

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ « FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİNİN WC-Co SERT
METAL SİSTEMİNİN SİNERLEME DAVRANIŞI
ÜZERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fiz. Müh. Dilay PEŞTRELİ
(521061018)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Ocak 2009**

Tez Danışmanı : Y.Doç.Dr. Burak ÖZKAL

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Gökhan ORHAN (İ.Ü.)

ŞUBAT 2009

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince, değerli fikirleri ve deneyimleri ile her türlü desteğini eksik etmeyerek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan sayın hocam Yard. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam süresince her türlü yardımda bulunan ve yol gösteren hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na teşekkür ederim.

Yürütücüsü olduğu projede çalışma imkanı sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım için fikir paylaşımında bulunan ve numunelerimin sinterlenmesi işlemi için yardımcı olan Böhler Sert Maden ve Takım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Kalite Müdürü Erdem ŞİRELİ'ye teşekkür ederim.

Tez jürimde bulunarak, değerli fikirlerini paylaşan sayın hocam Doç. Dr. Gökhan ORHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca her türlü cihazın kullanımı konusunda bana yardımcı olan Araş. Gör. Hasan GÖKÇE'ye teşekkür ederim.

Numunelerimin taramalı elektron mikroskobu ile görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Çiğdem ÇAKIR KONAK'a ve Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Yaptığım çalışma boyunca her zaman yanımda olup bana destek olan sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Selim COŞKUN, Araş. Gör. A. Umut SÖYLER, Tuğba UÇAR, Aziz GENÇ, Alper EVİRGEN ve partikül malzemeler laboratuvarı üyeleri Araş. Gör. Demet TATAR, Araş. Gör. Cengiz HAMZAÇEBİ, Araş. Gör. Hülya KAFTELEN'e teşekkür ederim.

TÜBİTAK'a 105M063 No'lu proje kapsamında sağladıkları imkan ve destek için teşekkür ederim.

TÜBİTAK'a çalışmalarımı International Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterial VII adlı konferansta sunma imkanı sağladıkları için teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim yaşantımda bana maddi ve manevi destek olan sevgili annem Sacide Z. PEŞTRELİ, babam Yaşar PEŞTRELİ, kardeşlerim Didem PEŞTRELİ ve Y. Kemal PEŞTRELİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2009

Dilay Peştrelî

Fizik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. TOZ METALURJİSİ.....	5
3. MEKANİK ALAŞIMLAMA.....	9
3.1. Kullanılan Öğütücü Çeşitleri.....	10
3.1.1. Spex.....	10
3.1.2. Atritör.....	11
3.1.3. Gezegen tipi öğütücü.....	12
3.2. Proses Değişkenleri.....	12
3.3. Alaşımlama Mekanizması.....	13
4. SİNERLEME.....	15
4.1. Sinterleme Esasları.....	15
4.2. Katı-Hal Sinterleme.....	17
4.3. Gözenek-Yapı Gelişimi.....	19
4.4. Ham Yoğunluğun Sinterlemeye Etkileri.....	19
4.5. Sıvı Faz Sinterleme.....	20
4.6. Termodinamik ve Kinetik Faktörler.....	21
5. SERT METALLER.....	25
5.1. Sert Metallerin Özellikleri.....	25
5.2. Sert Metal Üretimi.....	26
5.2.1. Tozların hazırlanması.....	26
5.2.2. Şekillendirme.....	27
5.2.3. Sinterleme.....	27
5.2.4. Sinterleme sonrası işlemler.....	32
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR.....	33
6.1. Mekanik Alaşımlama.....	33
6.2. Presleme.....	34
6.3. Sinterleme.....	34
6.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	34
6.4.1. Partikül boyut ölçümü.....	34
6.4.2. Faz analizleri.....	35
6.4.3. Metalografik numune hazırlanması.....	35
6.4.4. Mikrosertlik ölçümleri.....	36
6.4.5. Yoğunluk ölçümleri.....	36
6.4.6. Mikroyapı karakterizasyonu.....	37
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
7.1. Tozların Karakterizasyonu.....	41
7.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu.....	47
7.2.1. MA süresinin sinterlenmiş numuneler üzerine etkisi (ROTA-I).....	47
7.2.2. Farklı oranlarda mekanik alaşımlanmış toz katkısının sinterlenmiş numuneler üzerine etkisi (ROTA-II).....	51

7.2.3. Farklı katkıların (VC, Nb, W, C) sinterlenmiş numuneler üzerine etkisi (ROTA-III).....	56
8. SONUÇLAR.....	67
KAYNAKLAR.....	69
EKLER.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	79

KISALTMALAR

MA	: Mekanik Alaşımlama
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TM	: Toz Metalurjisi
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
OM	: Optik Mikroskop
TA	: Termal Analiz

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Farklı uygulamalar için sıkıştırma basınçları.....	6
Çizelge 4.1 : Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler.....	16
Çizelge 5.1 : WC tabanlı bazı sert metallerin özellikleri.....	26
Çizelge 7.1 : Başlangıç WC ve Co tozları için partikül boyut ölçümü sonuçları.....	42
Çizelge 7.2 : MA süresi ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri (ROTA I)....	48
Çizelge 7.3 : MA toz oranı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri.....	52
Çizelge 7.4 : Farklı katkı (VC, Nb, W) kullanımı ile hazırlanmış numunelerin ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri (ROTA-III).....	57
Çizelge 7.5 : W ve C katkılı numunelerin ham ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri..	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : TMnin ana adımları.....	5
Şekil 2.2 : Otomotiv ve havacılık endüstrileri için TM ile üretilmiş parçalar	7
Şekil 3.1 : MA için ticari üretim boyutunda bilyeli öğütücü.....	10
Şekil 3.2 : SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler	11
Şekil 3.3 : Atritörün şematik gösterimi	11
Şekil 3.4 : Gezegen tipi öğütücü	12
Şekil 3.5 : Partikül boyutunun öğütme süresi ile azalması	13
Şekil 3.6 : Bilye-toz-bilye çarpışmasının şematik gösterimi	14
Şekil 3.7 : Sünek-gevrek toz kombinasyonu için öğütme sırasındaki mikroyapı gelişiminin şematik gösterimi	14
Şekil 4.1 : Sinterleme yöntemleri.....	15
Şekil 4.2 : Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri	16
Şekil 4.3 : Sinterleme sırasında tozlarda meydana gelen boyun oluşumu için SEM görüntüleri	18
Şekil 4.4 : (a) Katı hal sinterlemesi, (b) sıvı faz sinterlemesi sonrası elde edilen mikroyapı görüntüleri	21
Şekil 4.5 : Tane büyümesi.....	22
Şekil 4.6 : Farklı ısılatma açısı (θ) değerleri için W taneleri arasındaki Cu dağılımı a) 8° b) 85°	23
Şekil 5.1 : Geleneksel tek yönlü presin şematik gösterimi	27
Şekil 5.2 : Sert metal üretiminde kullanılan sinter çevrimi.....	28
Şekil 5.3 : Sert metaller için hızlı sinterleme çevrimi.....	29
Şekil 5.4 : W-Co-C faz diyagramında stokiometrik WC ve Co dikey kesiti.....	29
Şekil 5.5 : WC-Co ikili faz diyagramı ve WC-ağ. % 6 Co için sinterleme çekmesi..	30
Şekil 5.6 : Karbon miktarının eğme mukavemeti üzerine etkisi	31
Şekil 6.1 : (a) SPEX TM yüksek enerjili bilyeli öğütücü, (b) Kapalı ortam kutusu.....	33
Şekil 6.2 : Tek eksenli hidrolik pres	34
Şekil 6.3 : MALVERN INSTRUMENTS TM Lazer partikül boyut ölçüm cihazı	35
Şekil 6.4 : BRUKER TM X Işınları difraktometresi	35
Şekil 6.5 : (a) STRUERS TM Bakalite alma cihazı, (b) STRUERS TM Parlatma cihazı	36
Şekil 6.6 : SHIMADZU TM Mikrosertlik test cihazı	36
Şekil 6.7 : Precisa TM XB220A marka hassas terazi	37
Şekil 6.8 : Taramalı elektron mikroskopları; a) Jeol TM -JSMT330, b) Jeol TM -JSM7000F.....	37
Şekil 7.1 : ROTA-I için akış şeması	39
Şekil 7.2 : ROTA-II için akış şeması	40
Şekil 7.3 : ROTA-III için akış şeması	40
Şekil 7.4 : Tozların hazırlanışından sonra yapılan deneysel çalışmalar için akış şeması.....	41
Şekil 7.5 : Sinter çevrimi.....	41

Şekil 7.6 : Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; a) WC ve b) Co	42
Şekil 7.7 : Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılımları; a) WC ve b) Co.....	42
Şekil 7.8 : WC başlangıç tozu için XRD diyagramı.....	43
Şekil 7.9 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüleri; a) 20 dk, b) 1 sa, c) 3 sa, d) 6 sa, e) 12 sa ve f) 24 sa.....	44
Şekil 7.10 : Farklı sürelerde MA'mış tozların partikül boyut dağılımları; a)1 sa, b)3 sa, c)6 sa, d)12 sa, e)20 dk, 12 sa ve 24 sa için karşılaştırma	45
Şekil 7.11 : Farklı sürelerde MA ile hazırlanmış tozların XRD diyagramları.....	46
Şekil 7.12 : ROTA-II ile hazırlanmış tozların SEM görüntüleri; a) % 25, b) % 50, c) % 75 ve d) % 100.....	47
Şekil 7.13 : MA süresinin ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkisi...	48
Şekil 7.14 : Sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (ROTA-I); a) 20 dk MA, b)12 sa MA c) 24 sa MA	49
Şekil 7.15 : Sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları (ROTA-I); a) 20 dk MA, b) 24 sa MA, c) 1, 3, 6 ve 24 sa MA için karşılaştırması.....	51
Şekil 7.16 : Sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri (ROTA-I).....	51
Şekil 7.17 : MA toz oranı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri (ROTA II).....	52
Şekil 7.18 : Sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları (ROTA II).....	53
Şekil 7.19 : Sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (ROTA II); a) % 0, b) % 25, c) % 50, d) % 75 ve e) % 100.....	55
Şekil 7.20 : Sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri (ROTA-II).....	56
Şekil 7.21 : WC-6Co-0.2VC bileşiminde 20 dk ve 24 sa MA için XRD diyagramı.....	58
Şekil 7.22 : WC-6Co-0.2VC bileşiminde a)20 dk ve b)24 sa MA için SEM görüntüleri.....	58
Şekil 7.23 : WC-6Co-1Nb bileşiminde 20 dk ve 24 saat MA için XRD diyagramı.....	59
Şekil 7.24 : WC-6Co-1Nb bileşiminde a)20 dk ve b)24 sa MA için SEM görüntüleri.....	60
Şekil 7.25 : WC-6Co-1W bileşiminde 20 dk ve 24 sa MA için XRD diyagramı.....	60
Şekil 7.26 : WC-6Co-1W bileşiminde a)20 dk ve b)24 sa MA için SEM görüntüleri.....	61
Şekil 7.27 : W ve C katkılarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkisi.....	62
Şekil 7.28 : Ağ. % 5, 3, 1 W, ağ. % 0.05, 0.1, 0.5, 0.1 C katkılı ve katkısız numunelerin XRD diyagramlarının karşılaştırması.....	63
Şekil 7.29 : Farklı katkılar ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri; a)5W, b)3W, c)1W, d)katkısız, e)0.05C, f)0.1C, g)0.5C, h)1C.....	64
Şekil 7.30 : W ve C katkılarının sertlik değerleri üzerine etkisi	65
Şekil A.1 : Co tozunun TA sonrası SEM görüntüleri; a), b) mikro ve c), d) nano	73
Şekil A.2 : Ni tozunun TA sonrası SEM görüntüleri; a), b) mikro ve c), d) nano.....	74
Şekil B.1 : 94WC-6Co 20 dk MA a) 5000x, b) 10000x ve c) 50000x	75
Şekil B.2 : 94WC-6Co 24 sa MA a) 5000x, b) 10000x ve c) 30000x	76
Şekil B.3 : WC-6Co-0.2VC bileşiminde 24 saat MA ile üretilmiş numune için SEM görüntüleri.....	76
Şekil B.4 : WC-6Co-1W bileşiminde 24 saat MA ile üretilmiş numune için SEM görüntüleri	77

MEKANİK ALAŞIMLAMAMANIN WC - Co SERT METAL SİSTEMİNİN SİNERLEME DAVRANIŞI ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

Sementit karbürler, sert karbür parçacıklarının sünek ve tok bağlayıcı matris ile birbirine bağlandığı, sert ve aşınma dayanımı yüksek refrakter kompozitleri temsil eder. Sert metaller, karbürlerin (WC, TiC, TaC) yüksek sertlik ve mukavemet özellikleriyle metalik bağlayıcının (Co, Ni, Fe) tokluk özelliğini birleştirirler. Bunların metal kesme, ahşap, plastik, kompozit ve yumuşak seramiklerin talaşlı imalatı, madencilik, inşaat ve askeri uygulamalar gibi çok geniş kullanım alanları vardır.

Farklı uygulamalar için sementit karbürlerin geliştirilmesi ihtiyacı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu malzemeler 1000°C civarındaki sıcaklıklarda, yüksek darbe yüklerinde, termal şok, abrazyon aşınma ve şiddetli yorulma gibi çok ağır çevresel koşullarda kullanılmaktadır. WC-Co tipi sementit karbür sahip olduğu fiziksel, mekanik ve performans özellikleri nedeniyle bu şartlar altında kullanılabilen tek sert metaldir. Buna rağmen; sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma dayanımı özelliklerinin uygun kombinasyonda geliştirilmesi ihtiyacı önemli oranda mevcuttur.

Son yirmi yılda, yapılan çalışmalar nanokristal tane yapısında sementit tungsten karbür malzemeler üretmek amacıyla nano boyutlu tungsten karbür tozu sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Nanoboyutlu tungsten karbür ve tungsten karbür-kobalt kompozit toz üretimi için; geleneksel katı hal sentezi, kimyasal buhar reaksiyonu ve biriktirme gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır.

Çeşitli yöntemlerle bu tozların üretimi mümkün olsa da, sinterleme sırasında tane büyümesinin kontrolünde karşılaşılan güçlükler nedeniyle nano boyutlu WC-Co (WC tane boyutu < 100 nm) üretimi oldukça zordur. Sinterleme sırasındaki tane büyümesini önlemek amacıyla VC, Cr₃C₂, NbC ve TaC gibi katkıların sisteme eklenmesi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, mekanik alaşımlamanın WC-Co sert metal sisteminin sinterleme davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Mekanik alaşımlama yöntemiyle hazırlanan 94WC-6Co içeriğindeki tozlara sıvı faz sinterleme uygulanmıştır. Mekanik alaşımlama süresi, mekanik alaşımlanmış toz oranı değişimi ve VC, Nb, W ve C katkılarının yoğunluk, mikroyapı ve faz oluşumları üzerine etkileri incelenmiştir.

EFFECT OF MECHANICAL ALLOYING ON THE SINTERING BEHAVIOUR OF WC-Co HARDMETAL SYSTEM

SUMMARY

Cemented carbides represent a group of hard and wear-resistant refractory composites in which hard carbide particles are bound together by a ductile and tough binder matrix. Hardmetals combine the high hardness and strength of the carbides (WC, TiC, TaC) with the toughness of the metallic binder (Co, Ni, Fe). Their application is extremely widespread and includes metal cutting, machining of woods, plastics, composites and soft ceramics, mining, construction and military components.

The need for improved cemented carbides for various applications is rapidly growing. Such tools work under extremely harsh operating conditions including temperatures of nearly 1000 °C, high impact loads, thermal shock, intensive abrasive wear and severe fatigue. WC–Co cemented carbides is the only type of hard materials that can be employed in such an unfavorable environment due to the unique combination of physical, mechanical and performance properties. However, the development of novel cemented carbides with improved combinations of hardness, fracture toughness and wear resistance is now the task of great importance.

Over the past two decades, research efforts have been directed towards the synthesis and sintering of nanosized tungsten carbide powders in order to manufacture cemented tungsten carbide materials with nanocrystalline grain structure. With regard to the synthesis of nanosized powders, many different process technologies such as; conventional solid state synthesis, chemical vapour reaction and deposition have been introduced to produce nanostructured tungsten carbide and tungsten carbide–cobalt composite powders.

Although commercial processes are now available for producing sintered WC–Co with ultrafine grain sizes (<200 nm), controlling grain growth during sintering remains a critical technology challenge. Addition of grain growth inhibitors such as VC, Cr₃C₂, NbC and TaC to the system is a common practice, so as to avoid grain growth during sintering.

In this study, effect of mechanical alloying on the sintering behaviour of WC-Co hardmetal system was investigated. Powders having the composition of 94WC-6Co were liquid phase sintered. The effect of mechanical alloying time, mechanical alloyed powder fraction and VC, Nb, W and C additions to the system on the density, microstructure and phase formations were investigated.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Kompozit malzemeler; iki ya da daha fazla farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle üretilen, kullanılan malzemelerin farklı özelliklerini belirli oranlarda gösteren, esas malzemeye göre istenen uygulama için daha uygun özelliklere sahip malzemelerdir (Schwartz, 1984). Genellikle kompozitler, yüksek mukavemetli takviye malzemesinin matris malzemesiyle çevrelendiği malzemeler olarak tanımlanırlar (Schwartz, 1997).

Sert metaller (sementit karbür) sert karbür parçacıklarının sünek ve tok bağlayıcı matris ile birbirine bağlandığı, sert ve aşınma dayanımı yüksek refrakter kompozitleri temsil eder. Kovalent karbürlerin (WC, TiC, TaC) yüksek sertlik ve mukavemet özelliği ile metalik bağlayıcıların (Co, Ni, Fe) tokluk özelliklerini birleştirirler (Lassner ve Schubert, 1999).

Sementit karbürler; mikrometre boyutlu karbür tanelerinin bağlayıcı metal fazıyla sarıldığı, sert ve tok malzemeler olup, karbür ve metal tozlarının 1300-1500°C civarında sıvı faz sinterlenmesiyle üretilirler. Literatürde, WC-Co üretimiyle ilgili en eski bilgi 1923 yılına aittir. TiC ve diğer kübik karbürlerin (TaC, NbC, HfC, vb) bu sert metal sistemine ilavesiyle ciddi performans artışı gözlenmiştir (Hans Olof Andren, 2001). İlerleyen zamanlarda, üretilen bu sert metallere TiC, TiN, TiCN, Al₂O₃, HfC, HfN, ZrN, AlON ve bunların çeşitli kombinasyonları ile çok tabakalı kaplamalar uygulanmıştır (Lassner ve Schubert, 1999).

Farklı uygulamalar (madencilik, inşaat, vb) için sementit karbürlerin geliştirilmesi ihtiyacı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu malzemeler 1000°C civarındaki sıcaklıklarda, yüksek darbe yüklerinde, termal şok, abraziv aşınma ve şiddetli yorulma gibi çok ağır çevresel koşullarda kullanılmaktadır. WC-Co tipi sementit karbür sahip olduğu fiziksel, mekanik ve performans özellikleri nedeniyle bu şartlar altında kullanılabilen tek sert metaldir. Buna rağmen; sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma dayanımı özelliklerinin uygun kombinasyonda geliştirilmesi ihtiyacı önemli oranda mevcuttur. (Konyashin, 2008; Acchar, 2004).

Nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesiyle çeşitli malzemelerin fiziko-mekanik ve performans özellikleri üzerine yenilikler yapılabilmektedir (Konyashin, 2008). Mekanik alaşımlama yöntemi, yüksek enerjili bir öğütme prosesi olması dolayısıyla nanokristal toz karışımları hazırlamak için kullanılan alternatif bir yöntemdir (Suryaranayana, 2001; Menendez, 2007; Fang, 2005; Xueming, 1998; Mi ve Courtney, 1997). Nanokristal tane yapılı sementit karbür üretimi için nano yapılı tungsten karbür sentezi ve sinterlenmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Nano kristal yapılı sementit karbürler, bu malzemelerin mekanik özelliklerinin önemli ölçüde geliştirilmesi potansiyeline sahiptir. Nanoboyutlu tungsten karbür ve tungsten karbür-kobalt kompozit toz üretimi için; geleneksel katı hal sentezi, kimyasal buhar reaksiyonu ve biriktirme gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır (Fang, 2008).

Çeşitli yöntemlerle bu tozların üretimi mümkün olsa da, sinterleme sırasında tane büyümesinin kontrolünde karşılaşılan güçlükler nedeniyle nano boyutlu WC-Co (WC tane boyutu < 100 nm) üretimi oldukça zordur. Nano tozlardan geleneksel TM yöntemleriyle üretilmiş en ince taneli sementit karbür mikroyapısı ortalama $0.2 \mu\text{m}$ boyutlu WC taneleri içerdiğinden, bu malzeme nanomalzeme olarak düşünülemez (Konyashin, 2008; Fang, 2008). İnce partiküllerden oluşan tozlar sinterlenirken daha düşük sıcaklıklar ve sinterleme süreleri kullanılabilir (Cheney, 1984). Tane boyutu 10-100 nm aralığında tozlar kullanılarak yapılan çalışmalarda, birbirinden ayrı tanelerin farklı sıcaklıklarda ergidiği, bazı durumlarda ötektik sıcaklığının da altına indiği görülmüştür. Bu durumda katılaşmanın da ergime noktasının altında gerçekleşmesi bileşim farklılıklarına neden olmuştur. Çok ince taneli tozların çok yüksek yüzey alanı değerlerine sahip olmalarının bu duruma neden olduğu düşünülmektedir (Harmat, 2001).

Sinterleme sırasındaki tane büyümesini önlemek amacıyla VC, Cr_3C_2 , NbC ve TaC gibi katkıların sisteme eklenmesi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Allibert, 2001; Upadhyaya, 2001). Kullanılan bu katkıların sistem üzerindeki etkinliği VC, Cr_3C_2 , NbC, TaC, TiC, ZrC ve HfC şeklinde sıralanmaktadır (Lei, 2007). Bahsedilen bu katkıların avantaj ve dezavantajları birbirinden farklıdır (Upadhyaya, 2001a). VC malzemenin sertliğini yüksek derecede artırır ve tane büyümesi önleyici olarak en etkin katkıdır. Öte yandan malzemenin tokluğunu ve yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncini düşürür. Ağ. %1'den fazla katıldığında, oldukça büyük $(\text{W,V})\text{C}_x$ taneleri oluşturarak malzeme özelliklerini oldukça düşürür (Hashe, 2007;

Lei, 2007). Cr_3C_2 sisteme az miktarda eklendiğinde malzemenin korozyon direncini yükseltir (Lei, 2007). Bu nedenlerle, katkılar farklı oranlarda ve birlikte kullanılır (Lay, 2002).

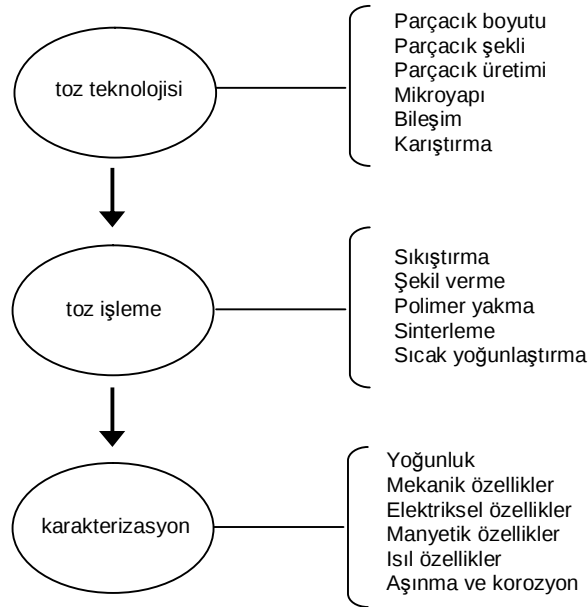
WC-Co sisteminin sinterlenmesinde C miktarı büyük önem taşımaktadır. W/C atomik oranı 1'e yakın olduğunda WC, β fazı (bağlayıcı) ve sıvı faz kararlıdır. C miktarı düştüğünde gevrek karakterli η fazı oluşur (Upadhyaya, 2001c; Menendez, 2007; Kurlov ve Rempel, 2007). C miktarının artırılması ise sistemde bulunan serbest C son ürün özelliklerini olumsuz yönde etkiler (Upadhyaya, 2001a).

WC-Co sisteminin mikroyapısı incelendiğinde, sıvı faz sinterlemesi sonrasında WC taneleri genelde tepesi kesilmiş üçgen prizma şeklindedir. Delanoë ve Lay'in çalışmasında WC tane şeklinin C/W oranına bağlı olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda C/W oranı prizmatik yüzler arası anizotropide limitli bir etkiye sahipken, bazal ve prizmatik yüzler arasındaki anizotropide önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür (Delanoë ve Lay, 2009). Bunun dışında; WC kristal yüzeylerine göre, mekanik özellikler anizotropi gösterir. Üçgen ya da hekzagonal tabakalar şeklinde kristallenmiş WC taneleri içeren sert metallerin; (001) yönünde yüksek sertlik, (100) yönünde yüksek elastik modül değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Kobayashi ve diğ., 1999).

Bu çalışmanın amacı yukarıda bahsedilen durumlar gözönünde bulundurularak, mekanik alaşımlamanın WC-Co sisteminin sinterleme davranışı üzerine etkilerinin incelenmesidir. Tozların hazırlanması için yüksek enerjili bir öğütme prosesi olan mekanik alaşımlama yöntemi tercih edilmiştir. Farklı rotalardan hazırlanmış tozlar ve sinterlenmiş numuneler için mekanik alaşımlamanın etkileri incelenirken, VC, Nb, W ve C katkılarının mikroyapı ve faz gelişimi üzerine etkileri incelenmiş olup, TÜBİTAK 105M063 no'lu "Nano Boyutlu Volfram (W), Kobalt (Co), Nikel (Ni) Metal Tozlarının Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi ve Bu Tozların Toz Metalurjisi (TM) Yöntemleriyle İleri Teknoloji Malzemelerine Dönüştürülmesi" başlıklı proje kapsamında WC-Co sisteminde gerçekleştirilen çalışmalar bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır. EK A'da bahsi geçen proje kapsamında yapılan çalışmalardan bahsedilmektedir.

2. TOZ METALURJİSİ

TM, tozların çeşitli işlemlerden geçirilerek yararlı mühendislik parçalarına dönüştürülmesi ile ilgilenir. Şekil 2.1’de TM’nin ana adımları verilmiştir. Toz teknolojis; parçacık üretimi ve üretilen parçacıkların şekli ,boyutu, mikroyapısı, bileşimi ve besleme stoğu için karıştırma özellikleriyle ilgilenir. Toz işleme adımı tozların sıkıştırılarak şekillendirilmesini ve sinterlenmesini kapsar. Yumuşak tozlar tam yoğunluğa yakın preslenebilir. Sert tozlar preslenmeye dirençli olduklarından polimer katkıları kullanılır ve kullanılan polimer sinterleme işleminden önce yakılır. Üçüncü adımda üretilen parçaların karakterizasyonu yer alır. TM’nin önemli avantajlarından birisi mikroyapı kontrolüdür (Sarıtaş ve diğ., 2007).



Şekil 2.1 : TM’nin ana adımları.

Aynı boyut, şekil ve malzeme kullanılarak üretilen parçalar için TM ve diğer yöntemler karşılaştırıldığında, TM ile üretilen parçalarda düşük mukavemet ve mekanik özellikler gözlenmekteydi. Geleneksel presleme ve sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilen parçaların şekil, boyut, üretim miktarı ve mekanik özellikler açısından belirli kısıtlamalar mevcuttur. Enjeksiyon kalıplama, sıcak izostatik presleme (HIP) gibi yöntemlerin geliştirilmesiyle bu kısıtlamalar ortadan kaldırılmış ve TM üretim kapasitesi yükseltilmiştir (Lindroos, 2004).

TM’nde kullanılan birçok mühendislik parçacığının (metaller, seramikler ve plastikler) boyutu 0.1 ile 200 mikron arasında değişir. Seramik parçacıklar genellikle daha küçükken, plastik parçacıklar daha büyüktür. Bunun dışında, tozun yüzey alanı hacim oranı önemli bir parametredir (Sarıtaş ve diğ., 2007).

Toz parçacıkları sıkıştırıldığında; hacim hareketi, parçacıkların yeniden düzenlenmesi, parçacık deformasyonu, kırılması veya bölünmesi gibi nedenlerden dolayı yoğunluk artışı gözlenir. Bu mekanizmalardan hangisinin öne çıkacağı kullanılan tozun özelliğine bağlıdır. Saf metal tozları genellikle daha kolay deforme edilebilir ve bu deformasyon, şekillendirme sırasında gerçekleşir. Seramik tozları daha gevrek ve kırılıgandır (Newkirk ve Kosher, 2004). Çizelge 2.1’de farklı malzemeleri şekillendirmek için uygulanan basınç değerleri verilmiştir (Newkirk ve Kosher, 2004).

Çizelge 2.1 : Farklı uygulamalar için sıkıştırma basınçları
(Newkirk ve Kosher, 2004).

Uygulama	Sıkıştırma Basıncı (MPa)
Gözenekli Metaller	40-70
Refrakter metaller ve karbürler	70-200
Gözenekli mil yatakları	146-350
Orta yoğunluklu demir ve çelik	275-690
Yüksek yoğunluklu bakır ve alüminyum	250-275
Yüksek yoğunluklu demir ve çelik	690-1650

Tüm üretim yöntemlerinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları, uygulanacak işlemin ekonomik ve başarılı olması için göz önünde bulundurulmalıdır. Geleneksel TM ile üretilen parçaların son boyutları ve düzgün yüzeyleri nedenleriyle talaşlı imalata ihtiyaç azalır. Döküm ve talaşlı imalat yöntemlerinin aksine kullanılan malzeme boşa harcanmaz. Karmaşık şekilli parçalar yüksek üretim hızlarında üretilebilir. Çeşitli bileşimlerde ve özelliklerde parçalar üretmek mümkündür. Bunların dışında, kalıntı porozite ve yoğunluk farklılıkları nedeniyle mekanik özellikler düşebilir. Toz malzemelerin yüksek fiyatı, şekillendirme için kullanılan kalıpların üretim maliyeti bu yöntemle parça üretiminin dezavantajlarıdır (Newkirk ve Kosher, 2004). Şekil 2.2’de otomotiv ve havacılık endüstrileri için TM ile üretilmiş parçalardan bazı örnekler gösterilmektedir (Kainer, 2006).



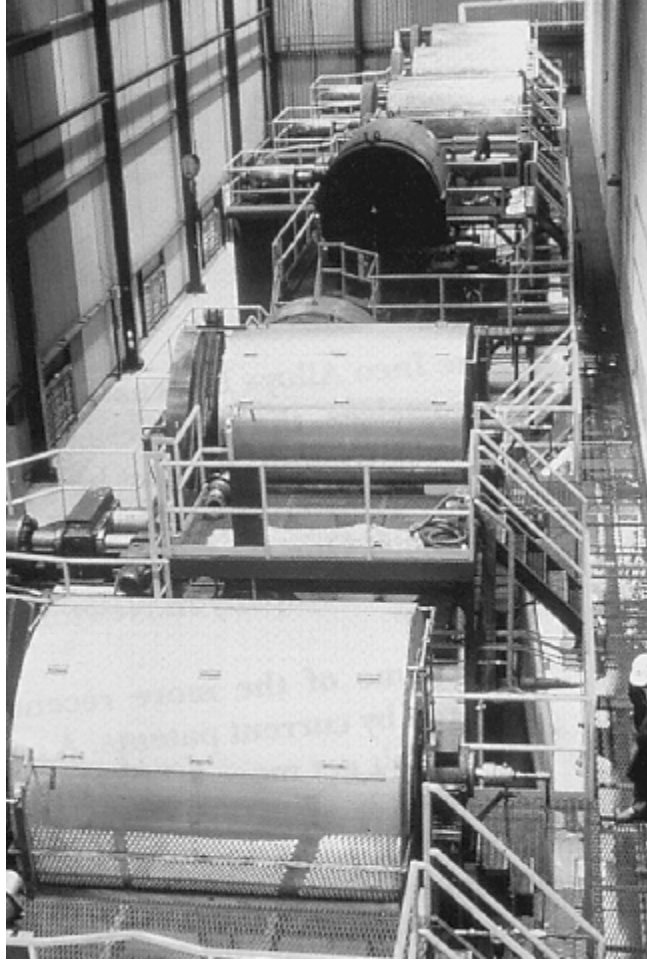
Şekil 2.2 : Otomotiv ve havacılık endüstrileri için TM ile üretilmiş parçalar (Kainer, 2006).

3. MEKANİK ALAŞIMLAMA

Mekanik alaşımlama (MA) saf toz karışımlarından homojen malzeme üretim yöntemidir. Bu proses 1966'da John Benjamin ve çalışma arkadaşları tarafından Paul D. Merica Research Laboratory of the International Nickel Company (INCO)'de geliştirilmiştir. Çalışmanın amacı, gaz türbini uygulamaları için yüksek sıcaklık dayanımlı oksit dispersiyonu ile orta sıcaklık dayanımlı birincil gamma çökeltisini birleştirerek, nikel esaslı süperalaşım üretimidir. Uygun alaşımlama katkıları ile korozyon ve oksidasyon direnci sağlanmıştır (Suryaranayana, 2001).

MA istenen orandaki tozların, aşındırıcılar (genel olarak çelik bilye) ile karıştırıcı ortama yerleştirilmesi ve istenen süre boyunca öğütülmesidir. Öğütme süresi her toz taneciğinin içeriğinin başlangıçtaki oranda kaldığı, kararlı durum oluşana kadar geçen süredir. İstenen mikroyapı ve özelliklere ulaşmak amacıyla, öğütülen toz şekillendirilir ve ısıtılma işlemi uygulanır. Şekil 3.1'de MA için ticari üretim boyutunda bilyeli öğütücü gösterilmektedir (Suryaranayana, 2001).

MA'da kullanılan başlangıç tozları, parçacık boyutları 1–200 μm arasında değişen ticari saf tozlardır. Öğütme işleminin ilk birkaç dakikasında toz boyutu hızlı bir şekilde azaldığından, başlangıç toz boyutu kritik bir önem taşımamaktadır. Kullanılan başlangıç tozları; saf metaller, master alaşımlar, ön alaşımlanmış tozlar ve refrakter bileşikler olmak üzere 4 kategoriden oluşmaktadır. MA'nın ilk uygulamalarında bağlayıcı faz olarak hacimce en az % 15 oranında sünek metaller kullanılmaktaydı. Daha sonra tamamen gevrek malzemelerden oluşan karışımların da bu yöntem ile başarıyla alaşımlanabilmesi sonucunda, sünek-sünek, sünek-gevrek ve gevrek-gevrek toz karışımları öğütülerek istenen alaşımlar üretilebilmiştir (Suryaranayana, 2001).

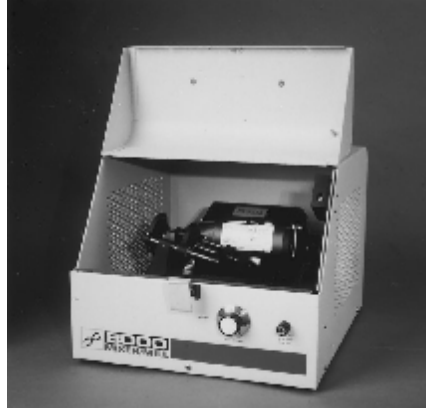


Şekil 3.1 : MA için ticari üretim boyutunda bilyeli öğütücü (Suryaranayana, 2001).

3.1. Kullanılan Öğütücü Çeşitleri

3.1.1. Spex

Genellikle laboratuvar araştırmalarında kullanılan SPEX öğütücü, bir defada 10-20 g toz öğütebilir. İleri-geri çalkalama ve yanal hareketler ile bilyeler numuneyi öğütür ve karıştırır. Kabin 5 cm genlikte ve 1200 d/d hızda hareket etmesi ile bilyeler 5m/s hıza ulaşır ve bu nedenle SPEX yüksek enerjili öğütücü kategorisindedir. Bu cihaz için öğütme kapları paslanmaz çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, silikon nitrür gibi malzemelerden yapılmaktadır (Goff, 2003; Suryaranayana, 2001). Şekil 3.2’de SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler görülmektedir.



Şekil 3.2 : SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler (Suryaranayana, 2001).

3.1.2. Atritör

Bu öğütücü tipinde fazla miktarlarda toz öğütülebilir. Öğütme esnasında bilyelerin hızı 0.5 m/s kadardır ve bu nedenle düşük enerjili öğütücü kategorisindedir. Ticari olarak farklı büyüklük ve kapasitelerde atritörler mevcuttur. Öğütücü kaplar; paslanmaz çelik veya paslanmaz çelik kaplanmış alümina, silisyum karbür, silisyum nitür, zirkonya malzemelerinden yapılmıştır. Öğütülecek toz aşındırıcı bilyelerle bu kaplara yerleştirilir ve 250 d/d hızla dönen ve kolları olan bir şaft ile karıştırılır (Suryaranayana, 2001).

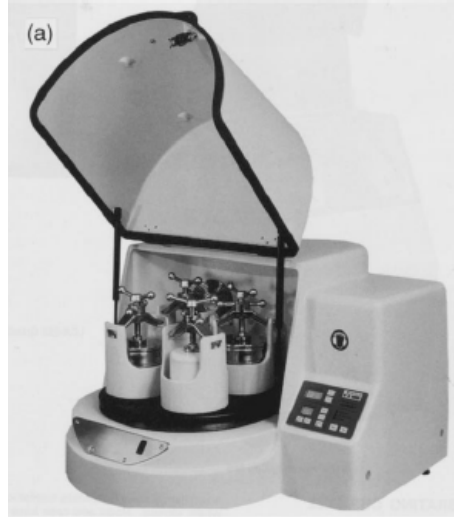


Şekil 3.3 : Atritörün şematik gösterimi (German, 1994).

Atritörle öğütülmüş tozlar Gauss dağılımı gösterirler. Bu tozlardan partikül boyutu olarak heterojen bir karışım elde edilir ve bunun sonucunda sinterleme sırasında karbür tanelerinin daha fazla büyümesine neden olur (Lassner ve Schubert, 1999).

3.1.3. Gezegen Tipi Öğütücü

Bir defada birkaç yüz gram mertebesinde toz öğütülebilir. Dönen bir disk üzerine yerleştirilmiş kaplar kendi etrafında dönerler. Öğütücü kaplar ve bilyeler silisyum nitrür, zirkonya, kromçeliği, tungsten karbürden yapılmaktadır. Gezegen tipi öğütücüde (Şekil 3.4) bilyelerin lineer hızı SPEX'e göre daha yüksek olsa da SPEX'te çarpışma frekansı daha yüksektir. Bu nedenle gezegen tipi öğütücü düşük enerjili öğütücü kategorisindedir (Suryaranayana, 2001).

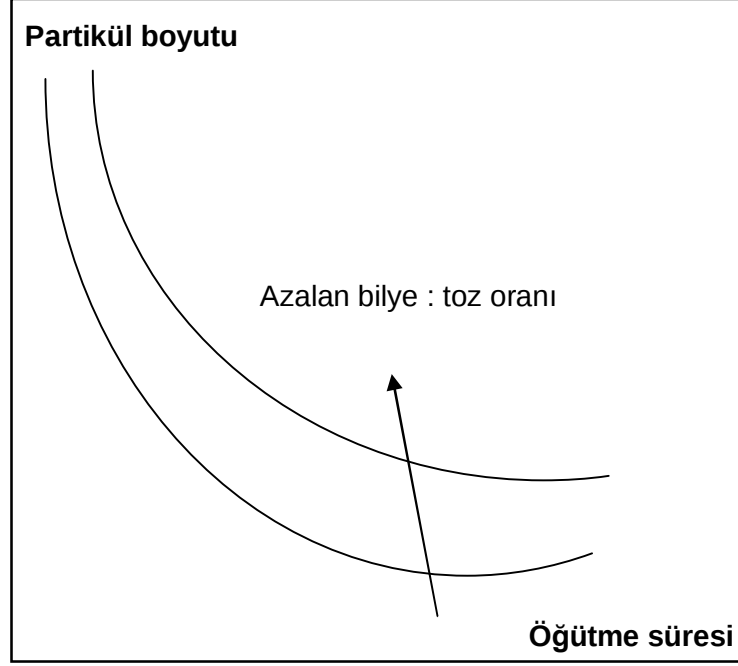


Şekil 3.4 : Gezegen tipi öğütücü (Suryaranayana, 2001).

3.2. Proses Değişkenleri

MA karmaşık bir proses olduğundan istenen sonuca ulaşabilmek için bir çok değişken optimize edilmelidir. Öncelikle yukarıda bahsedilen öğütücü çeşitleri kapasiteleri, çalışma hızları ve sıcaklıkları bakımından farklılıklar göstermektedir. Öğütülecek tozun çeşidine ve miktarına göre uygun cihaz seçilmelidir. SPEX ile tozların alaşımlanması sağlanırken, gezegen tipi ile fazla miktarda toz öğütülebilir. Öğütücü kabın yapıldığı malzeme tozun kirlenmesi üzerine etkilidir. Bunların dışında, karıştırma hızı artırılarak toza verilen enerji miktarı artırılır. Buradaki kısıtlama; yüksek hızlarda bilyelerin kabın iç yüzeyini aşındırması ve ortamın sıcaklığının çok yükselmesidir. Sıcaklığın artması, difüzyonu etkileyerek homojenizasyonu ve alaşımlamayı kolaylaştırır da; bazı durumlarda doymuş katı çözeltilerin dekompozisyonuna, istenmeyen yarı kararlı fazların oluşumuna veya tozun kontaminasyonuna neden olabilir (Suryaranayana, 2001).

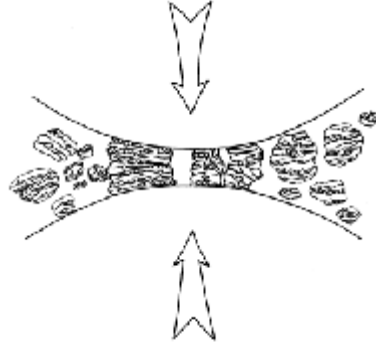
Öğütme süresi prosesin en önemli parametresidir. Kullanılan cihaz, bilye : toz oranı ve öğütme sıcaklığı göz önünde bulundurularak seçilmelidir. Tane inceltme hızı öğütme enerjisi ve bilye:toz oranı ile artarken, sıcaklık artışı ile düşer. Öğütme süresi artıkça, tozun kontaminasyonu da artar (Suryaranayana, 2001). Şekil 3.5’de partikül boyutunun öğütme süresi ile azalma davranışı gösterilmektedir.



Şekil 3.5 : Partikül boyutunun öğütme süresi ile azalması (Suryaranayana, 2001).

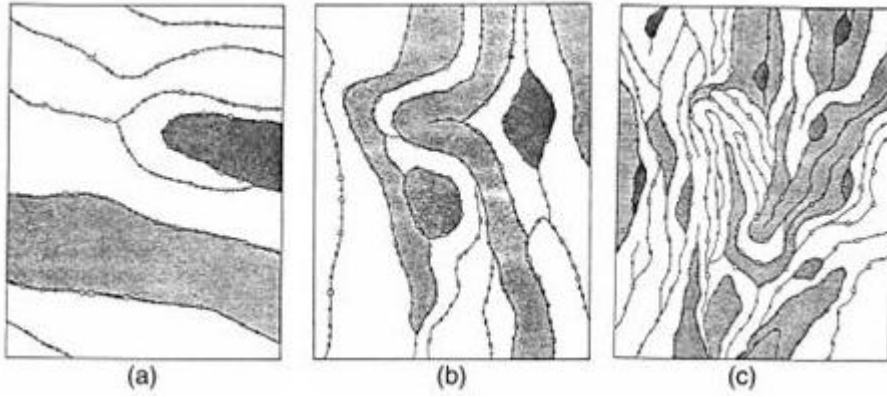
3.3. Alaşımılama Mekanizması

Yüksek enerjili öğütme sırasında toz partikülleri tekrar tekrar soğuk kaynak ile birleşir ve kırılır. Bilyelerin çarpışması ile üretilen kuvvet, partiküllerde plastik deformasyona ve bunun sonucunda sertleşerek kırılmalarına neden olur. Kırılma sonucu oluşan yeni yüzeyler birbirine kaynar ve bu şekilde partikül boyutunda düşüş gözlenir. Eğer sünek-sünek veya sünek-gevrek malzeme kombinasyonu kullanılıyorsa, öğütme işleminin başında partiküller yumuşaktır ve birbirlerine kaynaşarak daha büyük partiküller oluşturma eğilimindedir. Bu aşamada kompozit partiküller tabakalanmış bir yapıya sahiptir. Devam eden deformasyon ile bu partiküller sertleşir ve kırılır (Suryaranayana, 2001).



Şekil 3.6 : Bilye-toz-bilye çarpışmasının şematik gösterimi (Suryaranayana, 2001).

Sünek-gevrek faz kombinasyonu düşünüldüğünde, öğütmenin ilk aşamalarında, sünek metal tozu partikülleri bilye - toz çarpışmaları ile yassılaştırılır, gevrek partiküller parçalanır. Parçalanmış gevrek partiküller sünek partiküller arasına hapsolür. Gevrek bileşen lameller arası boşluklar boyunca yerleşir (Şekil 3.7a). Öğütme işlemi devam ettiğinde, sünek partiküller sertleşir, lameller ikizlenir ve tane incelmesi gerçekleşir (Şekil 3.7b). Son aşamada lameller daha da inceler, lameller arası mesafe kısalmır, gevrek partiküllerin çözünmediği durumda sünek faz içinde homojen olarak dağılır (Şekil 3.7c) (Suryaranayana, 2001; Öveçoğlu, 1987).



Şekil 3.7 : Sünek-gevrek toz kombinasyonu için öğütme sırasındaki mikroyapı gelişiminin şematik gösterimi (Suryaranayana, 2001).

Tozlar yeteri kadar öğütüldüğünde ortalama partikül boyutunu artırma eğiliminde olan kaynak ve azaltma eğiliminde olan kırılma süreçleri dengelenmiş olur.

Sonuç olarak, MA sırasında partiküllerin yüksek deformasyona maruz kalması ile dislokasyonlar, boşluklar, istif hataları gibi kristal hataları ve çok sayıda tane sınırı oluşur. Bunlar matris içinde çözünecek atomların difüzyonunu artırır. Öğütme sırasında sıcaklığın artması da bu mekanizmayı olumlu etkileyeceğinden alaşımlama gerçekleştirilmiş olur (Suryaranayana, 2001).

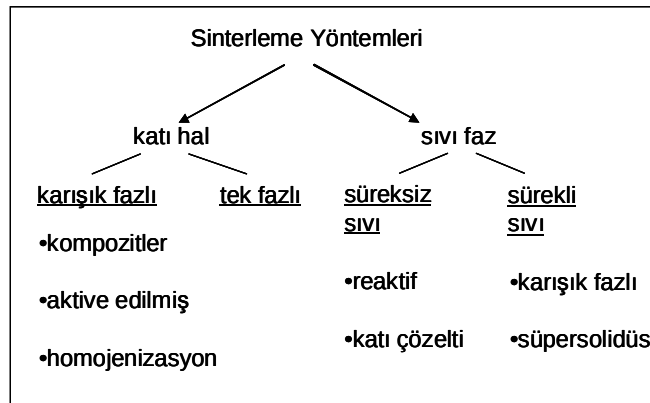
4. SİNERLEME

4.1. Sinterleme Esasları

Sinterleme termal enerji uygulanarak metal ve seramik tozlarından yoğunluk kontrollü malzeme üretim yöntemidir (Kang, 2005). Bu yöntemde partiküller arası gözenekler, kapiler kuvvetler ve atomik difüzyon ile yok edilir (Chen ve Wang, 2000).

Sinterleme, birbirine temas eden parçacıkların boyunlaşmasıyla, yüksek sıcaklıklarda birbirine bağlanmasını sağlar. Yüksek sıcaklıkta atomların difüzyonu ve küçük parçacıkların yüzey enerjisinin azalmasıyla gerçekleşir. Birim hacimdeki yüzey enerjisi, partikül boyutuyla ters orantılıdır. Küçük boyuttaki partiküller daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğundan daha hızlı sinterlenir. Sinterleme sırasında boyun büyümesi yüzey enerjisini azaltırken, tane sınırı enerjisini artırır (Saritaş ve diğ., 2007).

Sinterleme teorisini gösteren en doğru durum, tek fazlı tozların katı hal difüzyonu ile sinterlenmesi durumudur. Fakat; bu durumun pratikte çok küçük bir uygulama alanı vardır. Şekil 4.1’de uygulanan sinterleme yöntemleri (dış basınç uygulanmadan), alt kategorileri ve değişkenleriyle verilmiştir (German, 1996).



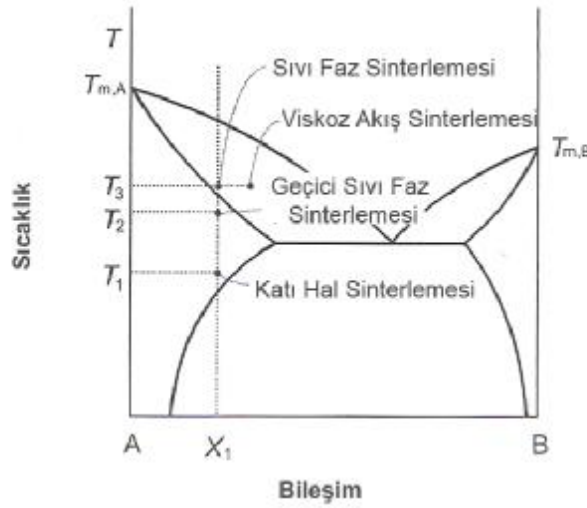
Şekil 4.1 : Sinterleme yöntemleri (German, 1996).

Bir toz sisteminin sinterlenebilirliğini ve sinterlenmiş mikroyapısını belirleyen birçok değişken vardır. Bu değişkenler Çizelge 4.1’de verilmiştir (Kang, 2005).

Çizelge 4.1 : Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler.

Başlangıç malzemeleri ile ilgili değişkenler	Toz	Kimya
	şekil, boyut, boyut dağılımı, aglomerasyon	bileşim, empürite, homojenlik
Sinterleme koşulları ile ilgili değişkenler	Sıcaklık, süre, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı	

Temel olarak sinterleme prosesi katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olmak üzere iki gruba ayrılır. Bunların yanında viskoz akış sinterlemesi ve geçici sıvı faz sinterlemesi gibi yöntemlerde uygulanabilmektedir. Şekil 4.2’de değişik sinterleme mekanizmalarının faz diyagramı üzerinde örneklenmiştir.



Şekil 4.2 : Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri (Kang, 2005).

Bu diyagramda T_1 sıcaklığında ve X_1 bileşiminde A ve B malzemeleri arasında katı hal sinterlemesi meydana gelmektedir. T_3 sıcaklığında ise aynı bileşimdeki malzemede sıvı faz sinterlemesi meydana gelmektedir (Kang, 2005).

Sinterleme mekanizmaları genellikle yüzey, tane sınırı veya kristal kafesinde oluşan difüzyon işlemleridir. Partiküllerin yüksek sıcaklıklara çıkarılmasıyla, atomların hareketi sağlanır ve bu mikroyapıda gözenek giderilmesi ve tane büyümesi gibi geometrik değişimlere neden olur. Aktivasyon enerjisi atomların hareket edebilmesi için gerekli olan en düşük enerji seviyesi olup, malzemeye ve atomlar arası bağ kuvvetlerine bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta hareket edebilen atomların sayısı Arrhenius sıcaklık eşitliği ile verilir (Sarıtış ve diğ., 2007).

Sinterleme sırasında boyun büyümesi ve yüzey alanı azalması gibi hacim değişimleri olur. Eş zamanlı olarak boyutsal çekme, yoğunlaşma, mukavemet, sertlik, elektrik ve

ısı iletkenlik, elastik modülü değişimleri gerçekleşir. Yoğunluk artışı ve gözenek azalmasıyla sinterleme çekmesi gerçekleşir. Çekme ile parçanın kısmi ham yoğunluğu sinterlenmiş kısmi yoğunluğa ulaşır. Yüksek ham yoğunluklu malzemelerden küçük sinterleme çekmeleri ve yüksek son yoğunluklara ulaşılır (Saritaş ve diğ., 2007).

Yoğunlaşma parametresinin (Ψ) izlenmesi de bir başka hacim değişimi takibi yöntemidir. Ψ sinterleme ile olan kısmi yoğunluk değişiminin gözeneksiz katı yoğunluğuna erişmek için gerekli olan yoğunluk değişimine oranıdır (4.1) (German, 1985).

$$\Psi = (\rho_s - \rho_h) / (1 - \rho_h) \quad (4.1)$$

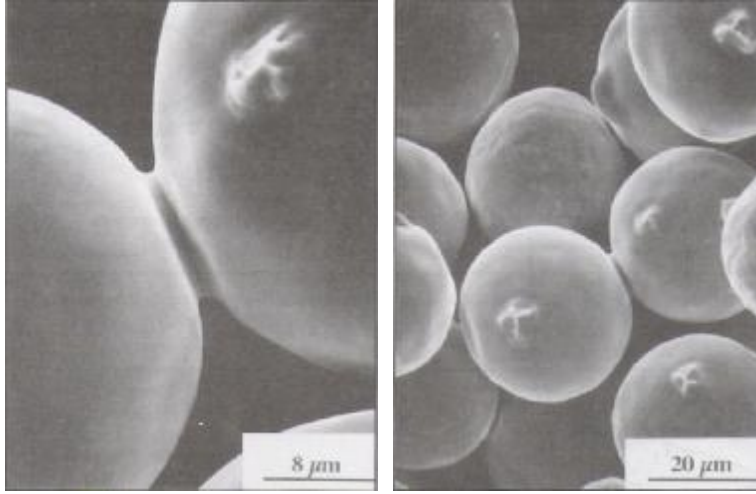
Burada ρ_s sinterlenmiş yoğunluk, ρ_h ham yoğunluktur. Yoğunlaşma, son yoğunluk, yüzey alanı ve çekme oranı sinterleme sırasında parçacıklar arası bağlanma ve gözeneklerin giderilmesi ile ilgili parametrelerdir (Saritaş ve diğ., 2007).

4.2. Katı-Hal Sinterleme Mekanizması

Tek bileşenli sistemlerin katı hal sinterlenmesi, sinterlemeyi en iyi anlatan durumdur. Bu sistemler için dahi tozların ısıtılması ile geçilen adımlar oldukça karmaşıktır (German, 1996).

Yüzey enerjisinin azaltılması sinterlemenin itici gücüdür. Rastgele atom hareketleriyle mikroyapıdaki boşluklar doldurulur. Sinterlemenin başlangıç aşamasında boyun bölgesi oluşur. Boyun bölgesi eyer şeklindedir. Boyun bölgesinin yüzeyi iç bükey ve dış bükey kavislerden oluşur. Bu bölgedeki kavis gerilmeye neden olur ve bu sinterleme gerilmesidir. Partiküller, temas noktalarında herhangi bir dış basınç olmadan basma gerilmesi altındadır. Boyun bölgesinde bir gerilme gradyanı vardır. Küçük bir boyunda gerilme gradyanı oldukça büyük olabilir ve bunun sonucunda taneden boyun bölgesine kütle taşınımı olur. Bu nedenle küçük partiküller daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Küçük partiküllerde boyun bölgesinin doldurulması için daha az sayıda atoma ihtiyaç vardır. Atomların hareket mesafesi daha kısadır ve gerilme daha büyüktür. Bu nedenle küçük partiküller hızlı sinterlenir (Saritaş ve diğ., 2007). Şekil 4.3’de sinterleme sırasında partiküller

arasında meydana gelen boyun oluşumunu gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir (German, 1994).



Şekil 4.3 : Sinterleme sırasında tozlarda meydana gelen boyun oluşumu için SEM görüntüleri (German, 1994).

Sinterlemenin ilk aşamasında her partikül üzerinde birkaç noktada, birbirinden bağımsız boyun büyümesi olur. Gözenekler düzensiz ve köşeli şekildedir. Boyun zamanla dış bükey bölgedeki atomlar tarafından doldurulur ve bu şekilde boyun büyür. İç bükeyliği azalır ve dolayısıyla işlem yavaşlar. Ara aşamada gözenekler yuvarlaklaşır fakat etrafındaki kavis kütle transferi için itici güç olmaya devam eder. Bu aşamada boyunlar birbiri ile etkileşir ve örtüşecek kadar büyür. Yuvarlaklaşmış gözenekler hala dışa açıktırlar. Son aşamada, gözenekler kapalı ve küreseldir. Gözenek sayısı azaldığından tane büyümesi hareketini zorlaştıramaz ve taneler hızla büyür. Malzeme içinde gözeneklere hapsolmuş gaz varsa bu gözenekler tamamen kaybolmaz. Bu durumu önlemek için sinterleme işlemi vakumda yapılır (Sarıtış ve diğ., 2007).

Taşıyım mekanizmaları, itici güçlere karşılık kütle akışının nasıl olduğunu belirler. Yüzey taşıyımı, çekme veya yoğunluk artışı olmayan boyun büyümesini içerir. Birçok malzemenin düşük sıcaklıkta yapılan sinterlemesinde yüzey difüzyonu baskındır. Hacim taşıyım kontrollü sinterleme çekmeye neden olur. Hacim taşıyım mekanizmaları; hacim yayını, tane sınırı yayını, plastik akış ve viskoz akıştır. Bu mekanizmalar genellikle yüksek sıcaklıklarda baskındır (Sarıtış ve diğ., 2007).

4.3. Gözenek-Yapı Gelişimi

Gözeneklerin tane sınırı ile bağlantılı olması iyi sinterleme için önemlidir. Sinterleme sırasında partiküller arasındaki temas noktaları büyüyerek boyun oluşturur. Bundan sonraki süreçte, sinterleme hızını kontrol eden mekanizma tane sınırı ve gözeneklerin düzenlenmesidir. Tane sınırlarının kesişme noktalarındaki girintili-çıkıntılı yapıdaki gözenekler silindirik hale gelir ve yoğunlaşma ile kapalı küre şeklinde gözeneklere dönüşür. Sinterleme ilerledikçe, gözenek-tane sınırı etkileşimi 3 şekilde gerçekleşebilir:

- Gözenekler, tane sınırlarında kalarak tane büyümesini önler.
- Gözenekler, hareket eden tane sınırları tarafından sürüklenerek tane büyümesini yavaşlatır.
- Tane sınırları gözeneklerden koparak ayrılır.

Düşük sıcaklıklarda gözenekler düşük tane büyümesi hızından dolayı tane sınırına bağlı kalır. Sıcaklık yükseldikçe, tane sınırı hareketi gözenekten ayrılmaya neden olur. Yüzey yayını ve buharlaşma-yoğunlaşma ile gözenek hareketi gerçekleşir. Sinterlemede mikroyapı gelişiminin ana belirleyicisi sıcaklıktır (Saritaş ve diğ., 2007).

Gözenekler, tane sınırlarında veya içlerinde yeralırlar. Tane sınırlarında bulunduklarında, gözenekler toplam tane sınır alanını ve enerjisini azaltır. Gözenek ile sınır ayrıldığında, sistemin enerjisi yeni oluşan tane sınırı alanına orantılı olarak artar. Yoğunlaşmanın artmasıyla gözeneklerin yavaş hareketi ve kilitleme kuvvetinin azalması sonucunda gözenekler tane sınırlarından kurtulur. Bu durum, sinterleme ile ulaşabilecek son yoğunluğu kısıtlar. Bu nedenle, sıcaklığın uygun şartlarda artırılması gereklidir. Tam yoğunluğa ulaşmak için gözeneklerin tane sınırlarından ayrılması önlenmelidir. Karşılaşılabilecek en olumsuz durum, iri taneli ve iri gözenekli bir yapıdır (Saritaş ve diğ., 2007).

4.4. Ham Yoğunluğun Sinterlemeye Etkileri

Sinterleme öncesi tozların sıkıştırılması işlemi ham yoğunluğu artırır ve yüksek yoğunluğa ulaşılmasına yardımcı olur. Fakat, yoğunluk gradyanları oluşmasına ve bunun sonucunda çarpılmaya neden olabilir. Çarpılma problemine, toz-kalıp yüzeyi

sürtünmesinden kaynaklanan ham yoğunluk gradyanlarının sinterleme sonrası istenmeyen boyut gradyanlarına dönüşmesi sebep olur. Yüksek sıkıştırma basınçları ile yoğunluğun ve partiküller arası temas boyutunun artması sağlanır. Sinterlenmiş boyun boyutu dayanım ve süneklik gibi özellikleri etkiler. Dolayısıyla, yüksek sıkıştırma basıncı ile daha az sinterleme çekmesi sağlanacağından, daha iyi boyut kontrolü yapılabilir (Sarıtaş ve diğ., 2007).

Dislokasyonlar ve boşluklar, sinterleme boyunca etkileşir ve hacim taşınımı ile yoğunlaşmayı artırır. Dislokasyonlar gözeneklerin yaydığı boşluk akışlarını topladığından, dislokasyon tırmanması ile yoğunlaşma hızı artar. Dislokasyonlarda ortadan kalkan boşluklar, dislokasyonların yeni kayma düzlemlerine hareket etmesini sağlar. Bunlar başlangıç aşamasında dislokasyon yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle daha etkilidir ve ısıtma ile sinterleme hızı 10 ila 100 kat artar (Olevsky, 1998).

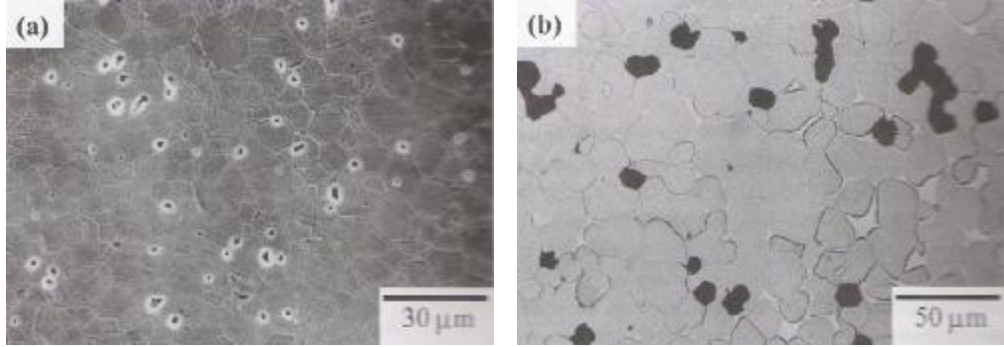
4.5. Sıvı Faz Sinterleme Mekanizması

Sıvı faz sinterleme; en az bir bileşenin solidüs sıcaklığının üzerinde sıvı oluşturduğu, preslenmiş tozların sağlamlaştırılması (consolidation) yöntemidir. Sıvı içerisindeki malzeme taşınımı daha hızlı olduğundan katı hal sinterlemesine göre daha hızlı bir süreçtir (Kang, 2005).

Sıvı faz sinterleme, endüstride birçok parçanın üretiminde kullanılır. İlk kullanımı kil esaslı minerallerden briket üretimidir. Daha sonra porselen, yalıtkan ve refrakterler gibi seramik malzemeler de üretilmiştir. Modern sıvı faz sinterleme teknolojisi, sementit karbür üretimiyle gelişmiştir. Demir, nikel ve kobalt gibi metaller bağlayıcı olarak kullanılmasıyla yüksek yoğunluklu, gözeneksiz karbürler sinterlenerek talaşlı üretim malzemeleri üretilenmiştir (German, 1985).

Sıvı faz sinterleme ile daha hızlı atomik difüzyon sağlandığından, katı faza göre daha hızlı sinterleme yapılır. Dış basınca ihtiyaç duyulmadan kapiler etkiyle katı partiküllerin yüzeyinin sıvı faz ile ıslatılması sağlanır. Bu şekilde partiküller arası sürtünme de azaltıldığından katı parçacıkların daha hızlı düzenlenmesi sağlanır. Sıvı faz sinterleme ile yüksek ergime sıcaklıklı daha sert faz ile sıvı faz oluşturan düşük ergime sıcaklıklı metalden iki fazlı kompozit malzemeler üretilir (German, 1985).

Şekil 4.4'te katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesinde elde edilen mikroyapılar görülmektedir (Kang, 2005).



Şekil 4.4 : (a) Katı hal sinterlemesi, (b) Sıvı faz sinterlemesi sonrası elde edilen mikroyapılar (Kang, 2005).

Toz partikülleri, ergime sıcaklığının yarısı civarında yüzey alanını azaltarak birbirlerine bağlanırlar. Sıvı faz sinterlemede sinterleme sıcaklığında katı partiküllerin yanısıra sıvı faz oluşur ve bu durum partiküller arası bağlanmayı artırır. Bunun dışında; gözenek yapısını değiştirir ve mukavemet, süneklik, iletkenlik ve korozyon direnci gibi özellikleri etkiler (German, 1985).

4.6. Termodinamik ve Kinetik Faktörler

Sıvı faz sinterleme davranışını en belirleyici faktör yüzey enerjileridir. Başarılı bir sıvı faz sinterleme için kriterler ;

- düşük sıcaklıkta sıvı oluşumu
- katı fazın sıvı içinde çözünürlüğü
- sıvının katı fazı ıslatması

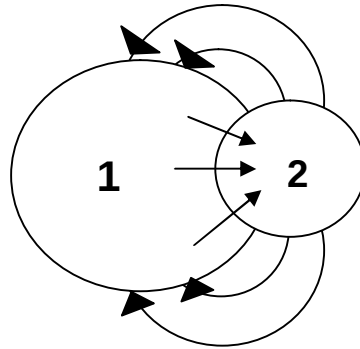
Bu şartlarda sıvı yayılarak yüzey enerjisini düşürür. Katının sıvı içinde çözünmesiyle, hacimce yüksek oranda katı faz içeren malzemelerde porozite giderilebilir. Bunun dışında, tane büyümesi hızı katı-sıvı yüzey enerjisiyle artar (German, 1985).

Yüzey enerjisi bir yüzeyi genişletmek için gerekli iş miktarıdır. Buharlaşma hızı, sertlik, elastik modül ve ergime sıcaklığı gibi malzeme parametreleri yüzey enerjisinin ölçüleridir (German, 1985).

Bir katıda iç kısımlar düzenli ve homojen bir yapıya sahiptir ve atomlar üzerindeki net kuvvet sıfırdır. Buna karşılık, dış yüzeylerde bağlanma homojen değildir ve net

kuvvet iç kısım doğrultusundadır. Bunun sonucu olarak, dış kısımlar yüzey alanını ve dolayısıyla yüzey enerjisini azaltacak şekilde iç kısımlara doğru hareket ederler. Bir akışkan için sıvı-buhar yüzey enerjisi her yönde düzenlidir (German, 1985).

Sıvı faz sinterlemede yüzey enerjisi mikroyapıyı minimum enerji konfigürasyonuna doğru sevk eder. İlk aşamada sıvı oluşumuyla partiküller yeniden düzenlenir ve sıvı faz, katı yüzeyini ıslatır. İkinci aşamada çözelti - yeniden çökelme süreci aktiftir ve partikül şekli düzenlenmesiyle gözenekler yok edilir. Son aşamada ortalama tane boyutu sürekli olarak artışa geçer ve böylece birim hacimdeki yüzey alanı düşer.

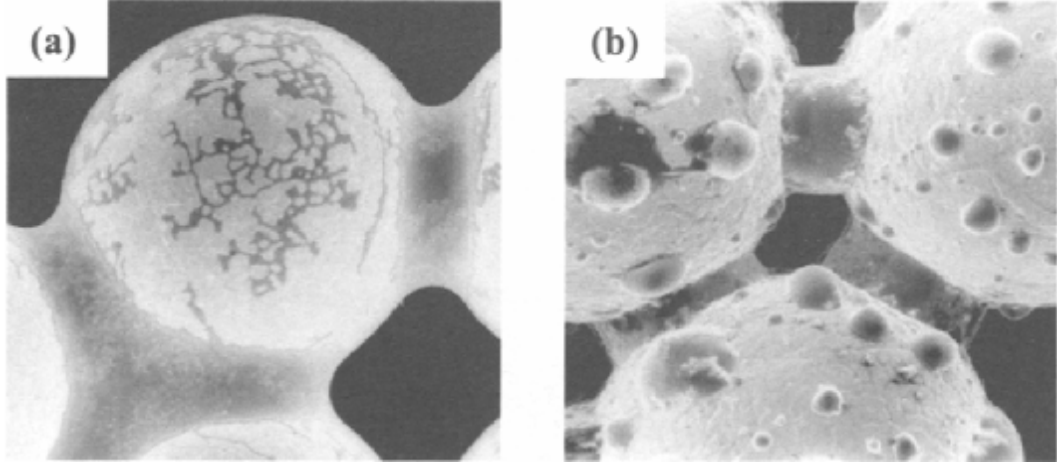


Şekil 4.5 : Tane büyümesi (German, 1985).

Şekil 4.5’de tane büyümesi, diyagram olarak verilmiştir. Büyüyen iki tanenin farklı boyutta olması, tane sınırında basınç oluşturur. Büyük tane daha düşük basınca sahiptir ve daha karardır. Bu yüzden iri tane büyürken, ince tanede çekme gözlenir. İç basınç farkından dolayı tane sınırı küçük taneye doğru ilerler. İç bükey ve dış bükey düzlemlerin her ikisi de düzlemsel bir yüzey oluşturma eğilimindedir. Bahsedilen basınç farkı sıvının kapiler akışının da temelidir (German, 1985).

Yayılma esnasında sıvı da katı partikül üzerine bir kuvvet uygular. Sıvı içindeki basınç dış basınçtan daha azdır. Bu basınç farkı sıvı-buhar yüzey enerjisine bağlıdır .

Sıvı faz sinterlemede yeniden düzenlenme aşamasındaki yoğunlaşma, düşük temas açısı ve yüksek sıvı-buhar yüzey enerjisi ile sağlanır. Temas açısı θ , 90° ’den az olduğunda basınç farkı tanelerde çekime neden olurken, 90° ’yi geçtiğinde itici bir etkiye sahiptir (German, 1985). Islatma açısı büyük olduğunda sıvı bölgesel olarak aglomere olabilir ve yoğunlaşma güçleşir (Kang, 2005). Şekil 4.6’da farklı ıslatma açısı değerleri için W taneleri arasındaki Cu dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Farklı ıslatma açısı (θ) değerleri için W taneleri arasındaki Cu dağılımı
a) 8° , b) 85° (Kang, 2005).

Katı-buhar ve sıvı-buhara göre daha düşük katı-sıvı yüzey enerjisi ile iyi ıslatma sağlanır. En iyi ıslatma katı-sıvı arayüzünde kimyasal bir reaksiyon gerçekleştiğinde gözlenir (German, 1985).

Yayılma, ıslatma ile ilgili kinetik bir süreçtir. Sıvı faz sinterlemenin ilk kısmı için sıvının katı üzerine yayılması önemlidir. Yayılan sıvı ısıtma sırasında taneler arasındaki bağları koparabilir ve böylece daha homojen bir mikroyapıya ulaşılarak yeniden düzenlenmenin derecesi etkilenebilir. Yayılma her sistem için özgüdür ve atomik yapıya bağlıdır. Kimyasal ilgi yayılma derecesi için önemli bir parametredir. Bunların dışında, iki faz arasındaki çözünürlük yayılmayı teşvik eder (German, 1985).

Sıvı faz sinterlemede yayılmayı önleyici birçok neden ortaya çıkabilir. Yayılma hızı, yayılma mekanizmasına ve ıslatma etkisiyle serbest enerjideki düşüşe bağlıdır. Çok düşük konsantrasyondaki empüriteler dahi, sürecin kinetiğini etkileyerek ve serbest enerjideki düşüşü önleyerek yayılma davranışını etkileyebilir (German, 1985).

5. SERT METALLER

Sert metaller (sementit karbür), sert karbür parçacıklarının sünek ve tok bağlayıcı matris ile birbirine bağlandığı, sert ve aşınma dayanımı yüksek refrakter kompozitleri temsil eder. Kovalent karbürlerin (WC, TiC, TaC) yüksek sertlik ve mukavemet özelliği ile metalik bağlayıcıların (Co, Ni, Fe) tokluk ve plastiklik özelliklerini birleştirirler. Bu sertlik ve tokluk kombinasyonu, sert metalleri üretim endüstrisinde seçkin bir yere taşır. Metal kesme, ahşap, plastik, kompozit ve yumuşak seramiklerin talaşlı imalatı, şekillendirme (sıcak ve soğuk), madencilik, inşaat, kaya delme, yapısal parçalar, aşınma parçaları ve askeri parçalar gibi çok geniş kullanım alanları vardır. Kullanımın % 67'si metal kesme, % 13'ü madencilik, % 11'i ahşap ve plastiklerin talaşlı imalatı, % 9'u inşaat sektörlerine aittir (Lassner ve Schubert, 1999).

5.1. Sert Metallerin Özellikleri

Geçiş metallerinin (Grup IVA-VIA) refrakter karbürleri birçok önemli özellik taşımaktadır. Yapıları metalik, kovalent ve iyonik bağların bir kombinasyonudur. Seramiklerin fiziksel özellikleriyle (yüksek sertlik ve mukavemet) metallerin elektronik özelliklerini (yüksek termal ve elektrik iletkenliği) birleştirirler. Herhangi bir malzeme grubuna göre ergime noktaları yüksektir. Termal ve kimyasal olarak kararlıdır. Çizelge 5.1.'de WC tabanlı bazı sert metallerin özellikleri verilmiştir. (Upadhyaya, 2001c)

Çizelge 5.1 : WC tabanlı bazı sert metallerin özellikleri (Upadhyaya, 2001c).

	Bileşim (ağ. %)				
WC	94.0	85.3	75.0	78.5	60
(TiC, TaC, NbC)	---	2.7	---	10.0	31.0
Co	6.0	12.0	25.0	11.5	9.0
Özellikler					
Yoğunluk (g/cm ³)	14.9	14.2	12.9	13.0	10.6
Sertlik (HV ₃₀)	1580	1290	780	1380	1560
Eğme mukavemeti (MPa)	2000	2450	2900	2250	1700
Elastik modül (GPa)	630	580	470	560	520
Kırılma tokluğu (MPa.(m) ^{-1/2})	9.6	12.7	14.5	10.9	8.1
Termal iletkenlik (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	80	65	50	60	25
Termal genleşme katsayısı (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	5.5	5.9	7.5	6.4	7.2

5.2. Sert Metal Üretimi

Sert metal üretimi temel olarak 3 adımda gerçekleştirilir. İlk adım; gerekli öğütme, karıştırma işlemlerinin gerçekleştirildiği tozların hazırlanmasıdır. İkinci adımda ise pres veya ekstrüzyon ile tozlar şekillendirilir. Son adımda sinterleme yapılarak sert metal üretimi gerçekleştirilir (Lassner ve Schubert, 1999).

5.2.1. Sert metal tozlarının hazırlanması

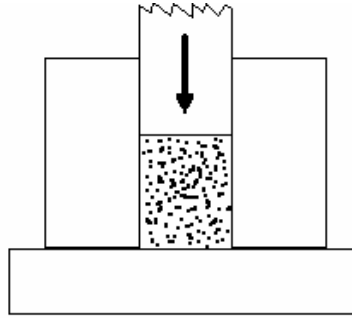
İlk aşamada kullanılacak temel malzemeler (WC, diğer karbürler, tane büyümesi önleyiciler, karbon, bağlayıcı metal) ve gerekli katkıları (organik çözücü, yağlayıcı) karıştırma ve öğütme işlemleri için kullanılacak kaplara yerleştirilir. Bu aşamada; genellikle bilyeli, titreşimli ya da milli öğütücüler veya atritörler kullanılır. Tozları öğütmenin amacı, aglomere olmuş parçacıkları karıştırarak ayırmak ya da parçacık boyutu küçültmek olabilir. Amaca göre kullanılacak öğütücü tipi, dönme hızı, bilye çapı, toz-bilye oranı ve sert metal içeriği optimize edilir. Öğütme işlemi sonunda, endüstride kullanılan öğütücülerde parçacık boyutu 0.5 - 1 µm, daha özel öğütücülerde 100-150 nm mertebelerine kadar düşürülebilir. Öğütme ile geniş partikül boyutu dağılımına ulaşılsa da bu işlem ile kullanılan bağlayıcı metalin karışım içinde tam olarak dağılması sağlanır ve sinterleme sırasında porozite oluşumuna neden olan bağlayıcının karışmayarak taneler oluşturması önlenmiş olur (Lassner ve Schubert, 1999).

Öğütme öncesinde ya da sonrasında toz karışımına; balmumu, polietilen glikol gibi yağlayıcılar ağ. % 1-3 oranında eklenir. Bu katkıları aseton, hekzan, alkol gibi çözücüler içerisinde çözünebilirler ve homojen olarak dağılırlar. Bu katkıları tozları

oksidasyona karşı korur ve şekillendirilmiş parçanın mukavemetini artırır (Lassner ve Schubert, 1999).

5.2.2. Tozların şekillendirilmesi

Son ürünün özellikleri yoğunluğa bağlı olduğundan, malzemenin her yerinde tekdüze yoğunluk sağlanmalıdır (Newkirk ve Kosher, 2004). Geleneksel sıkıştırma yönteminde basınç tek yönden uygulanır ve bunun sonucunda anizotropik yoğunluk dağılımı elde edilir (Liu ve diğ., 1994). Şekil 5.1’de geleneksel tek yönlü presin şematik gösterimi verilmiştir.



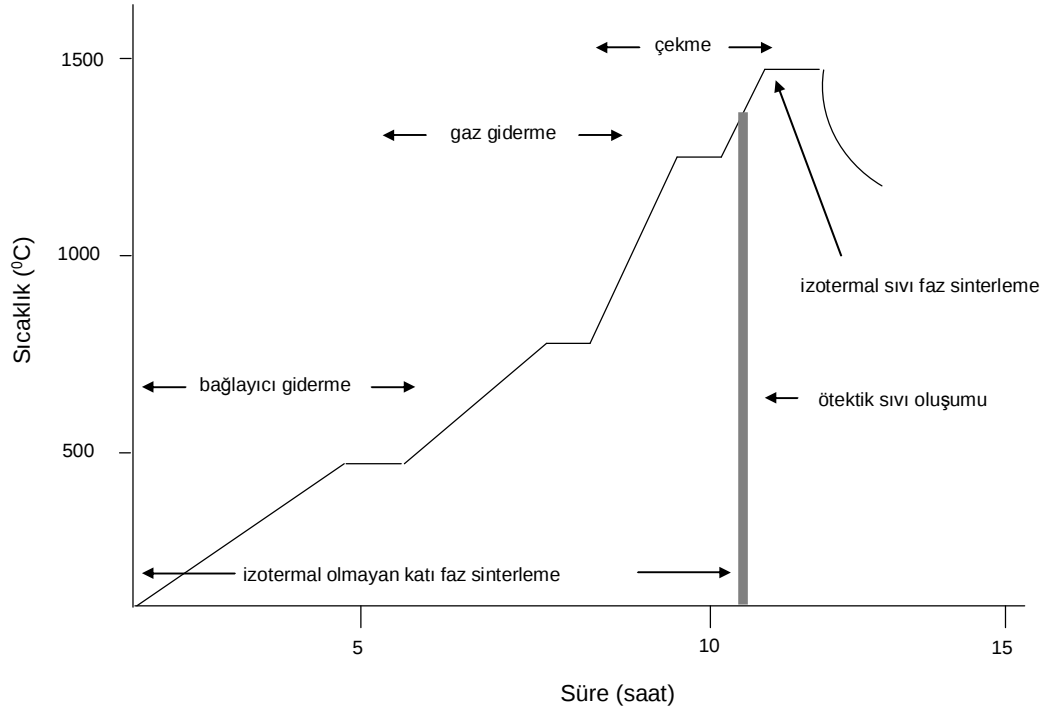
Şekil 5.1 : Geleneksel tek yönlü presin şematik gösterimi.

Preslenmiş numunede istenen özelliklerin elde edilebilmesi için izostatik presleme teknikleri (sıcak, soğuk) geliştirilmiştir (Liu ve diğ., 1994).

Sert metallerde şekillendirme işlemi yarı-otomatik ya da otomatik mekanik ya da hidrolik presler ile 100-300 MPa basınç uygulanarak yapılır. Basınç tek yönden uygulandığından, preslenmiş parçada az da olsa anizotropik yoğunluk dağılımı görülür. Karbür tozları şekillendirme sırasında deforme olmadığından ulaşılabilecek maksimum yoğunluk teorik yoğunluğun % 65’i kadardır.

5.2.3. Sert metallerin sinterlenmesi

Sinterleme işlemi hidrojen ya da vakum altında yapılır. Yüksek miktarda TiC ve TaC içeren alaşımlar kalıntı gaz porozitesini önlemek için vakumda sinterlenir. Sert metal üretiminde kullanılan sinter çevrimi Şekil 5.2’ de verilmiştir (Lassner ve Schubert, 1999).



Şekil 5.2: Sert metal üretiminde kullanılan sinter çevrimi

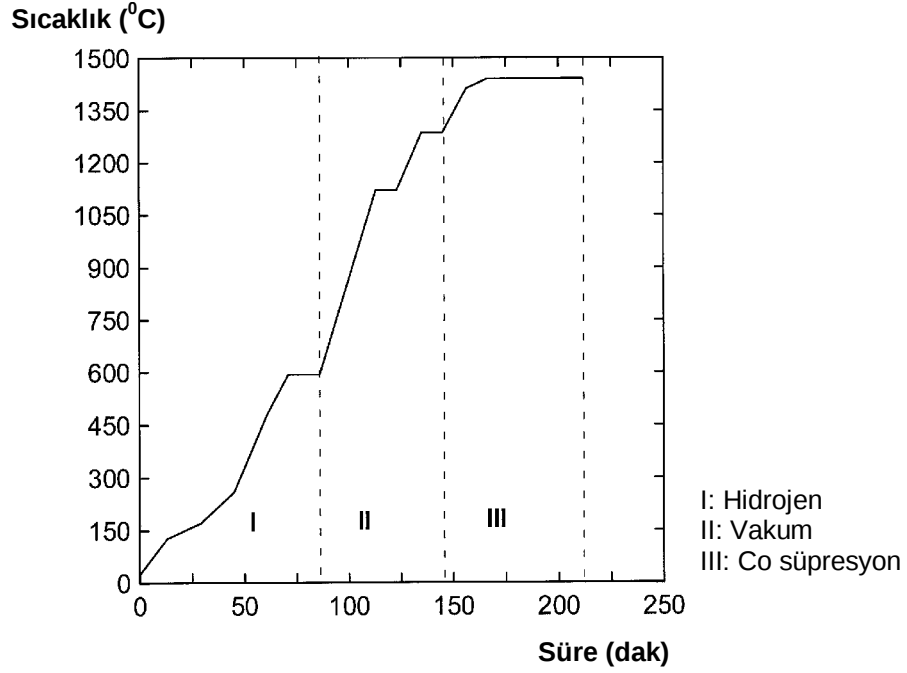
İlk aşamada, 400-500°C'ye çıkılarak bağlayıcı giderme işlemi gerçekleştirilir. Bundan sonra sert metal içeriği ve tane boyutu göz önünde bulundurularak sıcaklık kademeli olarak 1350-1600°C'ye yükseltilir. Isıtma sırasında belirli sıcaklıklarda bekletilerek kalıntı oksijenin oluşumuna neden olduğu karbonmonoksit gazı giderme işlemi yapılır. İzotermal sıvı faz sinterleme 1-1.5 saatlik bir süreçtir (Lassner ve Schubert, 1999).

Şekil 5.3'de sert metaller için hızlı sinterleme çevrimi verilmiştir. Bu çevrim ile toplam sinterleme süresi yaklaşık 4 saate düşürülerek, geleneksel yöntemle göre % 70'lik bir azalma elde edilmiştir (Upadhyaya, 2001b).

Sinterleme sırasında yoğunlaşma likidüs sıcaklığının altında gerçekleşir. Mikronaltı veya çok ince taneli yapılar için kullanılan katı-hal sinterlemesi sırasında partiküller yeniden düzenlenir. WC-Co sert metali için, bu sıcaklıklarda Co kapiler kuvvetlerle WC yüzeylerine yayılır. WC'ün Co içinde kısmi çözünmesi bu süreci aktive eder.

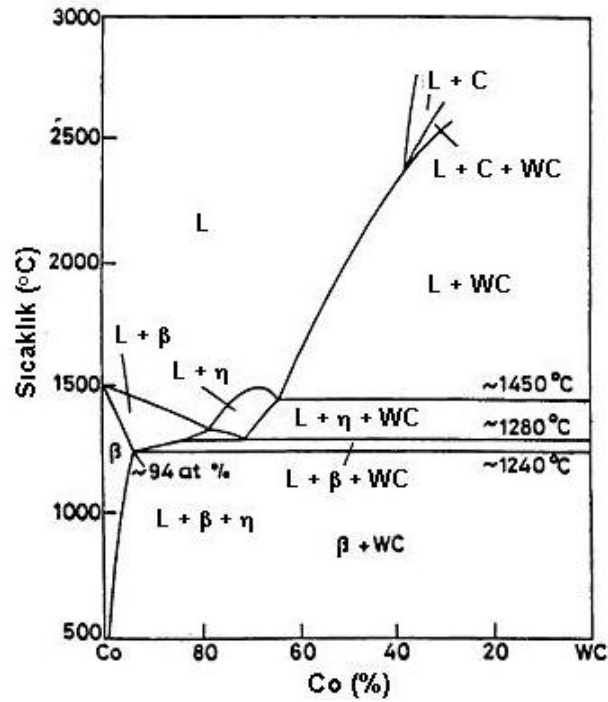
1300–1340°C civarında kısmi ergime gerçekleşir ve ötektik konsantrasyonuna (% 54 Co ve % 46 WC) kadar WC Co içinde çözünmeye devam eder. WC-Co ikili ötektik sıcaklığı 1310°C, W-Co-C üçlü ötektik sıcaklığı 1275–1280°C'dir. Sıcaklığın daha fazla yükseltilmesi, bağlayıcı fazın tamamen ergimesi ve WC'ün biraz daha

çözünmesine neden olur. Bu aşamada yoğunlaşma daha hızlı gerçekleşir ve gözeneksiz yapı elde edilir (Schubert 1999).



Şekil 5.3 : Sert metaller için hızlı sinterleme çevrimi.

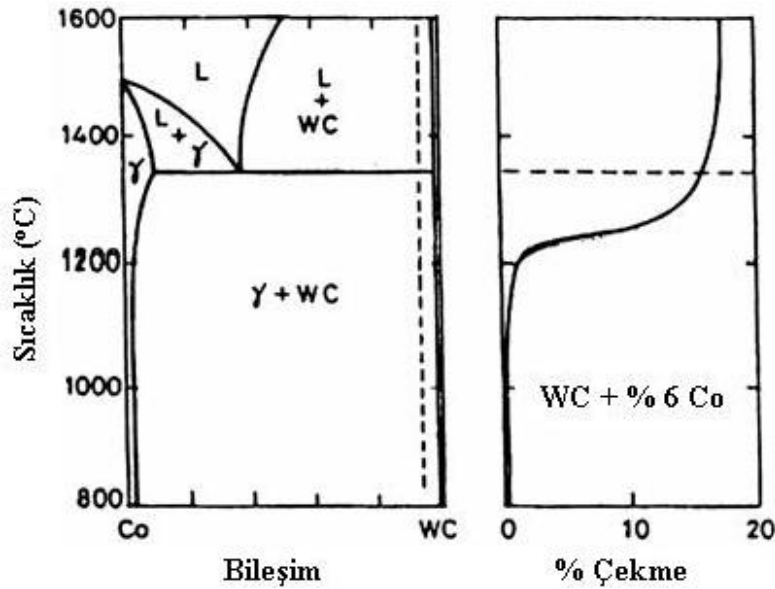
Şekil 5.4'de W-Co-C faz diyagramında stokiyometrik WC ve Co dikey kesiti verilmiştir (Upadhyaya, 2001c).



Şekil 5.4 : W-Co-C faz diyagramında stokiyometrik WC ve Co dikey kesiti (Upadhyaya, 2001c).

1400°C’de yapıda eriyik faz Co % 50 ve WC % 50 bulunur. Sıvı faz, WC yüzeylerinden çözünmeye neden olur. Partiküllerin morfolojisi yuvarlaktan prizmatiğe (düşük enerjili arayüz oluşumu) dönüşür. Ayrıca eriyiğin büyük açılı tane sınırlarına girmesiyle büyük polikristal karbür partikülleri parçalanır. İzotermal sinterleme sırasında, çözünme/yeniden çökme ve/veya birleşme süreçleriyle mikroyapı düzenlenir. Bu sayede kobaltın sistem içerisinde düzgün dağılımı ve karbür tanelerinin sürekliliğinde azalma sağlanır. Sinterlemenin çok yüksek sıcaklıklarda yapılması istenmeyen tane büyümesiyle sonuçlanır (Lassner ve Schubert, 1999).

Preslemede kullanılan kalıplar sert metallere üretilir ve sinterleme sırasında gerçekleşecek çekme hesaplanarak istenen parçanın boyutlarından daha büyük yapılır. Sinterleme çekmesi genelde % 15-20 civarındadır. Presleme yönündeki çekme bu yöne dik olan yöndeki çekmeye göre daha düşüktür (Lassner ve Schubert, 1999). Şekil 5.5’de WC-Co ikili faz diyagramı ve WC - ağı. % 6 Co için sinterleme çekmesi verilmiştir (German, 1985).



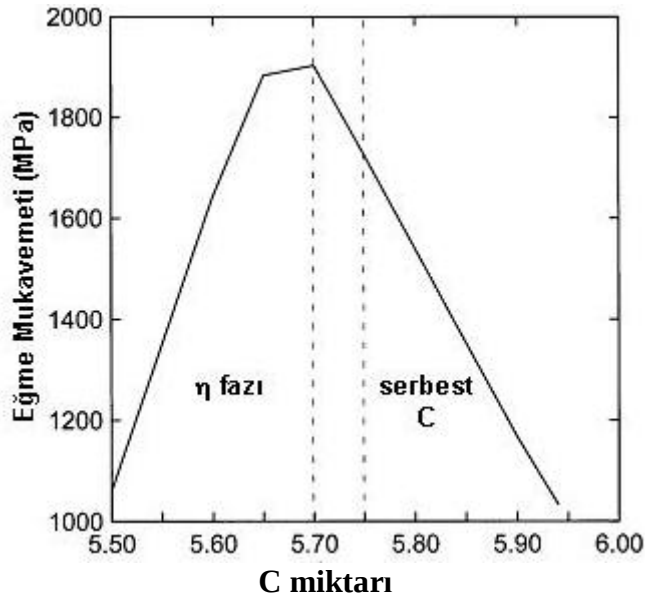
Şekil 5.5 : WC-Co ikili faz diyagramı ve WC - ağı. % 6 Co için sinterleme çekmesi (German, 1985).

Soğutma sırasında çözünmüş WC, mevcut WC taneleri üzerine çöker. Katı çözelti içindeki W ve C miktarı sistemin C miktarına ve soğutma hızına bağlıdır. Oda sıcaklığında alt stokiometrik alaşımlarda ağı. % 18–20 W bulunurken, stokiometrik alaşımlarda ağı. % 1–2 W bulunur.

Karbür ve kobaltın farklı genleşme katsayılarına sahip olmaları nedeniyle, bağlayıcı faz çekme gerilmesi, karbür ise basma gerilmesi altındadır. Düzensiz makroskobik gerilmeler sinterlenmiş parçada bozukluklara neden olabilir.

Sinterleme sırasındaki çekme lineer ölçekte % 17–25, hacimsel olarak % 45–60 mertebelerindedir. Çekme miktarı WC toz partiküllerinin boyutuna, öğütme ve şekillendirme koşullarına ve kompozisyona bağlıdır (Lassner ve Schubert, 1999).

WC-Co sistemi için, karbon dengesi çok önemli bir parametredir. W:C oranı 1:1'e yakın olmalıdır. Eğer karbon miktarı çok düşük ise M_6C tipi η fazı oluşur ve alaşımda kırılganlığa neden olur. Eğer W:C oranı stokiyometrik orandan yüksek ise, grafit çökmesi (C porozitesi) olur ve bu durum, ürün özelliklerini düşürür. Kullanılan Co miktarı azaldıkça, WC ve kobaltın bulunduğu bu aralık küçülür. Karbon miktarının eğme mukavemeti üzerine etkisi Şekil 5.6'de verilmiştir (Upadhyaya, 2001a).



Şekil 5.6 : Karbon miktarının eğme mukavemeti üzerine etkisi (Upadhyaya, 2001a).

Karbon dengesi kullanılan tozda bulunan oksijen miktarı ve sinterleme atmosferinden etkilenir. Sinterleme sırasındaki karbon dengesinin muhafaza edilmesi deneysel olarak bulunur ve bu durum düşük Co miktarları için oldukça zordur (Lassner ve Schubert, 1999).

5.2.4. Sinterleme sonrası işlemler

Sert metal üretiminin son aşamasında, sinterleme sonrası kaplama işlemi yer alır. Kaplanmış parçalarda karbür, kaplamaya mekanik destek verir (sertlik, tokluk ve termal özellikler) ve çok iyi bağlanır. İlk uygulamalarda kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle TiC kaplamalar uygulanmıştır. Bundan sonra, TiN, TiCN, Al₂O₃, HfC, HfN, ZrN, AlON ve bunların çeşitli kombinasyonları ile çok tabakalı kaplamalar uygulanmıştır. Her tabakanın kalınlığı 3-7 µm ve toplam kaplama kalınlığı 8-12 µm kadardır. Kaplama için CVD, MT-CVD (orta sıcaklık kimyasal buhar biriktirme), PVD (fiziksel buhar biriktirme), plazma ile aktive edilmiş CVD teknikleri kullanılmaktadır. Dönen uçların % 80'i, öğütücü uçların % 70'i kaplanarak kullanılmaktadır (Lassner ve Schubert, 1999).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanım koşulları aşağıda tanıtılmaktadır.

6.1. MA

MA çalışmaları, 8000D™ Spex öğütücüde 1200 devir/dakika hızda yapılmıştır. Öğütücü ortam olarak tungsten karbür öğütücü kap ve bilyeler (6.35 mm) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak bilye/toz oranı 10:1 olarak seçilmiştir. Öğütücü ortamdan toz karışımına karışabilecek malzeme miktarı, öğütücü kap ve bilyeler alaşımlama işlemi öncesinde ve sonrasında tartılarak takip edilmiştir. MA sırasında tozların hava ile temasından oluşabilecek kontaminasyonu önlemek amacıyla öğütme işlemine başlanmadan önce tozlar “Plaslabs™” marka kapalı ortam kutusuna alınmıştır. Mekanik pompa yardımıyla kapalı ortam kutusundaki hava vakumlandıktan sonra yüksek safiyette argon (Ar) gazı geçirilmiştir. Tozlar öğütme kavanozlarına bu ortam altında yerleştirilmiştir ve kavanozlar kapalı ortam kutusunda kapatılmıştır. Şekil 6.1’de mekanik alaşımlama işlemlerinin gerçekleştirildiği çift kavanozlu “Spex™ 8000D” yüksek enerjili bilyalı öğütücü cihazı ile tozların hava şartlarından etkilenmemesi için harmanlanıp, kavanozlara konulduğu “Plaslabs™” kapalı ortam kutusu görülmektedir.



Şekil 6.1 : (a) SPEX™ yüksek enerjili bilyalı öğütücü, (b) Kapalı ortam kutusu.

6.2. Presleme

Mekanik alaşımlanmış toz karışımları; tek eksenli hidrolik preste 12.7 mm çapında kalıplar kullanılarak, 250 MPa basınç altında preslenmiştir. Preslemede kullanılan kalıplar, numunelerin kalıptan kolayca çıkarılabilmesi için silikon spreyle yağlanmıştır. Şekil 6.2’de kullanılan tek eksenli hidrolik pres gösterilmektedir.



Şekil 6.2 : Tek eksenli hidrolik pres.

6.3. Sinterleme

Tozların hazırlanışında bağlayıcı malzemeler kullanılmadığından sert metal üretiminde sinterleme öncesinde uygulanan bağlayıcı giderme adımı uygulanmamıştır. Hazırlanan tüm numuneler 1450°C’de vakum altında sinterlenmiştir.

6.4. Karakterizasyon Çalışmaları

6.4.1. Partikül boyutu ölçümü

Başlangıç tozlarının ve mekanik alaşımlanmış tozlarının partikül boyut dağılımı ölçümleri, Malvern InstrumentsTM marka Mastersizer 2000 (Şekil 6.3) model lazer partikül boyut ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut ölçümleri saf su ortamında yapılmıştır. Ölçüm esnasında kullanılan saf su, Elga marka saf su cihazından sağlanmıştır. Cihazda ölçüme başlamadan önce tozlar Bandalin Sonorex marka ultrasonik banyoda bekletilerek aglomerasyonların dağıtılması amaçlanmıştır.



Şekil 6.3 : MALVERN INSTRUMENTS™ Lazer partikül boyut ölçüm cihazı.

6.4.2. Faz analizleri

Başlangıç tozları, mekanik alaşımlanmış tozlar ve sinterlenmiş numunelerin faz analizleri BRUKER™ D8 Advance marka X ışınları difraktometresi (XRD) cihazında, 40kV ve 40mA şartlarında $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4’de BRUKER™ D8 Advance marka X ışınları difraktometresi cihazı görülmektedir.



Şekil 6.4 : BRUKER™ X Işınları difraktometresi.

6.4.3. Metalografik numune hazırlanması

Sinterlenmiş numuneler Struers™ Labopress-1 bakalite alma cihazı (Şekil 6.5a) ile Struers™ TermoFast Black reçine yardımıyla, metalografik işlemler için sıcak bakalite alınmıştır. Sonrasında bu numuneler, Struers™ Tegramol-15 (Şekil 6.5b) otomatik parlatma cihazı ile mikroyapısal gözlemler ve sertlik ölçümleri için parlatılmıştır.



a



b

Şekil 6.5: (a) STRUERS™ Bakalite alma cihazı (b) STRUERS™ Parlatma cihazı

6.4.4. Mikrosertlik ölçümleri

Sinterlenmiş numuneler bakalite alınıp parlatıldıktan sonra mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler; Shimadzu™ Mikrosertlik test cihazında Vickers uç kullanılarak, 1000 gramlık yük altında 15 saniye süre ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar 20 başarılı sertlik ölçümünün ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Şekil 6.6'da mikrosertlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği Shimadzu™ Mikrosertlik test cihazı görülmektedir.



Şekil 6.6 : SHIMADZU™ Mikrosertlik test cihazı.

6.4.5. Yoğunluk ölçümleri

Preslenmiş numunelerin ham yoğunlukları, hacimsel boyutların ölçülmesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri için ise, Arşimed yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde; önce havada daha sonra sıvı içerisinde

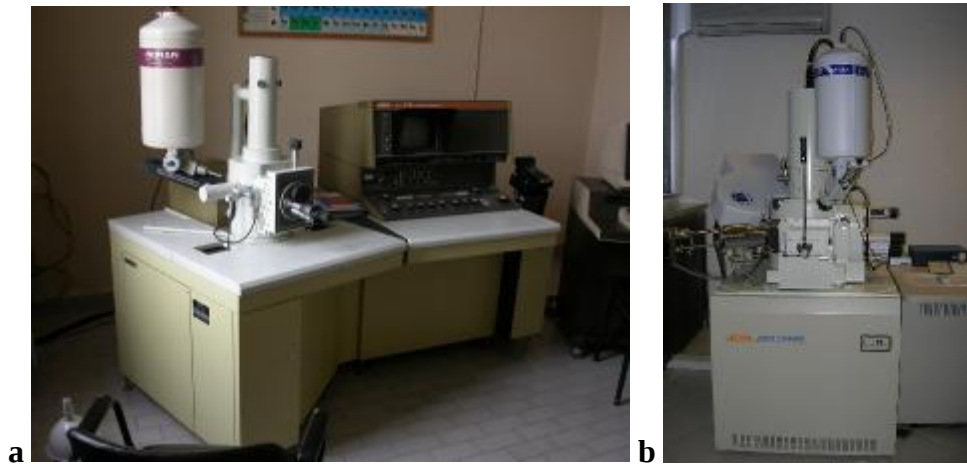
numuneler tartılmış, havadaki ağırlık ölçülen bu iki değer arasındaki farka bölünmüş ve ölçüm için kullanılan sıvının yoğunluğu ile çarpılmıştır. Bu çalışmada oksidasyonu önlemek amacıyla sıvı olarak etil alkol kullanılmıştır. Şekil 6.7’de yoğunluk ölçümlerinin yapıldığı Precisa™ XB220A marka hassas terazi ve kullanılan aparatlar görülmektedir.



Şekil 6.7 : Precisa™ XB220A marka hassas terazi.

6.4.6. Mikroyapı karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan tüm başlangıç tozları, farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozlar ve sinterlenmiş numunelerin mikroyapı karakterizasyonu çalışmaları Jeol™-JSMT330 (Şekil 6.8a) ve Jeol™-JSM-7000F(Şekil 6.8b) marka taramalı elektron mikroskopları (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numuneler tane sınırlarının gözlenebilmesi için Murakami çözeltisi ile dağlanmış. Dağlanmış numuneler Nikon™ Eclipse L150 marka optik mikroskop (OM) ile incelenmiştir.

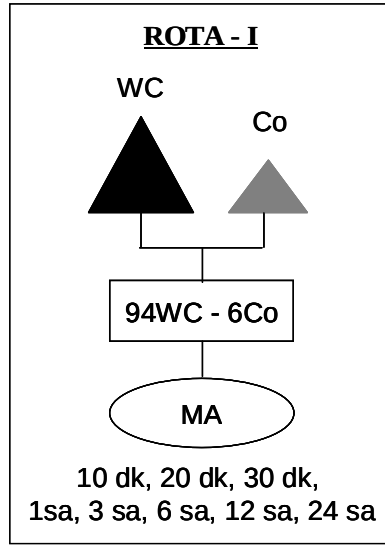


Şekil 6.8 : Taramalı elektron mikroskopları; a) Jeol™-JSMT330, b) Jeol™-JSM-7000F.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, ilk aşamada mekanik alaşımlama (MA) yönteminin 94WC-6Co sert metal sisteminin sinterleme davranışı, mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. İkinci aşamada VC, Nb, W ve C gibi farklı katkıların sistemin sinterleme davranışları üzerine etkileri incelenmiştir

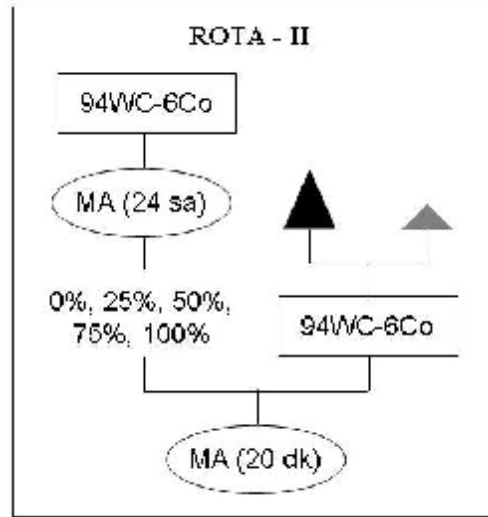
Çalışmada kullanılacak toz numuneler, 3 farklı yol izlenerek hazırlanmıştır. İlk yöntem ROTA-I olarak adlandırılmış ve Şekil 7.1’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1 : ROTA-I için akış şeması.

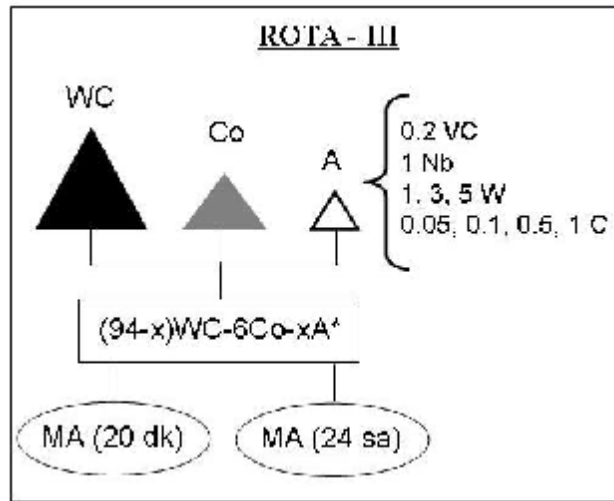
Bu yöntemde 94WC-6Co içeriğindeki tozlar farklı sürelerde mekanik alaşımlanarak, alaşımlama süresinin etkileri incelenmiştir.

İkinci yöntem ROTA-II olarak adlandırılmış ve Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Kullanılan tozlar, 24 saat süre ile mekanik alaşımlanmış 94WC-6Co toz karışımının aynı bileşimdeki toz karışımına farklı oranlarda eklenmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 7.2 : ROTA-II için akış şeması.

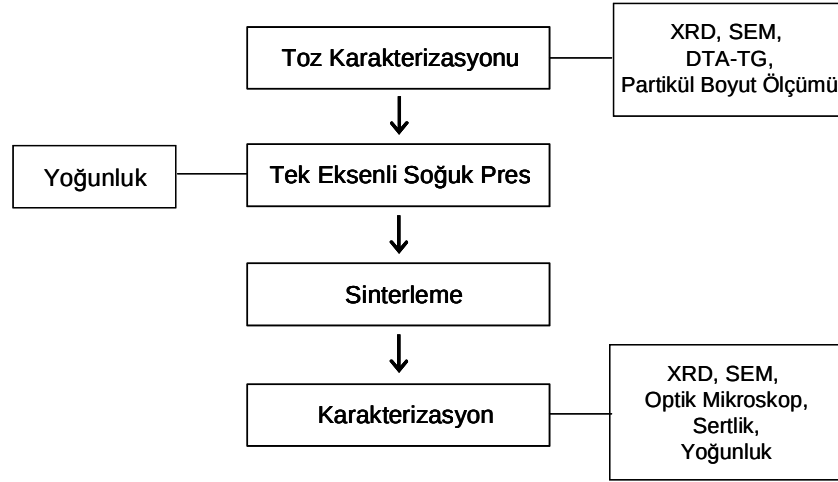
Üçüncü yöntem ROTA-III olarak adlandırılmış ve Şekil 7.3’de gösterilmiştir. Bu yöntemde; VC, Nb, W ve C katkılarının ağırlık % 6 Co içeren sert metal sistemi üzerine etkileri 24 saat ve karşılaştırma seti olarak 20 dakika MA süreleri için incelenmiştir. VC katkısı, bu sistem için bilinen en efektif tane büyümesi önleyici olduğundan kullanılmıştır. Nb, W ve C katkıları ise, C içeriğinin sistemin sinterlenme davranışı üzerine etkilerini araştırmak amacıyla kullanılmıştır.



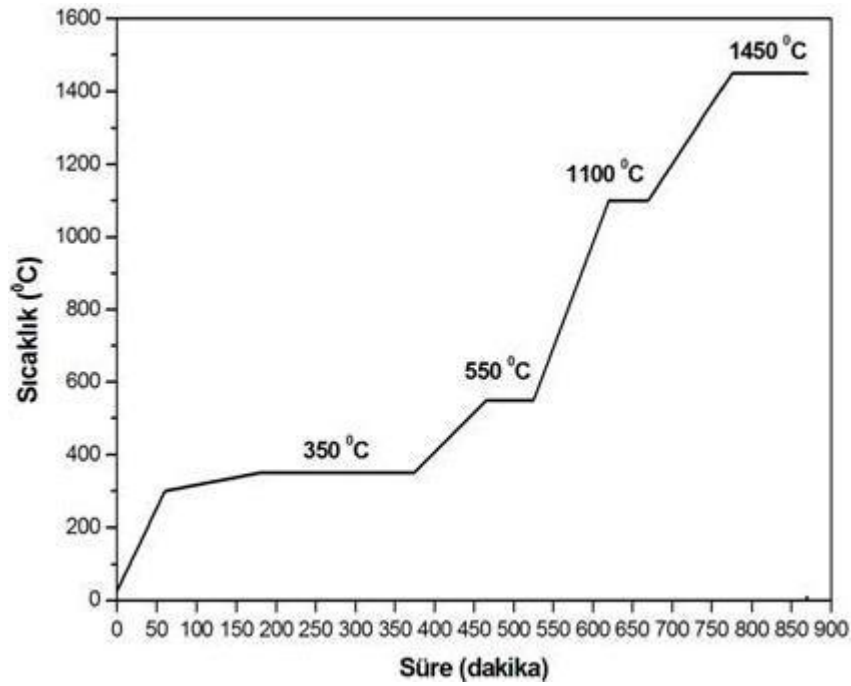
Şekil 7.3 : ROTA-III için akış şeması.

Tozların hazırlanışından sonra yapılan tüm deneysel çalışmalar için akış şeması Şekil 7.4’de verilmiştir. 3 farklı yöntem ile hazırlanan tozlar XRD, SEM ve partikül boyut ölçümü ile karakterize edilmiştir. Tek eksenli soğuk pres ile 250 MPa basınç altında şekillendirilen silindirik numuneler, 1450°C’de endüstriyel koşullarda sinterlenmiştir. Şekil 7.5’de kullanılan sinter rejimi gösterilmektedir.

Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu XRD, SEM, optik mikroskop, sertlik ve yoğunluk ölçümleriyle tamamlanmıştır.



Şekil 7.4 : Tozların hazırlanışından sonra yapılan deneysel çalışmalar için akış şeması.

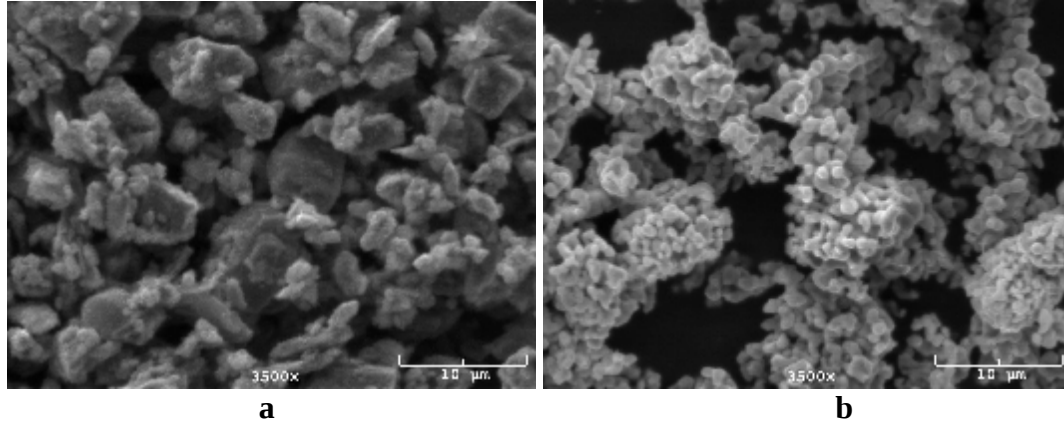


Şekil 7.5 : Sinter rejimi.

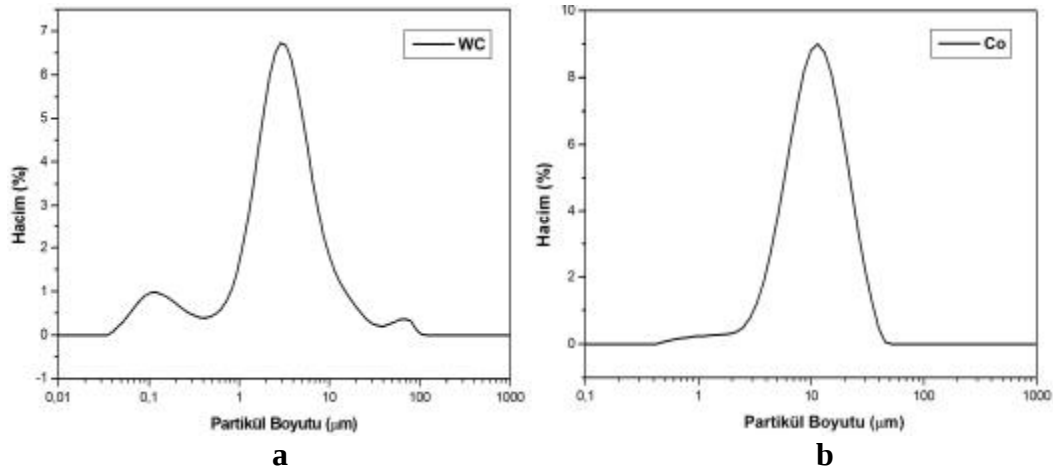
7.1. Tozların Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan tungsten karbür (Şekil 7.6a) ve kobalt (Şekil 7.6b) tozları Eurotungstene™ firmasından temin edilmiştir. WC tozları farklı oranlarda ince ve kaba partiküller içermektedir. Co tozları ise 1µm civarındaki partiküllerden oluşmaktadır. Her iki toz için partikül boyut dağılımı grafikleri Şekil 7.7’de, analiz

sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir. WC başlangıç tozu için XRD diyagramı Şekil 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7.6 : Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; a) WC ve b) Co (Peştreli ve diğ.).

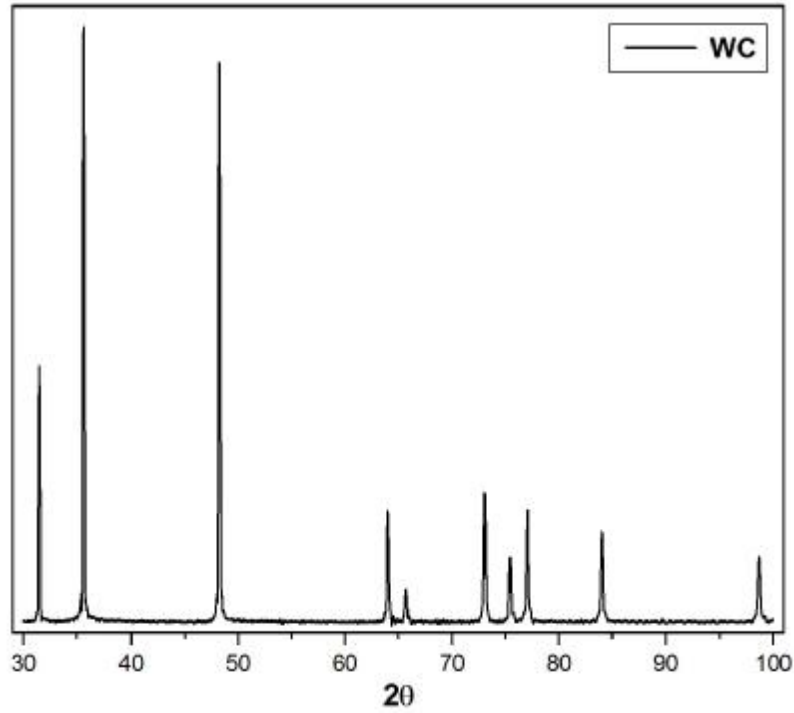


Şekil 7.7 : Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılımları; a) WC ve b) Co (Peştreli ve diğ.).

Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre; WC tozlarının ortalama partikül boyutu 4.9 μm , D_{50} değeri 2.7 μm ’dir. Co tozları aglomere yapıda olduğundan D_{50} değeri 11.7 μm , ortalama partikül boyutu 13.3 μm olarak tespit edilmiştir.

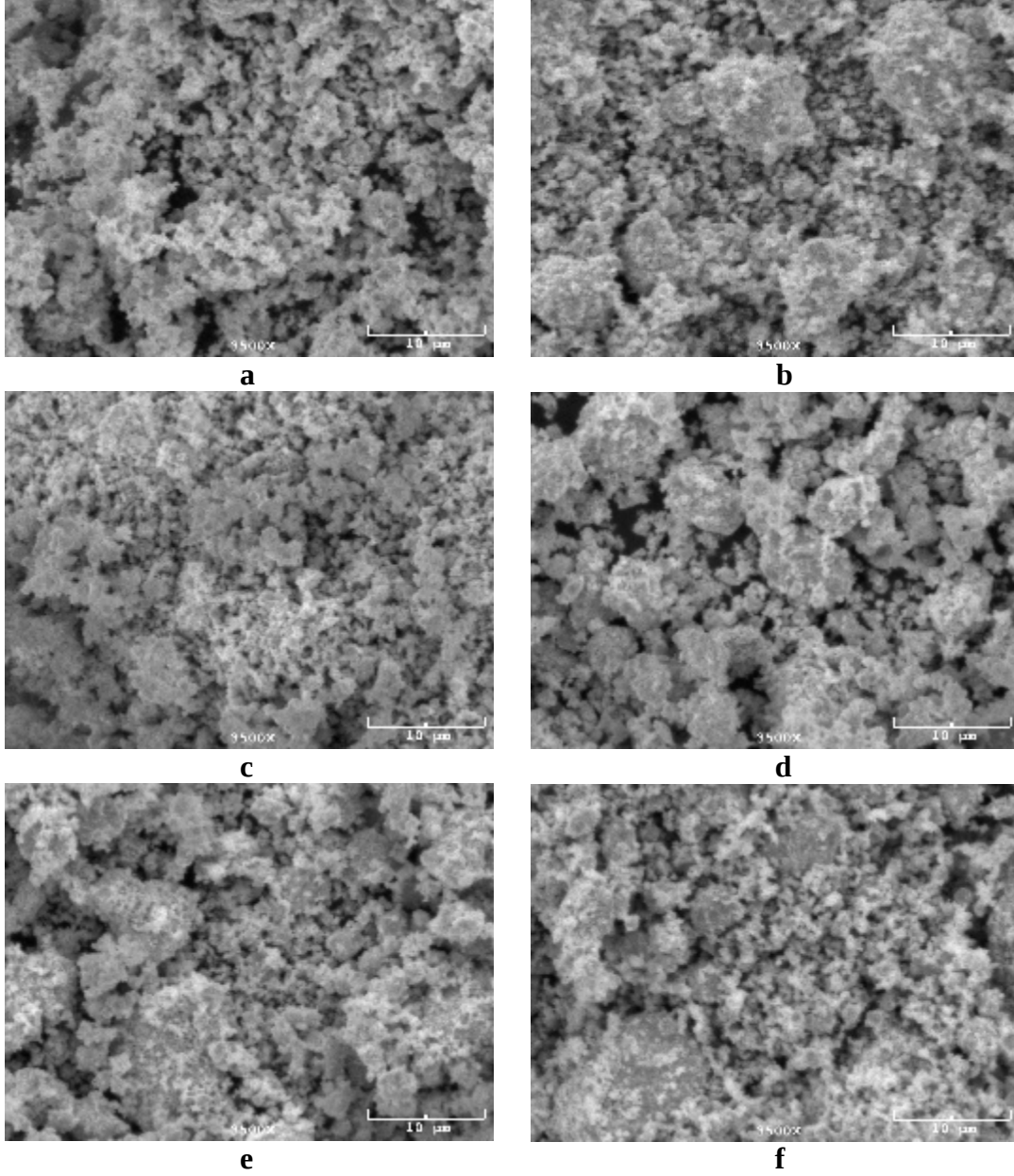
Çizelge 7.1 : Başlangıç WC ve Co tozları için partikül boyut ölçümü sonuçları.

	WC	Co
D_{10}	0.3 μm	5.0 μm
D_{50}	2.7 μm	11.7 μm
D_{90}	8.8 μm	24.2 μm
D_{Ort}	4.9 μm	13.3 μm



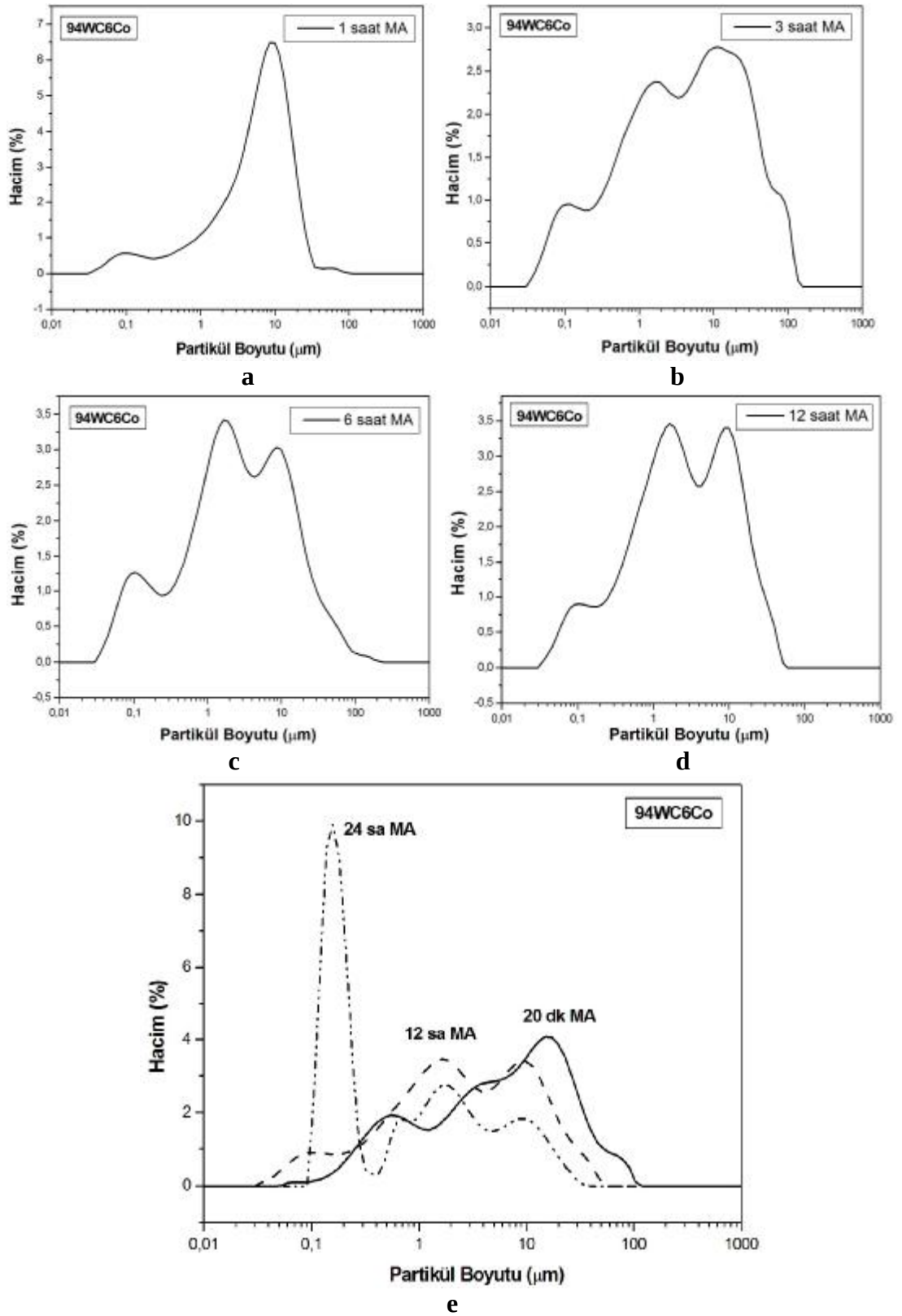
Şekil 7.8 : WC başlangıç tozu için XRD diyagramı.

94WC-6Co bileşiminde hazırlanan tozlar, farklı sürelerde mekanik alaşımlanarak, alaşımlama süresinin tozların şekli, boyut dağılımı ve yeni faz oluşumları üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır (ROTA-I). Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış 94WC-6Co içeriğindeki tozların SEM görüntüleri Şekil 7.9'de verilmiştir. 20 dk MA ile hazırlanan toz numunesinde (Şekil 7.9a), WC partikül boyutunun oldukça düştüğü ve Co partiküllerinin ortamda homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bu nedenle, toz hazırlanışında uygulanan diğer rotalarda (ROTA-II ve ROTA-III), 20 dk MA süresi tozların homojenizasyonu için kullanılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, 1 saat MA (Şekil 7.9b) yapılmış tozlarda aglomere olmuş partiküller 3 saat MA (Şekil 7.9c) sonucu dağıtılabilmektedir. 6 saat MA (Şekil 7.9d) süresi için tozların diğer numunelere göre daha fazla aglomere yapıda olduğu görülmektedir. 12 saat MA (Şekil 7.9e) ve 24 saat MA (Şekil 7.9f) toz numuneler içerdikleri ince yapıdaki toz partikülleri ve bu partiküllerden oluşan aglomere yapılar dolayısıyla birbirine benzemektedir.



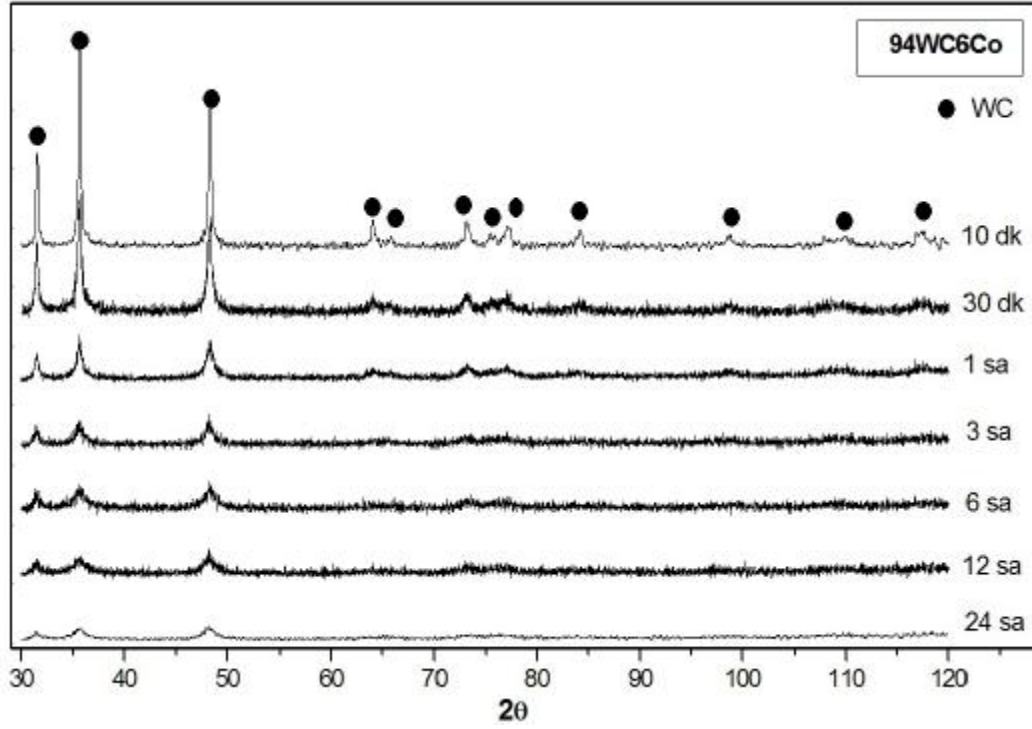
Şekil 7.9 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüleri;
a) 20 dk, b) 1 sa, c) 3 sa, d) 6 sa, e) 12 sa ve f) 24 sa (Peştreli ve diğ.).

Şekil 7.10’de farklı sürelerde (20 dk, 12 sa ve 24 sa) mekanik alaşımlanmış tozların partikül boyut dağılımı grafikleri verilmiştir. Analiz sonucunda ortalama partikül boyutlarının 20 dk MA’mış toz için 13 µm, 12 saat MA’mış toz için 6.3 µm ve 24 saat MA’mış toz için 2.9 µm olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre, artan MA süresi ile tozların ortalama partikül boyutunun azaldığı tespit edilmiştir.



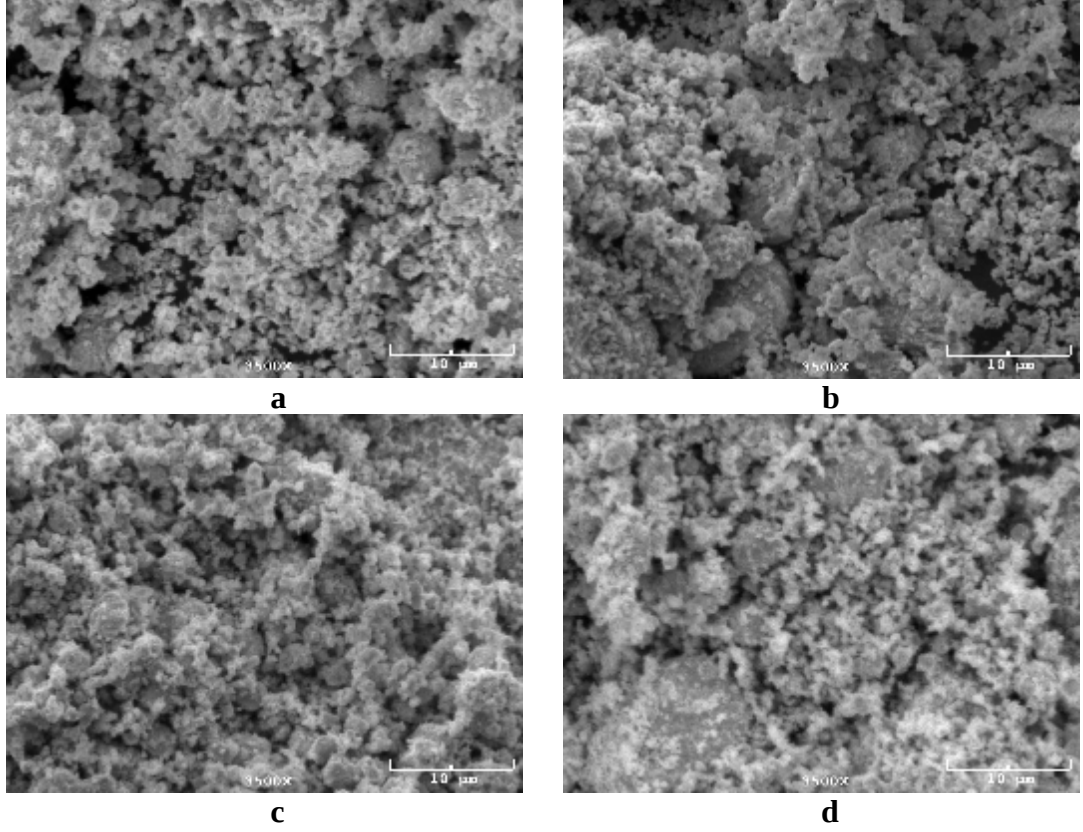
Şekil 7.10 : Farklı sürelerde MA'mış tozların partikül boyut dağılımları; a)1 sa, b)3 sa, c)6sa, d)12sa, e)20 dk, 12 sa ve 24 sa MA karşılaştırma.

Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozların faz analizi sonuçlarına göre, tüm MA süreleri için tozların hiçbirinde yeni faz oluşumuna rastlanmamıştır. 20 dk MA ve 24 saat MA için tozların XRD diyagramları Şekil 7.11’de verilmiştir. Artan MA süresiyle pik yüksekliklerinin azaldığı ve piklerin genişlediği görülmektedir. Bu sonuca göre, MA süresi ile tozların kristal boyutunun azaldığı söylenebilir.



Şekil 7.11 : Farklı sürelerde MA ile hazırlanmış tozların XRD diyagramları.

Farklı oranlarda (% 0, % 25, % 50, % 75, % 100) 24 saat mekanik alaşımlanmış 94WC-6Co bileşiminde toz içeren numunelerin (ROTA-II) SEM görüntüleri Şekil 7.12’de verilmiştir. 20 dk MA süresi WC partikül boyutunu düşürmek için yeterli bir süre olduğundan, bu yöntem ile hazırlanmış tüm toz karışımları genellikle ince partiküllerden oluşan aglomere yapıdadır.



Şekil 7.12 : ROTA-II ile hazırlanmış tozların SEM görüntüleri; a) % 25, b) % 50, c) % 75, d) % 100.

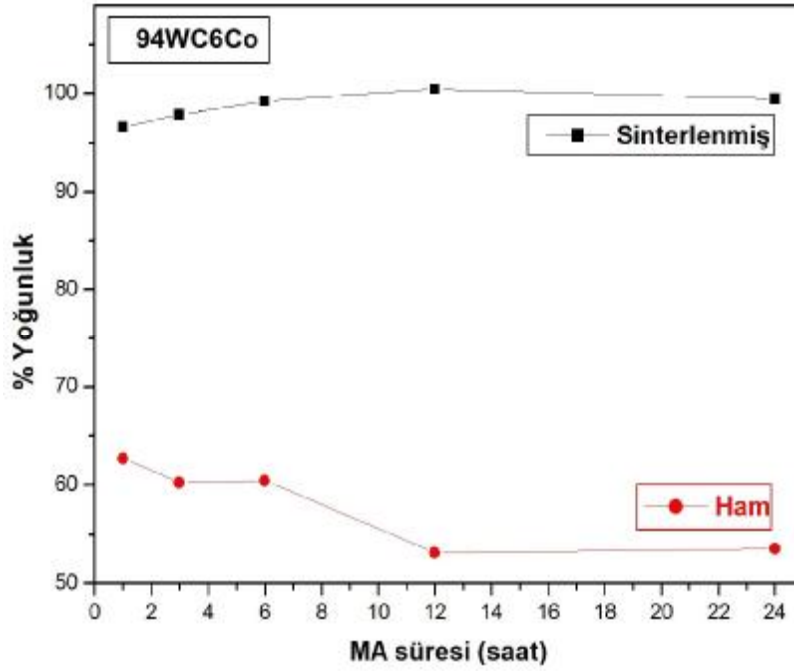
7.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

7.2.1. MA süresinin sinterlenmiş numuneler üzerine etkisi (ROTA I)

Bu yöntemde artan MA süresinin 94WC-6Co toz karışımının sinterleme davranışı üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çizelge 7.2’de MA süresinin yoğunluk değerleri üzerine etkisi verilmiştir. MA süresi artırıldıkça, toz partiküllerinin boyutunda azalma, yüzey alanlarında artma meydana geldiğinden ham yoğunluk değerleri, süre artışı ile azalmaktadır. Sinterleme sonrası yoğunluk değerleri incelendiğinde 6 saat, 12 saat ve 24 saat MA için değerler, bu numunelerde tam yoğunlaşmaya ulaşıldığını göstermektedir. Şekil 7.13’de MA süresinin, ham ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri üzerine etkisi gösterilmektedir.

Çizelge 7.2 : MA süresi ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri (ROTA-I).

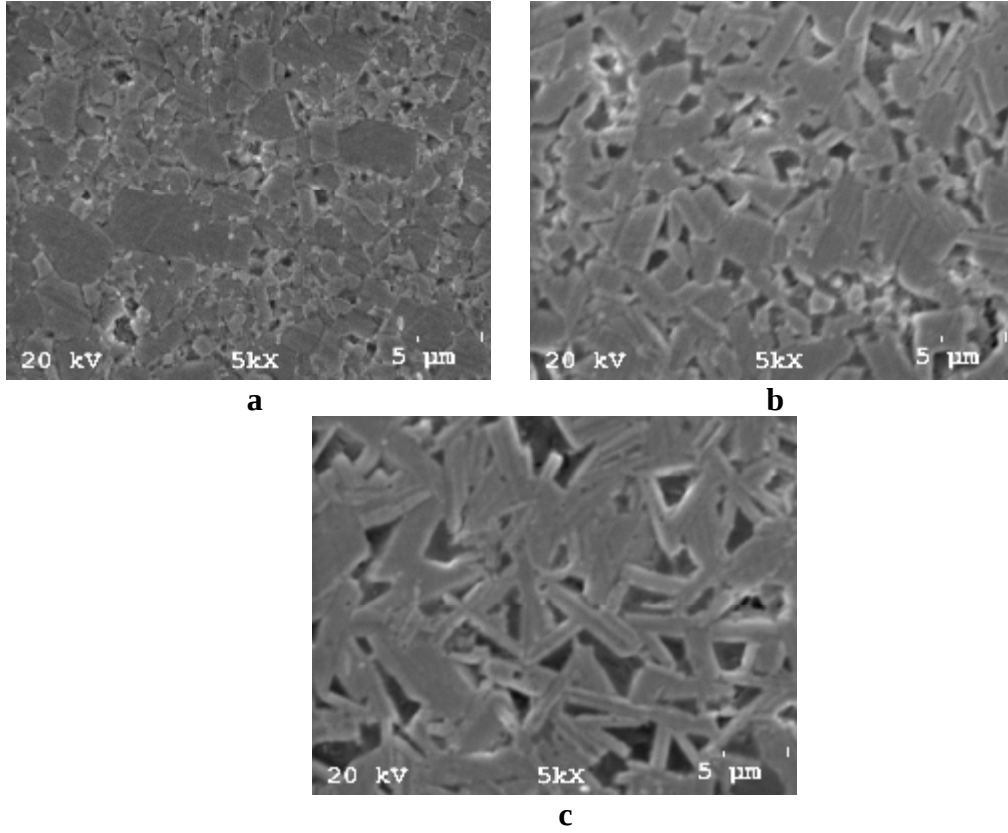
MA süresi	% Ham Yoğunluk	% Sinterlenmiş Yoğunluk
1 saat	62.69	96.66
3 saat	60.22	97.89
6 saat	60.42	99.26
12 saat	53.16	100.46
24 saat	53.55	99.46



Şekil 7.13 : MA süresinin ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkisi (Peştreli ve diğ.).

Şekil 7.14’da farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış 94WC-6Co içeriğindeki sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. 20 dk MA (Şekil 7.14a) ile üretilmiş numunede ince taneler ve bazı bölgelerde diğerlerine göre aşırı büyümüş taneler gözlenmiştir. Bu numune için, geleneksel sert metal mikroyapısına sahip olduğu söylenebilir. 12 saat MA (Şekil 7.14b) ile üretilmiş numunede WC tanelerinin (açık gri) belirli bir yönde büyüme eğiliminde olduğu görülmektedir. Son olarak, 24 saat MA (Şekil 7.14c) ile üretilmiş numunede WC taneleri (açık gri) tercihli bir yönde büyüdüğü görülmektedir. WC tanelerinin etrafında görülen koyu gri taneler η fazını temsil etmektedir. EK B’ de 20 dakika MA ve 24 saat MA ile üretilmiş numunelerin BEI modunda çekilmiş SEM görüntüleri verilmiştir. Artan MA süresi ile tozlardaki oksijen miktarı artar. Sinterleme sırasında oksijen bir miktar karbonun sistemden uzaklaşmasına neden olur. C/W oranı değişimi düşük C değerleri için η fazı oluşumuna neden olur. Bunun dışında Delanoe ve Lay’in çalışması sonucunda

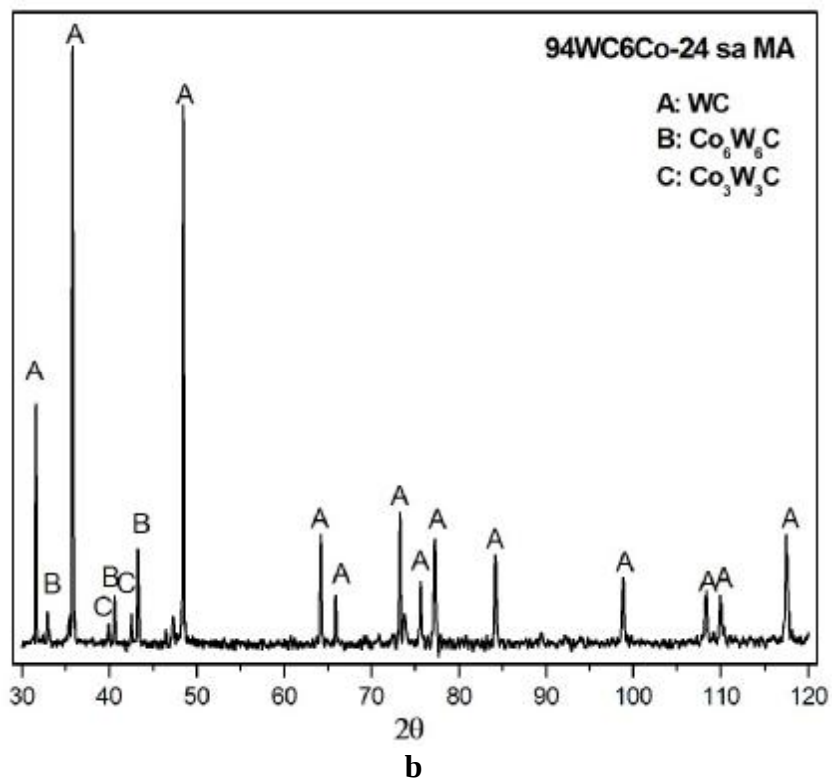
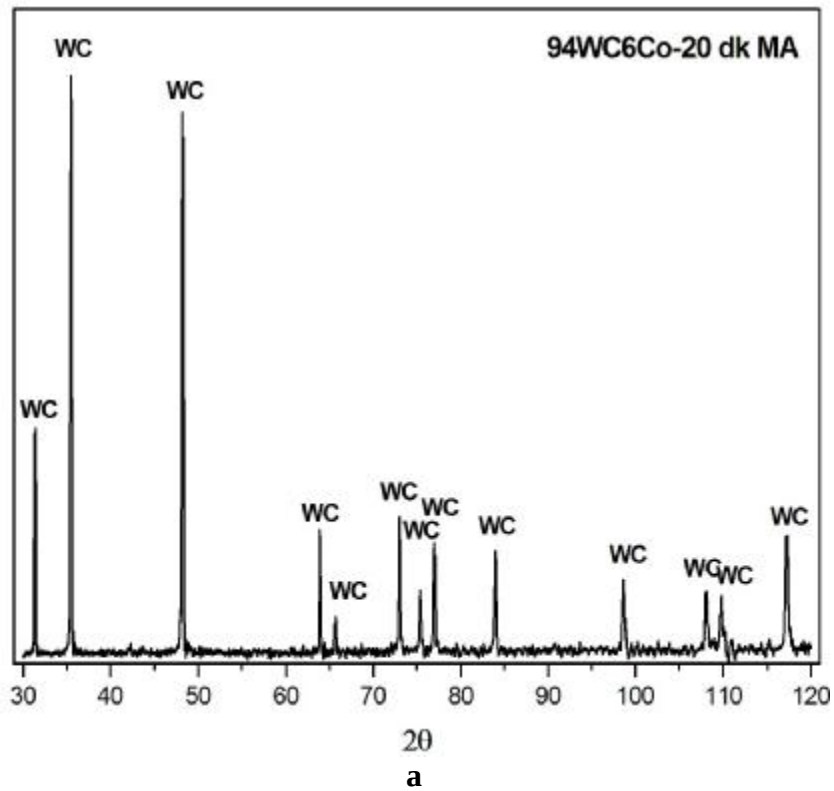
sistemdeki C miktarının WC tane şekli üzerine etkili olduğu görülmüştür. 24 saat MA ile üretilen numunede WC tane şeklinin bahsedilen bu nedenlerden dolayı belirli bir yönde büyüme eğilimi gösterdiği düşünülmektedir.

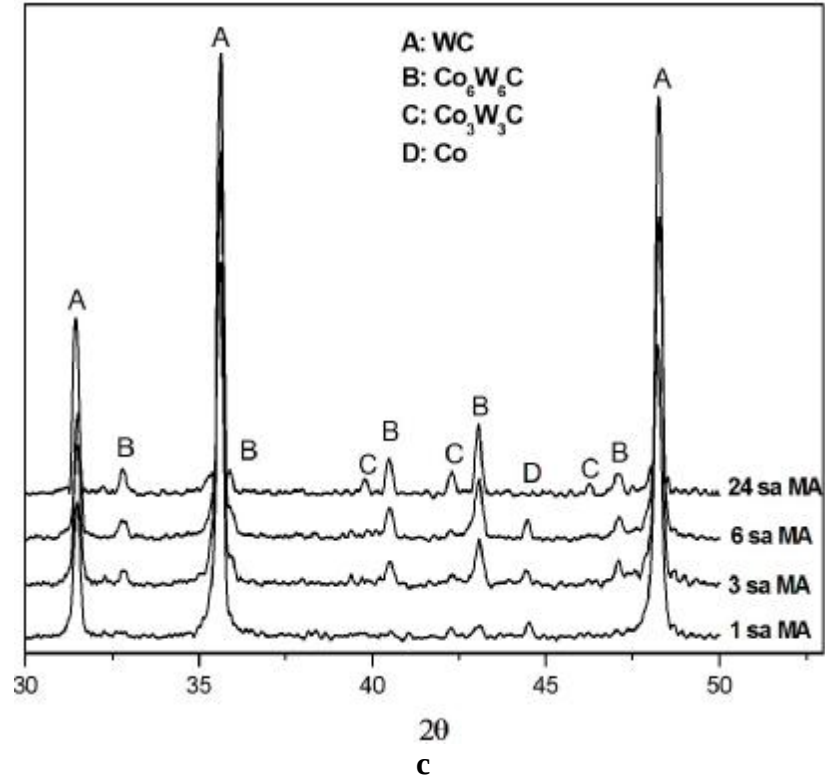


Şekil 7.14 : Sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (ROTA-I); a) 20 dk MA, b) 12 sa MA, c) 24 sa MA (Peştreli ve diğ.).

Şekil 7.15’de farklı sürelerde MA ile üretilmiş numunelerin (ROTA-I) XRD diyagramları verilmiştir. 94WC-6Co 20 dk MA numunede diğerlerinde oluşan $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ve $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazlarına rastlanmamıştır. Artan MA süresi ile $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazı oluşumunda artış görülmektedir. Yalnızca 24 sa MA numunesinde her iki η fazının da oluştuğu görülmektedir. Bu fazların oluşumuna MA sırasında gerçekleşen oksijen kontaminasyonunun neden olduğu bilinmektedir. Sistemde bulunan oksijen sinterleme sırasında karbonun uzaklaşmasına neden olduğundan C/W oranı azalarak bu fazların oluşumuna neden olur. XRD sonuçları SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde, bir yönde büyümüş WC tanelerinin her iki η fazının birlikte oluştuğu yapıda görülmektedir. Bu nedenle 24 sa MA ile üretilmiş numunede görülen mikroyapı farklılığına bu sistemin C miktarının neden olduğu düşünülmektedir.

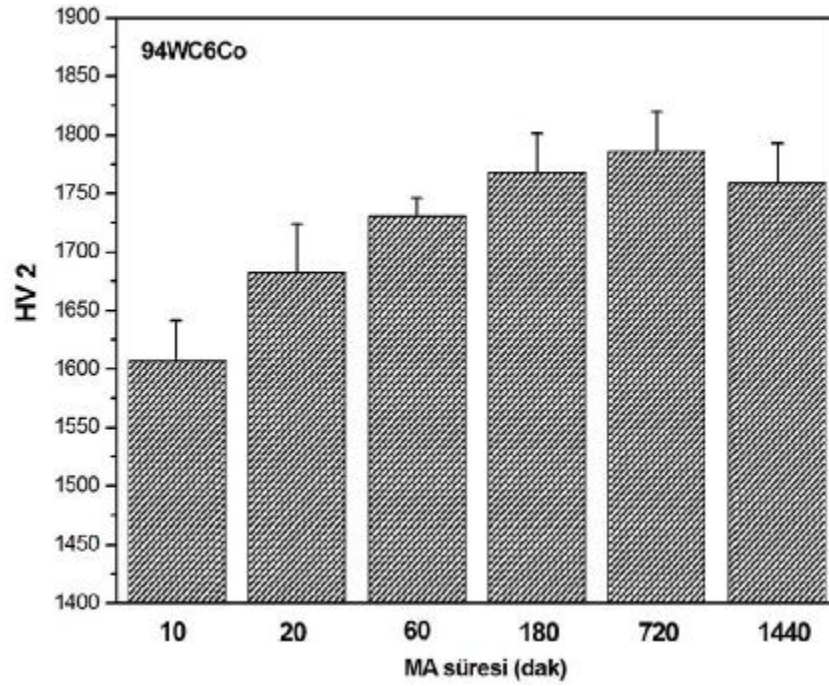
Bu durumun incelenmesi amacıyla hazırlanan ROTA-III numuneleri ile sistemdeki C değişiminin mikroyapı ve η fazları oluşumu üzerine etkileri incelenecektir.





Şekil 7.15 : Sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları (ROTA-I); a) 20 dk MA, b) 24 sa MA, c) 1, 3, 6, 24 sa MA karşılaştırmaları (Peştreli ve diğ.).

Şekil 7.16’da sinterlenmiş numunelerin (ROTA-I) sertlik ölçüm sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre, MA süresi artışı ile numunelerin sertlik değerlerinin yükseldiği görülmektedir.



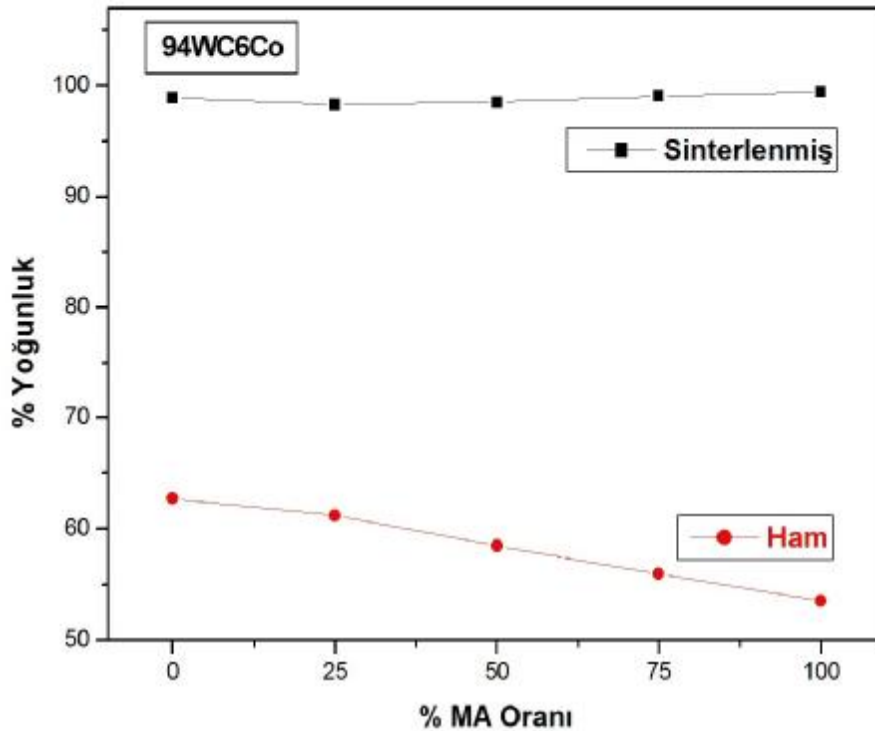
Şekil 7.16 : Sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri (ROTA-I).

7.2.2. Farklı oranlarda mekanik alaşımlanmış toz katkısının sinterlenmiş numuneler üzerine etkisi (ROTA-II)

Bu yöntemle numune hazırlanmasının amacı, 24 saat MA uygulanmış toz katkısının sinterlenme davranışı üzerine etkilerinin incelenmesidir. 24 sa MA ile hazırlanmış toz numunelerin XRD diyagramları incelendiğinde (ROTA-I), pik yüksekliklerinin önemli ölçüde azalması ve piklerin genişlemesi tozların kristal boyutunun küçüldüğü görülmüştür. Bu nedenle 94WC-6Co bileşiminde 24 sa MA tozlar ile aynı kompozisyonda başlangıç tozlarını farklı oranlarda içeren numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan tozlar 250 MPa basınç altında preslendikten sonra 1450°C’de sinterlenmiştir. Çizelge 7.3’de MA toz oranı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri, Şekil 7.17’de ise bu değerler için grafik verilmiştir.

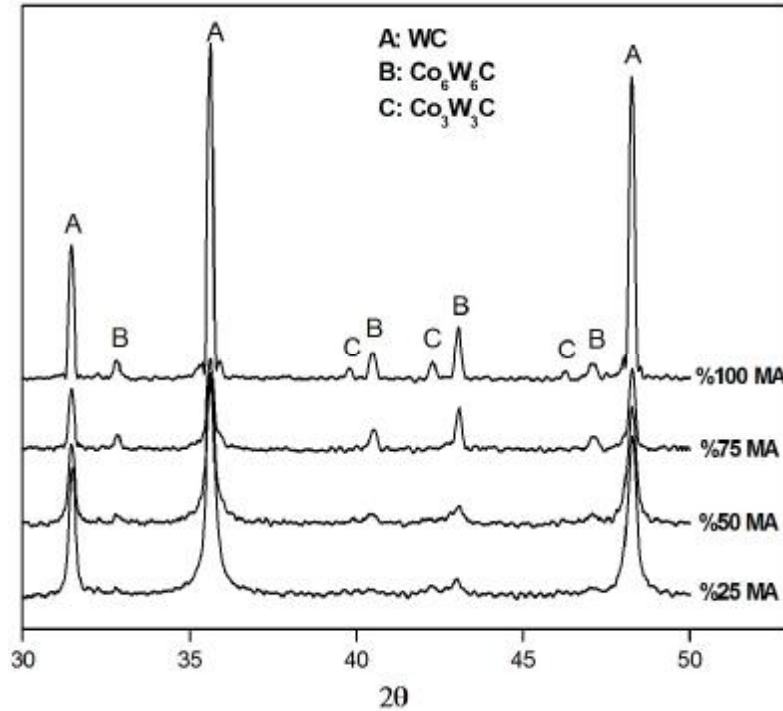
Çizelge 7.3 : MA toz oranı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri (ROTA-II).

MA Oran (%)	% Ham Yoğunluk	% Sinterlenmiş Yoğunluk
0	62.72	98.91
25	61,18	98,31
50	58,46	98,53
75	55,97	99,05
100	53.55	99.46



Şekil 7.17 : MA toz oranı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri (ROTA-II).

Mekanik alaşımlanmış toz oranı artırıldıkça ham yoğunluk değerlerinde düşüş görülmüştür. MA süresi artıkça tozların partikül boyutları azalırken yüzey alanı artmaktadır. Bu nedenle, tozların yüksek yoğunluklara preslenebilmesi güçleşir. Sinterlenmiş yoğunluk değerleri incelendiğinde, MA oranı artıkça son yoğunluklarda artış görülmektedir. Tozların partikül boyutunun azalması ve yüzey alanının artması, sıvı faz sinterlenen bu numuneler için itici bir güç oluşturmaktadır. Bu yöntemle hazırlanan numunelerde, aynı kompozisyondaki karışımın 1 saat ve 3 saat MA sonucu ulaşılabilen son yoğunluk değerlerinden daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılabilmektedir. Bu durum uzun sürelerde MA tozların sistemde ağırlık % 25 oranında bulunmasının dahi kısa sürelerde MA'ya göre daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılabilmesini sağladığını göstermektedir. Öte yandan bu yöntemde başlangıç tozları ve MA tozlardan homojen toz karışımı elde etmek amacıyla uygulanan 20 dakika MA süresinin yeterli bir süre olduğu, sinterlenmiş yoğunluk değerlerinden anlaşılmaktadır. Sinterlenmiş numunelerin hiçbirinde şekil bozukluğuna rastlanmamıştır.

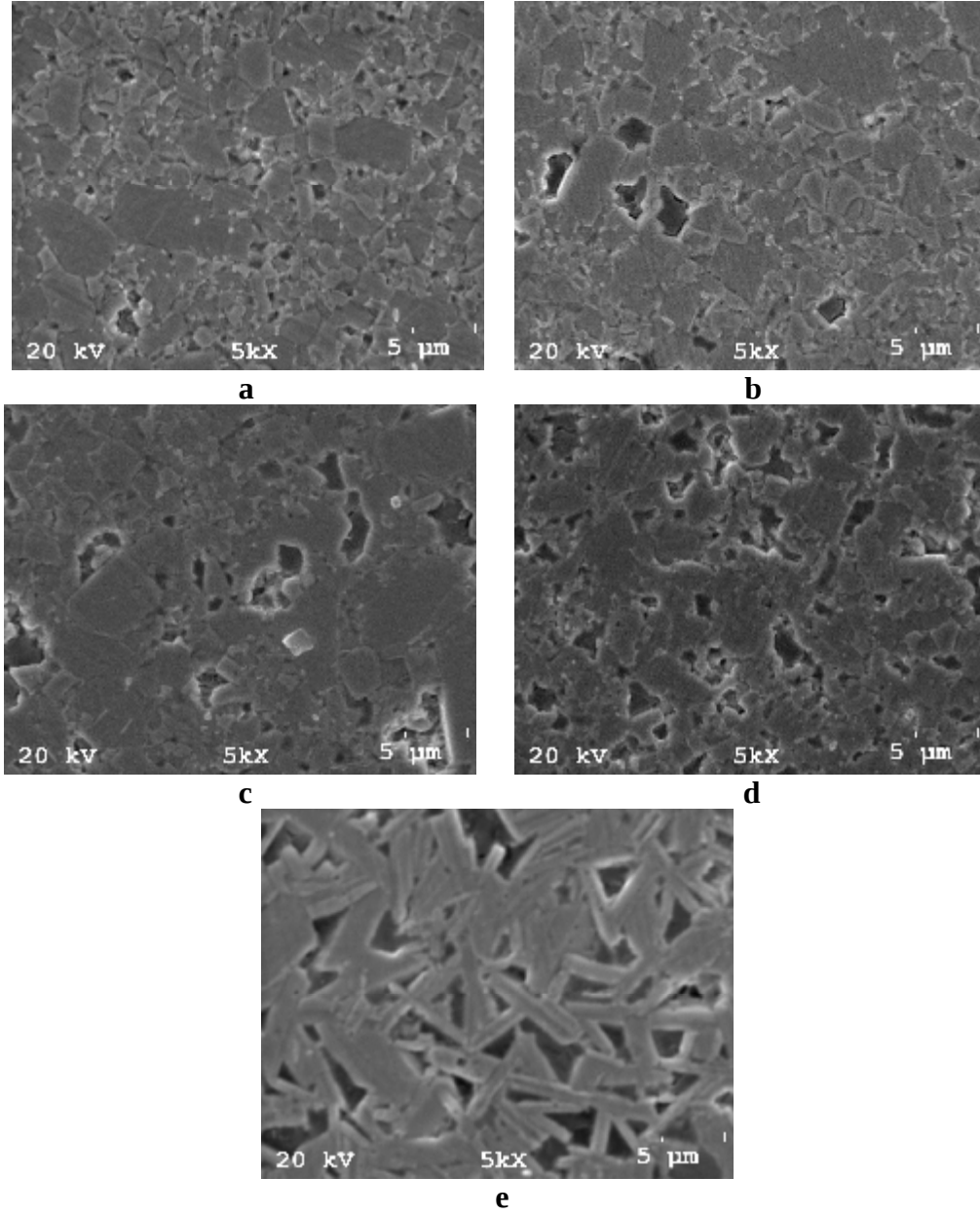


Şekil 7.18 : Sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları (ROTA-II)
(Peştreli ve diğ.).

Şekil 7.18’de sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları verilmiştir. Ağırlık % 25 oranında 24 saat MA’mış 94WC-6Co içeren numunede kristallenmeye başlayan Co₆W₆C fazı için, pik genişliklerinde MA oranı artıkça daralma ve yüksekliklerinde

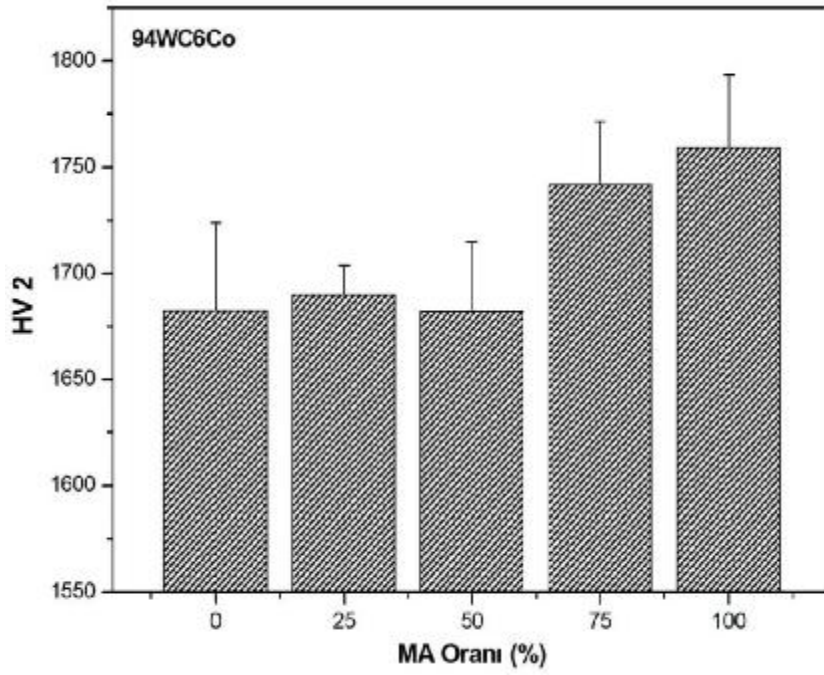
artış görülmektedir. Bu durum oluşan η fazı kristal boyutunun MA oranı ile arttığını gösterir. $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazı yalnızca % 100 MA yani 94WC-6Co 24 saat MA numunesinde oluşmuştur. Bu numune uzun süre MA tozu diğerlerine göre daha yüksek miktarda içermektedir. MA süresinin uzunluğu, oksijen kontaminasyonunu artırdığından, bu numune C kaybı etkisine daha çok maruz kalmıştır. XRD diyagramları incelendiğinde; C eksilmeden önce $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazının oluştuğu, C miktarı daha da azaldıkça $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazının da oluştuğu söylenebilir. C miktarının bu fazların oluşumuna etkisi ROTA-III'de incelenecektir.

Şekil 7.19'da sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (ROTA-II) verilmiştir. 24 saat MA ile hazırlanmış tozdan % 0 oranında içeren numune, başlangıç tozlarının 20 dakika MA ile öğütülmesi sonucu elde edilmiştir. % 0 numunesi için SEM görüntüsü (Şekil 7.19a) XRD diyagramı ve yoğunluk değeri ile birlikte değerlendirildiğinde; 1 μm civarında ince ve bazı bölgelerde 3 μm civarında daha kaba WC taneleri görülmektedir. Görülen tüm taneler WC fazını temsil etmektedir. % 25 MA toz içeren numune (Şekil 7.19b) % 0 ile benzer mikroyapıdadır. MA oranı artıkça, % 50 ve % 75 numunelerinde WC tane şeklinin bozulduğu görülmektedir. XRD diyagramı incelendiğinde bu numunelerde $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazı oluştuğu görülmektedir. Bu fazın oluşumuna neden olan C/W oranının, WC tane şekli üzerinde de etkili olduğu söylenebilir. % 100 (Şekil 7.19e) numunesinde WC tanelerinin (açık gri) tercihli bir yönde büyüdüğü görülmektedir. WC taneleri etrafında görülen koyu gri taneler η fazını temsil etmektedir. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; MA oranı artışının yoğunluk değerleri üzerine olumlu bir etkisinin olduğu, η fazları oluşumunun MA oranı ile artışı ve C dengesinin bu sistemin mikroyapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 7.19 : Sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (ROTA-II); a) % 0, b) % 25, c) % 50, d) % 75 ve e) % 100.

Şekil 7.20’de sinterlenmiş numunelerin (ROTA-II) sertlik ölçüm sonuçları verilmiştir. MA’mış toz oranı arttıkça daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir.



Şekil 7.20 : Sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri (ROTA-II)

7.2.3. Farklı katkıların (VC, Nb, W, C) sinterlenmiş numuneler üzerine etkisi (ROTA III)

Bu yöntemde farklı katkıların WC-6Co sistemi sinterleme davranışı üzerine etkileri incelenmiştir. İlk kısımda VC, Nb ve W katkılarının 20 dakika ve 24 saat MA ile üretilmiş numuneler üzerine etkisi incelenecektir. VC sert metallerde tane büyümesi önleyici olarak en sık kullanılan karbürdür. Sinterleme sırasında Co içinde çözülmüş VC partikülleri yeniden çökelme sırasında WC yüzeylerine çökerek, karbür tanelerinin büyümesini önler. Nb, karbür yapıcı özelliğinden dolayı katkı malzemesi olarak tercih edilmiştir. İkinci kısımda ise W ve C katkılarının, C dengesine çok hassas olan bu sistem için son ürün özellikleri üzerine etkisini incelenecektir.

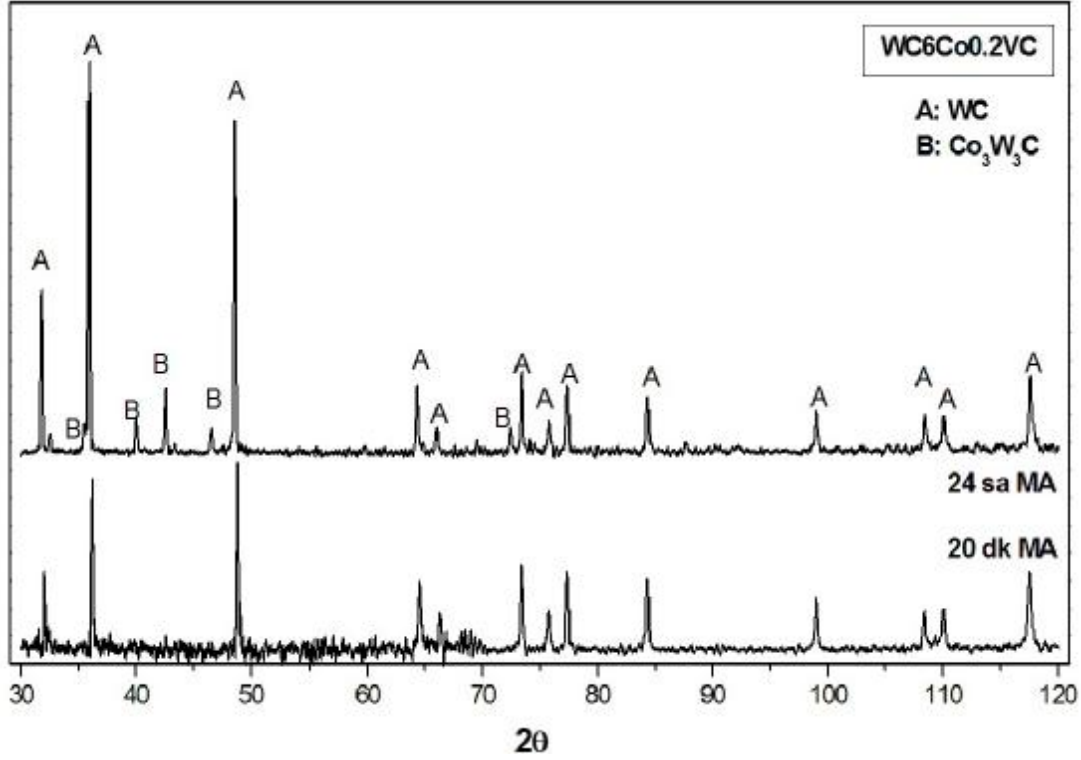
20 dak MA ve 24 sa MA ile hazırlanmış VC, Nb ve W katkılı numuneler 250MPa basınç altında preslenmiş ve 1450°C’de sinterlenmiştir. Hazırlanan numunelerin ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri Çizelge 7.4’de verilmiştir.

Çizelge 7.4 : Farklı katkı (VC, Nb, W) kullanımı ile hazırlanmış numunelerin ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri (ROTA-III).

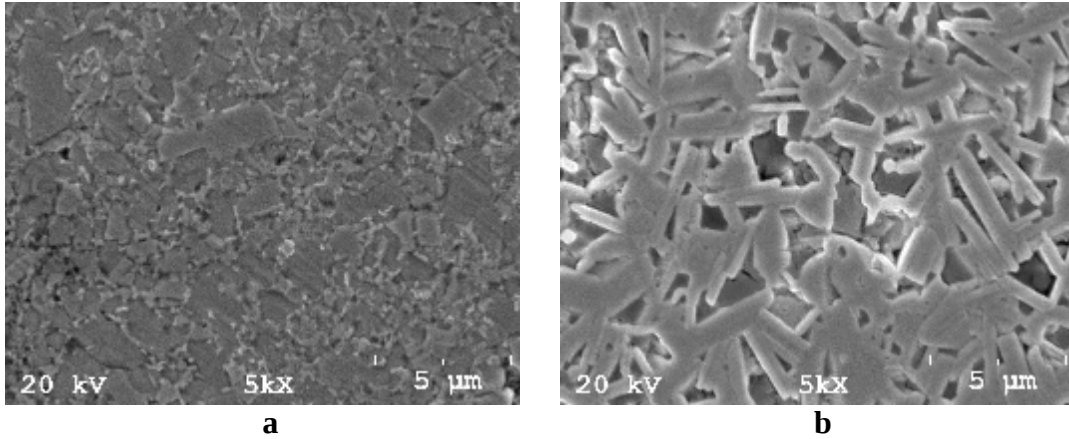
Bileşim	MA süresi	% Ham Yoğunluk	% Sinterlenmiş Yoğunluk
WC6Co0.2VC	20 dk	62.53	97.34
WC6Co1Nb	20 dk	61.32	97.99
WC6Co1W	20 dk	62.41	98.93
WC6Co0.2VC	24 saat	52.74	99.77
WC6Co1Nb	24 saat	53.75	81.41
WC6Co1W	24 saat	54.91	96.38

Bu sert metal sistemi için tane büyümesi önleyici olarak kullanılan VC katkısı için 20 dakika ve 24 saat MA yoğunluk sonuçları incelendiğinde, MA süresi artışı ile daha iyi yoğunlaşma sağlandığı görülmektedir. 24 saat MA numunesinde tam yoğunlaşmaya ulaşılmıştır. Karbür yapıcı özelliği ile sistemin C dengesi üzerinde etkili olacağı düşünülen Nb katkılı numunede, 20 dakika MA ile yüksek yoğunluk değerine ulaşılırken, 24 saat MA sonucunda oldukça düşük yoğunluk değeri elde edilmiştir. Buna uzun süre MA ile sistemdeki oksijen miktarının artışının ve tane incilmesi sonucu difüzyon mesafesinin azalmasıyla Nb'un C ile etkileşimindeki artışın neden olduğu düşünülmektedir. Ağ. % 1 W katkısı ile hazırlanmış numunelerin yoğunluk değerleri incelendiğinde ise, 24 saat MA sonucunda 20 dakika MA göre daha düşük yoğunluğa ulaşılabilmiştir. Kullanılan bu üç katkı için faz analizleri ve SEM görüntüleri ayrı ayrı incelenecektir.

WC6Co0.2VC bileşiminde 20 dakika ve 24 saat MA ile hazırlanan numunelerin XRD diyagramları Şekil 7.21'de SEM görüntüleri Şekil 7.22'de verilmektedir. 20 dk ve 24 sa MA sonuçları karşılaştırıldığında, MA süresindeki artışın η fazı oluşumuna neden olduğu görülmektedir.



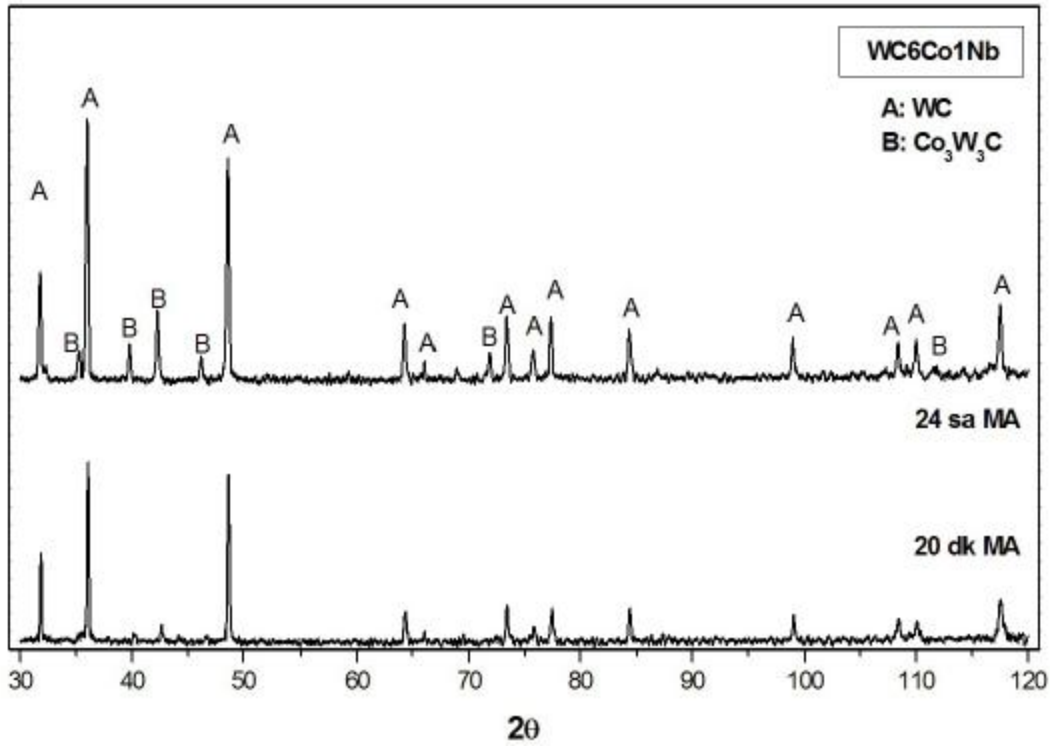
Şekil 7.21 : WC-6Co-0.2VC bileşiminde 20 dk ve 24 saat MA için XRD diyagramı.



Şekil 7.22 : WC-6Co-0.2VC bileşiminde a)20 dk ve b)24 sa MA için SEM görüntüleri (Peştreli ve diğ.).

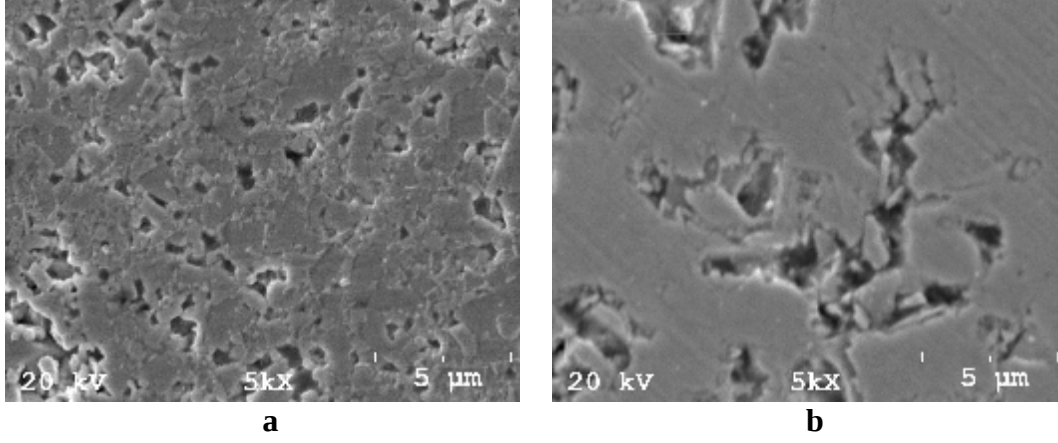
SEM görüntüleri katkısız numunelerin görüntüleri göz önünde bulundurularak düşünüldüğünde, VC katkısının sinterleme sırasında WC tanelerinin büyümesi üzerine etkili olduğu görülmektedir. Bu numunelerde her iki MA süresi için WC taneleri daha ince yapıdadır. 24 sa MA ile üretilmiş numunede, WC tanelerinin (açık gri) belirli bir yönde büyüme eğilimi açıkça görülmektedir. Oluşan η fazının (koyu gri) WC taneleri etrafında konumlandığı görülmektedir. EK B'de WC-6Co-0.2VC bileşiminde 24 saat MA ile üretilmiş numune için BEI modunda çekilmiş SEM görüntüleri verilmektedir.

WC-6Co-1Nb bileşiminde 20 dakika ve 24 saat MA ile hazırlanan numunelerin XRD diyagramları Şekil 7.23’de ve SEM görüntüleri Şekil 7.24’de verilmektedir. XRD diyagramı incelendiğinde, katkısız ve diğer katkılardan farklı olarak 20 dk MA ile üretilmiş numunede $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazının oluşmaya başladığı görülmektedir. Nb karbür yapıcı özelliğe sahip olduğundan 20 dk MA süresi için dahi C/W oranında düşüşe neden olarak bu fazın oluşumuna neden olmuş olabilir. $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazı pikleri çok düşük şiddete sahip olduğundan bu fazın az miktarda ve çok ince taneli yapıda bulunduğu söylenebilir.



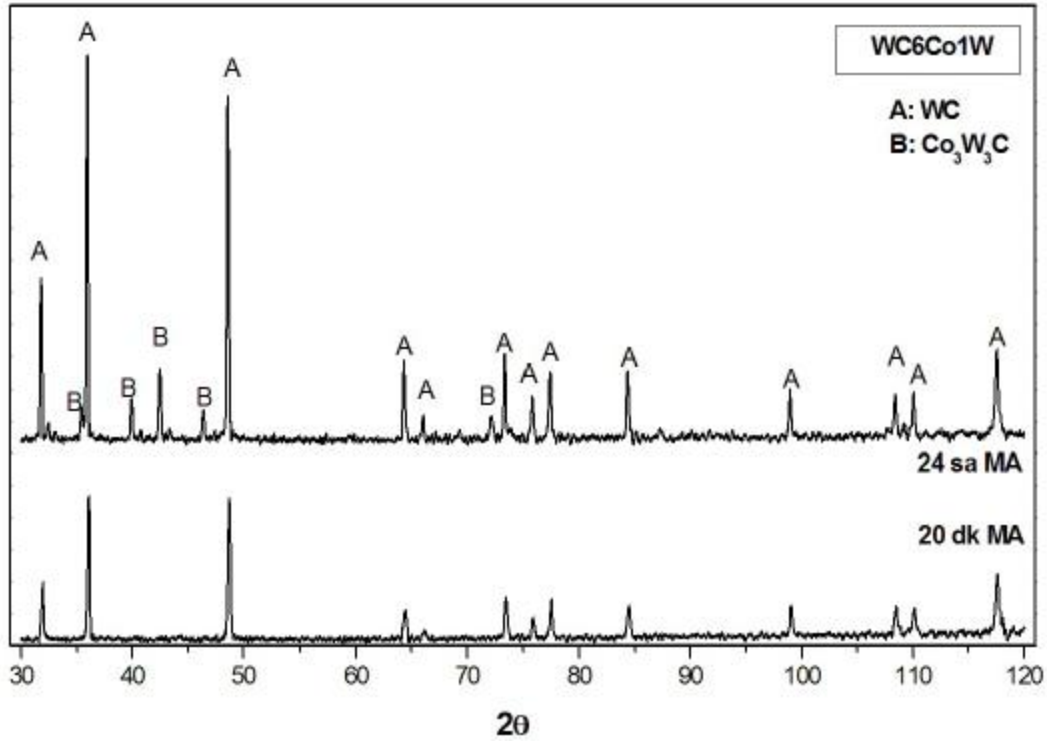
Şekil 7.23 : WC-6Co-1Nb bileşiminde 20 dk ve 24 sa MA için XRD diyagramı.

NbC yine bu sert metal sistemi için tane büyümesi önleyici olarak kullanılır. SEM görüntüleri (Şekil 7.22) incelendiğinde 20 dk MA sonucu üretilen numunede WC tane boyutunun katkısızza göre daha küçük olduğu görülmektedir. Yine diğer numunelerden farklı olarak ağ. % 1 Nb katkılı 24 sa MA numunesinde WC taneleri tercihlili bir yönde büyümüş şekilde değildir. Bu duruma C dengesinin WC tane büyümesi üzerindeki etkisinin sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.24 : WC-6Co-1Nb bileşiminde a)20 dk ve b)24 sa MA için SEM görüntüleri (Peştreli ve diğ.).

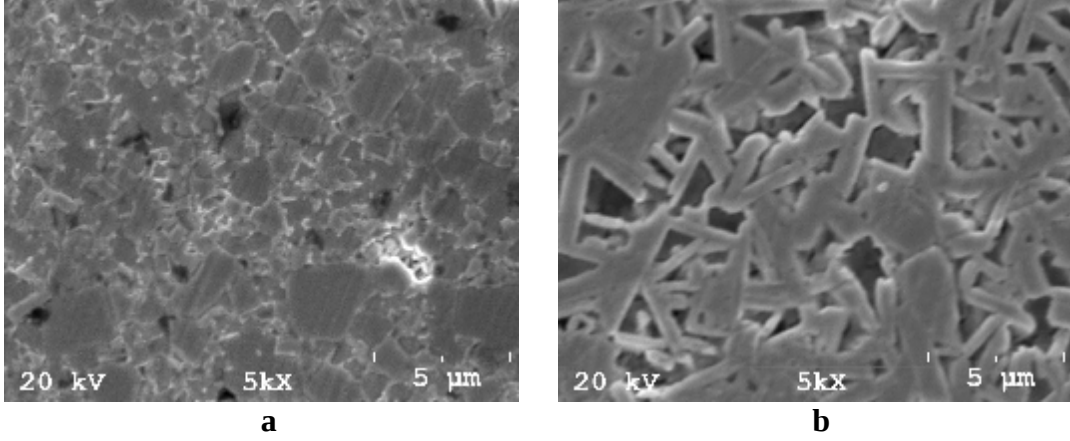
WC-6Co-1W bileşiminde 20 dakika ve 24 saat MA ile hazırlanan numunelerin XRD diyagramları Şekil 7.25’de SEM görüntüleri Şekil 7.26’da verilmektedir. 20 dk MA numunesinde η oluşumuna rastlanmamıştır. Artan MA süresi ile oluşan $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazının yanı sıra, yine çok az miktarda ve çok ince taneli $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazı bulunmaktadır.



Şekil 7.25 : WC-6Co-1W bileşiminde 20 dk ve 24 sa MA için XRD diyagramı.

SEM görüntülerine (Şekil 7.26) göre 20 dk MA numunesi ince ve kaba WC tanelerinden oluşmaktadır. Katkısız numuneye göre kaba tanelerin miktarının arttığı söylenebilir. 24 sa MA numunesinde ise, yine belirli bir yönde büyümüş WC taneleri

(açık gri) ve η (koyu gri) görülmektedir. Bu numune için C/W oranının, bu yapının oluşumuna uygun bir değerde olduğu söylenebilir. EK B’de WC-6Co-1W bileşiminde 24 saat MA ile üretilmiş numune için BEI modunda çekilmiş SEM görüntüleri verilmektedir.

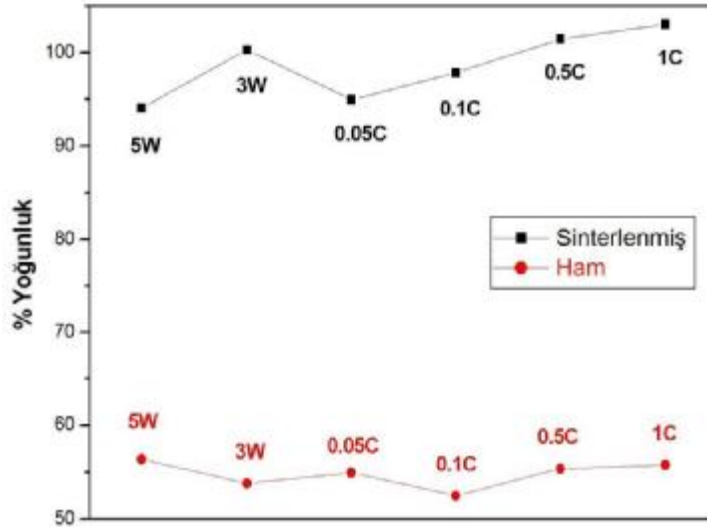


Şekil 7.26 : WC-6Co-1W bileşiminde a)20 dk ve b)24 sa MA için SEM görüntüleri (Peştreli ve diğ.).

ROTA-III içinde çalışılan sistem C dengesine çok hassas olduğundan ayrıca verilmiştir. Bu kısımda ağ. % 5, 3 ve 1 W katkısı, ağ. % 0.05, 0.1, 0.5 ve 1 C katkısı ile hazırlanan numunelerde C/W oranı değişiminin etkileri incelenecektir. Tüm toz numuneler 24 saat MA ile üretilmiş, 250 MPa basınç altında preslenmiş ve 1450°C’de sinterlenmiştir. Hazırlanan tüm kompozisyonlar için ham ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri Çizelge 7.5 ve Şekil 7.27’de verilmiştir. 24 MA ile üretilen tüm numunelerde teorik yoğunluğun % 55’i civarında ham yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Sinterlenmiş yoğunluk değerleri incelendiğinde, ağ. % 3 ve 5 W katkılı numunelerde porozite miktarının arttığı görülmektedir. Ağ. % 0.1 C dışındaki numunelerde tam yoğunluğa ulaşılabilmektedir. C miktarı artıkça yoğunluk değerleri artmaktadır.

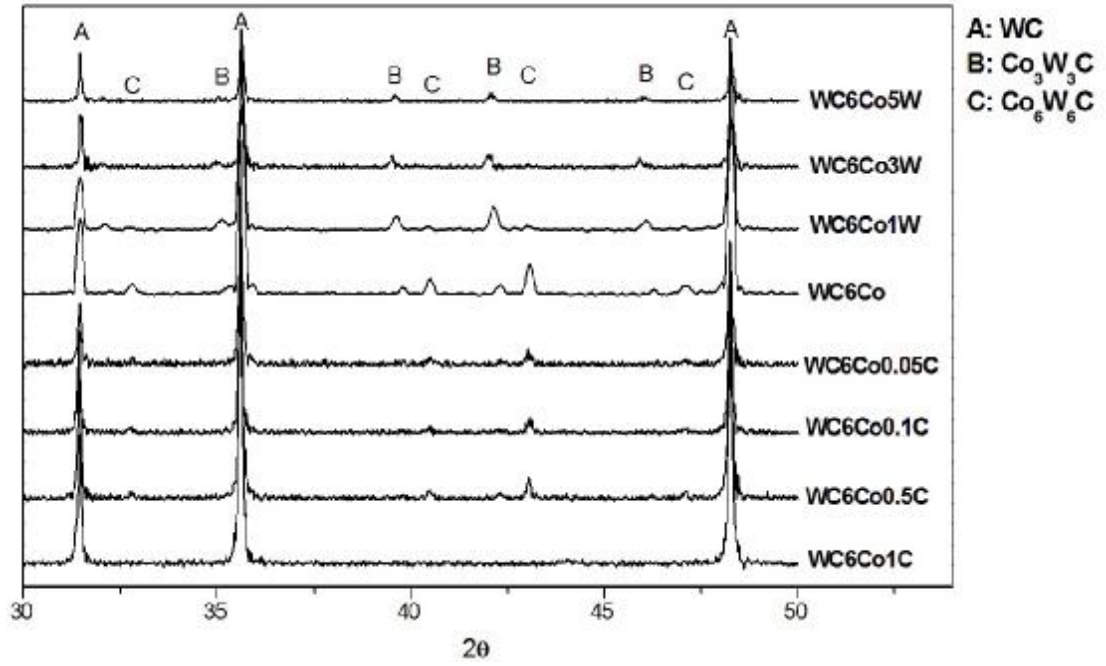
Çizelge 7.5 : W ve C katkılı numunelerin ham ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri.

Bileşim	% Ham Yoğunluk	% Sinterlenmiş Yoğunluk
WC6Co3W	56.41	94.09
WC6Co5W	54.98	94.97
WC6Co0.05C	53.79	100.26
WC6Co0.1C	52.48	97.82
WC6Co0.5C	55.39	101.44
WC6Co1C	55.80	103.02



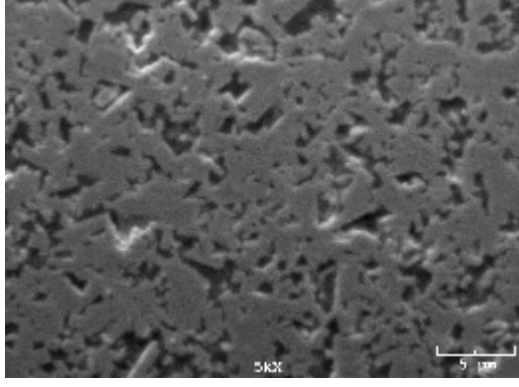
Şekil 7.27 : W ve C katkılarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkisi

Şekil 7.28’de C değişimi etkisinin incelenmesi amacıyla hazırlanmış bu numunelerin sinterleme sonrasındaki faz analizi sonuçları verilmiştir. Ağ. % 1, 3 ve 5 W katkısı sistemde C eksikliği durumunun irdelenmesi amacıyla hazırlanmıştır. XRD diyagramı incelendiğinde, ağ. % 3 ve 5 W katkılı numunelerde $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazı oluşmuştur. Ağ. % 1 W katkılı numunede bu fazın yanı sıra, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazının da olduğu görülmektedir. Katkısız (94WC-6Co) numunenin diyagramında ise her iki fazın da birlikte bulunduğu, önceki numunelere göre $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazının şiddetinin azalıp $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazının şiddetinin arttığı açıkça görülmektedir. C katkılı numunelerde $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazı oluşmamıştır. Ağ. % 0.05, 0.1 ve 0.5 C katkılı numunelerde düşük şiddette var olan $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazı 1 ağ.% C katkılı numunede oluşmamıştır. Sonuç olarak, yapılan çalışmalar içinde sistemde C/W oranının en düşük olduğu durumlarda yalnızca $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazı bulunurken bu oran artıkça iki fazın birlikte bulunduğu görülmüştür. Ayrıca, C oranı artıkça $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazı kaybolup $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ varlığını sürdürmüş ve ağ. % 1 C katkısı ile bu fazın da oluşumunun önüne geçilebilmiştir.

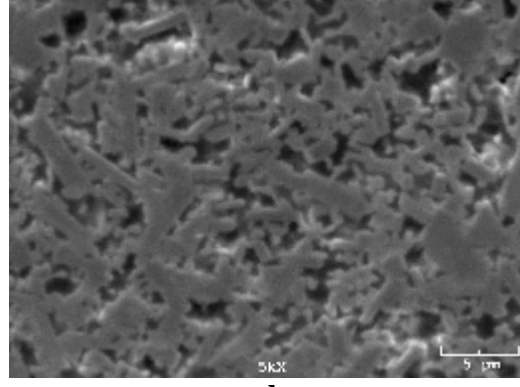


Şekil 7.28 : Ağ. % 5, 3, 1 W, ağ. % 0.05, 0.1, 0.5, 0.1 C katkılı ve katkısız numunelerin XRD diyagramları karşılaştırması.

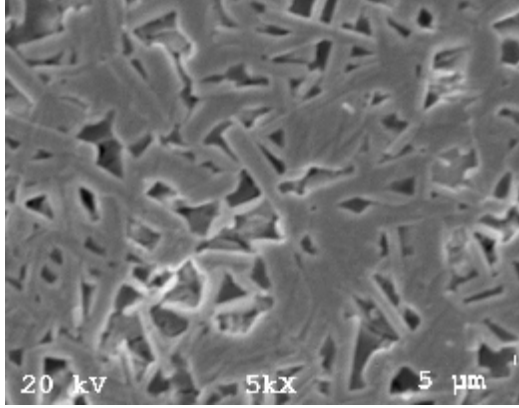
Şekil 7.29’da ağ. % 5, 3, 1 W, ağ. % 0.05, 0.1, 0.5, 0.1 C katkılı ve katkısız numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Ağ. % 5 ve 3 W katkılı numunelerin görüntüleri yoğunluk değerleri ile birlikte değerlendirildiğinde, diğerlerine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. WC taneleri açık gri, η fazı koyu gri olarak görülmektedir. Özellikle, ağ. % 3 W katkılı numunede az miktarda görülen belirli bir yönde büyümüş WC taneleri, ağ. % 1 W numunesinde mikroyapının tamamını oluşturmaktadır. Bu numune katkısız (94WC-6Co) numuneyle karşılaştırıldığında, WC tanelerinin daha ince yapıda bulunduğu ve η fazının (koyu gri) daha homojen dağıldığı söylenebilir. C katkılı numunelerin görüntüleri incelendiğinde, belirli bir yönde büyümüş WC tanelerinin çok az miktarda bulunduğu ve ağ. % 1 C katkısı ile tanelerin prizmatik şekle dönüştüğü görülmektedir.



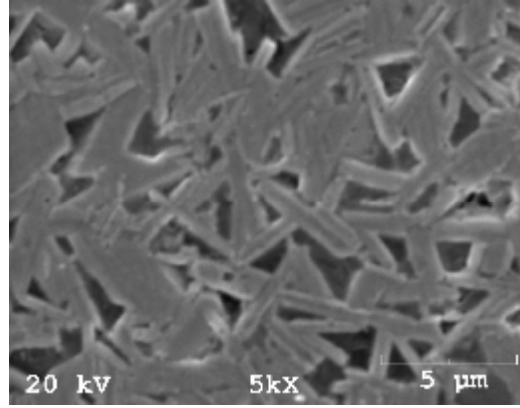
a



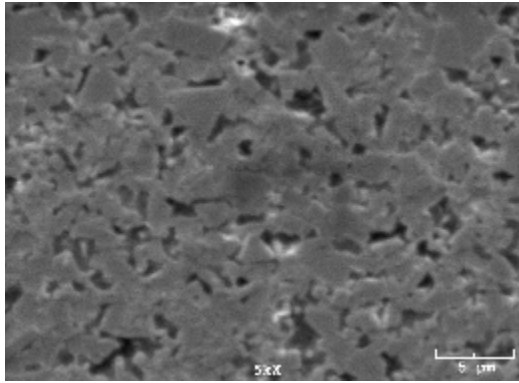
b



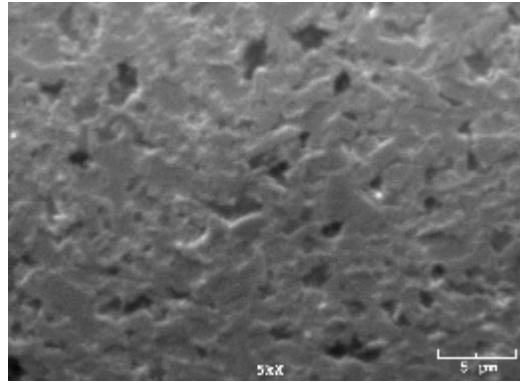
c



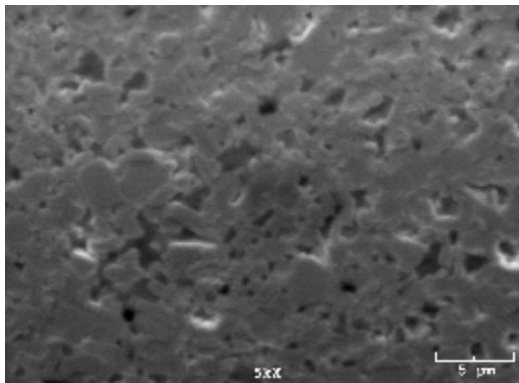
d



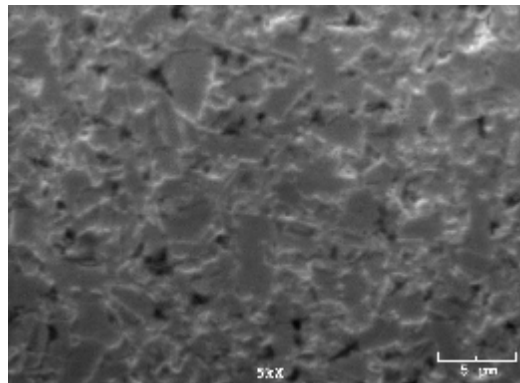
e



f



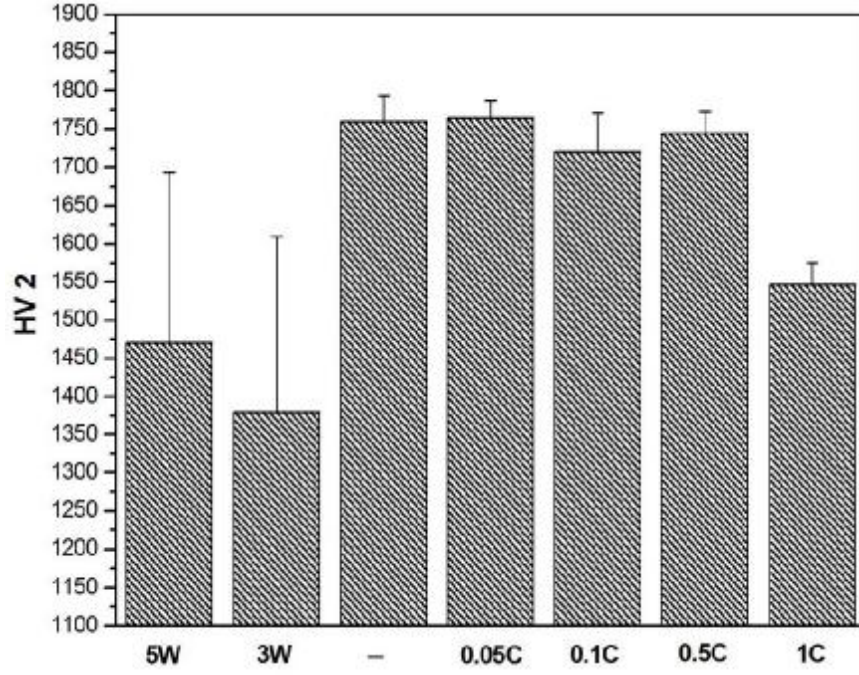
g



h

Şekil 7.29 : Farklı katkılar ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri; a)5W, b)3W, c)1W, d)katkısız, e)0.05C, f)0.1C, g)0.5C, h)1C.

W ve C katkılarının sertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 7.30’da verilmiştir. % 3 ve % 5 W katkıları ile hazırlanmış numunelerde diğerlerine göre daha düşük değerler elde edildiği görülmektedir. Numune yüzeylerinin daha gözenekli bir yapıda olması sonucunda, bu numuneler için standart sapma değerleri oldukça yüksektir. Bu sonuçlara göre en yüksek sertlik değerleri katkısız ve % 0.05 C katkılı numunelerden elde edilmiştir.



Şekil 7.30 : W ve C katkılarının sertlik değerleri üzerine etkisi

8. SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar için sonuçlar, önceki kısımda anlatıldığı sırada aşağıda verilmiştir.

1. Çalışmada kullanılan tozların XRD diyagramları incelendiğinde, mekanik alaşımlama süresi artıkça pik yüksekliklerinin azaldığı ve piklerin genişlediği görülmüştür. MA süresi, tozların kristal boyutlarında azalmaya ve yapıda iç gerilmelerin ve deformasyonun artmasına neden olmuştur.
2. Tozların partikül boyut dağılımları incelendiğinde, artan MA süresi ile küçük partiküllerin miktarı arttığı ve 24 saat MA sonucunda hacmin büyük bir kısmını küçük partiküllerin oluşturduğu görülmüştür. Tozların SEM görüntüleri incelendiğinde ise, artan MA süresi ile partikül boyutunun azaldığı görülmüştür.
3. MA süresi ile ham yoğunluk değerlerinin düştüğü görülmüştür. MA süresinin artışı ile tozların yüzey alanlarının arttığı, dolayısıyla ham yoğunluk değerlerinin düştüğü düşünülmektedir.
4. 1450°C’de sinterlenen tüm numunelerde uzun süre MA sonucunda tam yoğunlaşmaya ulaşılmıştır. Artan MA süresi ile partikül boyutu azalan tozların yüzey alanlarının artmasının, sinterleme sonucunda elde edilen bu yoğunluk değerleri üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.
5. Sinterlenmiş numunelerde $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ oluşumu gözlenmiştir. MA süresi artışının tozların oksijen kontaminasyonuna neden olduğu sonucu literatür çalışmalarında görülmüştür. 24 saat MA sonucunda $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazı yanında $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazı da oluşmuştur. Bu fazların oluşumuna, sistemde bulunan oksijenin sinterleme sırasında C kaybına sebep olmasının neden olduğu düşünülmektedir.
6. 20 dakika MA süresi ile üretilen numunede, prizmatik şekilli ince ve kaba WC taneler bulunmaktadır. MA süresi artışı ile WC tane şeklinin değiştiği ve 24 saat MA sonucunda WC tanelerinin belirli bir yönde büyüdüğü görülmüştür.

7. 24 saat MA toz oranı artıkça numunelerin ham yoğunluk değerlerinin düştüğü, sinterlenmiş yoğunluk değerlerinin arttığı görülmüştür.
8. Faz analizi sonuçlarına göre, ağırlık % 25 oranında 24 saat MA'mış toz içeren numunede kristallenmeye başlayan $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ faz şiddeti, dolayısıyla miktarı MA oranının ağırlık % 50 ve 75'e çıkarılması ile artmıştır. Sistemin tamamı 24 saat MA'mış tozlardan oluştuğunda ise, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazı yanında $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ fazının da bulunduğu, bu fazlara ait piklerin daraldığı ve yüksekliklerinin arttığı görülmüştür. Bu durum, oluşan bu iki fazın miktarlarının ve kristal boyutlarının arttığını göstermektedir.
9. Farklı oranlarda 24 saat MA'mış toz içeren numunelerin SEM görüntüleri, ağırlık % 0 ve 25 katkı sonucunda prizmatik WC tane şeklinin oran arttıkça bozulduğunu göstermiştir. Ağırlık % 100 numunesinde WC tane şeklinin prizmatikten bir yönde büyümüş tanelere dönüştüğü görülmüştür.
10. VC katkısının, uygulanan her iki MA süresi (20 dk ve 24 sa) için de WC tane boyutunu azalttığı görülmüştür.
11. VC katkılı 24 saat MA numunesinde η fazı oluşmuştur.
12. Nb katkısı ile 20 dakika MA ile hazırlanan numunede diğer numunelerden farklı olarak η fazı oluşumuna rastlanmıştır. Niobyumun karbür yapıcı özelliğinin bu duruma neden olduğu düşünülmektedir. 24 saat MA ile hazırlanan Nb katkılı numunede yoğunlaşma problemi gözlenmiştir.
13. WC-6Co-5W ve WC-6Co-3W bileşiminde 24 saat MA'mış numunelerde yalnızca $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ oluşumuna rastlanırken, WC-6Co-1W numunesinde $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ fazının kristallenmeye başladığı görülmüştür. WC-6Co numunesinde bu iki faz birlikte bulunmaktadır. Artan C katkısıyla $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ pikleri kaybolmuş, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ pik şiddetleri azalmıştır. WC-6Co-1C numunesinde bu iki faza da rastlanmamıştır. Bu sonuçlara göre, C/W oranının η oluşumu üzerine etkisi görülmüştür.
14. Katkısız ve ağırlık % 1 W katkılı numunelerde görülen belirli bir yönde büyümüş WC taneleri, C eksikliği ve fazlalığı durumlarında prizmatik şekle dönüşmüştür. Sistemin C/W oranının WC tane şekli üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Acchar, W., Zollfrank, C. ve Greil, P.,** 2004. Microstructure and Mechanical Properties of WC-Co Reinforced With NbC, *Materials Research*, **7**: 445-450.
- Allibert C.H.,** 2001. Sintering Features of Cemented Carbides WC-Co Processed from Fine Powders, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **119**: 53-61.
- Chen, I.W. ve Wang, X.H.,** 2000. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, **404**: 168-171.
- Cheney, F.R.,** 1984. Sintering of refractory metals, in *Metals Handbook vol.7*, Ed. Klar, E., ASM.
- Delanoë A., Lay S.,** 2009. Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering: Effect of C content, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **27**: 140-148.
- Fang Z.Z., Maheshwari P., Wang X., Sohn H.Y., Griffo A. ve Riley R.,** 2005. An Experimental Study of the Sintering Nanocrystalline WC-Co Powders, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **23**: 249-257.
- Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., Sohn H.Y.,** 2008. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Article in Press.
- German R.M.,** 1985. Liquid phase sintering, New York.
- German R.M.,** 1994. Powder Metallurgy Science, Princeton, New Jersey.
- German R.M.,** 1996. Sintering Theory and Practice, Princeton, New Jersey.
- Goff, A.,** 2003. Modeling and synthesis of a piezoelectric ceramic-reinforced metal matrix composites. *M.Sc. Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- Hans-Olof Andrén,** 2001. Microstructures of cemented carbides, *Materials and Design*, **22**: 491-498.

- Harmat P., Kotsis I., Laczko L., Bartha L.,** 2001. Melting and phase transformation of hardmetal powders, *Solid State Ionics*, **141–142**: 157–161.
- Hashe N.G., Neethling J.H., Berndt P.R., Andren H., Norgren S.,** 2007. A comparison of the microstructures of WC–VC–TiC–Co and WC–VC–Co cemented carbides, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **25**: 207–213.
- Kang, S.J.L.,** 2005. Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure, Elsevier.
- Kainer K.U.,** 2006. *Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering..* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Kobayashi M., Kitamura K., Kinoshita S.,** 1999. Plate-Crystalline Tungsten Carbide Containing Hard Alloy, *United States Patent*, No: 5918103 dated 29.6.1999.
- Kobayashi M., Kitamura K., Kinoshita S.,** 1999. Plate-Crystalline Tungsten Carbide Containing Hard Alloy, *United States Patent*, No: 5993506 dated 30.11.1999.
- Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Cooper R., Mazilkin A., Straumal B., Aretz A., Babaev V.,** 2008. Hardmetals with nanograin reinforced binder: Binder fine structure and hardness, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **26**: 583–588.
- Kurlov A.S. ve Rempel A.A.,** 2007. Effect of Sintering Temperature on the Phase Composition and Microhardness of WC-8wt.% Co cemented Carbide, *Inorganic Mat.*, **43**: 602-607.
- Lassner E. ve Schubert W.D.,** 1999. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds, Kluwer Academic, New York.
- Lay S., Hamar-Thibault S., Lackner A.,** 2002. Location of VC in VC, Cr₃C₂ codoped WC–Co cermets by HREM and EELS, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **20**: 61–69.
- Lei Y., Sun J., Du X., Zhai Q., Hu S.,** 2007. Properties and microstructure of VC/Cr₃C₂-doped WC/Co cemented carbides, *Rare Metals*, **24**: 584-590.

- Lindroos, V.K., Hellman, J.T., Lou, D., Nowak, R., Pagounis, E., Liu, X.W. ve Penttinen, I.M.,** 2004. Designing with metal matrix composites, in *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K, M. Dekker, New York.
- Liu, Y.B., Lim, S.C., Lu, L. ve Lai, M.O.,** 1994. Recent development in the fabrication of metal matrix particulate composites using powder metallurgy techniques. *Journal of Materials Science*, **29**: 1999-2007.
- Menendez E., Sort J., Concustell A., Surinach S., Nogues J. ve Baro M.D.,** 2007. Microstructural Evolution during Solid-State Sintering of Ball-Milled Nanocomposite WC-10 mass % Co Powders, *Nanotechnology*, **18**:, 185609(9pp).
- Mi S. ve Courtney T.H.,** 1997. Synthesis of WC and WC-Co Cermets by Mechanical Alloying and Subsequent Hot Isostatic Pressing, *Scripta Mater*, **38**: 171-176.
- Newkirk, J.W. ve Kosher, R.A.,** 2004. Designing with powder metallurgy alloys, in *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K, M. Dekker, New York.
- Olevsky E.A.,** 1998. Theory of Sintering: From Discrete to Continuum, *Materials Science and Engineering*, **23**: 41-100.
- Öveçoglu, M.L.,** 1987. Development of a dispersion-strengthened Al-Fe-Ce alloy by mechanical alloying and related theoretical modeling of dislocations in composite materials. *PhD Thesis*, Stanford University, Palo Alto, CA .
- Peştireli D., Ebin B., Gürmen S., ve Özkal B.,** 2008: Effect of Mechanical Alloying on the Sintering Behaviour of WC-Co Hardmetal System. *Tungsten, Refractory & Hardmaterials VII*, Washington DC, USA, 8-12 June (CD-ROM).
- Sarıtaş S., Türker M., Durlu N.,** 2007. TM ve parçacıklı malzeme işlemleri, Ankara.
- Schwartz, M.M.,** 1997. Composite Materials-Vol.2., Prentice Hall, Portland, OR.
- Schwartz, M.M.,** 1984. Composite Materials Handbook, McGraw-Hill, New York.
- Suryaranayana,** 2001. Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials and Science*, **46**: 1-184.

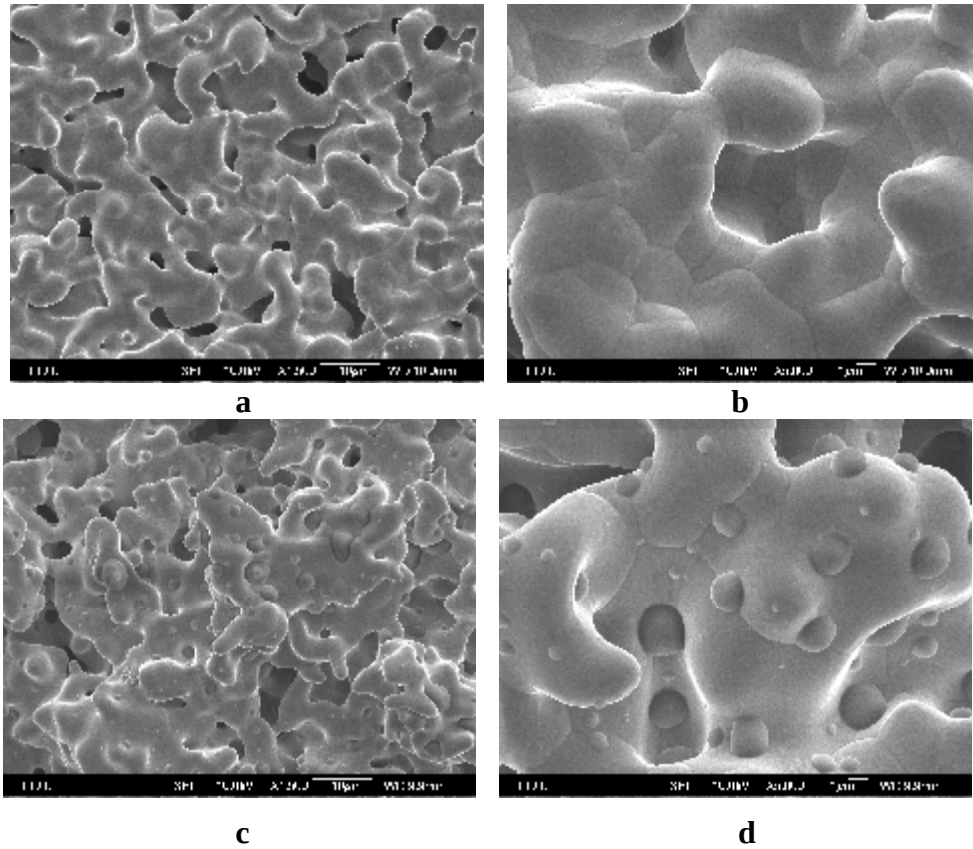
- Upadhyaya A., Sarathy D., Wagner G.,** 2001. Advances in alloy design aspects of cemented carbides, *Materials and Design* **22**: 511-517.
- Upadhyaya A.,** 2001. Advances in sintering of hard metals, *Materials and Design* **22**: 499-506.
- Upadhyaya, G.S.,** 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials: *Preparation, Properties, and Applications*, Wiley, New York.
- Upadhyaya G.S.,** 2001. Materials science of cemented carbides - an overview, *Materials and Design*, **22**: 483-489.
- Xueming M.A., Gang J.I., Ling Z. ve Yuanda D.,** 1998. Structure of properties of bulk nanostructured WC-Co Alloy by Mechanical Alloying, *Journal of Alloys&Compounds*, **264**: 267- 270.

EKLER

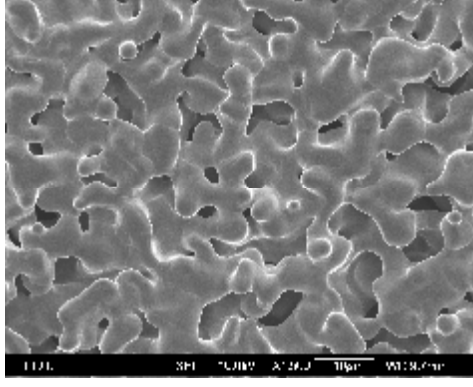
EK A

TÜBİTAK 105M063 no'lu, "Nano Boyutlu Volfram (W), Kobalt (Co), Nikel (Ni) Metal Tozlarının Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi ve Bu Tozların Toz Metalurjisi (TM) Yöntemleriyle İleri Teknoloji Malzemelerine Dönüştürülmesi" başlıklı proje kapsamında USP ve hidrojen redüksiyonu yöntemleriyle üretilmiş nano boyutlu Co ve Ni tozlarının sinterleme davranışları incelenmiştir. Proje kapsamında yapılan çalışmalardan bazı sonuçlar aşağıda verilmiştir.

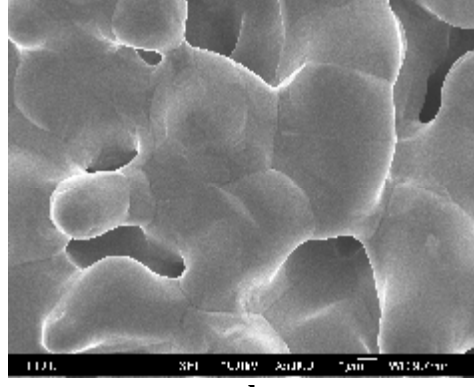
Bahsedilen yöntemlerle üretilen nano boyutlu Co ve Ni tozlarının sırasıyla 1400 ve 1350°C'de termal analizleri (TA) gerçekleştirilmiştir. TA sonrasında elde edilen numunelerin, SEM görüntüleri Şekil A.1 ve Şekil A.2'de verilmektedir.



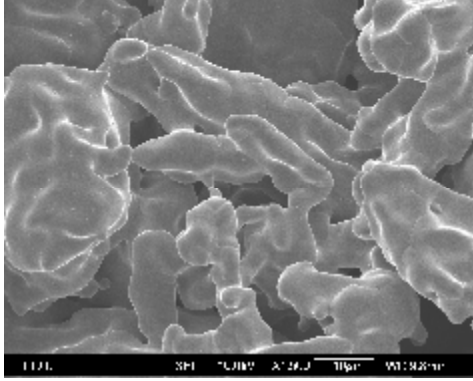
Şekil A.1 : Co tozunun TA sonrası SEM görüntüleri; a), b) mikro ve c), d) nano.



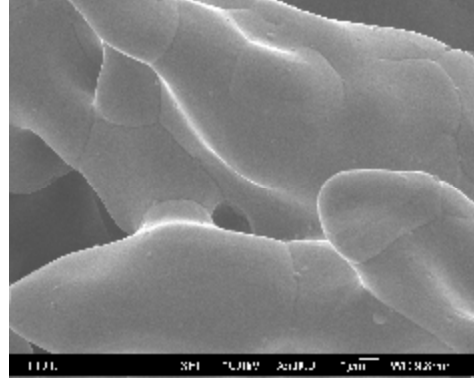
a



b



c

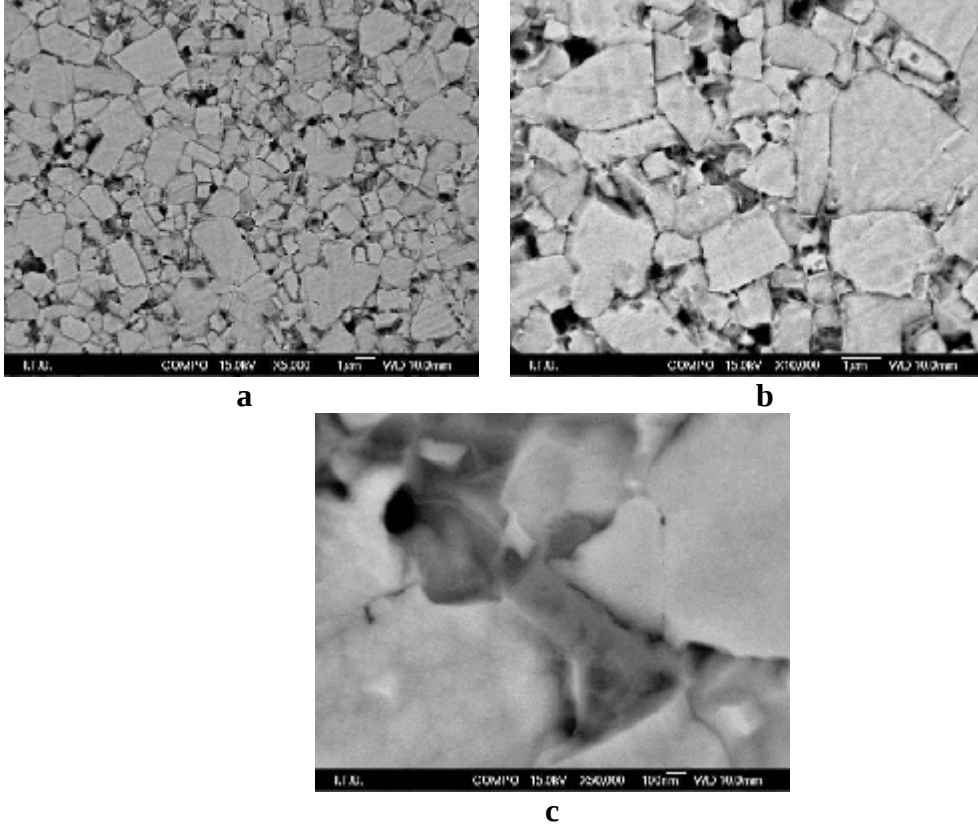


d

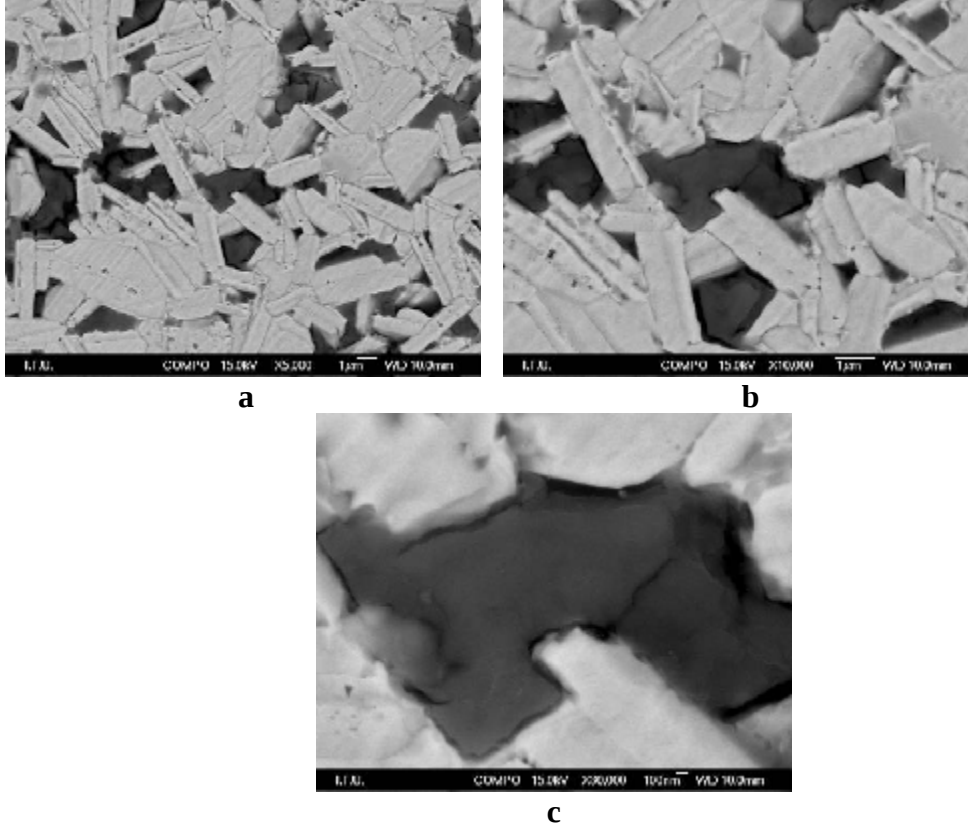
Şekil A.2 : Ni tozunun TA sonrası SEM görüntüleri; a), b) mikro ve c), d) nano.

EK B

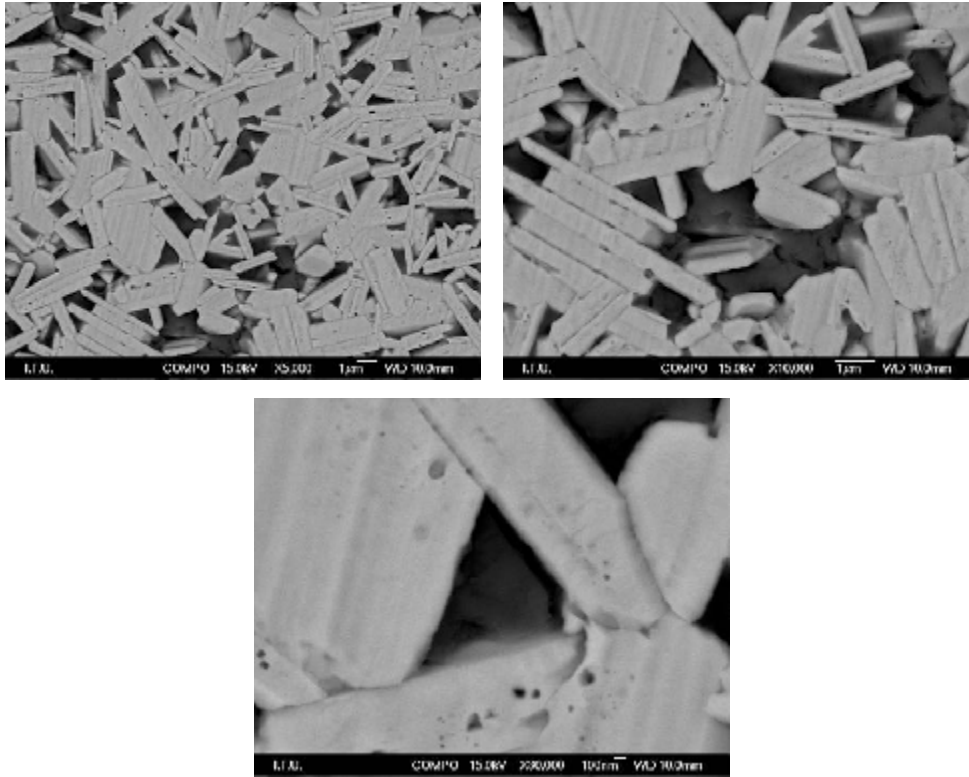
ROTA-I ile 20 dakika MA ve 24 saat MA ile üretilmiş numuneler için SEM görüntüleri sırasıyla Şekil B.1 ve Şekil B.2’de verilmiştir. VC ve W katkıları ile 24 saat MA (ROTA-III) ile üretilmiş numuneler için SEM görüntüleri sırasıyla Şekil B.3 ve Şekil B.4’de verilmiştir.



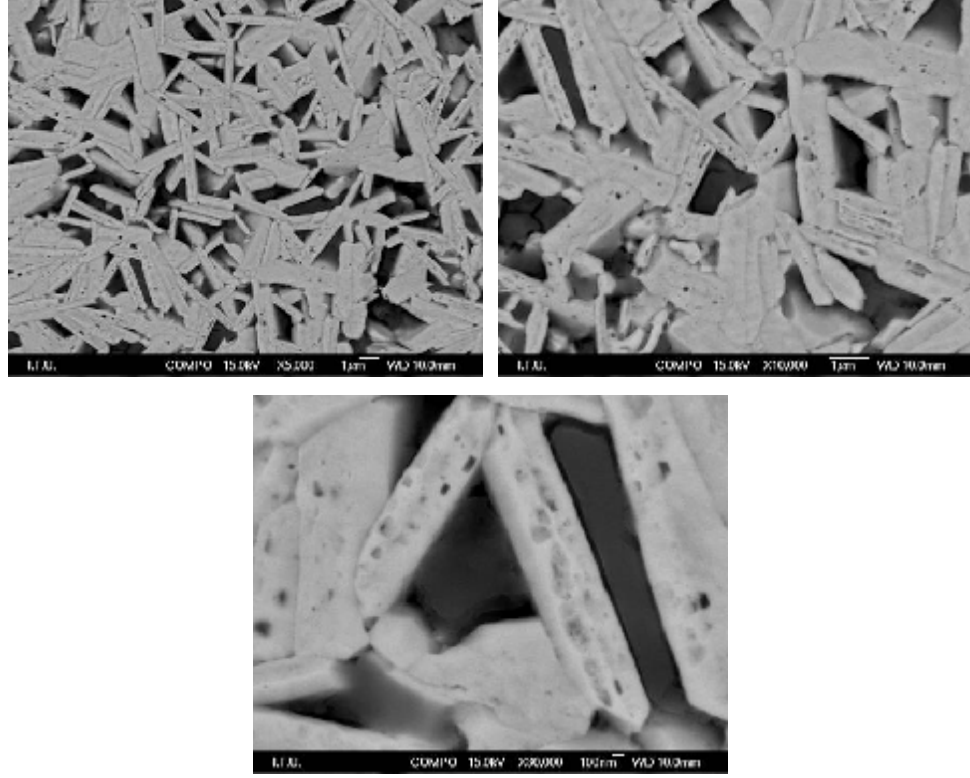
Şekil B.1 : 94WC-6Co 20 dk MA a) 5000x, b) 10000x ve c) 50000x.



Şekil B.2 : 94WC-6Co 24 sa MA a) 5000x, b) 10000x ve c) 30000x.



Şekil B.3 : WC-6Co-0.2VC bileşiminde 24 saat MA ile üretilmiş numune için SEM görüntüleri.



Şekil B.4 : WC-6Co-1W bileşiminde 24 saat MA ile üretilmiş numune için SEM görüntüleri.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Dilay Peştrelî

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1983

Lisans Üniversitesi: İ.T.Ü., Fizik Mühendisliği

Yayın Listesi:

§ **Peştrelî D.**, Ebin B., Gürmen S., Özkal B., 2008: Effect of Mechanical Alloying on the Sintering Behaviour of WC-Co Hardmetal System. *Tungsten, Refractory & Hardmaterials VII*, June 8-12, 2008 Washington DC, USA.

§ Ebin B., Gürmen S., Özkal B., **Peştrelî D.**, 2008: Preparation of Nanostructured Iron Particles via Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction. *The 2008 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, June 8-12, 2008 Washington DC, USA.

§ Günister E., **Peştrelî D.**, Ünlü C. H., Atıcı O., Güngör N., 2007: Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers*, **67**: 358-365.

§ Günister E., **Peştrelî D.**, Güngör N., 2006: Rheologic and Electrokinetic Properties of DTABr/MMT and Melamine/MMT Organoclay Dispersions. *Fourth Mediterranean Clay Meeting*, September 5-10, 2006 Ankara, Turkey.