C. Mittal, "Advanced processing techniques for titanium base alloys and its aluminides for space applications," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 61(2-3), pp. 77-85, 2008.
- [7] I. Simsek, & D. Ozyurek, "An investigation of the effect of high-energy milling time of Ti6Al4V biomaterial on the wear performance in the simulated body fluid environment," *Powder Metallurgy*, vol. 60(5), pp. 384-392, 2017.
- [8] C. Cui, B. Hu, L. Zhao, & S. Liu, "Titanium alloy production technology, market prospects and industry development," *Materials & Design*, 32(3), 1684-1691, 2011.
- [9] C. Suryanarayana: "Mechanical alloying and milling," *Prog. in Mater. Sci.*, vol. 46(1-2), pp. 1-184, 2001.
- [10] R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Ohio, 1994.