

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ-AMAÇ	1
2. WC-Co	2
2.1. WC-Co Sistemi	2
2.2. Fiziksel ve Mekanik Özellikler	5
2.3. Üretim Yöntemleri	7
2.3.1. Tozların Hazırlanması	7
2.3.2. Tozların Şekillendirilmesi	7
2.3.3. Sinterleme	8
2.3.3.1. Katı Hal Sinterlemesi	11
2.3.3.2. Sıvı Faz Sinterlemesi	21
2.3.3.3. Basınç Yardımı İle Sinterleme	27
3. WC-Co SİSTEMİ İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1. Kullanılan Hammaddeler	39
4.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	41
4.3. Deneylerin Yapılışı	42
4.4. Karakterizasyon Çalışmaları	43
4.4.1. Yoğunluk Ölçümleri	43
4.4.2. Mekanik Ölçümler	44
4.4.2.1. Eğme Mukavemeti Ölçümleri	44
4.4.2.2. Sertlik Ölçümleri	45
4.4.2.3. Aşınma Testi Ölçümleri	45
4.4.3. Manyetik Ölçümler	45
4.4.4. Mikroyapı Çalışmaları	45
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	46
5.1. Yoğunluğun Sıcaklık ve B ₄ C ilavesi ile değişimi	46
5.2. Mekanik Testlerin Sonuçları	48
5.2.1. Sinterleme Sıcaklığı ve B ₄ C İlavesinin Sertliğe Etkisi	48
5.2.2. Eğme Mukavemetinin Sinterleme Sıcaklığı ve B ₄ C İlavesi ile Değişimi	50
5.2.3. Sinterleme Sıcaklığı ve B ₄ C İlavesinin Aşınma Direncine Etkisi	52

5.3.	Manyetik Ölçümlerin Sonuçları	56
5.4.	Mikroyapı Çalışmalarının Sonuçları	59
6.	GENEL SONUÇLAR	63
	KAYNAKLAR	65
	ÖZGEÇMİŞ	67

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Semente Tungsten Karbürlerin İlk Kullanılmaya Başlandığı Günden İtibren Gelişimi	4
Tablo 2.2. Sinterleme Kademeleri	9
Tablo 2.3. Koordinasyonun yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerine etkisi	17
Tablo 2.4. Basınç yardımı ile sinterleme sonucu değişen özelliklere ait örnekler	28
Tablo 4.1. Kullanılan WC-Co toz karışımlarına ait özellikler	39
Tablo 4.2. Kullanılan B ₄ C tozlarına ait özellikler	39
Tablo 5.1. 1340°C’de sinterlenmiş numunelerin B ₄ C ilavesine bağlı olarak değişen relatif aşınma davranışları	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. WC-Co sistemine ait denge diyagramı	3
Şekil 2.2. Tungsten karbürün kobalt miktarına bağlı Vickers sertliği	5
Şekil 2.3. Kaba taneli WC-Co'nun HRa sertliği	6
Şekil 2.4. Kaba taneli WC-Co'nun eğme mukavemeti	6
Şekil 2.5. Sinterleme sırasında por yapısının değişimi	10
Şekil 2.6. (a) Tam yoğunluğa sinterlenmiş martenzitik paslanmaz çelik ve (b) poroz östenitik çeliğe ait optik mikroskop görüntüleri	11
Şekil 2.7. Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması.....	12
Şekil 2.8. Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı...	13
Şekil 2.9. Tungsten tozlarının katı hal sinterlemesi sırasında porozitelerinin azalması ve tane boyutunun artmasına dair mikroyapı fotoğrafı	15
Şekil 2.10. 1950°C'de sinterlenmiş borun, 1,5; 18; 48 saat sonunda elde edilen mikroyapı görüntüleri.....	16
Şekil 2.11. Sinterleme esnasında por yapısının değişimi	18
Şekil 2.12. 920°C'de sinterlenmesi sırasında meydana gelen tane rotasyonu	18
Şekil 2.13. Sinterleme sırasında meydana gelen por geometrileri	20
Şekil 2.14. Por izolasyonunun adımları	20
Şekil 2.15. Klasik sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram.....	22
Şekil 2.16. Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki ilişki ..	23
Şekil 2.17. Sıvı fazda sinterlenmiş bir tungsten ağır alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü.....	24
Şekil 2.18. Toz ekstrüzyon sisteminin şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.19. Sıcak preslemeye ait kesit görüntüsü	31
Şekil 2.20. Sıcak izostatik pres sisteminin şematik gösterimi	33
Şekil 2.21. HIP prosesinin çekme davranışına olan etkilerini gösteren kırık yüzey görüntüleri a) tamamlanmamış yoğunlaşma b) tam yoğunluk, tane sınırlarında kirlenme c) tam yoğunluk, yüksek tokluk.....	34
Şekil 4.1. a) B ₄ C tozu, b) WC-Co tozu	40
Şekil 4.2. Üç nokta eğme testi numunesi boyutları.....	44
Şekil 5.1. Yoğunluğun sıcaklık ve B ₄ C ilavesi ile değişimi	46
Şekil 5.2. Sıcak presleme sırasında meydana gelen çapağa ait X-ışını diyagramı	47
Şekil 5.3. Co-B denge diyagramı	47
Şekil 5.4. B ₄ C ilavesinin, farklı sıcaklıklarda WC-Co sertliğine etkisi	49
Şekil 5.5. B ₄ C ilavesinin eğme mukavemetine, farklı sıcaklıklardaki etkisi	51
Şekil 5.6. 1340°C'de sinterlenmiş numuneye ait aşınma davranışları.....	53
Şekil 5.7. 1340°C'de sinterlenmiş numunelerde a) %0 B ₄ C b) %0,01 B ₄ C c) %0,1 B ₄ C d) %1 B ₄ C ilavelerine bağlı olarak aşınma izinin değişimi (×20).....	54

Şekil 5.8. 1340°C’de sinterlenmiş numunelerde B ₄ C ilavesiz ve 1% B ₄ C ilaveli numunelere ait aşınma izli fotoğrafları a) ilavesiz (×200) b) %1 B ₄ C ilaveli (×200) c) ilavesiz (×1000) d) %1 B ₄ C ilaveli (×1000).....	55
Şekil 5.9. Koerzif alan şiddetinin bor karbür ilavesine bağlı olarak değişimi	57
Şekil 5.10. Manyetik doymuşluğun bor karbür ilavesine bağlı olarak değişimi.....	59
Şekil 5.11. 1340°C’de sinterlenmiş WC-Co’a ait BSE görüntüsü.....	60
Şekil 5.12. 1340°C’de sinterlenmiş WC-Co/1% B ₄ C ait BSE görüntüsü.....	60
Şekil 5.13. 1340°C’de sinterlenen a) 1% B ₄ C b) 0,1% B ₄ C c) 0,01% B ₄ C ilaveli numunelerin bor iyon dağılımı görüntüleri	62

SICAK PRESLENMİŞ WC-Co/B₄C KOMPOZİTLERİNİN MEKANİK, MANYETİK VE MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

ÖZET

Kobalt ile birbirine bağlı tungsten karbür tanelerinden oluşan WC-Co, en yaygın olarak kullanılan sement karbürdür. İlk olarak elmas esaslı kalıp malzemelerine alternatif arayışı ile kullanılmaya başlanan bu malzeme, günümüzde sadece kalıp malzemesi değil kesici takım uçları, zırh malzemeleri ve yüksek enerjili zırh delici sistemler gibi farklı uygulama alanlarına sahiptir. Gelişen teknoloji ile beraber bu malzeme sisteminde de farklı arayışlara gidilmiş, özellikle kaplama ve kompozit sistemleri öne çıkan çalışma konuları olmuştur.

WC-Co sisteminde, mikronaltı ve nano toz kullanımı, karbür fazı ile beraber daha sert olan elmas ilavesi, elde edilen karakterizasyon sonuçları kıyaslandığında diğer farklı parametreler ile üretilen diğer sert metallere üstünlük sağlamıştır. Bu doğrultuda yapılacak yeni kompozit sistemlerine dair çalışmaların önemi açıktır. Yüksek sertlik değerleri ile özellikle aşınmanın fazla olduğu sistemlerde en çok kullanılan malzemelere amorf ve polikristalin elmas, kübik bor nitrür, bor karbür, alümina, silisyum nitrür, titanyum nitrür örnek olarak verilebilir. Sisteme yapılacak elmas ilavesine alternatifler benzer özellikteki bu malzemeler içerisinden yapılabilir.

Bu çalışmada WC-%15Co sistemine üç farklı oranda B₄C ilavesi yapılmış, hazırlanan toz karışımları üç farklı sıcaklıkta sıcak preste sinterlenmiştir. Basınç ve zaman sabit tutularak sinterlemeler 50 MPa basınç altında 30 dakika süre ile yapılmıştır. Sinterleme sonucu elde edilen malzemelerin mekanik, manyetik ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Bor karbür, ağırlıkça %0,01; 0,1 ve 1 oranlarında ilave edilmiştir. Malzeme, 1300°C, 1340°C ve 1380°C sıcaklıklarda sinterlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, numunelerde sertlik, artan bor karbür ilavesi bağlı olarak artmakta, değişen sıcaklıkla hemen hiç değişmemektedir. Bor karbür ilavesi yapılmayan numunelerde sertlik değeri 84 HRa iken %1 B₄C ilavesi yapılmış malzemede 90 HRa değerine artmıştır. Diğer yandan artan sertlik nedeniyle malzeme yapısında meydana gelen gevreklik, eğme mukavemeti değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Eğme mukavemeti değerleri bor karbür ilavesi yapılmayan numunelerde 1904MPa iken bu değer %1 B₄C ilaveli numunelerde 428MPa'a düşmüştür. Artan sıcaklık eğme mukavemeti değerlerini çok fazla etkilememiştir. Malzemelerin aşınma davranışlarına baktığımızda, aşınma hacmi, aşınma hızı ve aşınma derinliği miktarlarının artan bor karbür ilavesi ile arttığı başka bir değişle aşınma direncinin azaldığı görülmüştür. Buna neden olan mekanizma B₄C ilavesinin yapıya kattığı sertliğe bağlı meydana gelen gevrekliktir.

MECHANICAL, MAGNETIC AND MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF HOT PRESSED WC-CO/B₄C COMPOSITES

SUMMARY

WC-Co is the most widely used cemented carbide with its WC particles bonded together by cobalt. Initially it is used as an alternative to diamond based wire drawing dies and nowadays not only a die material but it is also used as cutting tool materials, armour materials and high kinetic energy armour piercing systems. By the progress in technology new areas of interest occurred and especially coating and composites technologies improved more than others.

In WC-Co system, using sub-micron and nano size starting particles and a harder phase, diamond additives with WC, noticed to have superior properties than conventional cemented carbides produced by other parameters, when compared by characterization studies. Hence, importance and beneficence of working upon these systems is obvious. With their enhanced hardness values, amorphous and polycrystalline diamond, cubic boron nitride, boron carbide, alumina, silicon nitride, titanium nitride are materials, which are used especially in fields of high wear mechanisms take place. Diamond like additives to WC-Co system can be chosen from these materials.

In this study, B₄C is added to WC-15%Co system in three different compositions and powder mixtures are hot pressed at three different temperatures. Sintering pressure and time held constant, which are 50 MPa and 30 minutes. After sintering, specimens are studied by means of mechanical properties and microstructure. Boron carbide is added in ratios of 0%; 0,01%, 0,1% and 1% in weight. Prepared powder mixtures are sintered at temperatures of 1300°C, 1340°C and 1380°C, for 30 minutes.

After sintering processes, hardness is not affected by increasing temperature, however addition of B₄C resulted in a rapid increase. Specimens without B₄C additive had hardness values of about 84 HRA while the specimens with B₄C addition had hardness values of up to 90 HRA. Inversely, increasing embrittlement due to improving hardness results with decreasing transverse rupture strength. Specimens had an TRS value of 1904 MPa, which is decreased to a value of 428 MPa in 1% B₄C added specimen. TRS of WC-Co/B₄C system did not indicate much variation by changing temperature. Also wear volume, rate and depth values are all deteriorated due to amount of their B₄C content.

1. GİRİŞ-AMAÇ

Semente karbürler yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek sıcaklık mukavemeti özelliklerine bağlı olarak kesici takım ucu ve metal ekstrüzyon kalıbı uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Kesici takım ucu uygulamalarında yüksek hız çeliklerine oranla uzun ömürleri ve üstün mekanik özellikleri ile semente karbürler için en geniş kullanımı bu uygulamalar oluşturur. Bu doğrultuda, yapılan endüstriyel ve bilimsel çalışmaları, uç geometrisine bağlı yeni tasarımlar ile malzeme bileşiminde ve yüzey özelliklerinde yapılan modifikasyonlar oluşturur [1-4].

WC-Co sisteminin endüstriyel kullanımında çıkış noktası, elmas esaslı tel çekme kalıplarına alternatif arayışı olmuştur. Bu konu güncelliğini halen korumaktadır, WC-Co üzerine elmas, TiC, TiN, Al₂O₃ kaplamalar son yıllarda yapılan çalışmalardan bazılarıdır [5-7]. Kaplama teknolojilerindeki hızlı gelişme bu malzemedeki alternatif arayışlarına da yansımıştır ancak bulk malzemelerin iyileştirilmesi önemini hep korumuştur. WC-Co sisteminde bağlayıcı ve karbür fazı modifikasyonları en çok çalışılan konuları teşkil eder. Bu çalışmalarda bağlayıcı faza yapılan ilaveler ile tokluk değerleri iyileştirilirken, karbür fazında yapılan değişiklikler ile tane büyümesi önlenmiş, sertlik değerleri arttırılmıştır. Sıvı faz içerisine WC ile beraber elmas ilavesi, özellikle kalıp malzemeleri için önemli bir konudur. WC-Co sisteminde elmas yerine, eşdeğer özelliklere sahip bir malzeme kullanımı endüstriyel ve bilimsel olarak ileriye dönük çalışmalar olacaktır [3,7].

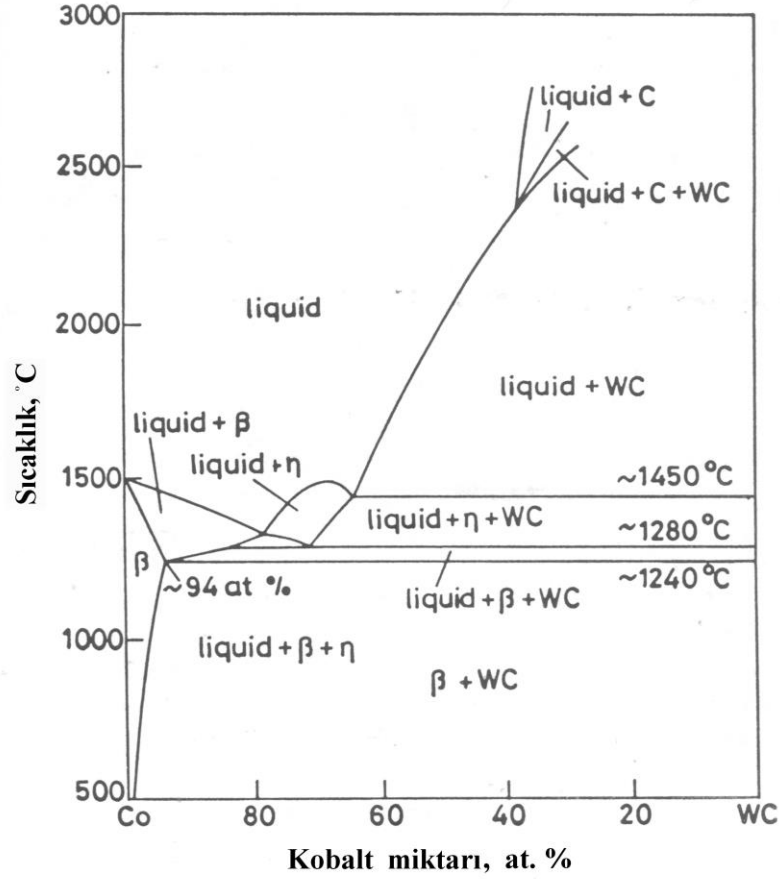
Bor karbür, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertliği, düşük yoğunluk özellikleri ile gözde bir malzeme olmuştur. Elmas ve kübik bor nitrürden sonra üçüncü en sert malzeme olan bor karbür aşırı gevrekliği ve işlenmesindeki zorluklar nedeniyle tek başına kullanımı oldukça kısıtlı bir malzemedir. Kompozit yapılarda bu olumsuz özelliği ortadan kaldırılabilir. Ekonomik olarak elmas ve kübik bor nitrüre göre daha avantajlıdır. Bu tez çalışmasının amacı, WC-Co/elmas kompozit kalıp malzemelerine alternatif olarak, sahip olduğu mekaniksel özellikler nedeniyle kalıp ve kesici uç malzemelerinde kullanılan WC-Co sistemine, üstün mekaniksel özelliklere sahip bor karbür ilavesinin etkilerinin incelenmesidir [8,9].

2. WC-Co

2.1. WC-Co Sistemi

Sert seramikler; yüksek mukavemet değerleri, sertlikleri ve aşınma dirençleri ile söz konusu mekanik etkenlerin ağır olduğu ortamlarda en çok kullanılan malzemelerdir. İlk ticari sement karbür olan WC-Co, yüksek aşınma direnci ve kobalt ilavesine bağlı olarak artan eğme mukavemeti ile sert malzemeler arasında ayrı bir yere sahiptir. WC-Co, metalik kobalt ile bağlı düzgün açılı WC tanelerinden oluşan yapısıyla halen basit aşınmalara karşı en dirençli malzemedir [1].

İlk olarak, maliyeti oldukça yüksek olan elmas esaslı tel çekme kalıplarına alternatif olarak kullanılma fikri ile ortaya çıkmıştır [2]. Birinci dünya savaşı ile beraber, takım çeliklerine karbür fazı ilavesi yapılarak farklı bir alanda kullanılmaya başlanan WC, kısa süre sonra yerini tamamı WC-Co olan kesici takım uçlarına bırakarak ağır sanayi için bir kilometre taşı olmuştur [1,2]. Bu sistemde WC fazının tek başına kullanılmasına engel, çok gevrek oluşu ve sinterlenmesindeki aşırı zorluktur. Kobalt fazı içerisine gömülen WC taneleri yapıya sertliğini ve aşınma direncini verirken, kobalt fazı da tokluk kazandırır ve WC tanelerini birarada tutar. Bu sebeple bu tür sistemlere sement karbürler denmektedir. Başlıca üretim yöntemi, belirli oranlarda karıştırılan WC ve kobalt tozlarının sıvı fazda sinterlenmesidir. Sıvı faza geçen kobalt WC tanelerini çok iyi ıslatarak yapıdaki porozitenin ortadan kalkmasına neden olur. Bu malzemenin mekanik özellikleri içerdiği kobalt miktarına bağlı olarak belirlenmektedir. Tungsten karbür ile kobaltın oluşturduğu sisteme ait denge diyagramına baktığımızda artan kobalt miktarına bağlı olarak sistemin sıvı faza geçtiği sıcaklıkta bir azalma ve 1320°C civarında bir ötektik noktanın mevcut olduğunu görürüz (Şekil 2.1). WC-Co esaslı malzemelerin üretiminde önemli yere sahip olan sıvı faz sinterleme tekniği açısından bu oluşumun önemi büyüktür ve gerek üretim parametreleri ile yönteminin belirlenmesinde ve gerekse son ürün özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir [2].



Şekil 2.1. WC-Co sistemine ait denge diyagramı

Zaman içerisindeki gelişiminde baktığımızda Tablo 2.1’de, WC-Co kesici takım uçlarından başlayıp, kaplama teknolojileri ile gelişen ve ardından günümüzde nano boyutta toz kullanımına uzanan bir süreç görürüz. Bu gelişim sürecinde özellikle tungstene alternatif malzeme arayışının olduğu ve bu amaç doğrultusunda bağlayıcı ve karbür faz modifikasyonlarının yapılmış olduğu göze çarpar. WC-Co sistemine yapılan karbür fazı ilaveleri zamanla tungsten içermeyen karbürlerin kullanımına kadar ilerlemiştir. Nikel-molibden ile bağlanmış TiC, üzerinde en çok çalışılmış alternatiftir ancak WC-Co sistemi uygulamadaki evrenselliğini asla yitirmemiştir [1,2]. Cihazlara lehimlenerek bağlanan takım uçları için maliyet zaman içerisinde artmış ve uçlar lehimlenmek yerine cihazlara ataçmanlar yardımı ile yerleştirilmiştir. Bir sonraki adımda çok sayıda kenar ve köşeye sahip uçların kullanımı olmuştur.

Tablo 2.1. Semente Tungsten Karbürlerin İlk Kullanılmaya Başlandığı Günden İtibren Gelişimi

Zaman	Gelişim
1923-25	WC-Co'ın Kesici takım ucu olarak kullanımı
1929-31	WC-TiC-Co sisteminin kullanımı
1930-31	WC-TaC(VC, NbC)-Co ile karbür fazı ilavelerinin kullanımı
1938	WC-Cr ₃ C ₂ -Co tane büyümesini önleyici ilavelerin yapılması
1948-70	Mikronaltı WC-Co toz kullanımı
1956	WC-TiC-Ta(Nb)C- Cr ₃ C ₂ çoklu karbon ilavelerinin yapılması
1959	WC-Ti-HfC-Co kullanımı
1965-75	Sıcak izostatik preleme (HIP) ile üretim
1965-78	TiC, TiN, Ti(C,N), HfC, HfN, Al ₂ O ₃ kaplamalar
1968-69	WC-TiC-Ta(Nb)C-HfC-Co kullanımı
1968-69	WC-TiC- Nb(Ta)C-HfC-Co kullanımı
1969-71	Termokimyasal yüzey sertleştirme uygulamaları
1974-77	WC esaslı sert metale polikristalin elmas ilavesi
1973-78	Çoklu karbon, karbonitrür kaplamalar
1981	AlON esaslı çok katlı kaplamalar
1983-92	Sinter-HIP uygulamaları
1992-95	WC-Co üzerine plazma CVD elmas kaplama
1993-95	Kompleks karbonitrür
1994	İnce taneli WC-Co kullanımı
1994	Nanokristalin semente karbürlerin üretimi

Takılabilir uçlar için olduğu kadar semente karbürler için de bir diğer kilometre taşı, CVD yönteminin geliştirilerek WC-Co üzerine TiC kaplanması olmuştur. Sert metallerin kaplanması ve sert metaller ile yapılan kaplama uygulamaları halen üzerinde en çok çalışılan bilimsel ve endüstriyel uygulamalardır. Geline son nokta WC-Co üzerine elmas ve elmas benzeri amorf kaplama çalışmalarıdır. Tüm gelişmelerin yanında bulk WC-Co malzemelerin kullanımı önemini asla yitirmemiştir. İlk çıkış noktası olan kalıp uygulamaları için alternatif arayışları halen sürmektedir. WC-Co-Elmas kompozitleri ve nano boyutta hammadde kullanımı ile geliştirilen mekaniksel özellikler güncel başlıca bilimsel ve endüstriyel uygulamaları teşkil eder [7].

Uygulama alanlarına baktığımızda, üretilen sert metallerin %67'sinin kesici uçlarda kullanıldığını görürüz. Madencilik, petrol arama ve tünel endüstrisindeki kullanımı %13 civarındadır. Bu oran ağaç işçiliğinde %11 iken inşaat sektöründe %9 mertebesinde. Takım uçlarında seksenli yıllara kadar yüksek hız çeliklerinin kullanımı daha fazla iken bu oran günümüzde %50 sert metal, %45 HSS, %4 seramik ve %1 cBN ile PCD'dir. Semente karbür üretimi yaklaşık 80 yıllık bir geçmişe sahip

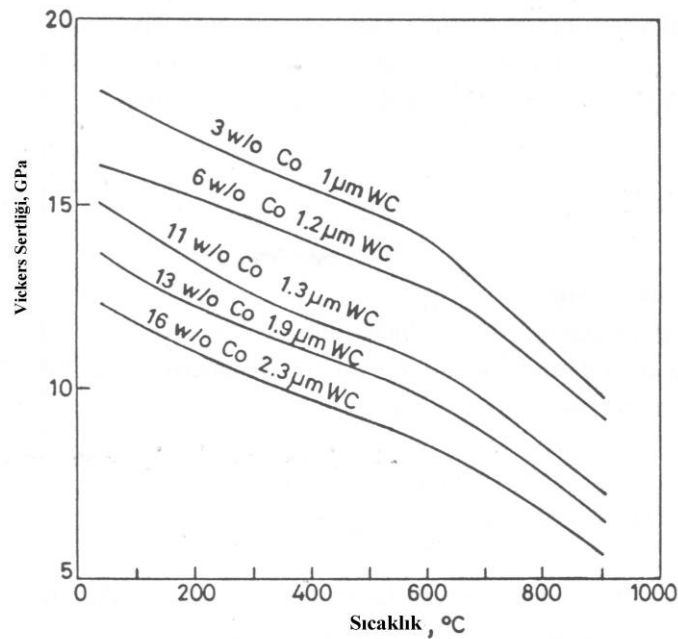
olsa da, üretilen malzemelere ait spesifikasyonlar üretici firmalar tarafından hala gizli tutulmaktadır.

2.2. Fiziksel ve Mekanik Özellikler

Semente karbürlerin temel bileşenleri çok sert ve gevrek olan WC taneleri ve bu taneleri bir arada tutan tok kobalt esaslı bağlayıcı fazdır. Bu yapıda bağlayıcı faz sürekli ancak karbür fazı için bu söz konusu değildir. Bir hipoteze göre karbür taneleri bağlayıcı faz içerisine gömülecek şekilde dağılmışlardır ve aralarında ince bağlayıcı filmler mevcuttur. Bu hipoteze göre WC-Co'nun plastik deformasyonunda sadece bağlayıcı fazın bir etkisi vardır. Bunu destekleyen çalışmalar mevcuttur ve mukavemeti kontrol eden bağlayıcıdan yoksun olan kısımdır.

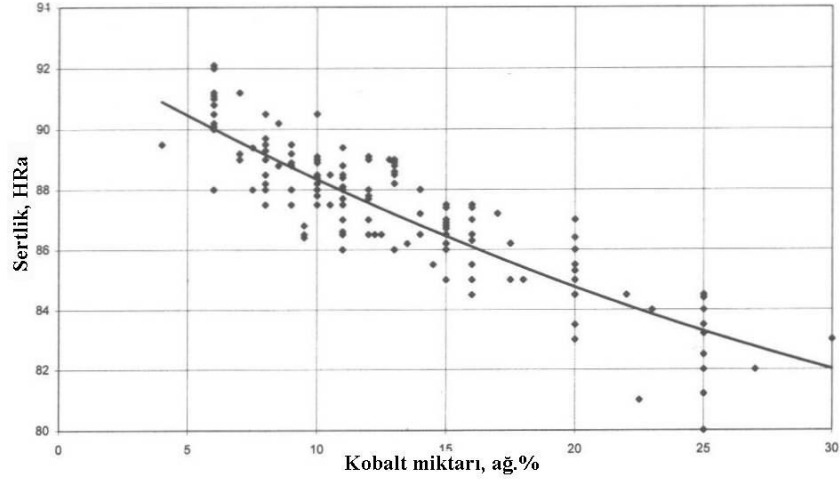
Bunun tersini savunan bir hipoteze göre ise sistemde sürekli rijit bir WC iskelet yapısı mevcuttur. Bu durumda, alaşımın plastik deformasyonu, karbür iskeletin bağlayıcı faza uyum göstermesi için, karbür fazında bir plastisiteyi zorunlu kılar.

Semente karbürler özellikle sahip oldukları aşınma dirençleri ile kullanım alanı bulur. Pratikte sertlik testleri bu malzemelerin aşınma performansları hakkında bilgi verir. Sertlik değerleri Şekil 2.2'de görüldüğü gibi özellikle tane boyutuna ve kobalt miktarına bağlı olarak çok geniş bir değişim gösterir.



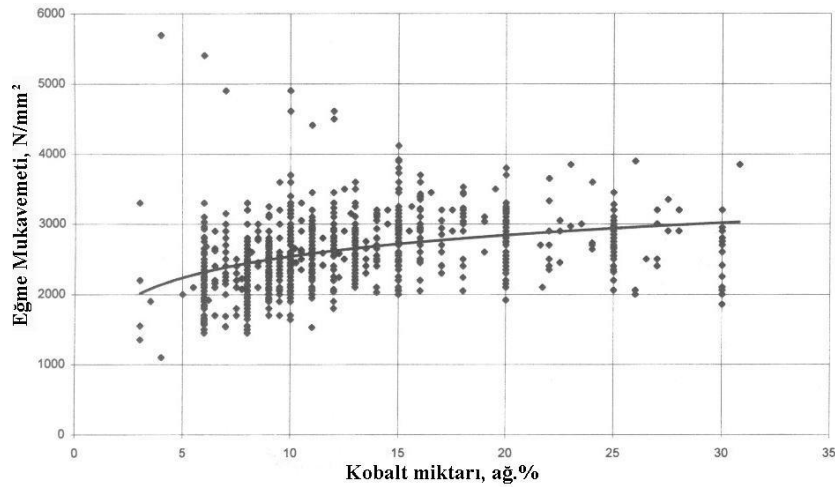
Şekil 2.2. Tungsten karbürün kobalt miktarına bağlı Vickers sertliği

Semente karbürler için literatürde ölçülen sertlik değerleri genellikle Vickers ve Rockwell-A sertlikleridir. Özellikle Rockwell-A sertlik ölçümü bulk malzemeler hakkında daha net fikir vermektedir. Şekil 2.3’de kaba tane boyutuna sahip WC-Co sisteminde kobalt miktarına bağlı olarak sertliğin değişimi görülmektedir [1,2].



Şekil 2.3. Kaba taneli WC-Co’ın HRA sertliği

Semente karbürler için olduğu kadar diğer seramik malzemeler için de önemli bir başka özellik eğme mukavemetidir. Eğme mukavemeti karbür endüstrisinde en önemli mukavemet parametresidir. Eğme mukavemeti; kayma mukavemeti, basma mukavemeti ve çekme mukavemetinin bir bileşkesidir ve semente karbürlerde tokluğun ifadesidir. Bağlayıcı miktarına göre artış gösterir. Bağlayıcı faza Ni ilavesi 6%’ya kadar sertliği düşürmeden mukavemeti arttırır. Şekil 2.4’te artan kobalt miktarının eğme mukavemeti değişimine etkisi görülmektedir [1,2].



Şekil 2.4. Kaba taneli WC-Co’ın eğme mukavemeti

Semente karbürler genel olarak abrasif aşınmaya oldukça dirençlidir. Bu özellik semente karbürlerin oldukça geniş kullanım alanlarında tercih edilmesine neden olur. Abrasif aşınma semente karbürler için en anlaşılır tip aşınmadır ve üzerinde oldukça fazla çalışılmıştır. Sert bir partikülün bir yüzeyden koparılması ile meydana gelir. genel olarak abrasif etkiye maruz kalan partikül daha serttir ancak istisnai durumlar vardır. Abrasif aşınma özellikle metal kesme işlemlerinde meydana gelen bir olaydır ve malzemelerin sertlikleri ile yakından ilgilidir.

2.3. Üretim Yöntemleri

Semente karbürler klasik toz metalurjisi yöntemleri ile üretilmektedir. Toz karışımları istenen bileşimde ve tane boyutunda hazırlanır ve metal kalıplar yardımı ile sıkıştırılarak şekillendirilir. Ham mukavemet kazanan kompaktlar, malzemeden beklenen özelliklere bağlı olarak seçilen mutelif yöntemler ile sinterlenir.

2.3.1. Tozların Hazırlanması

Metalik tozların üretim yöntemleri başlangıç tozlarının dolayısıyla son ürünün özelliklerinin belirlenmesiyle doğrudan ilgilidir. Semente karbürlerde kullanılan WC tozları genellikle tungsten oksitlerinin karbon isii ile karbotermal redüksiyonu sonucu üretilir. Kabürleme esnasında, sisteme ilave edilmesi düşünülen karbür esaslı malzemeler co-kabürleme yöntemi ile ilave edilebilir. Elde edilen tozlar öğütme işlemlerine tabi tutularak istenilen tane boyutuna ve tane boyut dağılımına getirilir. Toz esaslı malzemelerin tane boyut ve boyut dağılımları malzemenin son özellikleri için çok büyük önem taşır. Bu nedenle tozların üretim aşaması son ürünün kalitesi için önemli bir parametredir. Elde edilen tungsten karbür tozları bir bağlayıcı ile karıştırılarak sinterlenmeye hazır hale getirilir. Kobalt iyi ıslatma özelliği nedeniyle, bu seçim için neredeyse alternatifsizdir. Bağlayıcı faza yapılan ilaveler yine son özelliklere etkiyen başka bir parametredir. Bağlayıcı faz ile beraber sisteme ilave edilmek istenen karbür esaslı malzemeler de yine bu aşamada sisteme katılır.

2.3.2. Tozların Şekillendirilmesi

Semente karbürler, istenen bileşimde ilaveler yapıldıktan sonra sinterleme aşamasında istenilen mukavemet ve geometriye gelebilmesi için kompaktlanır. Tozlar genellikle tek eksenli preslerde metal kalıplar kullanılarak şekillendirilir.

Sıkıştırma basıncına bağılı olarak ham yoğunluk ve sinterleme sonrası yoğunluk değerleri farklılık gösterir. Homojen bir mikroyapı dağılımı elde etmek için preslenen tozların soğuk izostatik preslenmesi gerekir. Şekillendirme işlemleri sinterleme sırasında da yapılabilir. Sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, toz ekstrüzyonu buna izin veren bazı yöntemlerdir [2,3].

2.3.3. Sinterleme

Partikül halindeki malzemelerin esaslı olan tozlar çok geniş basınç dağılımlarında şekillendirilmelerine olanak sağlayan, akışkan benzeri bir karakteristik gösterir. Bu karakteristik, otomobil parçalarından geleneksel sofra seramiklerine kadar geniş bir yelpazede birçok malzemenin şekillendirilmesi için elverişlidir. Çeşitli şekil verme prosesleri amaçlanan son ürüne bağılı olarak tozlar için uygulanabilir niteliktedir. Metal kalıpta kompaktlama, slip döküm, bant döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, izostatik presleme ve haddeleme bu proseslerin en yaygın olanlarıdır [10]. Tüm bu yöntemler için ortak olan gereklilik, şekillenmiş parçaya belirli bir mukavemet kazandırmak için ısıtma işlemi uygulama zorunluluğudur. Seramik esaslı malzemelere uygulanan bu ısıtma işlemi sinterleme olarak bilinir. Sinterleme, ısıtma ile beraber, bir partikülün bir diğerine bağlanarak yapıya daha yüksek bir dayanım kazandırmasıdır.

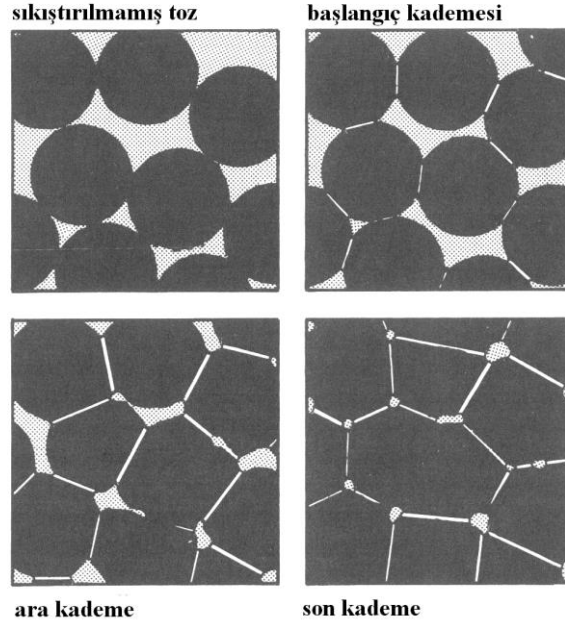
Sinterlemenin genellikle meydana geldiği sıcaklık, kabaca mutlak ergime sıcaklığının bir buçuk katıdır. Malzemelerin ergime sıcaklıkları gibi sinterlenme sıcaklıkları da oldukça geniş bir dağılım gösterir. Düşük sıcaklıkta sinterlenmeye en iyi örnek, buz kalıplarının buzdolabında bir kaç gün içinde birbirlerine bağlanarak rijit bir kütleye dönüşmeleri olarak verilebilir. Sinterleme, aktive edilmiş atom sayısının fazlalığı ve boş alanların çokluğu nedeniyle yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşir. Buradan hareketle sinterleme işleminde en önemli parametrenin sıcaklık olduğu söylenebilir. Diğer önemli parametreler ise; partikül boyutu, uygulanan basınç, sıvı faz oluşumu, sinterleme süresi, ısıtma hızı ve proses atmosferi olarak sayılabilir. Tablo 2.2’de sinterleme işleminin kademeleri verilmiştir [10].

Tablo 2.2. Sinterleme Kademeleri

Kademe	Proses	Yüzey alanı kaybı	Yoğunlaşma	Tane büyümesi
Adhezyon	Kontakt oluşumu	Çok düşük	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun büyümesi	Belirgin, %50'ye varan kayıp	Başlangıçta az	Çok az
Gelişme	Porların yuvarlaklaşması ve büyümesi	Açık porozitenin neredeyse tamamen yok olması	Oldukça fazla	Tane ve por boyutunda artış
Final	Por kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve en az	Çok fazla tane ve por büyümesi

Birçok durum için başlangıç noktası birbirine temas eden partiküllerin bileşimi biçimindedir. Partikül kompaktının üretimine bağlı olarak ilk oluşan bağlar nokta temaslardan ileri seviyede deforme edilmiş ara yüzeylere çeşitlilik gösterir. Sinterleme ile temaslar boyutça büyüme gösterir ve başlangıç aşamasında yüzey alanında oldukça büyük bir azalma meydana gelir. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi bir sonraki adım porların taneler tarafından sarılmasıdır ve bunun sonucunda malzeme yüzeyine doğru uzanan tüp benzeri bir yapı meydana gelir.

Bunu takip eden olay ise daha birçok sinterlenmiş yapının bu kademedeki sinterlenerek benzer yapılar oluşturmasıdır. Kristalin katılarda tane sınırları genellikle açık por yapısına bitişiktir.



Şekil 2.5. Sinterleme sırasında por yapısının değişimi

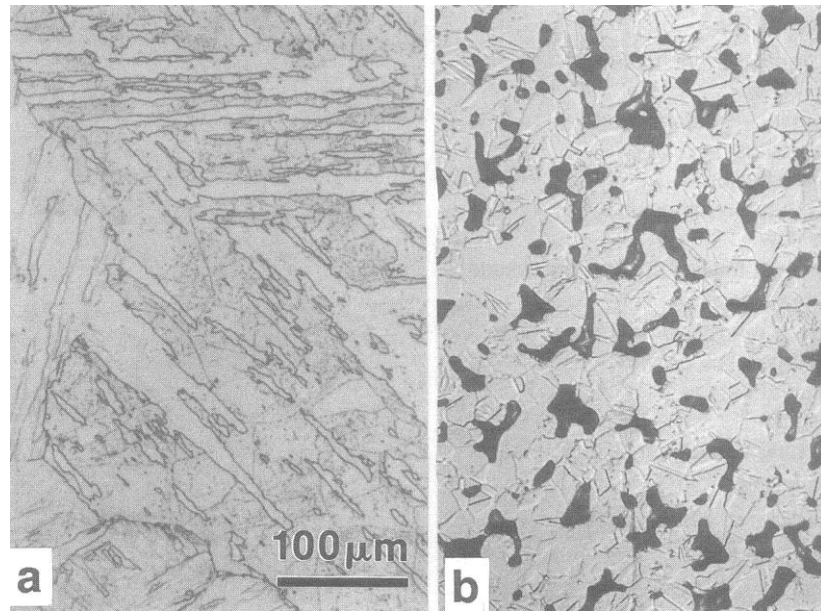
Porlar büzülür ve sinterlemede son kademe gerçekleşir. Bu noktada yoğunluk artmasıyla porlar küreselleşir ve yüzeyle bağlantıları kalmaz. Bunlara kapalı por denir ve içlerine hapsolan gazı çıkarmak oldukça zordur. Açık porlar tane büyümesini geciktirmekte daha etkin olduğundan son kademeye geçiş daha az tane sınırı pinning oluşumu verir ve genellikle hızlı tane büyümesi ile sonuçlanır. Tam yoğunluğa yaklaştıkça kompakt tane büyümesi göstermeye devam eder. Bu temel proses için birçok farklı mekanizma ortaya konabilir ancak söz konusu 3 adım morfolojideki değişimi etkin biçimde ifade etmektedir [10].

Genel bir bakış açısıyla ele alındığında sinterleme üretilen malzemenin şeklini, mekanik ve fiziksel özelliklerini, kullanılabilirliğini elinde tutan önemli bir prosestir. Sinterlenmiş malzemeler, döküm ürünlerinden daha değerli ancak işlenmiş malzemelere göre daha az değerlidir. Buna karşın düşük üretim maliyetleri sinterlenmiş malzemelerin yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur.

Semente karbürlerin sinterlenmesi genellikle sıvı faz sinterleme prosesiyle gerçekleştirilir ancak bir çok sinterleme işleminin katı fazda oluştuğu da bilinmektedir. Bu bölümde katı hal sinterlemesi çok detaylı olmamak üzere her iki durumdaki sinterleme mekanizmaları tanımlanacaktır.

2.3.3.1. Katı Hal Sinterlemesi

Sinterleme sırasında ısıtma ile birlikte partiküller arasında katı bağlar oluşur. Bağların oluşmasıyla meydana gelen tane büyümesi sonucunda tane sınırları ortadan kalkar ve sonuç olarak serbest yüzeyler indirgenir. Por hacmini azaltmak ise ısıtma süresini uzatarak mümkün olur ancak birçok sinterleme sisteminde boyutsal değişiklik istenmese de kompakt boyutunda çekilme meydana gelir. Bu durumda iki farklı endüstriyel sinterleme söz konusudur: Yoğunlaşmaya odaklanmış olanlar ve mukavemet kazandırmaya odaklanmış olanlar. Silisyum nitrür, alümina, sement karbürler, çelikler ve silisyum karbür gibi yapısal malzemeler oldukça yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek tam yoğunluklarına ulaşabilirler. Buna zıt bir durum kapasitörler, filtreler, pil elektrodları, ses emiciler gibi yapılar için söz konusudur. Bu yapılarda kullanılacak malzemeler yoğunlaşmanın en az olduğu biçimde sinterlenir. Bu iki farklı karakteristiğe sahip sinterleme için Şekil 2.6'de bir kıyaslama yapılmıştır [2,10,11].



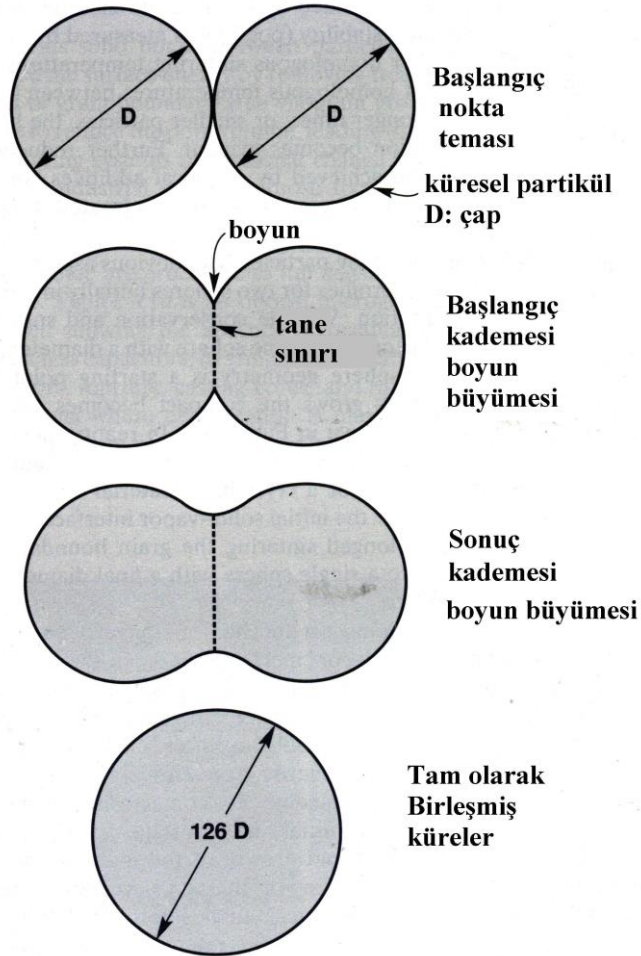
Şekil 2.6. (a) Tam yoğunluğa sinterlenmiş martenitik paslanmaz çelik ve (b) poroz östenitik çeliğe ait optik mikroskop görüntüleri

Şekil 2.6(a)'da kalıntı gözeneklerin olmadığı tam yoğunluğa sinterlenmiş paslanmaz çeliğe ait bir mikroyapı görülürken Şekil 2.6(b)'de mikroyapı poroz olarak sinterlenmiş paslanmaz çelik bir filtreye aittir. Bu resimde porlar siyah bölgelerdir.

Yoğunlaşma yerine sinter bağ oluşumu için gerekli sıcaklık malzemeye ve tane boyutuna bağlıdır. Bu iki amaç için ortaya çıkacak homolog sıcaklık mutlak

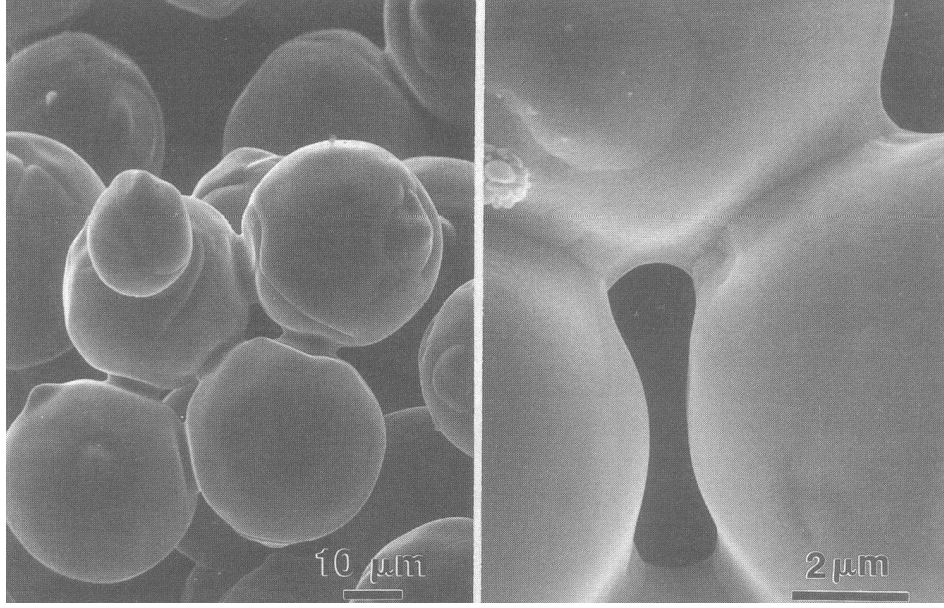
sinterleme sıcaklığının mutlak ergime sıcaklığına bölümüdür. Kimyasal kararlılığı yüksek olan malzemeler daha yüksek homolog sinterleme sıcaklığına ihtiyaç duyar. Birçok malzeme için sinterleme, homolog sıcaklığın 0,5 ile 0,8 arasında olduğu değerlerde gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda, uzun bekleme sürelerinde yada daha küçük boyutlarda taneler kullanıldığında bağlar daha hızlı oluşur ve yoğunlaşma belirgin biçimde ortaya çıkar. Sinterleme sıcaklığında azalma endüstriyel sinterleme proseslerinde de uygulandığı gibi kimyasal ilavelerin kullanılmasıdır [1,10].

Sinterleme esnasında birbirlerine temas eden partiküller arasında meydana gelen boyun teşkülü sinterlemenin açık bir ifadesidir. Şekil 2.7’de birbirine noktasal olarak temas eden iki kürenin, sinterlemenin farklı kademelerine ait temas profilleri görülmektedir. Hacmin korunması ve yüzey enerjisinin indirgenmesi sonucunda son geometri olarak başlangıç çapının 1,26 katında bir çapa sahip olan tek bir küre ortaya çıkar. İki küre geometrisi birçok sinterleme modeli için çıkış noktasıdır.



Şekil 2.7. Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması

Boyun oluşmaya başladıktan ve ilerledikten sonra yapı, Şekil 2.8’de görüldüğü gibi bağlardan oluşan bir ağ yapısına erişir ve mukavemet kazanır. Gerçekte her partikül üzerinde birçok temas noktası mevcuttur ve bu temas noktalarının tümü genişleyerek sonunda izole porları oluşturur. Kristalin bir malzeme için her temas noktasında bir tane sınırı büyüyerek daha önce orada varolan katı-buhar ara yüzeyinin yerini alır. İki küre teorisi için uzun süre devam eden sinerlemede tane sınırları ötelenir ve taneler birleşerek çapı orijinal çapın $2^{1/3}$ katı olan bir küre meydana getirir [10].



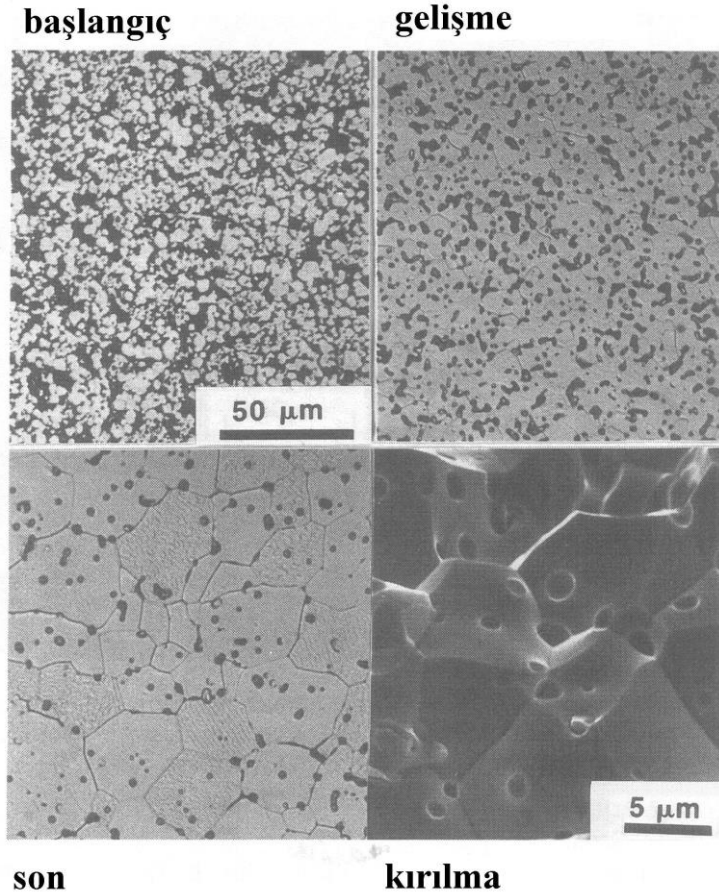
Şekil 2.8. Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı

Sinterlemeyi açıklamak için çeşitli adımlar ve kütle taşınım mekanizmaları ortaya konmuştur. Bu taşınım mekanizmaları kütle hareketinin izlediği yolu tayin eder. Katı hal sinterlemesi için izlenen yol; yüzey difüzyonu, hacim difüzyonu, tane sınırı difüzyonu, viskoz akış, plastik akış yada katı yüzeyinden buhar taşınımı şeklinde olabilir. Bu olası yollardan herhangi biri kütle transferi ile bir araya geldiğinde sinterleme esnasında çeşitli geometrik kademeler ortaya çıkar. İlk kademe kohesif bağların zayıf olduğu, partiküllerin birbirleriyle temas etmesi sonucunda temas noktalarında meydana gelir. Sinterlemenin ilk kademesi genellikle ısıtma esnasında ortaya çıkar ve partiküller arası boyunun ani büyümesi ile karakterize edilir. Burada belirgin bir boyun büyümesi söz konusudur ancak oluşan boyunun hacmi küçüktür ve bir boyun oluşumu için gerekli kütle de azdır. Sinterlemenin bir sonraki aşamasında por yapısı daha düzgün bir hal alır ve birbirine bağlı, silindiriğe yakın bir biçim kazanır. Yüzey alanında ve eğrilikte meydana gelen azalma yavaş

sinterlenmeye neden olur. Genel olarak tane büyümesi sinterlemenin ara kademesinin sonlarına doğru meydana gelir ve daha az tane ile daha büyük ortalama tane boyutu verir.

Porozite yaklaşık %8'e ulaştığında açık por ağı yapısı geometrik olarak dengesiz hale gelir. Buna neden olan olay porların büzülen bir çapa oranla daha uzun olmasıdır. Bu olay ince akmakta olan suyun aniden engellenmesiyle bağımsız damlacıklara dönüşmesine benzemektedir. Geometrideki bu değişim sonucunda silindirik porlar mercekli yada küresel bir yapı halini alır ancak bu geometri tane büyümesini yavaşlatmada yeterince etkili değildir. İzole porların görünmesi sinterleme prosesinin sonuna gelindiğini ve yoğunlaşmanın yavaşladığını ifade eder. Porların içerisine hapsolan gazlar ulaşılacak en yüksek yoğunluğa ulaşmayı engelleyecektir, buna bağlı olarak vakum altında yapılan sinterleme işlemlerinde, malzeme içerisinde porları dolduracak buhar kalmayacağı için yüksek son yoğunluk değerleri elde edilebilir.

Sinterleme kademeleri arasında belirgin bir farklılık mevcut değildir. Başlangıç kademesinde genellikle geniş eğriliklerin olduğu bir mikroyapı hakimdir. Oluşan boyun boyutu oranı (boyun/tane) yoğunlukla 0,3; büzülme düşük (%3'ten az) ve tane boyutu başlangıç tane boyutundan daha büyük değildir. Yüzey alanı hala orijinal değer %50'si mertebesinde. Ara kademede porlar daha düzgün yapılıdır ve yoğunluk genellikle teorik yoğunluğun %70-92'si kadardır. Bu kademenin sonlarına doğru tane büyümesi meydana gelir ve tane boyutu başlangıç tane boyutuna oranla artar. Sinterlemenin son kademesinde porlar küresel ve kapalı bir yapıya dönüşür, tane büyümesi daha açık bir hal alır ve toplam porozite %8'den daha azdır. Şekil 2.9'deki mikroyapı görüntüsü sinterleme ile meydana gelen yoğunluktaki, tane boyutundaki ve por yapısındaki değişimi göstermektedir. Sinterlemeye dair gerçekçi bir perspektif ortaya koyan bu görüntüde siyah kısımlar porları ifade ederken son kademede görünen ince çizgiler tane sınırlarını göstermektedir [10].

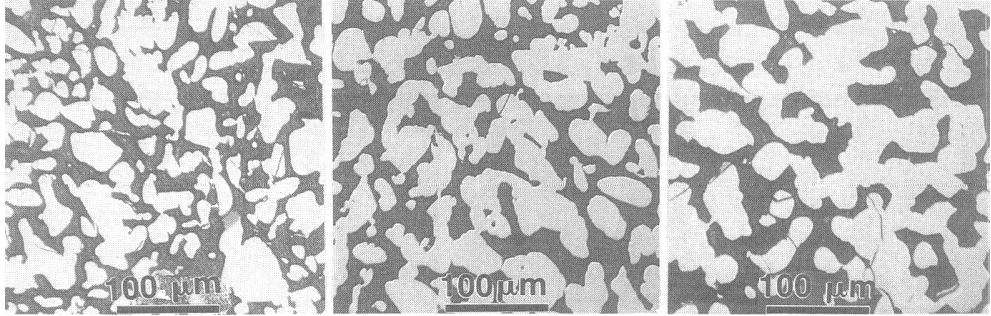


Şekil 2.9. Tungsten tozlarının katı hal sinterlemesi sırasında porozitelerinin azalması ve tane boyutunun artmasına dair mikroyapı fotoğrafı

Buraya kadar anlatılan genel kavramlar için daima ideal koşullar göz önüne alınmış ve birbirlerine bir noktada temas eden eş boyutlu tanelerin izotermal koşullardaki sinterlenme davranışları irdelenmiştir. Gerçekte çoğu sinterleme işlemi, küresel olmayan ve geniş tane boyutu dağılımına sahip tanelerin, sinterlenmeden çok kompaktlanması esasına dayalıdır. Kompaktlama, partikülleri tekrar paketler, geniş porların oluşmasına neden olur ve tanelerin temasını artırır ancak bunların yanında bazı yeni olumsuzluklara da neden olabilir. Taneler arasındaki bağ oluşumu öncelikle maksimum sıcaklığa ulaşılmasıyla meydana gelir. Çoğu model için, varsayılan izotermal koşullara nadiren ulaşılabilir. Sonunda ise malzeme, ısıl gerilim gradyanlarını ve atmosfer etkileşimlerini içeren oldukça dinamik bir durum içine girer ve birçok durum için söz konusu gradyanlar sinterleme prosesi üzerinde belirgin etkilere sahiptir. Bu problemler nedeniyle, mevcut difüzyon verileri sinterleme prosesleri için her zaman gerçek olmayabilir. Teori ve uygulama arasında belirgin ve çok sayıda boşluk mevcuttur. Varolan bu sorunlar, günümüz endüstriyel uygulamalarında olduğu gibi, düşük ısıtma hızları ve kısa sinterleme süreleri ile

kısmen de olsa giderilebilmektedir. Özellikle bilgisayar yazılımlarının geliştirilmesi ile gerçek sinterleme proseslerinin karmaşıklığı simüle edilebilmekte ve gerek kütle taşınım olayları gerekse geometrik kademeler sayısal olarak ifade edilerek teori ile uygulama arasındaki boşluk azaltılmaktadır [10,12].

Katı hal sinterlemesinde kütle taşınım mekanizmaları ve sinterleme kademeleri açıklanmadan önce üzerinde durulması gereken bir başka nokta da yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki ilişkidir. Birçok malzeme yoğunlaşmadan taneler arasında sinter bağ yapısı oluşturur. Bu çoğunlukla yüzey bölgelerinden yüzey bölgelerine yüzey difüzyonu yada buharlaşma-yoğuşma ile gerçekleşir. Her ne kadar net bir boyutsal değişim yoksa da, yüzey alanında azalma ve tane boyutu ile kompakt mukavemetinde artış, por boyut ve şekil değişimleriyle birlikte, belirgin biçimde ortaya çıkar. Bunlar kademeli tane büyümesi olaylarıdır ve yüzey alanı, tane boyutu yada por boyutu parametreleri ile en iyi biçimde takip edilebilir. Şekil 2.10'da borun, sinterlenme sırasında yoğunlaşma olmaksızın gerçekleşen tane büyümesine ait bir mikroyapı fotoğrafı görülmektedir. Bor tanelerinin bağ yaparak daha büyük taneler haline dönüşmesi buna karşın por yapısında sadece geometrik bir değişimin olduğu ve yoğunlaşmanın meydana gelmediği açıktır.



Şekil 2.10. 1950°C'de sinterlenmiş borun,1,5;18; 48 saat sonunda elde edilen mikroyapı görüntüleri

Yoğunlaşmanın olmadığı sinterleme özellikle B, SiC, B₄C, BN ve Si ile argon atmosferinde yapılan sinterlemeler gibi aktif bir buhar taşınım prosesinin olduğu durumlarda meydana gelir. Bunun yanında tane büyümesinin meydana geldiği proseslerde tane büyümesi yüzey enerjisinin azalmasına neden olurken por alanında bir azalma meydana gelmez. Ancak burada üzerinde durulması gereken bir nokta da yoğunlaşmaya neden olan yüzey enerjisinin düşük olmasıdır. Böyle durumlarda sinterleme esnasında yoğunlaşmanın meydana gelmesi için tane büyümesini azaltmak yada önlemek amacıyla sinterleme parametreleri ile oynamak gerekir.

Özetlenecek olursa yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki denge sinterlenen malzemenin mikroyapısı ve nihai özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir.

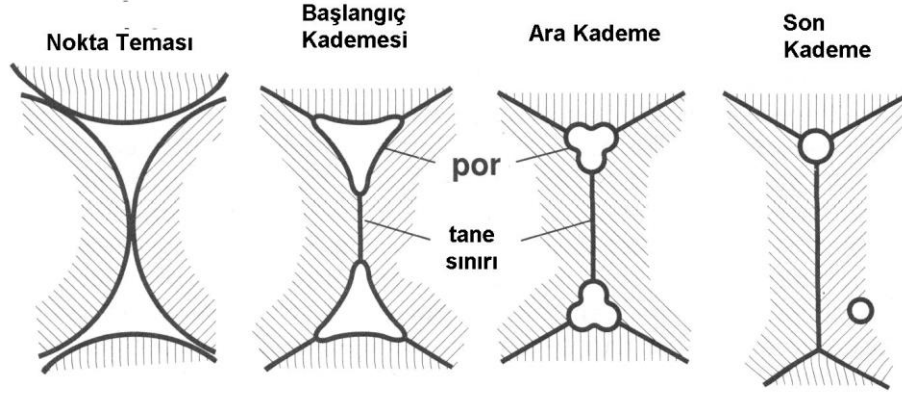
Mikroyapıdaki değişimlerin bir göstergesi de por boyutundaki değişimdir. Porlar tane büyümesi sırasında büyürken, yoğunlaşma esnasında küçülürler. Birçok durumda tane büyümesi ve yoğunlaşmadan oluşan bu karışım büyük porların büyümesine, küçük porların ise küçülmesine neden olur. Uzun süreler sonunda yada yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkıldığında büyük porlarda da sonunda yoğunlaşma meydana gelir. Diğer yandan eğer porlar tane büyümesi sırasında çok büyürse yada içlerinde gaz kalırsa büyüme devam eder, bazen uzun süreler sonunda kompakt genişlemesine neden olur ve yoğunlukta azalma meydana gelir. Meydana gelen por çekilmesi için üzerinde durulması gereken bir nokta da Tablo 2.3’de ifade edildiği gibi paketlenme koordinasyon sayısının önemidir. Büyümekte olan porlar birçok tane ile komşu iken küçük olan ve çekilmekte olan porlar ise az sayıda tane ile komşudur. Bu olay başka bir bakış açısıyla, partikül koordinasyon sayısı ile ortaya koyulabilir. Yoğunluğu fazla olan bölgeler yüksek, düşük yoğunluğa sahip bölgeler ise düşük koordinasyona sahiptir [10].

Tablo 2.3. Koordinasyonun yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerine etkisi

	Por koordinasyonu (temas eden tane sayısı)	Partikül koordinasyonu (temas eden partikül sayısı)
Yoğunlaşma	Düşük	Yüksek
Tane büyümesi	Yüksek	Düşük

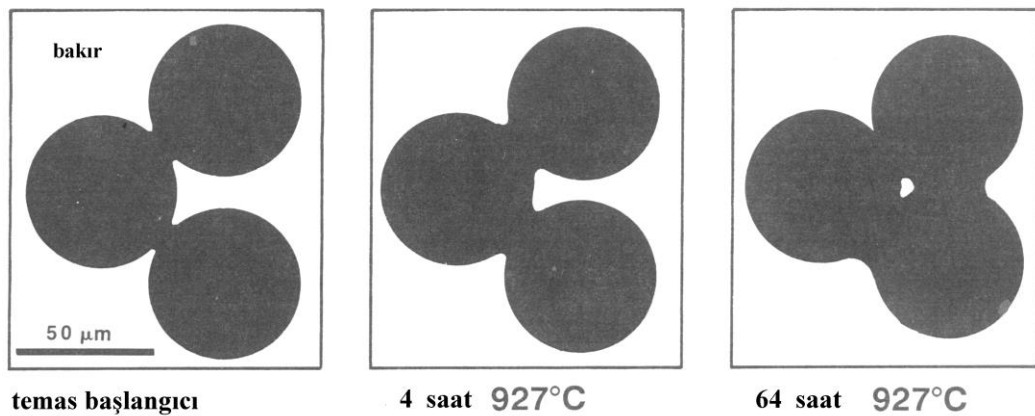
a) Sinterleme kademeleri

Sinterleme kademeleri, toz kompaktın mukavim ve yoğun bir hale kavuşması sırasında meydana gelen geometrik gelişimi ifade eder. Başlama koşullarına bağlı olarak sinterleme, gevşek toz yada tam yoğunluğa yakın deforme olmuş partiküller halinde başlayabilir. Şekil 2.11’de sinterlemenin gelişimi, gevşek tozlardan başlayarak küresel porların oluşumuna dek ifade edilmiştir. Prosesin ilerleyen kademelerinde boyun görülebilir nitelikte değildir, taneler büyük ve porlar küçüktür.



Şekil 2.11. Sinterleme esnasında por yapısının değişimi

Tanelerin birbirlerine yapıştığı, tekrar birleşmenin meydana geldiği ilk kademedeki partiküller, birbirleriyle gelişmiş güzel oryantasyonlarda temas ederler. Aglomerasyon kuvvetleri ve van der Waals bağları gibi zayıf bağlar ile partiküller birbirlerine tutunur. Partiküller birbirlerine yaklaştıkça aralarındaki bağ kuvveti de o kadar fazlalaşır. Yapışma kademesi yeni başlayan sinter bağ oluşumuyla birlikte eşzamanlı olarak meydana gelir. Dengede olmayan boyun yerleşimleri partikül rotasyonuna neden olur. Kristalin bir katı için tane sınırı enerjisi, tane sınırı boyunca kristal oryantasyonuna bağlıdır. Daha düşük enerjiye sahip spesifik oryantasyonlar mevcuttur. Sonuçta partiküller, dönerek mümkün olduğunca yüksek paketlenme yoğunluğuna sahip, düşük enerjili tane sınırı yapısına ulaşmaya çalışır (Şekil 2.12)



Şekil 2.12. 920°C'de sinterlenmesi sırasında meydana gelen tane rotasyonu

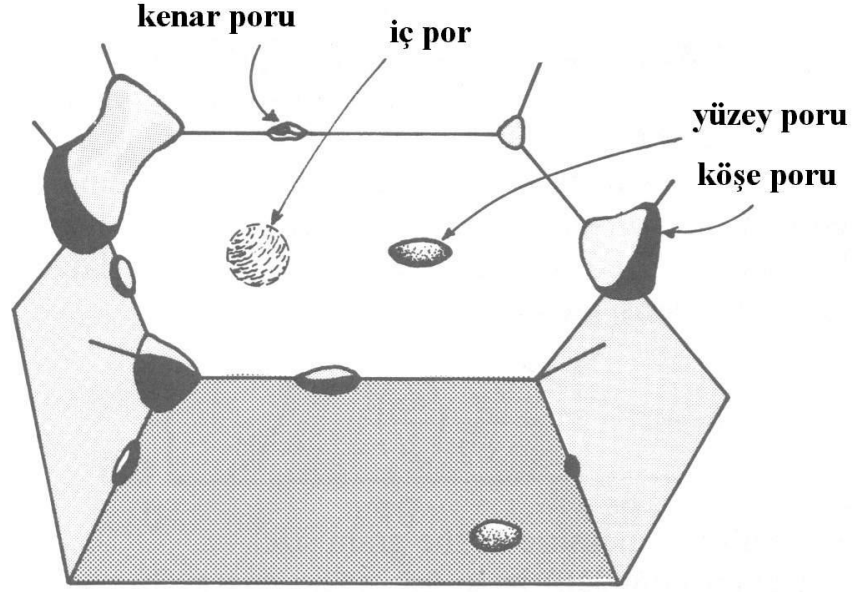
Zamanla partikül hareketi küçük porları ortadan kaldırır ancak büyük porların büyümesine neden olur. Başlangıçta partiküller sinter bağlar oluştururken uzun

süreler sonunda yüksek yoğunluğun ve büyük porların olduğu bölgeler ortaya çıkar. Buna bağlı olarak sinterlemenin hemen başlangıcında partikül yapıları basit bağlar meydana getirir. İkincil bağlar ise yoğunlaşma ile beraber yeni temas noktalarının oluşmasıyla meydana gelir. Bir partikülün yüzeyindeki noktalarda, sinterlemenin mutelif kademelerinde temaslar olacaktır. Birincil temaslar sinterleme sisteminde en yaygın olanıdır. Sonuç olarak sinterleme sıralı ve bağımsız kademelerden meydana gelmez çünkü söz konusu kademeler bir paralellik içinde meydana gelir [2,10].

Gevşek toz temaslarında meydana gelen sinter bağ yapısının gelişimi sinterlemenin başlangıç kademesi olarak adlandırılır. Bu kademe boyut boyutu oldukça küçüktür ve birbirine komşu olan boyunlar birbirlerinden bağımsız olarak büyürler. Başlangıç kademesi, boyunlar birbirlerine temas edip sınırlarını karşılıklı aşarak, yaklaşık boyun boyut oranı $X/D = 0,3$ değerine ulaştığında sona erer.

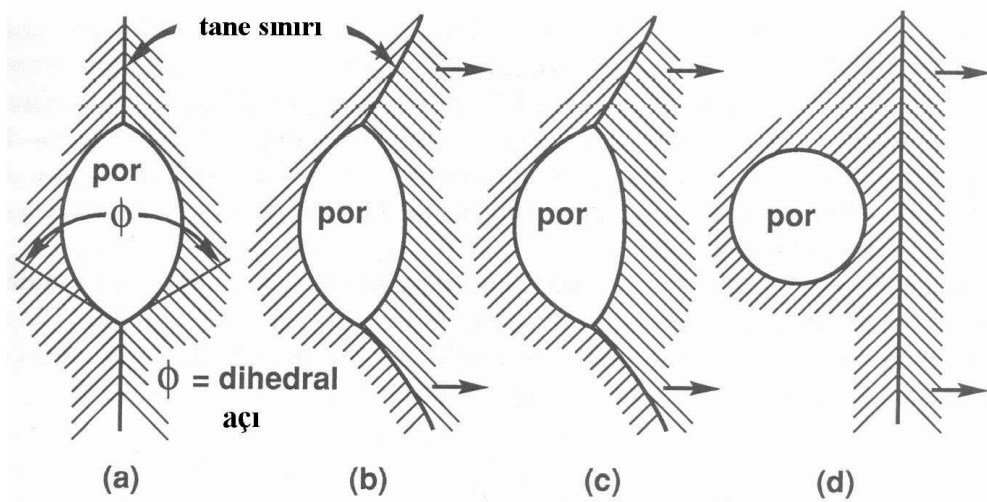
Başlangıç kademesinde boyun oluşumu etkindir ancak yoğunlaşma oldukça düşük seviyededir. Ara kademe yoğunlaşma ve sinterlenmiş kompaktın son özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli bir yere sahiptir. Porların eş zamanlı yuvarlaklaşması, yoğunlaşma ve tane büyümesi ile karakterize edilir. İtici güç, ara kademenin karakteristiği gereği eğrilik gradyanlarının oldukça yumuşatmasıyla, geriye kalan yüzey enerjisinin ortadan kaldırılmasıdır. İlk kademe boyun oluşumuna odaklanmış olan gelişim süreci bu kademe, boyun yapısını çevreleyen por yapısı üzerine odaklanır. Porlar ortadan kalktıkça tane büyümesi artarak aktifleşir. Sonuç olarak, tane boyutunun artmasına olan eğilim ara kademenin sonunda, son kademenin başında aniden tane büyümesine dönüşür. Ara kademe sürecinde, tane büyümesi sırasında por yuvarlaklaşması ve por taşınımıyla gözlenebileceği gibi, yüzey transferi aktiftir. Bunun yanında yüzey taşınım prosesleri yoğunlaşma yada büzülmeye etkide bulunmaz.

Son kademe, ilk ve ara kademeler ile kıyaslandığında yavaş bir süreçtir. Bu kademe yoğunlaşmaya engel olan eş zamanlı kabalaşma olayları gerçekleşir. Neredeyse küresel porlar tane sınırlarında toplanır. Bu porların şekli dihedral açının etkisiyle değişir. Tane sınırlarının ortadan kalkmasıyla mevcut porların küresel şekil alması beklenir. Beklenen por geometrisi porun konumuna bağlıdır(Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Sinterleme sırasında meydana gelen por geometrileri

Tane sınırlarına tutunmayan porlar küresel, tane kenarlarındaki porlar lenticular ve tane köşelerindeki porlar da yuvarlanmış tetrahedronlar olacaktır. Bir por ile tane sınırı arasında bir bağ enerjisi mevcuttur çünkü por toplam tane sınırı alanını azaltır. Bu bağ enerjisi porozite ve por boyutu ile artar, başka bir değişle yoğunlaşma sırasında azalır. Tane büyümesi, tane sınırını eğilmesi için zorlayarak, tane sınırı alanının artması suretiyle yavaş hareket eden por ile temas etmesini sağlar. Buna bağlı olarak kritik bir aşama ortaya çıkar(Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Por izolasyonunun adımları

İstenen tane sınırının pordan kurtulmasıdır. Böylece tane sınır üzerindeki, porun yarattığı çekme etkisi ortadan kalkar ve yay yapısı bozulur. Bunun sonucunda tane sınırı yüksek mobiliteye ulaşır. Sonuç olarak, son kademe yoğunlaşmasına yardımcı olacak gerekli mikroyapıya ulaşmak için, tane sınırı mobilitelerini iyileştirecek müdahaleler yapmak yerinde olacaktır.

2.3.3.2. Sıvı Faz Sinterlemesi

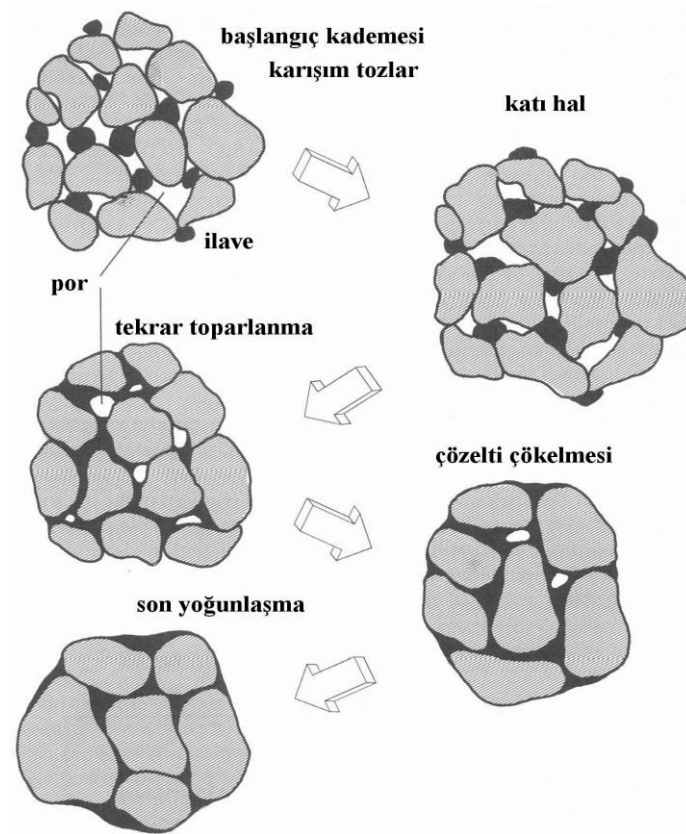
Teknik açıdan bakıldığında, hızlı sinterleme ve basınç gerektirmeden yoğunlaşmanın mümkün olması sebebiyle sıvı faz sinterlemesi oldukça tercih edilen bir sinterleme prosesidir. Oluşan sıvı faz, atomik difüzyonun gelişmesine elverişli olması nedeniyle sinterleme hızını genellikle artırır. Farklı birçok sıvı faz sinterleme biçiminin kullanımı, yaklaşık M.Ö.4000 tarihine, porselen ve çömlek üretiminin oldukça yaygın biçimde bu yöntemle sinterlenmesine kadar dayanır. Modern sıvı faz sinterleme uygulamalarının gelişimi ile sement karbürler, bronz yataklar ve manyetik alaşımlar 1920ler’de üretilebilmiş, 1930lar’da tungsten ağır alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalar ile sıvı faz sinterlemesine dair önemli bir teorik temel oluşturulmuştur. Günümüzde porselen dişçilik malzemeleri, kesici takım uçları, otomotiv bağlantı elemanları ve refrakter seramikler gibi bir çok malzeme bu teknik ile üretilmektedir [5,6,10,13].

Bu yöntemin kullanımı, bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar zayıf olan sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sıvı fazdan gelen yüzey gerilme kuvveti sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini ıslatması ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur. WC-Co sistemi incelendiğinde bu üç koşulun sağlandığı görülür. Sement karbürler için en yaygın kullanılan bağlayıcı metal kobalttır. Tungsten karbürü iyi ıslatması ve çözebilmesi bu seçimin başlıca nedenidir [2,4]. Prosese ait önemli bir diğer karakteristik de düşük sıcaklıktır. Bu, sinterlenmesi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen hatta basınç uygulanması gerektiren malzemelerin, sisteme yapılacak modifikasyonlar ile oluşturulacak sıvı faz sayesinde düşük sıcaklıklarda ekonomik ve daha zahmetsiz olarak sinterlenebilmesini sağlamaktadır [10,14].

Birçok durumda sıvının katıyı ıslattığı ve katı içinde çözünürlüğünün mevcut olduğu bilinmektedir. Katıyı ıslatan sıvının meydana getirdiği kapiler kuvvetler, katı

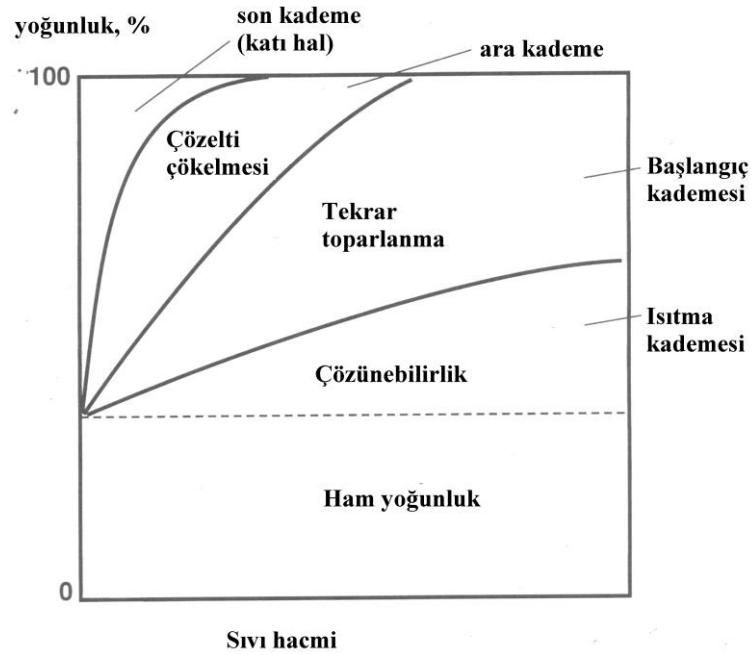
partiküllere ait ara yüzey alanlarını indirgeyerek poroziteyi azaltır. Başka bir değişle yüzey enerjisinin indirgenmesi yoğunlaşma için itici kuvveti teşkil eder [2,10]. Sıvılardaki difüzyon hızlarının daha fazla olması nedeniyle, katı hal sinterlemesine kıyasla daha hızlı bir bağlanma ve yoğunlaşma söz konusudur. Ancak sıvılaşmanın yüksek sıcaklıklarda olduğu durumlarda mikroyapıda kontrolsüz bir kabalaşma meydana gelebilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi özellikle sinterleme sonucunda yoğunlaşma meydana gelen, W-Ni, WC-Co, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, TiC-Ni, ve Fe-Cu gibi sistemlerde oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır. Katı ve sıvı çözünürlüklerinin düşük olduğu, W-Cu gibi sistemelerde ise katı hal sinterlemesi daha iyi sonuçlar vermektedir [10].

Sıvı faz sinterlemesinde, yüzey enerjilerinin baskın olduğu durumlarda, sinterleme esnasında meydana gelen yoğunlaşma Şekil 2.15'deki gibi meydana gelir.



Şekil 2.15. Klasik sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram

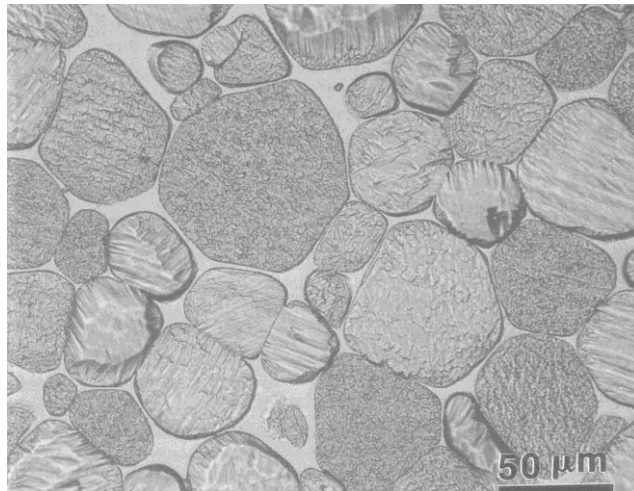
Başlangıçta karışım tozlar sıvının oluşacağı bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sırasında, mikroyapıda mevcut olan kimyasal konsantrasyon gradyanının da etkisiyle, bir katı hal sinterlenmesi meydana gelir. Yine birçok sistemde katı hal difüzyonu, sıvının ilk oluştuğu ana kadar önemli miktarda yoğunlaşma meydana gelmesine neden olur [10,15,16]. Yoğunlaşmanın daha fazla olması bir sonraki adıma yani meydana gelen sıvı miktarına bağlıdır. Bağlayıcı metal sıvı faza geçtikten sonra, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşma üç temel kademe meydana gelir: (i) sıvı akışının başladığı ve partiküllerin tekrar düzenlendiği başlangıç kademesi, (ii) daha sık bir paketlenmeyi sağlayan çözelti çökmesinin geliştiği ara kademe ve (iii) yoğunlaşma hızının katı hal sinterlemesi ile eşitlenerek nihai birleşmenin meydana geldiği son kademe. Bu kademe anlayışı içinde sementte karbürlerde yoğunlaşmanın ilk iki kademe meydana gelmektedir. Sıvı miktarına bağlı olarak ortaya çıkan kademelerdeki bu değişim Şekil 2.16'da görülmektedir. Kompaktlar ısıtma sırasında ham yoğunluklarından katı hal difüzyonu ile yoğunlaşır, sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenir ve son olarak tane büyümesine maruz kalır. Sıvı miktarının yüksek olması durumunda yeniden toparlanma sırasında tam yoğunluğa ulaşılabilir. Sıvı miktarının az olduğu durumlarda ise yoğunlaşma katı iskelet tarafından, sıvı içerisinde katı taşınımı ile gerçekleştirilir ve kalıntı porozite de katı hal difüzyonu ile ortadan kaldırılır. Bunun gerçekleşmediği bir durum sistemde hiç sıvının oluşmaması ve tüm yoğunlaşmanın katı hal sinterlemesiyle gerçekleşmesi ile ortaya çıkar.



Şekil 2.16. Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki ilişki

Sıvı oluşumu ile beraber, katı partiküller üzerinde meydana gelen kapiler kuvvetlerin etkisiyle yoğunlaşma miktarında ani bir artış olur. Katı sıvı içinde çözüldükçe tanelerde çekme meydana gelir ve hızlı bir biçimde, sıvının porları doldurmasına izin vererek daha yüksek bir yoğunluğa paketlenir. Islatma özelliği iyi olan sıvılar için katı-sıvı yüzey enerjisi, katı-buhar yüzey enerjisine göre daha düşüktür ve bu da düşük sistem enerjisi anlamına gelir. Tekrar düzenlenme sırasında taneler, kapiler etkiye karşılık olarak viskoz bir özellik gösterir. Porozitenin azalması da bu kompakt viskozitesini arttıran unsurdur. Buna bağlı olarak yoğunlaşma hızında belirgin ve ani bir düşüş meydana gelir. Diğer yandan, gerekli miktarda sıvı oluşması durumunda teorik yoğunluğa ulaşmak mümkündür.

Meydana gelen bu yeniden düzenlenme tek başına değildir ancak çok hızlı gelişmesi nedeniyle diğer olayları gölgede bırakır. Yeniden düzenlenme, meydana gelen yoğunlaşmayla birlikte yavaşladıkça çözünürlük ve difüzyon etkileri kendini göstermeye başlar. Bu ikinci kademe çözelti çökmesi olarak karşımıza çıkar. Herhangi bir tanenin etrafındaki sıvı içerisinde çözünbilmesi tane boyutuyla ters orantılıdır; küçük taneler büyük olanlardan daha yüksek bir enerjiye ve çözünürlüğe sahiptir. Çözünürlükler arasındaki bu fark sıvı içerisinde bir konsantrasyon gradyanı oluşturur. Malzeme küçük tanelerden büyük tanelere difüzyon ile taşınır. Bu olayın sonucunda, küçük tanelerin harcanması ile ilerleyen bir tane büyümesi meydana gelir. Bununla beraber çözelti çökmesi tane büyümesinin yanında, büyüyen tanelerin düzgün biçimde yerleşmesi işe yoğunlaşmaya da neden olur. Şekil 2.17'da görüldüğü gibi tanelerin düzgün yerleşmesi ile daha fazla boş alan dolmuştur.



Şekil 2.17. Sıvı fazda sinterlemiş bir tungsten ağır alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü

Sıvı fazın miktarı difüzyon mesafesini ve gerekli tane yerleşim açısını belirler. Sinterleme ilerledikçe, yavaş olduğu için fark edilmeyen mekanizmalar baskın hale gelir. Son olarak katı yapının yoğunlaşması gerçekleşir ancak katı iskeletin rijit bir yapı olması nedeniyle oldukça yavaş oluşur. Genel olarak sıvı faz sinterlemesi ile üretilen malzemelerin üretim proseslerinde kısa sinterleme süreleri tercih edilir, süre arttıkça malzeme özellikleri olumsuz etkilenir [10].

a) Sinterleme kademeleri

Sıvı akışının ve tekrar toparlanmanın meydana geldiği başlangıç kademesinde, tüm sıvı faz sinterlemeleri için, kapiler kuvvetlerin etkisiyle ani bir yoğunlaşma gözlenir. Bunun hemen ardından porların yok olması gerçekleşir çünkü sistem, sıvı faz sinterlemesinin her kademesinde yoğunlaşma için itici kuvvet olan, toplam yüzey enerjisini düşürmeye çalışır. Maksimum yoğunlaşma; sıvı miktarı, partikül boyutu katının sıvı içerisinde çözünmesi, temas açısı gibi temel bazı etkenlere bağlıdır [2,10].

Tekrar toparlanma genel olarak katı patiküllerin serbestçe hareket etmesine izin veren viskoz sıvı akışına bağlıdır. Tungsten karbür gibi katının sıvı içerisinde çözülmesi mümkün olan sistemlerde, üç kademe de çakışık biçimde gerçekleşir. Diğer yandan, sürecin herhangi bir anında yoğunlaşma kademelerinden biri diğerlerine göre çok daha baskın olduğundan diğerleri gözardı edilir. Tam yoğunlaşmanın meydana gelmesi ancak sıvı fazın kompakt içerisinde sürekli bir yapıya kavuşması ile mümkün olur ve bu da yaklaşık 50-60% hacime denk gelir.

WC-Co sisteminin sinterlenmesinde en önemli olaylardan biri, daha sinterlemenin ilk kademesinde yüksek yoğunluğa ulaşılmasıdır. Yapıda belirgin bir çekme, henüz ötektik noktaya ulaşılmadan meydana gelir. WC-Co sisteminde, tungsten karbürün kobalt içerisinde yüksek çözünürlüğüne rağmen yoğunlaşmanın büyük bölümü sıvının ilk oluştuğu andan daha önce meydana gelmektedir öyle ki yapılan çalışmalarda ağ. 8% Co içeren bir sistemde tam yoğunluğa sıvı oluşmadan ulaşmanın mümkün olduğu görülmüştür [2].

Sıvı faz sinterlemesinin ikinci kademesinde yeniden toparlanma sona erer ve çözelti çökmesi prosesi baskın hale gelir. Yüksek yoğunluğun ilk kademedede elde edildiği WC-Co sistemi için, çözelti/çökme mekanizmasının düşük kobalt ilavelerinde daha etkin olacağı düşünülebilir ancak düşük kobalt miktarı yeniden toparlanmadan sonra

meydana gelen boşlukları doldurmak için yeterli olmayacaktır. Ara kademede yoğunlaşma tanelerin şekilsel olarak düzenli yerleşmelerine de önemli ölçüde bağlıdır. Bunun anlamı, tanelerin birbirlerine temas ettikleri bölgelerde düzleşme meydana gelmesi, küçük tanelerin çözünmesi ve tane sınırı hareketine bağlı olarak birleşme gerçekleşmesidir.

Porların kapanması ara kademede meydana gelen bir diğer olaydır. Tane boyutu arttıkça porların miktarı ve boyutu azalır. Ara kademenin sonlarında ise porlar ya ortadan kalkmış yada yapıda hapsolmuş gazlar tarafından dengede tutulmuştur. Buna ilave olarak taneler rijit bir iskelet oluşturarak yoğunlaşmayı geciktirir. WC-Co sert metalleri için, WC taneleri rijit bir yapı oluştursun yada oluşturmaz bu durum için farklı yaklaşımlar mevcuttur. Bir görüş, karbür tanelerinin sinterleme öncesinde ve sırasında sürekli bir iskelet halinde olduğunu savunurken, bir başka görüş ise kısa sinterleme sürelerinde kobalt filmlerinin karbür taneleri arasında yer alarak çekilmeyi de hesaba katmıştır. Diğer yandan uzun beklemeelerde rijit ağ yapısı oluşmaktadır.

Sıvı faz sinterlemesinin son kademesi çözelti-çökelme prosesinin devamı niteliğindedir ve ara kademe esnasında da aktif haldedir. Birçok WC-Co sert metal uygulamasında tam yoğunluğa sıvı faz oluşumunun son kademesinden önce ulaşılır ve bekleme süresinin arttırılması yoğunlaşmayı arttırmaz. Son kademede özellikle mikroyapısal değişiklikler pratik öneme sahiptir. Bunların önde gelenleri tane boyutu ile boyut dağılımı, tane şekli ve bağlayıcı fazın dağılımıdır. Son kademede gözlenen mikroyapısal değişiklikler aşınma direnci, mukavemet, kırılma tokluğu, manyetik özellikler ve tokluk gibi özellikleri etkiler. Son kademede ulaşılan maksimum yoğunluk değeri, por karakteristiğine ve malzeme içerisinde porlara hapsolmuş gazın varlığına önemli ölçüde bağlıdır. Buna ilaveten oluşan iskelet yapısı, kompakta rijitlik kazandırırken porların kaybolmasında da rol oynar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki porozite, %90 teorik yoğunluğa ulaşıldığında izole hale gelir. Eğer hapsolan gaz çözülebilir değilse porlar, yüzey enerjisi ile porlar içerisindeki fazla basınç dengeye ulaşana kadar büzülür. Bu olay %0.2'lik bir porozite ile sonuçlanır. Pratikte vakum altında yapılan sinterleme tercih edilmekte ve bu sayede yoğunlaşma malzeme içerisine hapsolan gazdan etkilenmemektedir.

Sıvı faz sinterlemesinde mikroyapıda meydana gelen kabalaşma, yoğunlaşma ile paralel olarak gerçekleşir. Son kademede kabalaşma olayı baskındır. İtici kuvvet yüzey enerjisinin indirgenmesidir. Tane büyümesi sırasında küçük taneler tercihli

olarak çözünür ve büyük taneler üzerine çökelir. WC-Co alaşımının büyüme karakteristiği, arayüzey reaksiyonlarının kontrol ettiği bir çözelti ve çökeltme prosesidir. Sinterleme periyodundaki bir artış, ortalama tane boyutunda ve taneler arasındaki ortalama bölünmede bir artışa neden olur. Tane boyutunu dağılımını etkileyen diğer etmenler öğütme parametreleri ve başlangıç karbür tozlarının boyutlarıdır. Boyut dağılımı süreksiz tane büyümesi oluştuğunda genişler. Kaba karbür taneleri ani tane kabalaşması için tohum teşkil eder. Sonuç olarak sinterlenmiş tüm sert metallerdeki WC tane boyutları büyür. Gözlenen bir nokta da WC-Co alaşımlarında, safsızlıkların ve stokiometrik olarak dengede olmayan tanelerin, ani bölgesel tane kabalaşmasına potansiyel teşkil etmeleridir. Sonuç olarak bakıldığında tungsten karbürün büyüme sırasında anisotropik kristal şekilleri meydana getirdiği görülür. Bu kristal şekilleri yassı üçgen prizmalardır. Bu şeklin elde edilebilmesi sıvı faz miktarına bağlıdır ve pratikte her zaman mümkün değildir [10,17].

2.3.3.3. Basınç Yardımı İle Sinterleme

Yoğunlaşma ve düzgün geometri sinterlenen bir malzemede işlem bittikten sonra beklenen özelliklerdir. Amaç, partiküllerin bir araya gelip sağlam bir yapıya kavuşmalarından sonra kütle kaybını azaltmaktır. Yüksek özellikli malzemelerin üretiminde, özellikle kuvvetli bileşik ve alaşımların sinterlenmelerinde sinterleme esnasında gerilim uygulamak gerekir. Bu olay kaba taneli yapılar, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kompozit malzemeler için kısmen doğrudur. Eğer kompakt kütlesi şekillendirme kademesinde iyi hesaplanıp ayarlanırsa ve sinterleme sonucunda tam yoğunluğa ulaşırsa, son boyutlar ve istenen özellikler beklendiği gibi olur [5,6].

Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulanmasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir. Özellikle sıvı faz sinterlemesi uygulamalarında kaba tozlar dahi yüksek sinterleme yoğunlukları verir. Diğer yandan katı hal sinterlemesinde porozitenin ortadan kaldırılması bir sorundur. Sinterleme süresinin fazla olduğu uygulamalarda porlar kararlı hale gelir ve özellikle içlerinde gaz kalmış ise difüzyon ile yok edilmeleri çok zor olur. Sinterleme kuvveti porozite ortadan kaldırıldıktan sonra sıfıra iner ve kompozit malzemeler için yardımcı faz yoğunlaşmaya engel teşkil eder. Tam yoğunluğa ulaşmayı engelleyici bu durum sinterlenen kompakta basınç uygulanarak ortadan kaldırılabilir. Uygulanan basınç sinterleme ile ilgili bazı sorunlara da çözüm getirir; kaba tanelerin kullanımı,

düşük sıcaklıkta sinterleme ve düşük sinterleme süreleri ile yüksek yoğunlukta malzeme üretimi mümkün olur. Özetlenecek olursa basınç yardımı ile sinterleme yüksek performans beklenen sistemlerin sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir.

Pratikte bir malzemeden istenen özelliklerin çoğuna, kalıntı poroziteyi yok etmek mümkün olduğu için, basınç yardımı ile sinterleme kullanılarak ulaşılabilir. Buna dair bazı örnekler Tablo 2.4’de verilmektedir. Örneklerde, uygulanan basınç ile beraber malzemelere ait mukavemet, sertlik, tokluk, aşınma direnci, kırılma tokluğu, optik geçirgenlik gibi değerlerde meydana gelen değişiklikler açıkça görülmektedir. Bu yöntemin kullanımını ön plana çıkaran bir diğer örnek de takım çelikleri için verilebilir. Bu malzemelerin üretiminde meydana gelen karbürler ve sülfürlerin neden olduğu inklüzyonlar, sonuç mekanik özelliklerin oldukça yüksek anizotropiye sahip olmalarına neden olur [3,10,18].

Tablo 2.4. Basınç yardımı ile sinterleme sonucu değişen özelliklere ait örnekler

Mazleme	Özellik	Sinterlenmiş	Basınç ile sinterlenmiş
Al ₂ O ₃	Kırılma tokluğu	3,5 MPa $\sqrt{m}$	4,2 Mpa $\sqrt{m}$
Al ₂ O ₃	Sertlik	17,5 GPa VHN	19,4 GPa VHN
Al ₂ O ₃	Mukavemet	490 MPa	605 MPa
B ₄ C- Al ₂ O ₃ -B	Weibull dayanımı	7	18
Çelik	Tokluk	2%	39%
Fe-10Al ₂ O ₃	Mukavemet	430 MPa	1310 MPa
Fe-Al ₂ O ₃	Relatif aşınma hızı	1	0,1
Pb-Zr-TiO ₃ (PZT)	Dielektrik sabiti	1109	1158
Si ₃ N ₄ -15SiC	Mukavemet	639 MPa	910 MPa
W-Mo-Ni-Fe	Mukavemet	1400 MPa	2100 MPa
WC-10Co	Kopma mukavemeti	2750 MPa	3370 MPa
ZnO	Optik geçirgenlik	10%	45%
ZrO ₂	Mukavemet	450 MPa	1200 MPa

Diğer yandan toz metalurjisi ile üretilen çelikler izotropik özelliklere sahiptir ve böylesi bir fark takım çelikleri, paslanmaz çelikler, süper alaşımlar, karbürler ve elektronik seramikler gibi birçok malzemenin üretimi için önemli alternatif teşkil eder. Bu malzemelerden beklenen son özelliklerin yüksek olması tam yoğunluğa ulaşılabilirlik ile doğru orantılıdır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında bu mümkün olur ancak malzeme bileşiminde oynamalar olabilir. Bazı küçük boyutlu, basit şekilli metalik malzemeler sinterleme sonrası işlemler ile yoğunlaştırılabilir ancak gevrek

malzemeler için bu imkansızdır ve sadece sinterleme sırasında mümkündür. Büyük parçalar, karmaşık şekiller ve gevrek yapılar için basınç yardımı ile sinterleme önde gelen proses seçimidir. Özellikle kompozit yapılarda mikroyapı ve bileşim kontrolündeki avantajları bu proses tekniğinin uygulanmasında ve geliştirilmesinde önemli rol oynar.

Kullanım alanlarına baktığımızda, ilk örneklerini nükleer yakıt olarak kullanılan uranyum dioksit üzerine zirkon alaşımları kaplanması, metal-seramik (cermet) kompozitlerinin üretimi ve kesici uçlarda kalıntı porozitenin giderilmesi işlemlerinde görürüz. Günümüzde uygulama alanları, hafif kompozitler, manyetik kayıt başları, aşınmaya dirençli malzemeler, optik seramikler, titanyum havacılık yapıları, yüksek performans manyetikleri, yarı iletken kaplama hedef malzemeleri, yapay implantlar, zırh delici malzemeler gibi örneklerle genişlemiştir. Başka bir deyişle sinterleme ile üretilen her malzeme basınç yardımı ile sinterleme porsesi ile üretilbilir niteliktedir. Verilen bu örneklerde, basınç yardımı ile sinterleme sayesinde malzemelerin son özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenirken bazı malzemeler ise sadece sinterleme esnasında basınç kullanılarak üretilir. Bu malzemeler karbon-karbon, elmas-metal, seramik-metal, intermetalik-seramik ve seramik-seramik kombinasyonundaki kompozitlerdir. İlk uygulamalar genelde tok malzemeler üzerine yoğunlaşsa da gevrek malzemelerin basınç yardımı ile sinterlenmesi artarak yaygınlaşmıştır. Bu yöntemin odaklandığı bir başka grup malzeme de sinterleme esnasında mikroyapı kabalaşmasına maruz kalan ısıl olarak kararsız malzemelerdir. Düşük kobalt içeren sementite karbürlerin küçük son tane boyutlarında, tam yoğunluklarına, sıvı faz sinterlemesi ile ulaşmaları zordur. Benzer olarak Si_3N_4 ve diğer nitrürlü seramikler yüksek sıcaklıklarda kararsızdır ve bu yöntem ile, 1775°C 'de 0,1MPa ve 2100°C 'de 10MPa azot kısmi basıncı ile sinterlenmeleri gereklidir. Böylece stokiometri, sinterleme esnasında ortamda bulunan yüksek azot basıncı sayesinde korunabilir. Ortamda bulunan gaz belirli malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi için önemlidir çünkü mevcut gaz ve uygulanan basınç ile bazı reaksiyonlar gerçekleşebilir [2,3,10].

a) Gaz Basıncı ile Sinterleme

Sinterleme ile ilgili temel kavramlara bakılacak olursa, kapalı porların mevcut olduğu duruma, birçok malzemenin sinterlenmesinde yüksek sıcaklıklara çıkılarak ulaşılır. Pratikte sorun tam yoğunluğa çıkabilmektir. Kısıtlayıcı etkenler porların ortadan kalkmasıyla yoğunlaşmada meydana gelen gerileme ve tanelerin zamanla

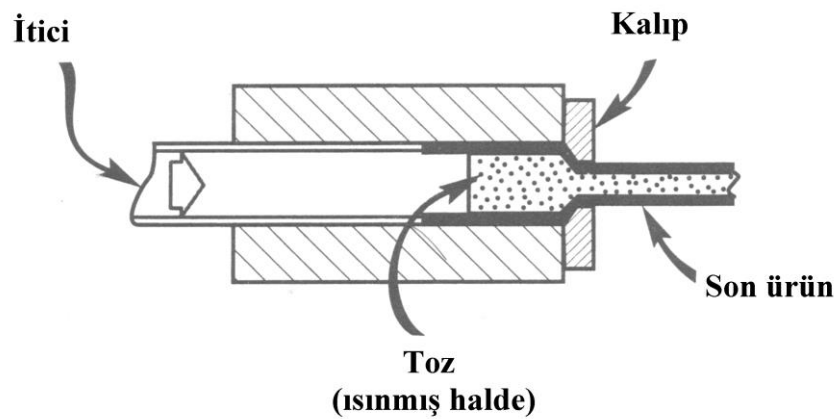
büyümesidir. Bu sorun için bir çözüm fırın atmosferini basınçlı bir gaz ile doldurularak porların ortadan kalkmasına yardımcı olmaktır. Başlangıçta sinterleme vakum altında devam eder ve porların içerisine hapsolan gazlar alınarak kapalı por durumu oluşturulur. Porların kapanması meydana geldikten sonra fırın atmosferinde basınç oluşturularak geriye kalan porlar ortadan kaldırılır. Bu iki kademe iki ayrı fırında yapılabileceği gibi tek fırında yapmak ideal olanıdır.

b) Dövme

Dövme, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen, düşük mukavemetli yüksek tokluğa sahip malzemelere uygulanan yüksek şekil değiştirme hızlarına çıkılan bir deformasyon prosesidir. Bu terim, düşük deformasyon hızlarında plastik akış gösteren ince taneli seramiklerin sıcak süperplastik preslenmesinde de kullanılır. Sinterleme prosesi de göz önüne alınırsa iki farklı türü ortaya çıkar. Yüksek gerilim hızlarında uygulanan dövme malzemenin akma mukavemetine ulaşarak ani yoğunlaşmaya neden olur, genellikle metalik malzemelere uygulanır. Düşük gerilim hızlarında uygulanan dövme ise ince taneli bir seramiği deforme etmek için, viskoz akış ile düşük gerilimler kullanır.

c) Toz ekstrüzyonu

Ekstrüzyon, tozların yüksek şekil değiştirme hızı ve yüksek gerilim altında sinter yoğunlaştırma işlemidir. Yoğunlaşmayı sağlamak için yüksek ekstrüzyon deformasyon oranı gereklidir. Sabit kesit alanına sahip uzun şekilli parçalar bu yöntemin temel ürünleridir. Şekil 2.18’de görüldüğü gibi ekstrüzyon başlığının içerisinde bir penetretör tozu bükülmeyi önleyecek biçimde, doğrusal olarak itmektedir.

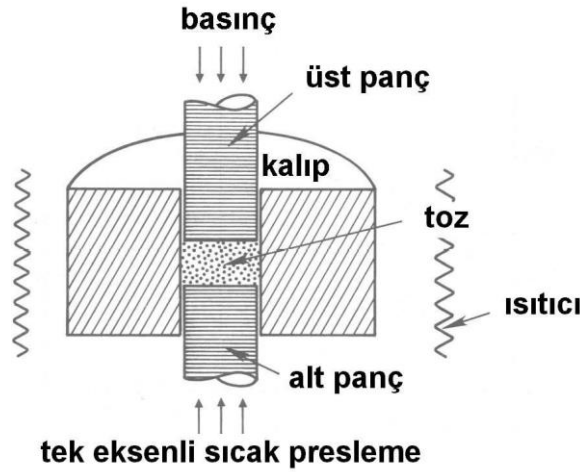


Şekil 2.18. Toz ekstrüzyon sisteminin şematik gösterimi

Diğer sinterleme işlemlerinde olduğu gibi bu işlemde de ürünün asıl özelliklerini belirleyen yüksek sıcaklıktır ancak sıcaklığın çok fazla olması ürün mikroyapısını olumsuz etkiler ve ömrünü kısaltır. Diğer yandan çok düşük sıcaklıklarda mevcut gerilmeler fazla olacağı için işlemi zorlaştırır. İdeal sıcaklık ergime sıcaklığının üçte ikisi kadardır. Küçük tane boyutu akışı kolaylaştıran bir diğer unsurdur. Bu yöntem özellikle oda sıcaklığında plastisiteyi kısıtlı olan berilyum, metal matrisli kompozitler zirkonyum, süperiletkenler ve yüksek sıcaklık alaşımları için kullanışlıdır.

d) Sıcak presleme

Sıcak presleme, Şekil 2.19’de gösterildiği gibi rijit bir kalıp içerisinde eşeksenel basınç kullanılarak yapılır.



Şekil 2.19. Sıcak preslemeye ait kesit görüntüsü

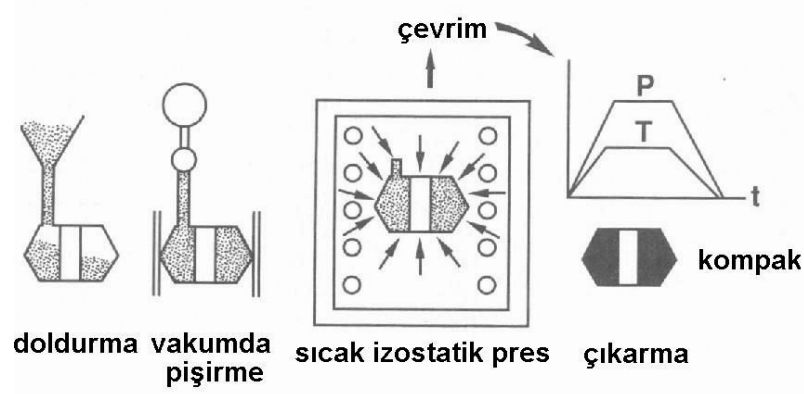
Sistemde alt panç sabit olabilir. Kuvvet genellikle üst panç ile hidrolik bir sistem tarafından uygulanır. Uygulanan kuvvet her ne kadar eşeksenel ise de kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir dağılım gösterir. Buna bağlı olarak meydana gelen eksenel ve radyal yönler arasındaki gerilim farkı, toz yüzeylerinin bozulmasına neden olan bir kayma bölgesi oluşturur. Sistemde kullanılan kalıp malzemesi genellikle yüksek sıcaklıktaki mukavemeti fazla olan grafitir. Sıcaklık kalıp vasıtasıyla ya da direçler ile verilebilir. Grafit dışında kullanılan kalıp malzemeleri tunsten karbür ve bor nitridürdür. Proses esnasında tane büyümesi ve hacim difüzyonu baskın mekanizmalardır. Sıcaklık yine kritik rol oynar ve küçük taneler yoğunlaşmayı olumlu etkiler.

Sıcak presleme yavaş bir porsestir. Kullanılan kalıp aksamı nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur. Maksimum sıcaklık olan 2200°C'ye grafit dirençler kullanılarak çıkılabilir. Diğer alternatifler SiC, molibden ve tungsten dirençlerdir, sıcaklık daha düşüktür. Ulaşılan basınç değerleri uygulanan yüke olduğu kadar kalıp dizaynı ve parça geometrisine de bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sinterleme sırasında tercih edilen atmosfer şartı genellikle vakum altında çalışmaktır. Vakumun önemli getirileri fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunmasıdır. Prosesin amacına göre koruyucu gaz atmosferinde de sinterleme işlemi yapılabilir ancak kapalı por yapısına geçildiğinde vakum ile poroziteyi tamamen ortadan kaldırmak mümkün olabilir. Karşılaşılan bir problem sinterlenen malzemenin kalıp yüzeyine yapışmasıdır. Sinterleme işleminin bitimyle ürünü kalıptan ayırırken numune yada kalıp zarar görebilir. Ürünlerin kalıp malzeme ile kirlenmesi ve bileşimlerinin zarar görmesi de mümkündür. Bunun önüne geçmek için özellikle grafit kalıp sistemlerinde kalıp iç çeperlerine hegzagonal bor nitrür uygulanmalıdır. Bor nitrür uçucu bir sıvı ile karıştırılarak kalıp iç yüzeylerine püskürtülür. Oluşan tabakanın çok kalın olmaması gerekir.

Sıcak presleme özellikle kalıp maliyeti nedeniyle pahalı bir prosestir. Vakum altında yapılan işlemlerde maliyet daha da fazladır. Maliyetinin yanında sinterleme sırasında getirdiği avantajlar nedeniyle de nadide parçaların üretiminde tercih sebebidir. Çok uzun ömürlü kalıp yada takım bileşenleri gibi üretim maliyeti göze alınabilecek ürünler için uygundur. Sıcak preslemenin bir diğer kullanım alanı da başka üretim alternatifinin olmadığı, sinterlenmesi çok zor olan özellikle kompozit yapıların üretimidir. Özellikle düşük plastisiteye sahip malzemelerin sinterlenmesi için elverişlidir. Sıcak preslemenin önemli bir kullanımı elmas-metal kompozit takım uçlarının üretimidir. Örneğin tipik bir yapı hac. % 10 elmas ve 1.5µm kobalt içerir. Böyle bir sistem 900°C'de ve 35 MPa basınç altında 2 saat bekletilir [5,6,10,18].

e) Sıcak izostatik presleme

Sıcak izostatik presleme prosesleri, çok uzun ömür istenen kalıp yada takım ucu malzemelerinden havacılık komponentlerine kadar birçok malzeme için vaz geçilmez bir üretim tekniğidir. Bu yöntemde basınç gaz vasıtasıyla üç eksenel eşeksenel olarak malzemeye uygulanır (Şekil 2.20).

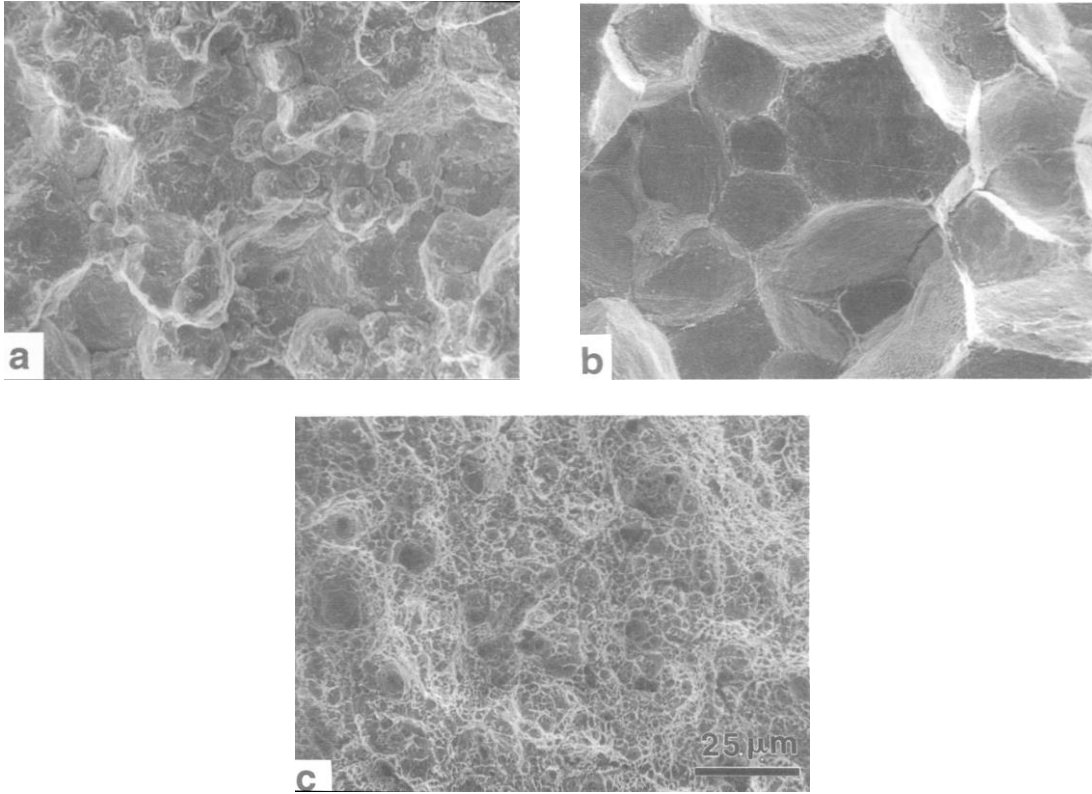


Şekil 2.20. Sıcak izostatik pres sisteminin şematik gösterimi

Basınç, basınç odasına yollanan gazın miktarı ile belirlenir. Kontrol parametreleri zaman, sıcaklık ve basınçtır. Sinterlenmek istenen malzeme sisteme iki türlü beslenebilir; toz olarak ve ön sinterlenerek. Kapalı por yapısına ön sinterlenmiş malzemelerin sonradan sıcak izostatik preslenmeleri (HIPing) sinter-hip olarak da bilinir. Amaç malzemenin kendini taşıyacak bir mukavemete eriştikten sonra HIP'lenmesidir. Doğrudan tozların beslendiği diğer yöntemde ise metal yada cam kalıplar kullanılır. Kalıp malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, çelik, paslanmaz çelik, titanyum, tantalyum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Proses esnasında kalıp, sinterlenecek malzeme ile doldurulur. Vakuma alınan sistem degazing işlemine tabi tutulurak buharlaşan ürünler uzaklaştırılır. Vakum ve gaz boşaltım işlemlerinden sonraki adım sistemin vakum ile sızdırmaz hale getirilmesidir. Ortamda gaz kalmaması çok önemlidir çünkü ortamda kalacak istenmeyen gazlar sinterlenen malzemede porozite anlamına gelir. Tozların içerisinde bulunduğu kap, içten ısıtılmalı bir haznenin içerisindeydir. Yoğunlaşma için gerekli olan ısı ve basınç transferi için yüksek basınca sahip gaz kullanılır. Bu amaç için genellikle argon yada azot kullanılır. Bu sistem için tipik maksimum sıcaklık 2200°C'dir, basınç çok fazla değişkenlik gösterir. Bu yöntem; Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al_2O_3 - ZrO_2 gibi kesici takım uçlarının; nikel ve titanyum alaşımları gibi havacılık malzemelerinin, alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Örneklerde de görüldüğü gibi, bu prosesin amacının ne olduğu oldukça önemli bir noktadır. Çok yüksek ömür ve performans beklenen malzemeler için kullanışlıdır. Özellikle sinter-

hip sistemlerinde üretim hattında zaman çok fazladır. Zahmeti ve maliyeti fazla olan bir sistemdir.

Diğer sinterleme proseslerinde olduğu gibi sıcak izostatik presleme prosesinde de toz bileşimi önemli bir parametredir. Bu yöntem, izotropik özellik beklenen büyük boyuttaki malzemelerin üretimi için çok kullanışlıdır. Yüksek performans malzemeleri için uygulanabilirliği özellikle yüksek alaşımlanma ve küçük taneli mikroyapı istenen malzemeler için daha da yüksektir. Proses optimizasyonu yine diğer proseslerde olduğu kadar önemlidir. Şekil 2.21'daki ilk mikroyapı fotoğrafında sıcak izostatik presleme işlemi tamamlanmamış yoğunlaşma ile sonuçlanmış, düşük tokluk ve mukavemete sahip bir yapı görülmektedir.



Şekil 2.21. HIP prosesinin çekme davranışına olan etkilerini gösteren kırık yüzey görüntüleri a) tamamlanmamış yoğunlaşma b) tam yoğunluk, tane sınırlarında kirlenme c) tam yoğunluk, yüksek tokluk

Ortadaki şekil ve durumda ise tam yoğunlaşma sağlanmış ancak tane sınırlarındaki kirlenme nedeniyle yüksek mukavemet fakat düşük tokluk elde edilmiş bir yapı mevcuttur. Son şekil ise tam yoğunluğa ve yüksek tokluğa sahip yapıya aittir.

Bu prosesin bir diğer kullanım şekli, belirtildiği gibi ön sinterlenmiş malzemelerin sıcak izostatik preslenmesidir. Yaklaşık % 92 yoğunluğa sahip, porların kapanması

henüz gerçekleşmiş malzemeler istenen şekillerine kavuştukları için kalıp gerektirmeden sinterlenebilir. Bu tip uygulamalarda tane boyutu küçük fakat poroz yapı, büyük tane boyutuna sahip fakat porozitesi olmayan bir hale dönüşür [1,3,9,10].

3. WC-Co SİSTEMİ İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, WC-Co sistemi sahip olduğu mekaniksel özellikler nedeniyle, aşınma mekanizmalarının etkin olduğu, yüksek sertlik ve mukavemet değerlerinin gerektiği koşullarda, ilk kullanılmaya başlandığı günden bugüne güncelliğini yitirmemiştir. Özellikle, her geçen gün gelişmekte olan kaplama ve kompozit teknolojilerinden, sement karbürler de payını almıştır. Mevcut malzemelere alternatif arayışı gerek endüstriyel gerekse bilimsel çalışmalar için çıkış noktası olmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmaları incelediğimizde, kaplama uygulamalarının oldukça çok çalışıldığını fakat bulk malzemelerin geliştirilmesi yönündeki çalışmaların da azalmadan devam ettiğini görürüz. Karbür fazı ve bağlayıcı faz modifikasyonları bu çalışmaların konusunu teşkil etmektedir.

Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada, WC-%16Co sistemi için değişen sıcaklığa bağlı olarak, sıcap preslenen bir malzemenin porozite ve mikroyapısındaki değişimler incelenmiş. Sıcaklığa bağlı olarak değişen sinterleme karakteristiği üzerinde çalışılmıştır. 500MPa gibi yüksek bir basınçta sinterlenen malzemelerde katı hal ve sıvı faz sinterlemelerinin mikroyapıya etkileri incelenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise sinterleme parametrelerinin mekanik özelliklere olan etkisi üzerinde durulmuştur. Direnç, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu özellikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda sıcak presleme ile üretilen malzemelerde yoğunluğun daha fazla, porozitenin daha düşük olduğu, artan sinterleme sıcaklığıyla beraber oluşan sıvı faz sayesinde por boyutunda küçülme oluşmuş, yoğunlaşma daha hızlı ve etkin gerçekleşmiştir. Ayrıca yapıda kalan porozitenin miktarına bağlı olarak eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunda azalma olduğu görülmüştür [5,6].

Bir diğer çalışmada, WC-Co sistemine, karbür fazı ile kısmi yer değiştirme için TiC ve Mo_2C , bağlayıcı faz ile yer değiştirmesi için Ni ve Mo ilaveleri yapılmıştır. Numuneler, 1450-1500°C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. İlavesiz numunelerin sinterleme sonuçlarında 1425°C’de tam yoğunluğa ulaşılmıştır. 8% TiC ilaveli numunelerde tam yoğunluğa ancak 1475°C’nin üzerinde ulaşılabilmektedir. Eğme mukavemet değerlerinde aşırı düşme meydana gelmiş ancak 1475°C’de sertlik

değerleri hemen hemen aynı kalmıştır. Mikroyapı çalışmalarında kırılmanın genellikle geniş TiC tanelerinde meydana geldiği gözlenmiştir. 8% TiC ve 6% Ni ilaveli numunelerde bir önceki bileşime göre daha iyi bir yoğunlaşma davranışı ortaya çıkmıştır. Mekaniksel özelliklere bakıldığında ise sertliğin aniden düştüğü tespit edilmiştir. 6TiC, 2% Mo₂C 6% Ni içeren numunede 1450°C sinterleme sıcaklığında WC-10%Co ile aynı sertlik değerleri elde edilmiştir. Çok farklı bileşimlerin denendiği bu çalışmada son olarak atmosferlerin etkisi irdelenmiş ve vakum sinterlemesinde daha yüksek tokluk ve kırılma mukavemetine ulaşılmıştır [8].

Aynı çalışma grubuna ait başka bir çalışmada, WC-10%Co sistemi, WC-8TiN-12Co ve WC-7TiN-1Mo₂C-6Co-6Ni sistemleri ile karşılaştırılmıştır. TiN ilavesi yapıdaki tane boyutunun büyümesine neden olduğu görülmüştür. Bağlayıcı içerisindeki nikel ve molibden sert fazın ıslatılma özelliğini geliştirmiş ve tane boyutu ile boyut dağılımında düşüşe neden olmuştur [9,19].

Yine benzer bir çalışmada, TiC ilavesinin sistemde yarattığı mikroyapısal heterojenliği ortadan kaldırmak amacıyla Ni ve Mo₂C ilaveleri yapılmış ve malzeme homojenliğine olan etkisi incelenmiştir. Mo₂C'ün kısmi olarak TiC ile yer değiştirdiği belirlenmiş ve bu olayın malzeme ortalama tane boyutunu azalttığı ortaya konmuştur. Ni ilavesi de sertlik değerinde önemli bir düşüşe neden olurken eğme mukavemetinde 325MPa mertebesinde bir artış meydana getirmiştir. Bunların yanında kobaltın nikel ile yer değiştirmesi sonucunda daha iyi bir mikroyapı elde edilmiştir [15].

Katı faz sinterlemesinin uygulandığı başka bir çalışmada, 200 ile 1900MPa arasında değişen basınçlarda kompaktlanan WC-Co esaslı sermetler 1250°C ile 1350°C'ler arasında sinterlenmiştir. WC-Co karışımında kobalt miktarı 10-30% arasında değişmektedir. Bu parametrelere bağlı olarak malzemenin mikroyapı ve mekanik değişimlerini incelemiştir [11].

Katı hal sinterlemesinin çalışıldığı bir diğer çalışmada ise WC-Co toz karışımları, bilyeli değirmen ile hazırlanarak, elde edilen tozların dilatometri çalışmaları yapılmıştır. 20°C/dak ısıtma hızı ve izotermal sıcaklık olarak 1230°C'de ve 25N yük altında aksel çekmenin radyal büzülmeden çok daha fazla olduğu belirlenmiştir [16].

Yine katı hal sinterlemesi ile ilgili başka bir çalışmada, sırasıyla 40% TiC ve 20ppm Ti içeren toz karışımları bilyalı değirmen ile karıştırılmış sonra farklı ısıtma hızlarında sinterlenmiştir. Yapılan dilatometri çalışmaları ile TiC içeren numunede büzülmenin 1250°C'den önce başlamadığı belirlenmiştir. Ti içeren numunelerde ise belirgin bir büzülme söz konusu sıcaklıklarda meydana gelmemiştir. Daha sonra ESCA, Auger ve SIMS ile çalışmalar yapılmıştır [12].

WC-Co sistemine VC ilavesi yapılan bir çalışmada, VC'ün tane büyümesini önleyen mekanizmaya etkisi incelenmiştir. Cr_3C_2 için yine aynı mekanizma incelenmiş ve bu iki malzeme sisteme iki farklı yöntemle ilave edilmiştir. İlk olarak bu tozlar karıştırma ve öğütme yöntemleri ile karışım haline getirilmiş ve homojen olmayan dağılım meydana gelmiştir. Diğer yöntemde ise tozlar co-karbürizasyon ile sisteme ilave edilmiştir. Bu yöntem genellikle toz üreticileri tarafından uygulanmaktadır, tane büyümesini önlemesi beklenen metal oksit halde tungsten oksit ilave edilmekte ve karbürize edilmektedir. Bu sayede çok homojen bir yapı elde edilmektedir. Deneyler sonucunda ilk olarak öğütme süresinin artmasıyla sertlik ve koerzivite değerlerinde artma meydana geldiği belirlenmiştir. Daha sonra toz ilavelerinin karıştırma yada co-karbürleme ile yapıldığında sertliği değişimi ortaya konmuştur ve co-karbürleme yöntemi ile karıştırılan tozlar sinterlendiklerinde daha fazla sertliğe sahip olduğu görülmüştür [13].

Sıvı faz sinterlemesinin irdelendiği bir çalışmada farklı ısıtma hızlarına bağlı olarak yapıda meydana gelen büzülme miktarı incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda WC ve Co tozları 100-200MPa değerlerinde preslenerek dilatometre çalışmaları yapılmıştır. Isıtma hızının fazla olduğu koşullarda yoğunlaşma hızının da fazla olduğu belirlenmiştir [14].

Benzer başka bir çalışmada aynı sistemin yine sıcak presleme ile üretimine gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bor karbürün çok sert olmasına bağlı aşırı gevrekliği, WC-Co ilavesi ile iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 20% ve 40% WC ilavesi yapılarak 1800°C ve 1900°C'de sinterlenmiştir. XRD sonuçlarında W_2B_5 bileşiğinin varlığı görülmüştür. 1900°C'de sinterlenen 40% WC ilavei sistemoldukça yüksek yoğunluğa sahiptir. Sinterlenen yapıda çok az bir porozite kalmıştır [18].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalar esnasında kullanılan tozlar, sinterleme öncesi tozların istenilen bileşime getirilmesi sırasında kullanılan ekipman, sinterleme proseslerinin yapıldığı fırın ve kalıp aksamı, mikroyapı çalışmalarının yapıldığı analiz cihazları hakkında bilgi verilmektedir.

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak WC-Co tozu (Korean Tungsten) ve B₄C tozu (HCST) kullanılmıştır. Söz konusu tozların bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri sırasıyla WC-Co için Tablo 4.1’de ve B₄C için Tablo 4.2’de verilmiştir. WC-Co tozu içerisinde WC ve Co dışında parafin wax mevcuttur. Parafin wax yapıda, WC ve Co partiküllerinin şekil verme esnasında birbirlerine kolay yapışabilmeleri için kullanılmaktadır.

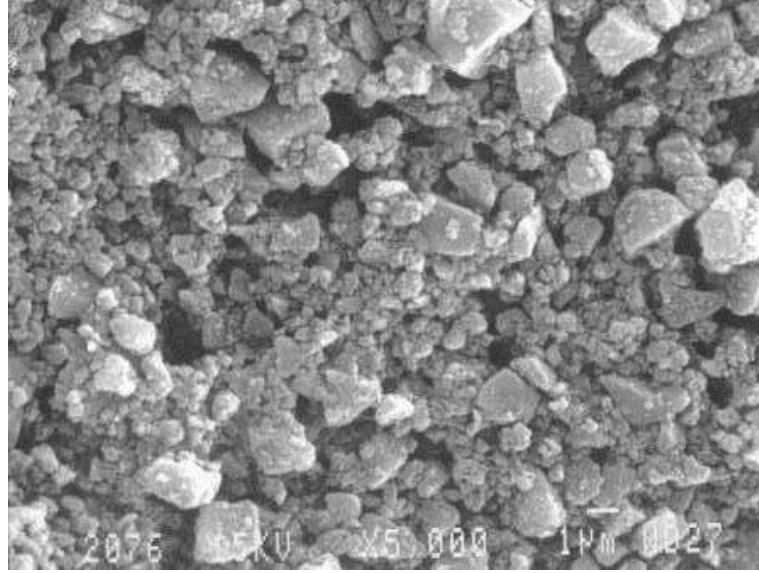
Tablo 4.1. Kullanılan WC-Co toz karışımlarına ait özellikler

	Bileşim oranı (%)	Ort. Partikül boyutu (µm)
WC	85	6,4
Co	15	1,4
Parafin wax	0,5	-

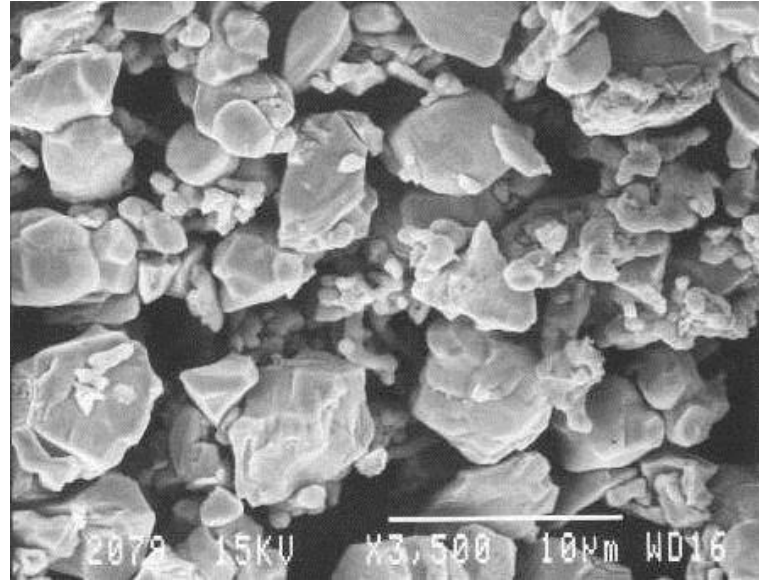
Tablo 4.2. Kullanılan B₄C tozlarına ait özellikler

Bileşim oranı (%)		B:C oranı
B	%75,57	3,80
C	%22,09	
B ₄ C tozunun boyut dağılımı		
%90-3,03µm; %50-0,77; %10-0,18		
BET		
16,45 m ² /g		
Ham yoğunluk		
1,65g/cm ³		

WC tozları köşeli, düzgün açılı ve keskin kenarlı partiküllerdir. Kobalt tozları ise yuvarlak hatlı, birbirine bağlı kürelerden oluşan, üzüm salkımı benzeri bir yapıya sahiptir. Bor karbür tozları da yine bir karbür olarak keskin kenarlı yapıdadır. Tozların başlangıç haldeki yapılarına ait SEM fotoğrafları Şekil 4.1’de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. a) B₄C tozu, b) WC-Co tozu

4.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Deneysel çalışmaların başlangıcında toz karışımları WC bilyalar kullanılarak polietilen kaplarda, etil alkol ortamında, roller-batch tipi değirmende hazırlanmıştır. Tozların tartımları $\pm 0,001\text{g}$ hassasiyete sahip Sartorius marka dijital terazide yapılmıştır. Toz karışımında bulunan alkol, karıştırma sonrasında Heraeus marka etüvde uçurulmuştur. Alkol uçurulduktan sonra tozların granülasyonu için 850 μm 'luk elek kullanılmıştır.

Tozlar istenilen bileşime getirildikten sonra, Sinterbar Centorr Vacuum Ind. marka sıcak preste sinterlenmiştir. Fırın grafit dirençlidir ve erişebildiği maksimum sıcaklık 2200°C'dir. Sinterleme işlemleri vakum altında yada koruyucu atmosferde yapılabilir. Fırın difüzyon pompasına sahiptir ve sinterleme sona erdikten sonra 10^{-8} torr vakuma ulaşabilmektedir. Sistem kuvvet tatbikini hidrolik pompa ile yapmaktadır. Kuvvet, hareketli olan üst panç tarafından uygulanmaktadır, alt panç sabittir. Kuvvet kapasitesi 100 tondur. Uygulanacak basınç malzeme ve kalıp geometrisine yüzey alanına bağlı olarak değişir. Grafit olan kalıp sisteminde en dışta grafit fiber, içerisinde blok grafit gömlek ve onun içerisinde de grafit çeyrek daireler mevcuttur. Kalıp sisteminde toz beslemek yada istenen geometride parça yapabilmek üzere gerekli kalıbı yerleştirmek için 10x10 mm²'lik bir alan mevcuttur. Kuvveti kalıba ileten pancın kesidi de aynıdır. Yapılan sinterleme çalışmalarında mevcut boşluk içerisine toz besleme haznesi 44x31 mm² boyutlarında ve dört gözlü bir kalıp kullanılmıştır. Böylece dört bileşim aynı anda sinterlemek mümkün olmuştur. Kalıp çok parçalıdır. Sinterleme işlemlerinden sonra elde edilen bloklardan eğme mukavemeti numuneleri çıkartılmıştır. Malzemeyi kesme işlemi tel erozyonu yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çubuk şeklindeki numuneler Instron marka cihazda 3-nokta eğme testine tabii tutulmuştur. Kırılan numunelerden mikroyapı çalışmaları Jeol-840 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) yapılmıştır. Bor dağılımını belirlemek amacıyla, bor iyon görüntüleri alınmış, bu amaç için Cameca IMS-6f marka ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS) kullanılmıştır. Malzemelerin manyetik karakterizasyonu Förster Koerzimat CS 1.096 ile gerçekleştirilmiştir.

4.3. Deneylerin Yapılışı

WC-Co sistemine B₄C ilaveleri yapılarak mekanik ve mikroyapı özelliklerindeki değişimlerin incelendiği bu tez çalışmasında, B₄C ilavesinin miktarı ve sinterleme sıcaklığı değişken parametreler olarak kullanılmıştır. Uygulamalarda sinterleme basıncı 50MPa ve süre 30 dakika olarak sabit tutulmuştur. Üç farklı sıcaklıkta yapılan deneyler, sırasıyla 1300°C, 1340°C ve 1380°C'lerde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen ürünler, sertlik, eğme mukavemeti, aşınma mekanik testleri ve mikroyapı çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında istenen toz bileşimleri hazırlanmıştır. WC-Co tozlarına sırasıyla ağırlıkça yüzde 0,01; 0,1; 1 oranlarında B₄C ilavesi yapılmıştır. Daha sonra oluşturulan 1/3 oranında toz, WC bilye ve etil alkol karışımı polietilen kaplarda 50 rpm dönme hızında, 24 saat süre ile karıştırılmıştır [12,13]. Karıştırma sonrasında ilk olarak bilyeler karışımdan ayrılmış, sonrasında toz etil alkol karışımı etüve konularak 60°C'de etil alkol uçurulmuştur. Bilyeler karıştırma işlemi öncesinde ve sonrasında tartılmış ve ağırlık kaybının olmadığı görülmüştür. Alkolü uzaklaştırılan tozlar bir sonraki aşamada 850µm'luk elekten geçirilerek granüle edilmiştir. Bir sonraki adım sıcak presleme kademesidir.

Sinterleme işlemleri 2200°C sıcaklık, 100 ton kuvvet, 10⁻⁸ torr vakum kapasitesi olan, grafit dirençler ile ısıtma yapılan Sinterbar Centorr Vacuum Ind. Marka sıcak preste yapılmıştır. Tozlar kalıba yerleştirilmeden önce çok parçalı kalıbın iç çeperlerine hegzagonal bor nitrür sürülmüştür. Doğal yağlayıcılık özelliği olan bor nitrür, parçaların sinterleme sırasında grafit ile temasını engelleyerek malzemenin karbon ile kirlenmesini önlerken kalıp ömrünü de arttırmıştır. Tozları sinterleme işleminden önce sıkıştırırken ve işlem sırasında basınç uygulanırken kalıbın dayanabilmesi için tek parça değil, çok parçalı bir kalıp sistemi kullanılmıştır. Bu dizayna göre kalıbın her duvarı bir dikdörtgen prizmadır. Kalıp dört bileşimin aynı anda sinterlenebilmesi için dört haznelidir. Sinterleme işlemine başlamadan önce toz karışımları istenilen boyutlara ulaşabilmek için gerekli ağırlıkta hazırlanıp kalıba doldurulmuştur. Sonraki adımda ısıtma yapılmıştır.

Toz karışımları kalıba ve kalıp sistemi de fırın içerisine yerleştirildikten sonra sistem vakuma alınmıştır. İlk olarak mekanik pompa ile 100 militorr değerine kadar vakum yapılmış, bu değer geçildikten sonra difüzyon pompası devreye alınmıştır. Sistem,

sıcak presin çalışma prosedürüne uygun olarak hareket edilerek 1000 militorr değeri geçildikten sonra ısıtmaya başlanmıştır. Sinterleme işlemlerinde vakum değerleri, ısıtma ve bekleme sırasında 10^{-4} torr, soğuma başladıktan 2 saat sonra 10^{-5} torr olarak okunmuştur [5,6]. Fırın ısıtma kontrollüdür ve ısıtma hızı yüksek hassasiyetle belirlenebilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda ısıtma hızı 20°C/dak. olarak seçilmiştir [12,14,16]. Isıtma başladıktan sonra ilk basamak parafin bağlayıcının uzaklaştırıldığı dewaxing kademesidir. 700°C’de 60 dakika beklenerek parafinin ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda, üç farklı sıcaklıkta sinterlenen toz karışımları istenilen sıcaklıklarda 30 dakika süreyle bekletilmiştir. Sinterleme sırasında basınç uygulanmasına ısıtma esnasında 1250°C’de başlanmış ve sinterlemenin bekleme basamaklarında istenilen basınç olan 50MPa değerine ulaşılmıştır. Sinterlenen blokların toplam yüzey alanı 55cm²’dir ve istenilen basınca ulaşmak için uygulanan kuvvet 55 tondur. Basınç uygulaması manuel olarak yapılmıştır. Basıncın sistem üzerinden kaldırılması, soğuma kademesinde 1200°C’ye ulaşıldığında gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme sona erdikten sonra sistem kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. İşlem sonrasında ilk olarak; numune geometrisi, fırın iç çeperleri, kalıbın durumu ile ilgili gözlemler yapılmıştır.

Sıcak presleme sonucunda elde edilen bloklar, 3-nokta eğme testi için gerekli boyutlara, tel erozyonu yöntemi ile kesilmiştir. Tel erozyonu yönteminde temel prensip akım geçen iletken bir telin malzemenin çok yakınında sonsuz beslenmesi sırasında tel ve malzeme arasında oluşan arkın malzemeyi aşındırmasıdır. Malzeme tel kalınlığı haricinde 0,25mm daha aşınmaktadır. Sadece iletken malzemelere uygulanan bu işlem sırasında malzeme bir miktar tel ile kaplanır. Bu kesim yöntemi ile çok hassas ve karmaşık geometrilerin çalışılması mümkündür.

4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1. Yoğunluk Ölçümleri

Sıcak preslenmiş WC-Co/B₄C bileşimindeki numunelerin yoğunlukları, DIN 51056 standartlarına göre belirlenmiştir. Bu amaçla numuneler ilk olarak etüvde 110°C’de kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlıkları ölçülen numuneler, saf su içerisinde, su

seviyesi sürekli yenilenerek kaynatılmıştır. Kaynatılan numuneler saf su içerisinde bekletildikten sonra yüzeylerinde su olmayacak şekilde ve suyun içerisinde tartılmıştır. Tartım işlemlerinden sonra yoğunluk şu formül ile hesaplanmıştır:

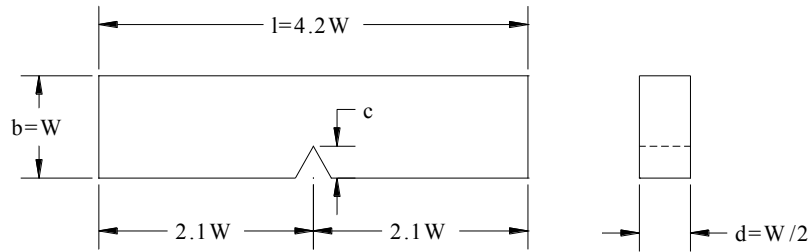
$$d = \frac{W_A}{(W_B - W_C)} \times d_{su} \quad (4.2)$$

W_A : Havadaki ağırlık W_B : Kaynatıldıktan sonraki ağırlık W_C : Sudaki ağırlık d_{su} : suyun sıcaklığa bağlı yoğunluğu

4.4.2. Mekanik Ölçümler

4.4.2.1. Eğme Mukavemeti Ölçümleri

Sıcak preslenen malzemelerin eğme mukavemetlerini belirlemek için, uygun boyutta kesilen numunelere ASTM E 399-90 standardında 3-nokta eğme testi uygulanmıştır [20]. Standartta verilen numune boyutunda ve deney düzeneyinde (Şekil 4.2) gerçekleştirilen testlerde her birleşim için 5 adet numune kullanılmıştır. Test sırasında yük uygulama hızı 1mm/dak.'dır.



Şekil 4.2. Üç nokta eğme testi numunesi boyutları

Deneyler sonucunda elde edilen kuvvet değerleri şu formül ile eğme mukavemeti değerlerine çevirilir:

$$\text{Eğme mukavemeti} = \frac{3Fl}{2b^2} \quad (4.1)$$

F: Uygulanan yük, l: Destekler arası mesafe, b: Numune yüksekliği, d: Numune genişliği

4.4.2.2. Sertlik Ölçümleri

3-nokta eğme testinde kırılan numuneler, yüzeyleri temizlendikten sonra sertlik alma işlemine tabi tutulmuşlardır. Tel erozyonu ile kesilen numunelerin boyutsal kararlılığı çok iyi olduğu için numuneler bakalite alınmamıştır. Numunelerin Rockwell-A sertlik ölçümüleri Baha marka cihazda yapılmıştır.

4.4.2.3. Aşınma Testi Ölçümleri

Dört farklı bileşime sahip WC-Co/B₄C toz karışımları üç farklı sıcaklıkta sinterlendikten sonra, aşınma testine tabi tutulmuştur. Uygulanan aşınma testine ait tanımlamalar ASTM G 99-95a standardında mevcuttur [21].

4.4.3. Manyetik Ölçümler

Sıcak preslenen WC-Co/B₄C kompozitlerine ait koerzif alan şiddetleri ve manyetik saturasyonları Förster Koerzimat CS 1.096 ile ölçülmüştür. Sement karmürler için önemli bir hasarsız muayne yöntemi olan manyetik karakterizasyon ile sistemde meydana gelen tane büyümesi, sıvı faz içerisinde çözünen diğer malzemeler ve yapıdaki kobaltın davranışı hakkında bilgi elde edilmiştir.

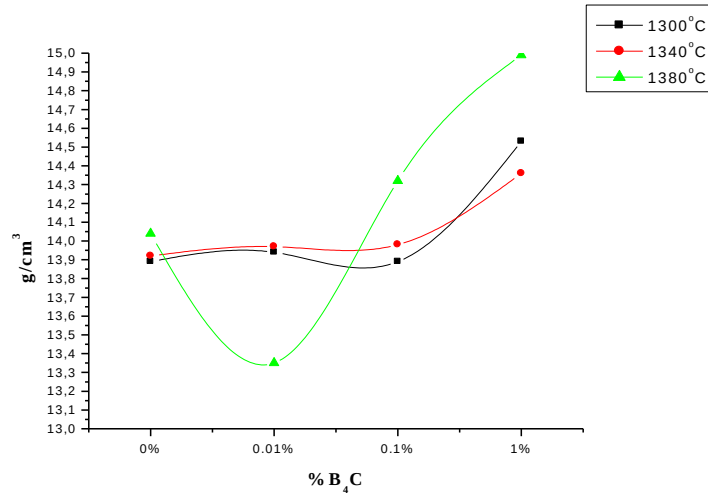
4.4.4. Mikroyapı Çalışmaları

Sinterlenen malzemelere ait mikroyapı çalışmaları SEM ve SIMS ile yapılmıştır. Bu çalışmalarda 3-nokta eğme testi yapılmış numunelerin kırık yüzey yapıları, yüzey parlatma işlemleri yapılmış numunelerin karmür ve sıvı faz oluşumları incelenmiştir. SIMS ile bor dağılımını belirlemek amacıyla iyon görüntüsü alınmıştır [12,22].

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

5.1. Yoğunluğun Sıcaklık ve B₄C ilavesi ile değişimi

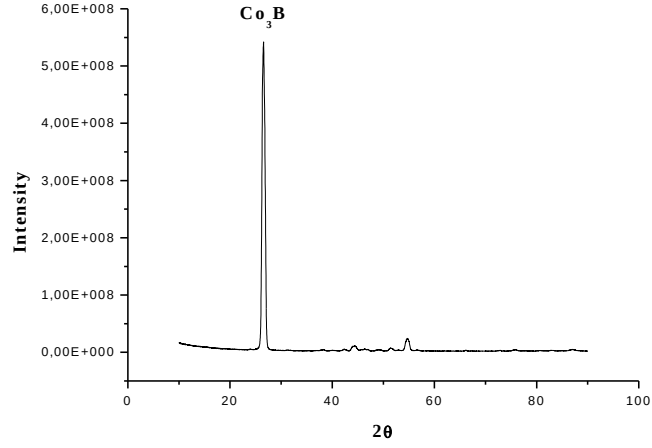
Sinterleme sıcaklığı, 1380°C’de sinterlenen malzemeler için malzeme yoğunluğuna önemli miktarda etkimiştir. Diğer sıcaklıklarda yoğunluk değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi bor karbür ilavesi arttıkça yoğunlukta bir artış meydana gelmektedir. Artan sıcaklıkla sıvı faz miktarı artmakta ve porlar daha hızlı dolmaktadır. Sabit sinterleme süresi için artan yoğunlaşma hızı ve meydana gelen ara bileşik yüksek son yoğunluğa neden olmaktadır.



Şekil 5.1. Yoğunluğun sıcaklık ve B₄C ilavesi ile değişimi

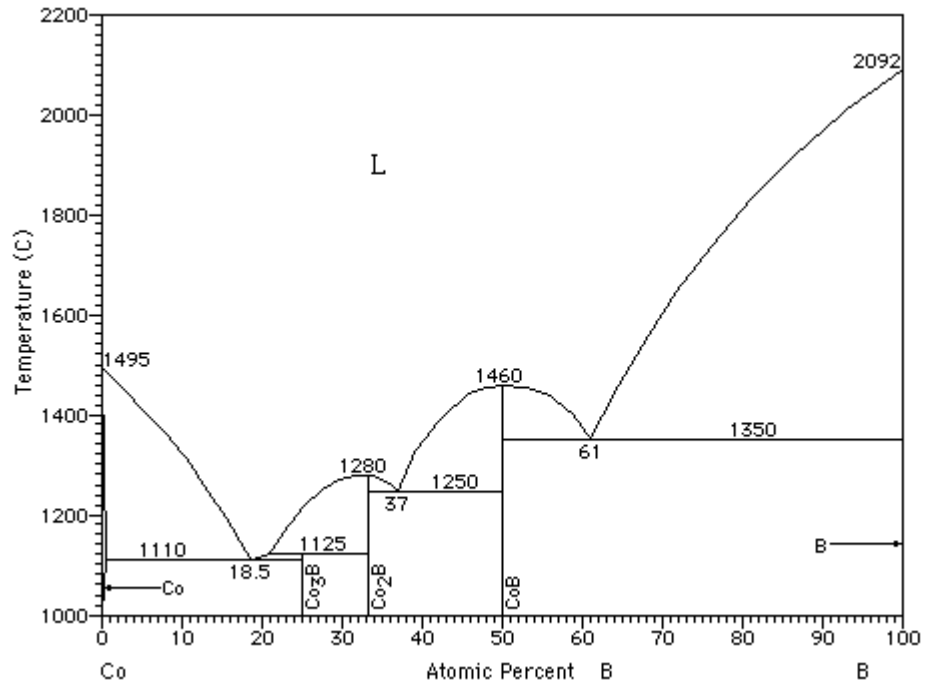
Bor karbür ilavesine bağlı olarak malzeme yoğunluğundaki artış grafikte de açıkça görülmektedir. WC-15%Co sistemine ait teorik yoğunluk 14,06g/cm³’tür. Grafikte görüldüğü gibi bor karbür içermeyen numunelerde, artan sıcaklıkla beraber sırasıyla %98,80; %99,10 ve %99,86 T.Y. değerleri elde edilmiştir, başka bir değişle bu bileşim için yoğunluk sıcaklıkla beraber artmıştır. Malzeme sıcak preslendikten sonra, kalıptan çıkarılırken kalıp köşelerinde, basıncın etkisiyle malzemedan dışarı doğru az miktarda fışkırma meydana geldiği gözlenmiş ve küçük boyutta küresel

parçacıklar bulunmuştur. Elde edilen numuneler ile meydana gelen çapak ve küçük parçacıklar için x-ışınları çalışması yapılmış ve özellikle %1 B₄C ilaveli numunelere ait çapaklarda fazla miktarda Co₃B bileşiğine rastlanmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Sıcak presleme sırasında meydana gelen çapağa ait X-ışını diyagramı

Şekilde Co₃B bileşiğine ait pik açıkça görülmektedir. Co-B denge diyagramına bakılacak olursa Co₃B'un 1125°C'deki sıvı faz dönüşümü görülür (Şekil 5.3).



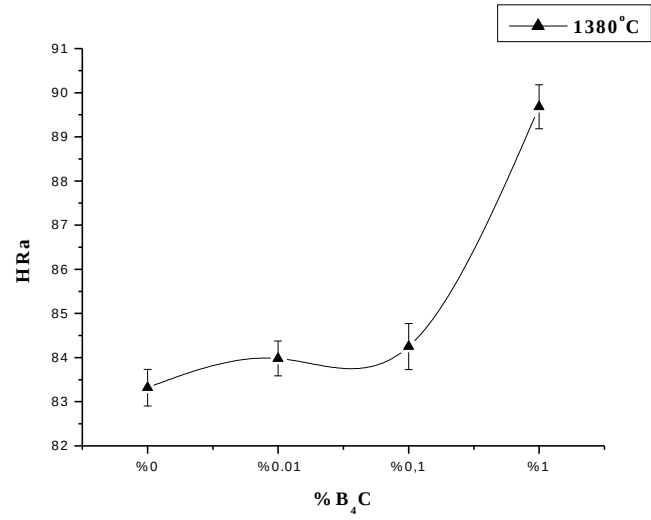
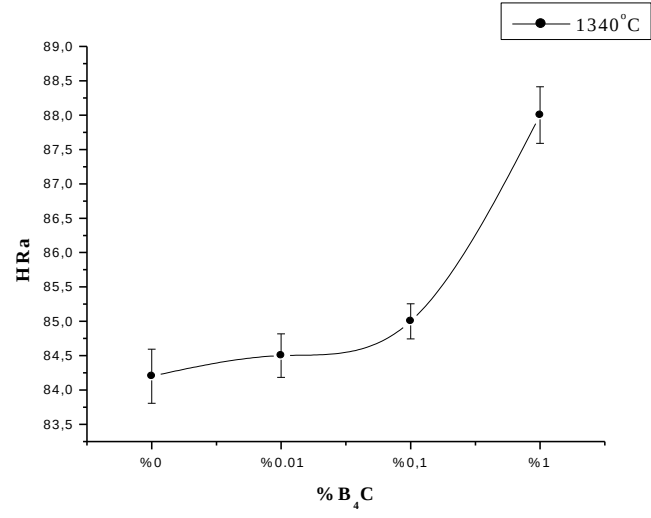
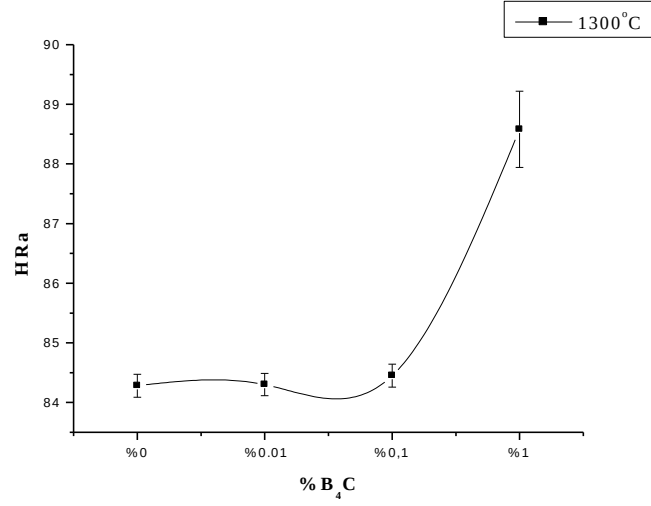
Şekil 5.3. Co-B denge diyagramı

Düşük sıcaklıkta sıvılaştıran Co_3B bileşiği, 1300°C ve üzerine çıkan sinterleme sıcaklıklarında, uygulanan basınç nedeniyle ortamda sıkışarak dışarı çıkma eğilimi gösterir. Bunun sonucunda WC-15%Co/ B_4C sistemi kobaltça fakirleşmeye başlar. Sıcak presleme işlemleri sırasında da bu olay gerçekleşmiş, WC oranında meydana gelen artış ile sistemin yoğunluğu yükselmiştir. Kobalt miktarındaki değişime bağlı olarak meydana gelen yoğunluktaki bu artış malzemenin mekanik özelliklerine de etkimıştır.

5.2. Mekanik Testlerin Sonuçları

5.2.1. Sinterleme Sıcaklığı ve B_4C İlavesinin Sertliğe Etkisi

WC-Co sistemine 0%, 0,01%, 0,1% ve 1% bor karbür ilavesi yapılarak; 1300°C , 1340°C ve 1380°C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle yapılan sinterleme işlemlerinde elde edilen numunelerin Rockwell-A sertlik ölçümleri Şekil 5.4’de verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının 1300°C ’den 1380°C ’ye artışı malzemenin sertlik değerinde önemli bir değişikliğe neden olmazken, çok sert bir malzeme olan bor karbürün belirli oranlarda ilave edilmesi her üç sıcaklık için de malzemenin sertliğinde artışa neden olmuş ve sertlik 84 HRA değerinden 90 HRA’ya yükselmiştir. Artan sıcaklık ve bor karbür ilavesi ile, sistemde Co_3B bileşiğinin oluşması, ortamdan kobalt uzaklaşması ve yoğunluğun artarak porozitenin azalması sertliğin artmasına neden olan unsurlardır. Bor karbür ilavesi yapılmayan numunelerde elde edilen sertlik değeri, gerek sementite karbürler için verilen standartlar ve referans kaynaklar, gerekse literatürde yapılmış çalışmalar ile kıyaslanabilir niceliktedir [1]. Artan B_4C ilavesi ile artış gösteren sertlik, 1% B_4C ilaveli numuneler için, aynı tane boyutuna sahip WC-%6Co sistemi ile eşdeğerdir [1,2]. Bu kompozit yapıda, çok az ilave edilen faklı bir malzeme ile WC-Co sisteminin sertliği arttırılmıştır. Bor karbürün sertliği ile tungsten karbür kobalt sisteminde kobalta bağlı tokluk bir araya getirilmiştir.

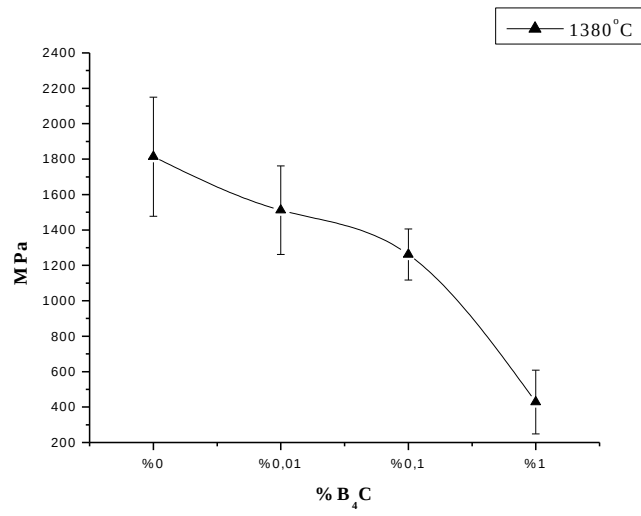
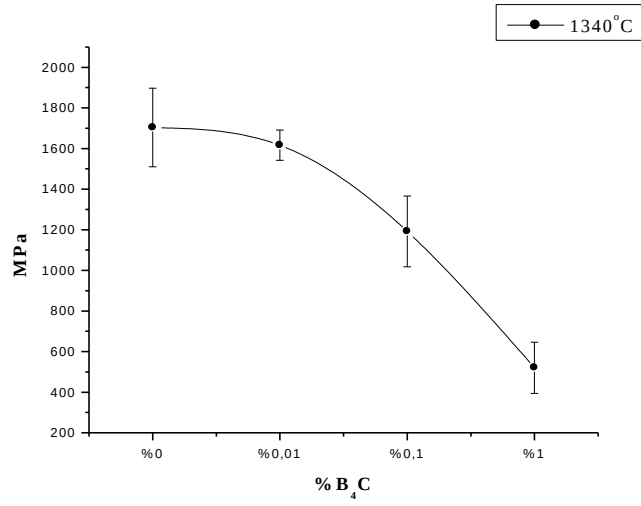
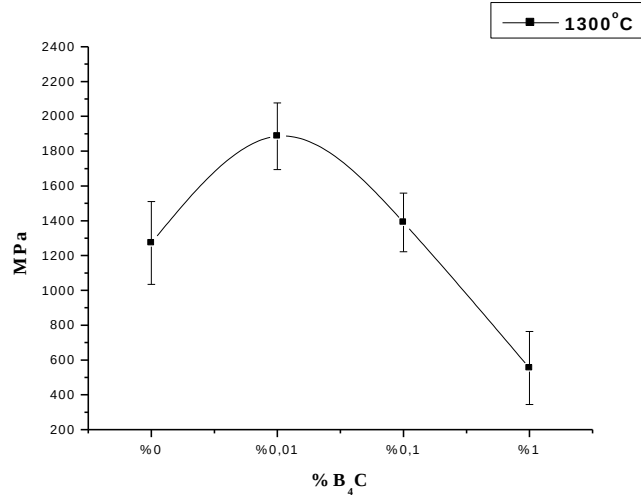


Şekil 5.4. B₄C ilavesinin, farklı sıcaklıklarda WC-Co sertliğine etkisi

5.2.2. Eğme Mukavemetinin Sinterleme Sıcaklığı ve B₄C İlavesi ile Değişimi

WC-Co sisteminde sinterleme sıcaklığının 1300°C, 1340°C, 1380°C olduğu ve B₄C ilavesinin 0%, 0,01%, 0,1% ve 1% olarak değiştirildiği deneyler sonucunda elde edilen numunelerin 3-nokta eğme testi sonuçları Şekil 5.5’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bor karbür içermeyen numunelerin sıcak preslenmesi sırasında 80°C sıcaklık artışı eğme mukavemetinin 1272 MPa’dan 1904 MPa’a yükselmesine sebep olmuştur. Bunun yanında bor karbür ilavesinin 0,01%, 0,1% ve %1 olduğu şartlarda sinterleme sıcaklığının 1380°C’a yükselmesi eğme mukavemetinde önemli bir değişime sebep olmadığı görülmüştür. Eğme mukvemeti değerlerinin geneline bakılıcak olursa farklı sıcaklıklardaki değerlere ait hata barlarının iç içe olduğu görülmektedir. Sıcak presleme sırasında, kalıp kullanımına ve tek eksende uygulanan basınca bağlı olarak mazeme yapısında bir sertlik gradyanı meydana gelir. Oluşan bu değişkenliğin malzeme tokluğuna da etkiyeceği aşıkardır. Kalıp çeperleri ile tozlar arasında meydana gelen sürtünmeden ve tozların iç sürtünmesinden kaynaklanan gerilimler bu gradyanın oluşumuna neden olur. Sıcak presleme ile elde edilen blokların kesilmesiyle elde edilen numuneler ile yapılan 3-nokta eğme testinde de, buna bağlı olarak bir değişkenlik söz konusudur.

Genel olarak her üç sıcaklık için de, sisteme ilave edilen bor karbür miktarındaki artış eğme mukavemetinde düşüşe neden olmuştur. İlavesiz WC-Co’nın eğme mukavemeti değeri 1904 MPa mertebesinde iken, %1 B₄C ilaveli numunelerde bu değer 428 MPa’a düşmüştür. Artan bor karbür miktarına bağlı olarak yapıdaki gevreklik de artmıştır. Yapıda oluşan Co₃B ile azalan kobalt ve gevrek bor karbür tanelerinin yapıda bulunması tokluğun azalmasını etkileyen faktörler olmuştur.



Şekil 5.5. B_4C ilavesinin eğme mukavemetine, farklı sıcaklıklardaki etkisi

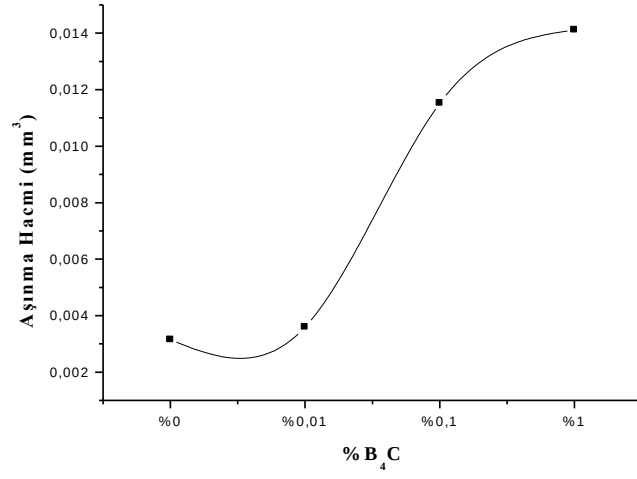
5.2.3. Sinterleme Sıcaklığı ve B₄C İlavesinin Aşınma Direncine Etkisi

WC-Co'a 0%, 0,01%, 0,1% ve 1% B₄C ilavelerinde 1340°C sıcaklığında 30 dakika süreyle yapılan sıcak presleme uygulamalarından elde edilen numuneler oda sıcaklığında aşınma testine tabi tutulmuştur. Test esnasında uygulanan yük 5N, dönme hızı 200 rpm, dönme miktarı 5000 tur ve aşınmayı sağlayan WC bilyanın çapı 3 µm'dur. WC-Co-B₄C kompozitinin, artan bor karbür oranıyla aşınma hacmi 0,0034mm³'ten 0,0141131mm³'e, aşınma derinliği 0,0013500mm'den 0,0036280mm'ye ve aşınma hızı da 0,0000333mm³/m'den 0,001497mm³/m'ye yükselmiştir (Tablo 5.1).

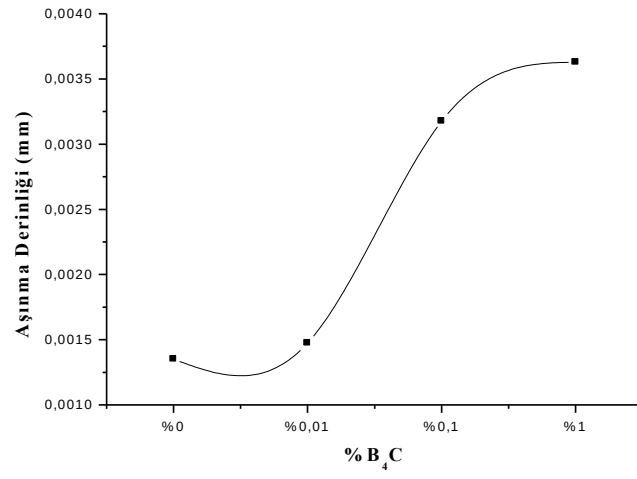
Tablo 5.1. 1340°C'de sinterlenmiş numunelerin B₄C ilavesine bağlı olarak değişen relatif aşınma davranışları (ilavesiz numunler için 1 kabul edilmiştir)

B ₄ C ilavesi (%)	Aşınma hacmi (mm ³)	Aşınma derinliği (mm)	Aşınma hızı (mm ³ /m)
0	1	1	1
0,01	1,140877	1,091111	1,141141
0,1	3,662460	2,352592	3,669669
1	4,486046	2,687407	4,495495

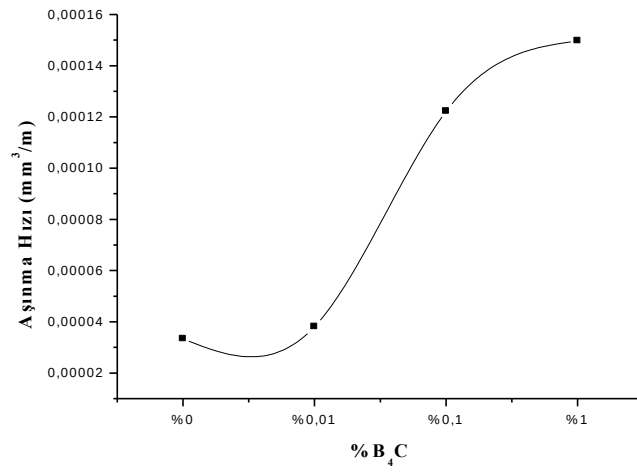
Farklı oranlarda B₄C içeren ve 1340°C'de sinterlenmiş numunelerin pin-on-disc aşınma test sonuçları Şekil 5.6'da verilmiştir. Aşınma miktarı, hızı ve derinliği bor karbür ilavesiz ve %0,01 B₄C ilaveli numuneler için birbirine yakın değrelerde iken %0,1 B₄C ilaveli numunede artış göstermiş ve %1 B₄C ilaveli numunede de artış devam etmiştir.



(a)



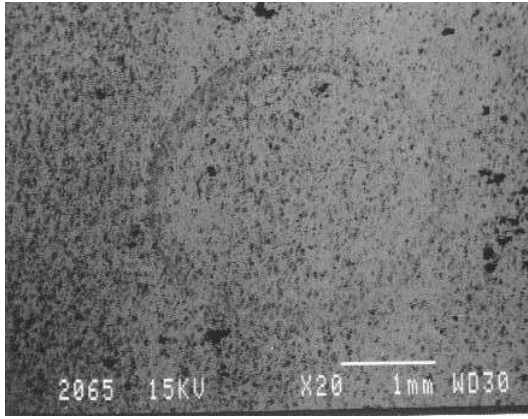
(b)



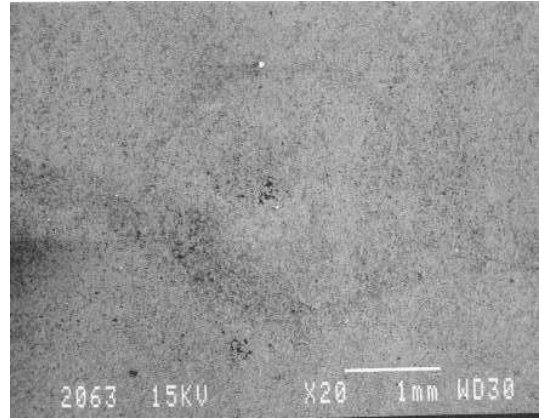
(c)

Şekil 5.6. 1340°C’de sinterlenmiş numuneye ait aşınma davranışları
a) Aşınma Hacmi b) Aşınma Derinliği c) Aşınma Hızı

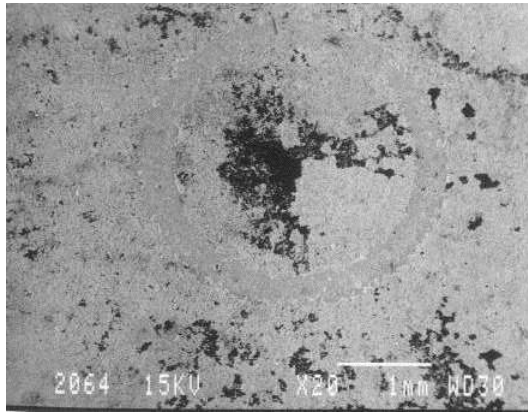
Bir malzemenin sertliği aynı zamanda o malzemeye ait aşınma karakteristiğinin de göstergesidir. Genel olarak aşınma direncinin artan sertlikle yükselmesi beklenir. WC-15%Co'a B₄C ilavesi yapıldığında sistemde sertlik artışı meydana gelirken aşınma direncindeki azalma dikkat çekicidir. Nedenlerini açıklayabilmek amacıyla aşınma testi uygulanmış, numunelerin aşınma izleri elektron mikroskopunda incelenmiştir. B₄C ilavesiz ve 0,01%, 0,1% ve 1% B₄C ilaveli numunelerin aşınma izi fotoğrafları Şekil 5.7'de verilmiştir. Bu fotoğraflarda görüleceği gibi ilave edilen B₄C miktarı arttıkça numune yüzeyinde oluşan aşınma izi, aşınma miktarına bağlı olarak belirginleşmiş, iz genişliği ve derinliği artmıştır.



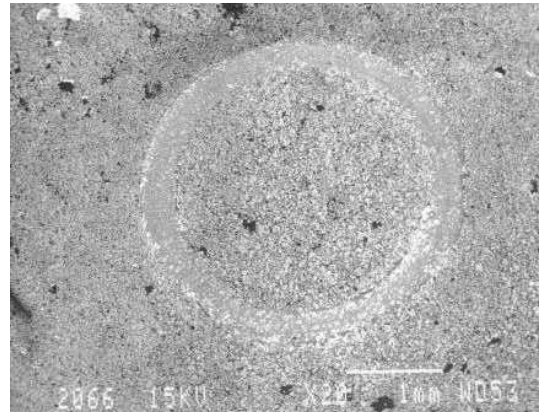
(a)



(b)



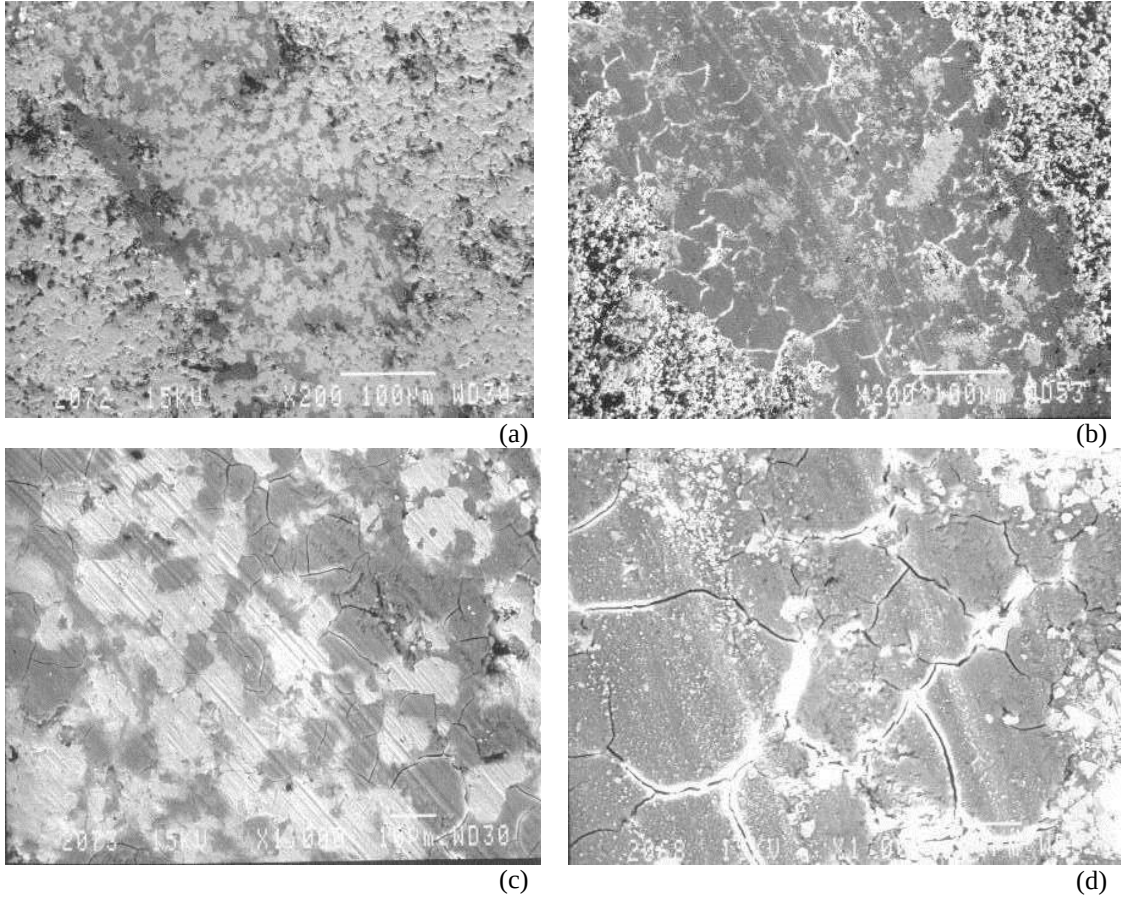
(c)



(d)

Şekil 5.7. 1340°C'de sinterlenmiş numunelerde a) %0 B₄C b) %0,01 B₄C c) %0,1 B₄C d) %1 B₄C ilavelerine bağlı olarak aşınma izinin değişimi (×20)

Aşınma mekanizmasının açıklanabilmesi için B_4C içermeyen ve 1% B_4C içeren numunelerin aşınma nehirleri içerisinde sırasıyla x200 ve x1000 büyütmede alınan SEM fotoğrafları Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8. 1340°C’de sinterlenmiş numunelerde B_4C ilavesiz ve 1% B_4C ilaveli numunelere ait aşınma izli fotoğrafları a) ilavesiz (x200) b) %1 B_4C ilaveli (x200) c) ilavesiz (x1000) d) %1 B_4C ilaveli (x1000)

WC-Co sisteminde, yapılan B_4C ilavesine bağlı olarak sertlik yükselmiş ancak bunun yanında tokluk azalarak gevreklik artmıştır. Aşınma testi sırasında yük, malzemeye 3mm çapında WC bir bilye ile uygulanmıştır. Uygulanan kuvvete bağlı olarak, çok düşük iz düşüm alanı nedeniyle ortaya çıkan yüksek basınç, şekilde de açıkça görüldüğü gibi malzeme yüzeyinde çatlaklar meydana getirmektedir (Şekil 5.8.c-d). WC-Co sistemi bor karbür ilavesi yapılmadığında da sert bir malzemedir ve bor karbür içermeyen numunede de bu çatlakların mevcut olduğu, fakat 1% B_4C ilaveli numunede çatlakların çok daha uzun, geniş ve fazla olduğu görülmektedir. Burada meydana gelen olay, bilyenin hareketi sırasında sürekli çatlak oluşmasıdır. Çatlak oluşumu bilye hareketi devam ettiği sürece artarak sürmektedir. Çatlayan tabakalarda

abrasif partiküller oluşmuştur. Adhesyon etkisiyle oluşmayan bu partiküllerin gevrek tabakaların yorulması ile meydana geldiği söylenebilir.

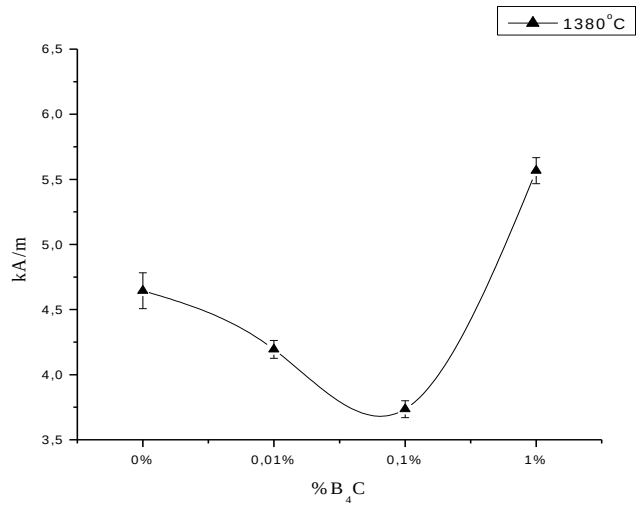
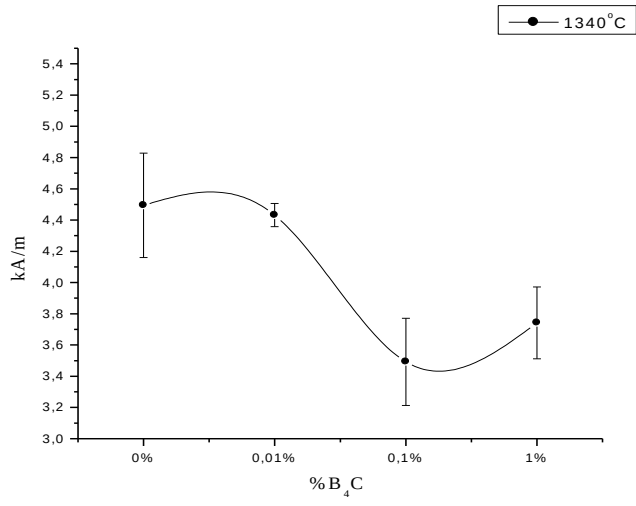
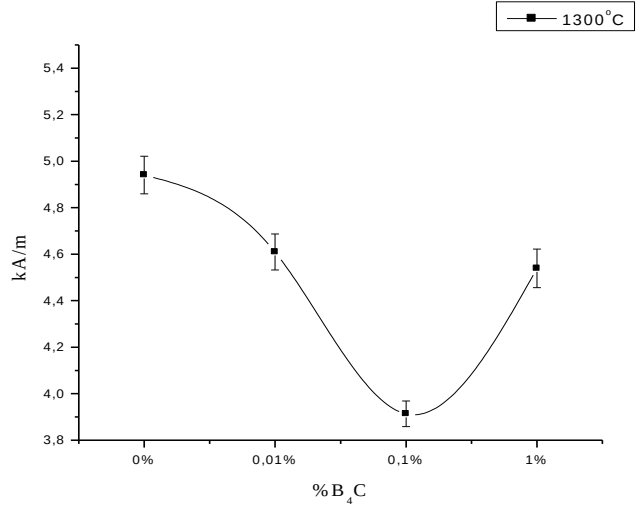
5.3. Manyetik Ölçümlerin Sonuçları

WC-Cosisteminde kobalt, WC tanelerini birbirine bağlar ve sistemi sıvı faz sinterlemesi uygulanabilir kılar. Kobalt miktarına bağlı olarak malzemenin mekanik özellikleri değişmektedir. Ağırlıkça %3-25 arasında değişen miktarlarda kullanılan kobalt, ferromanyetik özelliği nedeniyle semente karbürler için hasarsız kalite kontrol testi geliştirilmesine olanak vermektedir. Koerzif alan şiddeti ve manyetik doymuşluk ölçümleri bu malzemelerin üretimi için en önemli kalite karakteristiklerinden ikisidir. Histerisiz eğrisi ferromanyetik malzemelerin karaktersitik eğrisidir ve manyetik alan şiddeti ile manyetik polarizasyon arasındaki ilişkiyi ifade eder [1,2,23,24].

Semente karbürlerin yapısal özellikleri koerzif alan şiddeti (H_{CJ}) ile başlıca şu özellikler ile ilişkilendirilebilir:

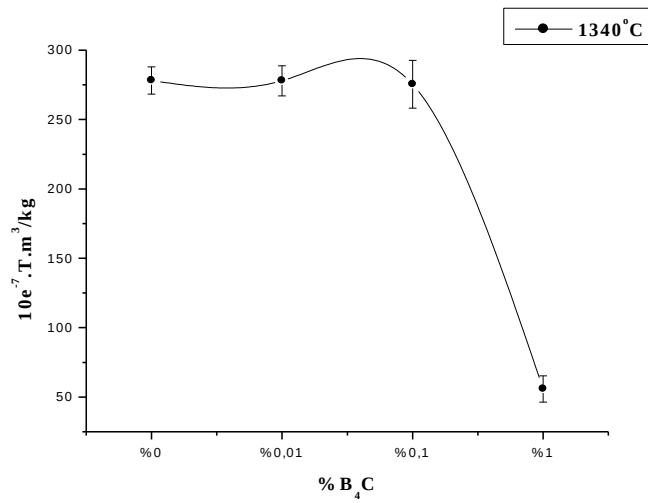
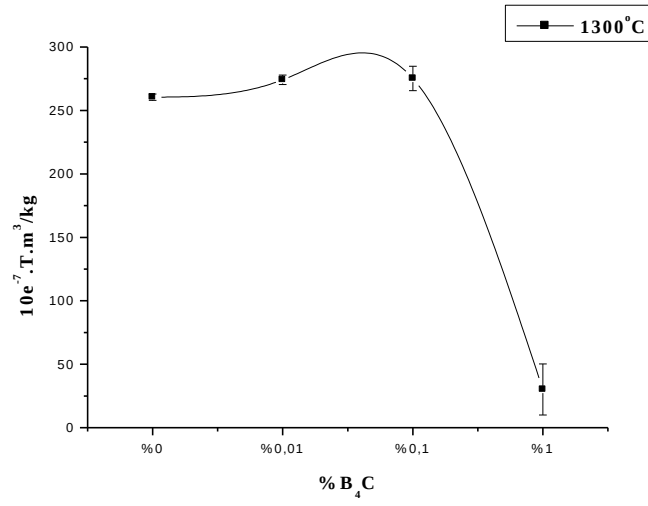
- WC tane boyutu azaldıkça H_{CJ} artar,
- WC taneleri arasındaki kobalt tabakası inceldikçe H_{CJ} artar
- Kobalt fazı içerisinde mevcut gerilimler arttıkça H_{CJ} artar

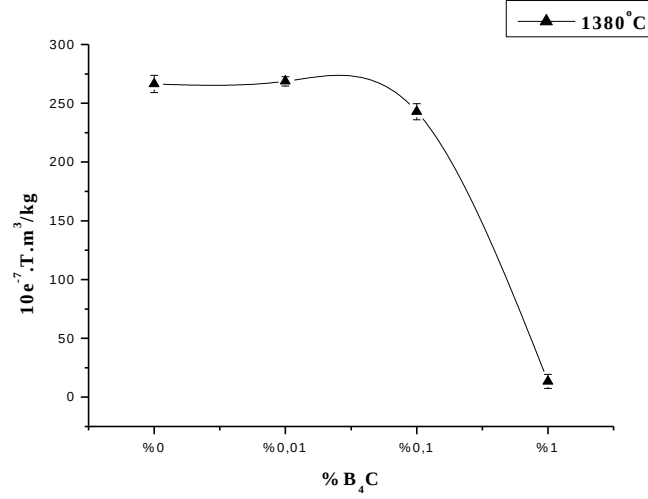
Sıcak preslenen malzemenin koerzif alan şiddetlerinin bor karbür ilavesine göre değişimi Şekil 5.9'da görülmektedir. Bu grafiklerde dikkat çeken nokta %1 B_4C ilaveli numunelerde koerzif alan şiddetindeki artıştır. Özellikle $1380^{\circ}C$ 'de sinterlenen numunde bu artış oldukça fazladır. Geneline bakıldığında sıcaklığın koerzif alan şiddetlerine çok fazla etkmediğini görülmektedir. %1 B_4C ilaveli numunerdeki artışın nedeni artan bor karbür miktarı ile meydana gelen Co_3B fazının, basıncın da etkisiyle kobaltı sistemden uzaklaştırmasıdır, H_{CJ} artan kobalt miktarı ile azalmakta, azalan kobalt ile artmaktadır. Diğer bileşimlerde H_{CJ} 'nin azalmasının nedeni ise kobalt içinde çözünen karbür, bor ve tungsten miktarındaki artıştır.



Şekil 5.9. Koerzif alan şiddetinin bor karbür ilavesine bağlı olarak değişimi

Bir başka manyetik karakteristik olan manyetik doymuşluk ise sinterlenmiş sert metallerde dolaylı yoldan yapının içerdiği karbon miktarını belirlemek amacıyla kullanılır. Test numuneleri birbiriyle kıyaslanabilir nitelikteki koşullarda hazırlanmış ise, manyetik doymuşluk ölçümleri karbon miktarını %0,01 hassasiyetle belirlemeye imkan verir [2,24]. Burda bağlayıcı faz içerisinde çözünen tungsten miktarı arttıkça çözünen karbon miktarı azalır, bu etkileşimin tersi de mümkündür. Sert metallere ait manyetik saturasyon değeri, kobalt içersinde çözünen tungsten miktarının azalması ile artar.





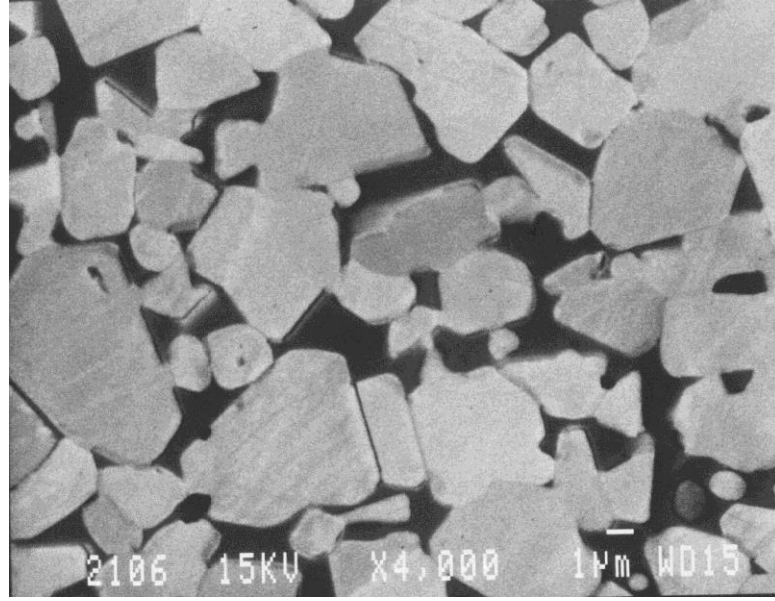
Şekil 5.10. Manyetik doymuşluğun bor karbür ilavesine bağlı olarak değişimi

5.4. Mikroyapı Çalışmalarının Sonuçları

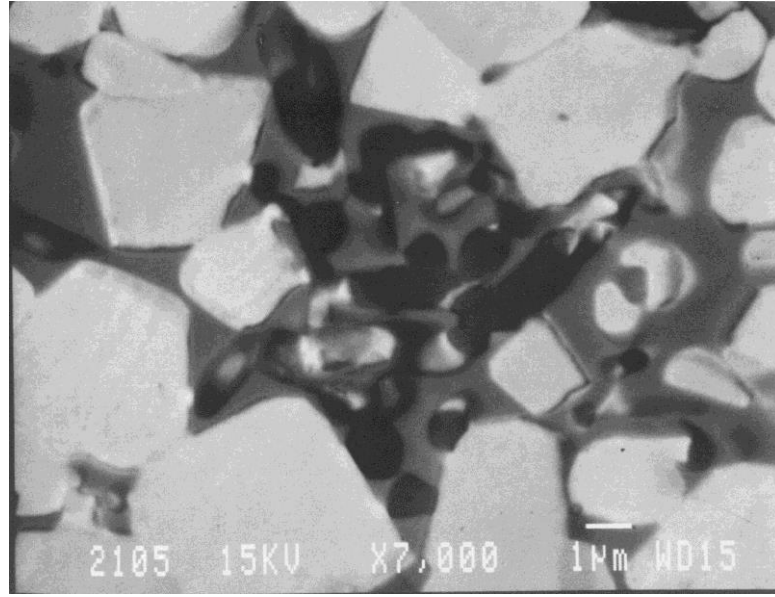
5.4.1. SEM Analizlerinin sonuçları

1340°C’de sinterlenen malzemelerde, bor karbür ilavesi yapılmamış numunenin backscatter fotoğrafları Şekil 5.11’te verilmiştir. Fotoğrafta yer alan açık renkli bölgeler WC tanelerini, gri bölge kobaltı ifade etmektedir. Keskin hatlı ve düzgün açılı WC taneleri kobalt fazı içerisine gömülmüş haldedir. Başlangıç tane boyutu 6µm civarında olan WC partikülleri sinterleme işleminden sonra yaklaşık 8µm boyutuna ulaşmıştır. Bazı taneler arasında boyun oluşumu başlangıcı görülmektedir. Bu olay ısıtma sırasında katı hal sinterlenmesi meydana geldiğini ifade eder. Özellikle basıncın sıvı faz teşekkülünden önce uygulanmaya başlanması, meydana gelen katı hal difüzyonunu hızlandırmıştır. Bu çalışmada sistemin sinterlenmesi sırasında mikroaypıda meydana gelen önemli bir diğer nokta da bor karbürün davranışdır. Şekil 5.12’daki mikroyapı fotoğrafında 1% B₄C ilave edilmiş sistemde, bor karbürün ne şekilde yapıda yer aldığı görülmektedir. Fotoğraftaki açık renkli bölgeler WC tanelerini, gri renkteki bölgeler kobalt fazını ve son olarak siyah renkteki bölgeler bor karbür tanelerini ifade etmektedir. Fotoğrafta da görüldüğü gibi bor karbür tanelerinin, tane sınırlarında yer almadığı ve WC taneleri arasında değil, kobalt fazına gömülü biçimde, bölgesel olarak toplandığı açıktır. Bor karbürün toplandığı bölgelerde oluşan aşırı gevreklik, uygulanan kuvvetin etkisiyle yapının bu

bölgeden kırılması anlamına gelir ve bu olay eğme mukavemetindeki azalmanın nedenidir.



Şekil 5.11. 1340°C’de sinterlenmiş WC-Co’a ait BSE görüntüsü



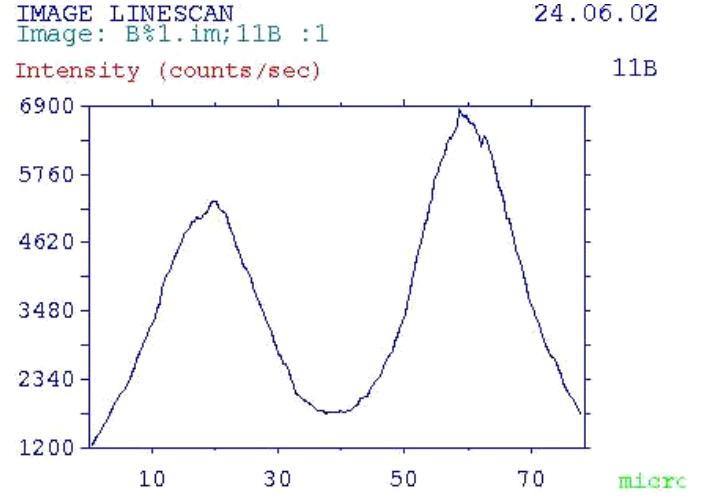
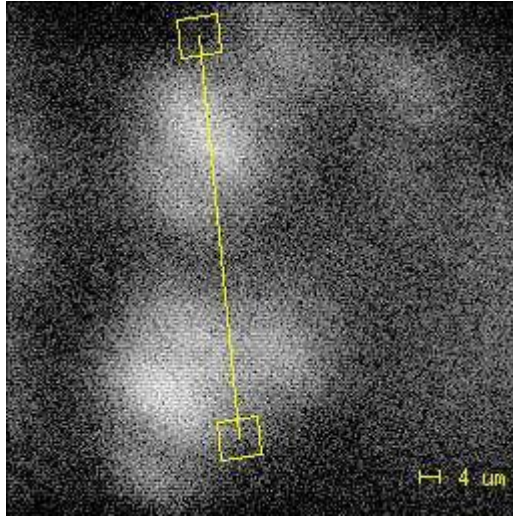
Şekil 5.12. 1340°C’de sinterlenmiş WC-Co/1% B₄C ait BSE görüntüsü

5.4.2. 1340°C’de Sinterlenen Numuneler İçin Yapılan SIMS Analiz Sonuçları

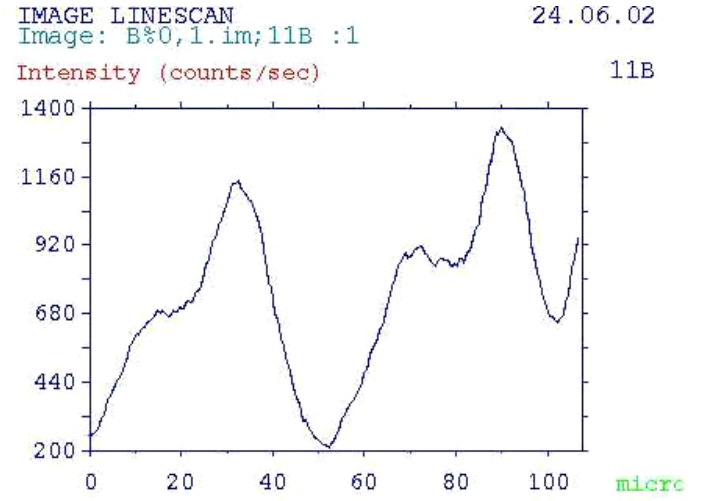
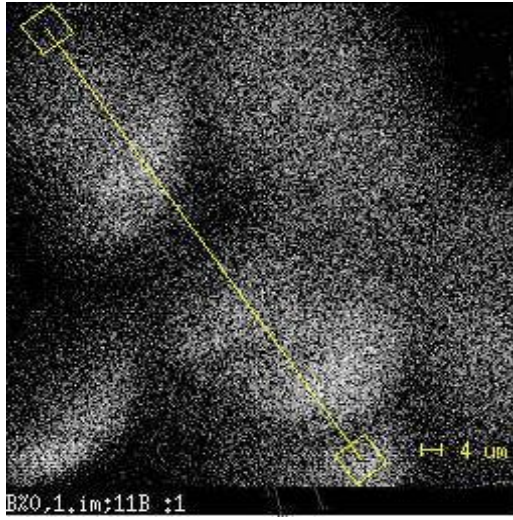
WC-Co/B₄C gibi çok bileşenli kompozit niteliğindeki sistemlerde bileşenlerin homojen dağılımı oldukça önemli bir konudur. Uygulanan prosesin karakteristiğine ve başarısına göre sistemi oluşturan partiküller homojen bir dağılım gösterebileceği gibi belirli bölgelerde de yeralabilir. Bu çalışmada söz konusu davranışı belirlemek amacıyla ikincil iyon kütle spektrometre (SIMS) tekniği kullanılarak 1340°C’de sinterlenen numunelerin iyon görüntüleri alınmıştır.

SIMS tekniği iyon iyon etkileşimi prensibine dayalı, katılarda ve bazı sıvılarda yüzey ve yüzeye yakın bölgelerin karakterizasyonu amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile karakterizasyon, katı yüzeyinin birincil iyonlar ile bombardıman edilerek malzeme yüzeyinden ve yüzeye yakın bölgelerden ikincil iyonlar sıçratılması ve bunların bir kütle spektrometresi tarafından tespit edilmesi prensibi ile gerçekleştirilir.

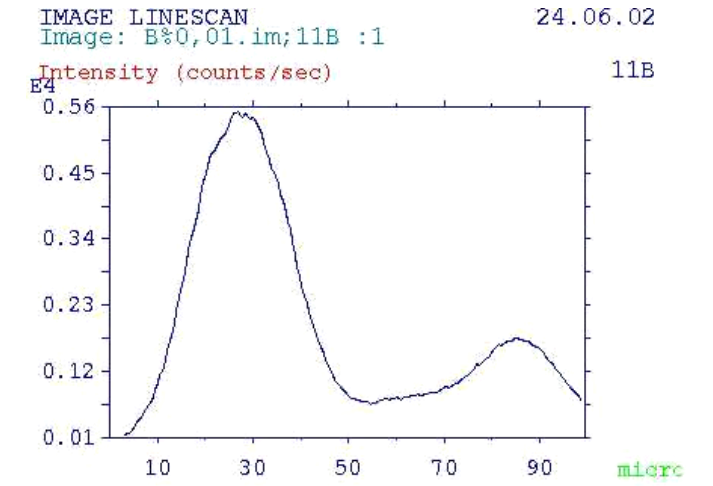
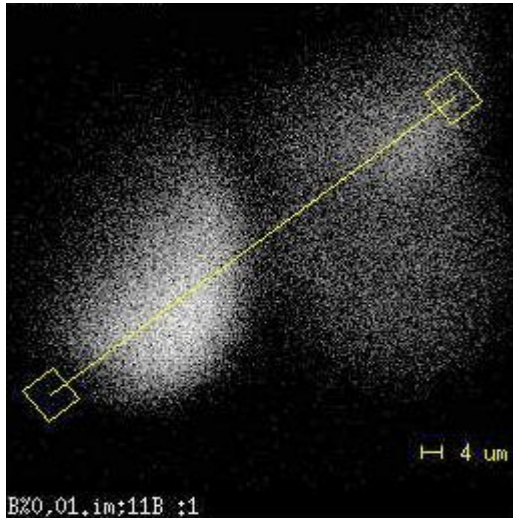
SIMS tekniği ile elde edilebilecek bilgiler kütle spektrumu, derinlik profili ve iyon görüntüsüdür. Bu çalışmada kompozit yapıdaki bor dağılımını görmek için iyon görüntüsü alınmıştır. İyon görüntüsü numune yüzeyinden kopan ikincil iyonların numune yüzeyinden geldikleri konumların fonksiyonu olarak elde edilen görüntüleridir. 500µm ile 10µm arasında değişen görüntü bölgesi boyutları bu çalışmada 100µm’dur. Zamana bağlı olarak farklı derinliklerden alınan ikincil iyon sinyalleri yardımı ile üç boyutlu iyon dağılımı yapmak mümkündür. Bor karbür ilavesi yapılarak 1340°C’de sinterlenen numunelere ait bor iyon görüntüler Şekil 5.13 ’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.13. 1340°C’de sinterlenen a) 1% B₄C b) 0,1% B₄C c) 0,01% B₄C ilaveli numunelerin bor iyon dağılımı görüntüleri

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada WC-Co sistemine belirli oranlarda B₄C ilavesi yapılarak elde edilen toz karışımları sıcak presleme yöntemi ile sinterlenerek elde edilen malzemenin yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti değerleri belirlenmiş; Koerzimat ile manyetik karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; SEM ve SIMS teknikleri ile bor dağılımı incelenmiştir. Yapılan çalışma ile ulaşılan sonuçlar şunlardır:

1. Sinterleme sıcaklığındaki değişim malzemenin mekanik ve manyetik özellikleri üzerinde çok fazla etkili olmamıştır. Genel davranış aynı kalmış, sayısal değerler genel olarak hata barlarının içerisinde yer almıştır. Yoğunluk değerleri irdelendiğinde 1380°C için artış fazladır.
2. WC-Co/B₄C sisteminin genelinde yoğunluk, sistemdeki kobalt miktarı, sıcaklık ve basıncın etkisine bağlı olarak artmıştır. Sisteme uygulanan sıvı faz sinterlemesi karakteristiğine bağlı olarak sıvı faza geçen kobalt, basıncın etkisiyle bölgesel olarak yapıdan dışarı doğru squeeze olmuş ve yapı kobaltça fakirleşmiştir. Artan sıcaklıkla sistem yoğunluğu bu nedene bağlı olarak artmıştır.
3. WC-Co sistemine yapılan bor karbür ilavesi sistemin sertliğinde ani bir artış meydana gelmiştir. 15% Co içeren bu sistemin sertlik değeri, aynı partikül boyutuna sahip 6% Co içeren sistemin sertliği ile eşdeğerdir. Artan sertlik, kırılabilirliğin de artmasına neden olmuştur.
4. Artan sertlik ve kırılabilirliğin etkisiyle, bor karbür miktarına bağlı olarak malzeme tokluğunda ani bir düşme gerçekleşmiştir ve buna bağlı olarak malzemenin eğme mukavemeti artan bor karbür miktarı ile azalmıştır.
5. Yapıda meydana gelen aşırı gevreklik aşınma miktarını arttırmıştır. Pin-on-disk testinde oluşan aşırı basınç yüzeydeki tabakaların çatlamasına neden olmuştur. 1%B₄C ilaveli malzemede, söz konusu çatlamaların sürekli olması nedeniyle daha derin ve geniş bir aşınma nehri meydana gelmiştir.

6. Sistemde bor karbür miktarının artması ile kobalt içerisinde çözünen bor, karbür ve tungstene bağlı olarak, koerzif alan şiddeti değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. %1 B₄C ilaveli numunerdeki artışın nedeni ise artan bor karbür miktarı ile meydana gelen Co₃B fazının, basıncın da etkisiyle kobalt sistemden uzaklaştırmasıdır, H_{CJ} azalan kobalt miktarı ile artmaktadır. Artan bor miktarı manyetik saturasyonun azalmasına neden olmuştur. Kobalt içerisinde çözünen tungsten miktarı arttıkça manyetik saturasyon azalır ve sistemden uzaklaşan kobalt, çözünen tungsten miktarını oransal olarak arttırmıştır.
7. Mikroyapı çalışmalarında bor karbür fazının tane sınırlarında yeralmamakta, kobalt içerisinde bölgesel olarak toplanmaktadır.
8. Elde edilen bor iyon görüntüleri ile yapıdaki borun homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Bor karbürün sistem içerisinde sadece bölgesel olarak toplanmamakta, bor difüzyon ile yapı içerisinde ilerlemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Brookes, K. J. A.**, 1996. World Directory and Handbook of Hard Metals and Hard Materials, Sixth Edition, International Carbide Data, UK.
- [2] **Upadhyaya, G. S.**, 1998. Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties, and Testing, Noyes Publications, New Jersey.
- [3] **Upadhyaya, G. S.**, 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [4] **Prelas, M. A., Benedictus, A., Lin, L. S., Popovici, G. and Gielisse, P.**, 1997. Diamond Based Composites and Related Materials, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- [5] **Laptev, A. V., Ponomarev, S. S. and Ochkas, L. F.**, 2000. Structural Features and Properties of Alloy 84% WC – 16% Co, obtained by Hot Pressing in the solid and Liquid Phases I: Effect of the Temperature at Which the Specimens are Prepared on their Density and Structure, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, 11-12, 607-617.
- [6] **Laptev, A. V., Ponomarev, S. S. and Ochkas, L. F.**, 2001. Structural Features and Properties of Alloy 84% WC – 16% Co, obtained by solid-phase and liquid-phase hot pressing II. Influence of the temperature at which the specimens are made on their physicomechanical properties, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **40**, 1-2, 77-83.
- [7] **Jain, M., Sadangi, R. K., Cannon, W. R., ve Kear B. H.**, 2000. Processing of functionally graded WC-Co/diamond nanocomposites, *Scripta Materialia*, **44**, 2099-2103.
- [8] **Bhaumik, S. K., Upadhyaya, G. S. and Vaidya, M. L.**, 1992. Alloy Design of WC-10Co Hard Metals with Modifications in Carbide and Binder Phases, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, **11**, 9-22.
- [9] **Bhaumik, S. K., Upadhyaya, G. S. and Vaidya, M. L.**, 1992. Microstructure and Mechanical Properties of WC-TiN-Co and WC-TiN-Mo₂C-Co(Ni) cemented Carbides, *Ceramics International*, **18**, 327-336.
- [10] **German, R. M.**, 1996. Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [11] **Favrot, N., Besson, J., Colin, C. and Delannay, F.**, 1999. Cold Compaction and Solid State Sintering of WC-Co Based Structures: Experiments and Modeling, *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 5, 1153-1161.

- [12] **Haglund, S., Agren, J. and Lindskog, P.**, 1998. Solid state sintering of cemented carbides; an experimental study, *Zeitschrift fur Metallkunde*, **89**, 5, 316-322.
- [13] **Caroll, D. F.**, 1999. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, **17**, 123-132.
- [14] **Gillia, O. and Bouvard, D.**, 2000. Phenomenological analysis of densification kinetics during sintering: Application to WC-Co mixture, *Materials Science and Technology*, **A29**, 185-191.
- [15] **Bhaumik, S. K., Upadhyaya, G. S. and Vaidya, M. L.**, 1991. Properties and microstructure of WC-TiC-Co and WC-TiC-Mo₂C-Co(Ni) Cemented Carbides, *Materials Science and Technology*, **7**, 723-728.
- [16] **Haglund, S., Agren, J. and Lindskog, P.**, 1998. Sintering of WC-Co under axial load, *Zeitschrift fur Metallkunde*, **89**, 5, 323-326.
- [17] **Upadhyaya, A. and German, R. M.**, 2001. Gravitational effects during liquid phase sintering, *Materials Chemistry and Physics*, **67**, 25-31.
- [18] **Wen, G., Li, S. B., Zhang, B. S. and Guo, Z. X.**, 2000. Processing of *in situ* toughened B-W-C composites by reaction hot pressing of B₄C and WC, *Scripta Materialia*, **43**, 853-857.
- [19] **Bhaumik, S. K., Upadhyaya, G. S. and Vaidya, M. L.**, 1992. Effects of TiN Addition on Sintering Behaviour and mechanical Properties of WC-10Co hard metals containing Mo₂C and Ni, *Journal of Materials ScienceI*, **27**, 1947-1959.
- [20] **ASTM E 399-90**, 1997. Standart Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials.
- [21] **ASTM G 99-95a**, 1997. Standart Test Method for Wear Tesing with a Pin-on-Disk Apparatus.
- [22] **El-Eskandarany, M. S., Mahday, A. A., Ahmed, H. A. and Amer, A. H.**, 2000. Synthesis and characterizations of ball-miled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co powders and subsequent consolidations, *Journal of Alloys and Compounds*, **312**, 315-325.
- [23] **Sundin, S. and Haglund, S.**, 2000. A comparison between magnetic properties and grain size for WC/Co hard materials containing additives of Cr and V, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, **18**, 297-300.
- [24] **Laugier, M. T.**, 1985. Coercivity, hardness and microstructure in WC-Co composites, *Journal of Material Science Letters*, **4**, 211-216.

ÖZGEÇMİŞ

İstanbul’da 1977 yılında doğdu. 1988 yılında başladığı orta öğrenimini sırasıyla Florya Bilge Kaan Ö. D. Lisesi, Beşiktaş A. Anadolu Lisesi ve Samsun Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1995-1999 yılları arasında İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde öğrenim gördü. 1999 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji A.B.D. Malzeme Programında yüksek lisans eğitime başladı. İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde, 2000 yılında başladığı araştırma görevliliğini halen sürdürmektedir.