

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİNİN SIZDIRMA TEKNİĞİYLE
ÜRETİLEN WC-Cu SİSTEMİNİN YOĞUNLAŞMA DAVRANIŞINA ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aydın ŞELTE

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİNİN SIZDIRMA TEKNİĞİYLE
ÜRETİLEN WC-Cu SİSTEMİNİN YOĞUNLAŞMA DAVRANIŞINA ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aydın ŞELTE

(506091422)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Burak ÖZKAL

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506090422 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aydın ŞELTE**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİNİN SIZDIRMA TEKNİĞİYLE ÜRETİLEN WC – Cu SİSTEMİNİN YOĞUNLAŞMA DAVRANIŞINA ETKİLERİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Burak ÖZKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2011**

Savunma Tarihi : **19 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Her zaman yanımda olan ve desteklerini benden esirgemeyen annem Birsen Şelte'ye, babam Selim Şelte'ye ve biricik kardeşim Azer Şelte'ye,

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü sorunumda bana yardımcı olan ve engin mühendislik ve hayat bilgisini benimle paylaşan değerli hocam Doç. Dr. Burak Özkal'a;

Göstermiş olduğu ilgi ve destek için sayın hocam Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu'na;

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) konusunda bizden desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Gültekin Göller'e ve teknisyen Talat ALPAK'a;

Talihsiz Serüvenler Dizisi'nin en iyi kadın oyuncusu Duygu Yılmaz'a;

Yüksek lisans eğitimimde bana destek olan, sabah simitleriyle bizi besleyen Araş. Gör. Hasan Gökçe'ye, genel birçok sorunu pratik çözümlere kavuşturmamı sağlayan ve kırk yıllık hatırı olan Araş. Gör. Umut Söyler'e; bir danışmadan daha öte her türden 'bilimsel' problemi kavramamı sağlayan doktora öğrencisi Aziz Genç'e, Hasan ağabey çılgınlıkları ile güne bizi hazırlayan Özge Balcı'ya, ünlü fotoğrafçı Taylan Alp Mühür'e, akşamlara kadar kahır çeken Ceren Duttibi'ne, yeni kurban Didem Ovalı'ya, yurtdışı ve içinde makale çevirilerimde bana yardımcı olan Yıldızlı birader Berkay Kavas'a;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2012

Aydın Şelte

(Metalurji Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
2.1 Toz Metalurjisi	3
2.1.1 Başlangıç malzemeleri	5
2.1.1.1 Karıştırma ve harmanlama	5
2.1.1.2 Sıkıştırma.....	5
2.1.1.3 Sinterleme ve sızdırma işlemi	6
2.1.2 Mekanik alaşımlama	6
2.1.2.1 Mekanik alaşımlamanın tarihi ve açıklaması	6
2.1.2.2 Değirmen çeşitleri	7
2.1.2.3 Öğütmede proses değişkenleri.....	10
2.1.2.4 Mekanik alaşımlama mekanizması.....	12
2.1.3 Sinterleme.....	16
2.1.3.1 Katı hal sinterleme.....	17
2.1.3.2 Sıvı faz sinterleme	18
2.1.4 Sızdırma yöntemi	19
2.1.4.1 Sızdırma yöntemi mekanizması	20
2.1.4.2 Sızdırma teknikleri	23
2.1.4.3 Sızdırma sistemleri	27
3. MALZEME SEÇİMİ	33
3.1 Volfram Karbür (WC)	33
3.1.1 Volfram karbürün üretim süreçlerinin tarihçesi	33
3.1.2 Karbürizasyon	34
3.1.3 Volfram karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	36
3.1.4 Volfram karbürün kullanım alanları	36
3.2 Bakır	37
3.2.1 Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	37
3.3 Elektrolitik Kontaktör Malzemeler.....	38
3.3.1 Gümüş esaslı kompozitler	39
3.3.1.1 Gümüş/nikel ve gümüş/demir	39
3.3.1.2 Gümüş metal oksitler	39
3.3.1.3 Gümüş/grafit.....	39
3.3.1.4 Gümüş/volfram, gümüş/volfram karbür ve gümüş/molibden	39

3.3.1.5 Gümüş esaslı malzemelerin normal hava koşullarındaki açma/kapama davranışları	40
3.3.2 Bakır esaslı kompozitler	41
3.3.2.1 Bakır/volfram	42
3.3.2.2 Bakır/volfram karbür	42
3.3.2.3 Bakır/krom ve bakır/demir	43
3.3.2.4 Bakır esaslı malzemelerin hava, yağ veya vakum ortamlarında açma/kapama davranışları	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1 Numunelerin Hazırlanması	46
4.1.1 Mekanik alaşımlama, karıştırma ve tozların karakterizasyonu	46
4.1.2 Presleme	47
4.1.3 Sinterleme	47
4.2 Sinterlenen Numunelerin Karakterizasyon İşlemleri	48
4.2.1 Mikroyapı ve faz karakterizasyonu	48
4.2.2 Yoğunluk ölçümleri	49
4.2.3 Elektrik ölçümleri	49
4.2.4 Sertlik ölçümleri	49
4.2.5 Mikroyapı incelemeleri	50
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	51
5.1 Mekanik Alaşımlanmış Tozların Karakterizasyonu	57
5.1.1 Tozların karakterizasyonu	57
5.1.2 Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu	60
5.2 Karıştırma ile Elde Edilmiş Tozların ve Sinter Numunelerin Karakterizasyonu	66
5.2.1 Tozların karakterizasyonu	66
5.2.2 Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu	69
6. SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	81

KISALTMALAR

LM	: Işıık Mikroskobu
PBA	: Parçacık Boyut Analizi
MA	: Mekanik Alaşımlama
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T/M	: Toz Metalurjisi
XRD	: X Işıınları Diffraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Sinterlenebilirliğe ve mikroyapıya etki eden değişkenler (Kang, 2005).	16
Çizelge 2.2: Temel metal sızdırma sistemleri. Siyah noktalar endüstriyel uygulamaları, diğerleri deneysel ve potansiyel bileşikleri göstermektedir (Kieffer, 1949).	28
Çizelge 3.1: W/Ag, WC/Ag ve Mo/Ag malzemelerinin özellikleri(Slade, 1999).....	40
Çizelge 3.2: T/M ve sızdırma yöntemi ile üretilmiş WC/Cu kontaktör malzemelerinin özellikleri (Behrens, 2003).....	42
Çizelge 5.1: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların kristal boyutları ve deformasyon değerleri	55
Çizelge 5.2: 1, 2, 4 ve 8 saat MA WC/Cu tozlarının kristal boyutu ve deformasyon değerleri	58
Çizelge 5.3: Mekanik alaşımlanmış ve WC iskelete sızdırılmış sinterlenmiş numunelerin göreceli yoğunluk ve mikrosertlik değerleri.....	61
Çizelge 5.4: Başlangıç Cu ile 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC karışımının sızdırılmasıyla elde edilmiş numunelerin göreceli yoğunluk ve mikrosertlik değerleri	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Toz metalurjisi yöntemleri arasında, elektrolitik kontaktör malzeme üretiminde parça başı nispi maliyeti ve yoğunluk ilişkisini gösteren grafik (Höganäs Corporation, 2009).	4
Şekil 2.2: Çevrim sayısına bağlı olarak karışımın Monte Carlo modellemeleri(Clyne, 1993).	5
Şekil 2.3: Tek yönlü konvansiyonel preslemenin şematik gösterimi (Liu, 1994).....	6
Şekil 2.4: a) Tipik bir Spex karıştırıcı/değirmen b) Volfram karbür kaplar, bilyeler, kapak (Suryanarayana, 2001)	8
Şekil 2.5: Değirmen içerisindeki bilye hareketinin şematik gösterimi(Suryanarayana, 2001).....	9
Şekil 2.6: Attritör değirmenin şematik gösterimi(Goff, 2003).....	9
Şekil 2.7: Kitlesel üretim yapan ticari değirmen (Suryanarayana, 2001).....	10
Şekil 2.8: Parçacık ve tane boyutunun öğütme süresi ile değişimi (Suryanarayana, 2001).....	12
Şekil 2.9: Bilye – toz – bilye çarpışmasının şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).....	12
Şekil 2.10: Tipik MA işlemindeki başlangıç tozlarının deformasyon karakteristiği (Suryanarayana, 2001)....	13
Şekil 2.11: Başlangıç bileşenlerinin kompozit içerisinde oluşturdukları katmanlı yapıyı içeren ilk kadem (Öveçoğlu, 1987).	13
Şekil 2.12: Azalan lamel kalınlığı, çözünen ayrışması ve yeni faz dönüşümlerini gösteren sürecin orta kademesi (Öveçoğlu, 1987)	14
Şekil 2.13: İşlemin ve sertleştirilmenin son kademesi (Öveçoğlu, 1987).....	14
Şekil 2.14: Sünek – gevrek sistemlerin mekanik alaşımlamasının ileri safhalarında görülen dispersiyon sertleşmesinin şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).....	16
Şekil 2.15: Temel sinterleme mekanizmaları (Uphadhyaya, 2000).	17
Şekil 2.16: Toz ham parçanın yoğunlaşma eğrisini ve üç sinterleme kademesini gösteren şema (Kang, 2005).....	18
Şekil 2.17: Sızdırma yönteminin genel aşamalarını gösteren şema (Rodriguez-Reyes, 2003).....	19
Şekil 2.18: Kısmi sızmakta olan sıvı faz ile birlikte iki kesişen tane arasındaki dihedral açı ve yüzey enerjisi dengesini gösteren şekil (Semlak, 1957). 21	
Şekil 2.19: Kılcal banyo sızdırması (Kang, 2005).....	24
Şekil 2.20: Tamamen banyoda sızdırma (Kang, 2005)	24
Şekil 2.21: Temas sızdırması (Kang, 2005).....	25
Şekil 2.22: Doğal akışlı sızdırma(Kang, 2005)	26
Şekil 2.23: Düşük karbonlu çeliğin, yüksek karbonlu çelik ile dış basınç emdirmesi yöntemi kullanılarak sızdırılması işlemi (Lavendel, 1959).....	27

Şekil 2.24: Ergimiş bakır içerisine daldırılmadan önce sinterlenmiş volfram mikroyapısının farklı sıcaklıklardaki şematik gösterimi (Schröter, 1931).	29
Şekil 3.1: Volfram – karbon ikili faz diyagramı (Sara, 1965)	35
Şekil 3.2: Çeşitli malzemelerinin aşırı yüklenme ve aşırı sıcaklıktaki davranışları ile hizmet süresi arasındaki ilişki (Hauner, 1997)	41
Şekil 3.3: W/Cu kontaktör malzemesinin, değişik güç faktörleri ile birlikte akım - erozyon arasındaki ilişki, a) $\cos\omega=0,98$ b) $\cos\omega=0,80$ c) $\cos\omega=0,30$ (Behrens, 2003)	43
Şekil 4.1: Deney akış şeması.	45
Şekil 4.2: a) 8000D™ Spex değirmen, b) c) Pluslabs™ koruyucu gazlı kutu.	46
Şekil 4.3: a) Malvern™ Mastersizer, b) Bruker™ X-Ray Diffractometer (XRD).	47
Şekil 4.4: Tek yönlü MSE hidrolik pres cihazı.	47
Şekil 4.5: 1800 M Vac Graphite Linn™ fırınındaki sinterleme işlemi.	48
Şekil 4.6: a) Struers™ Labopress-1 makinesi ve b) Struers™ Tegrapol-15 otomatik parlatma makinesi.	48
Şekil 4.7: Precisa™ XB220A ağırlık ölçüm ve Arşimet yöntemi mekanizması.	49
Şekil 4.7: Fischer Sigmascope elektrik ölçüm cihazı.	49
Şekil 4.9: Shimadzu™ mikro sertlik cihazı.	50
Şekil 4.10: a) Nikon Eclipse L150 marka ışık mikroskobu (LM) ve b) JEOL JSM – 7000F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).	50
Şekil 5.1: a) başlangıç WC tozlarının ve b) başlangıç Cu tozlarının XRD sonuçları.	52
Şekil 5.2: a) başlangıç WC tozları ($D_{ort}=5,30 \mu m$, $D_{50}=6,20 \mu m$), b) başlangıç Cu tozları ($D_{ort}=3,90 \mu m$, $D_{50}=7,80 \mu m$).	53
Şekil 5.3: 0,1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların parçacık boyut dağılımı ve boyutu.	54
Şekil 5.4: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozların XRD sonuçları.	55
Şekil 5.5: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların görünür yoğunlukları.	56
Şekil 5.6: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların ham yoğunlukları.	56
Şekil 5.7: 1 saat MA, 2 saat MA, 4 saat MA ve 8 saat MA ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC içeren tozların parçacık boyut ve dağılımını gösteren grafik.	57
Şekil 5.8: 1, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanmış WC/Cu tozlarının XRD sonuçları.	58
Şekil 5.9: Mekanik alaşımlanmış WC/Cu tozların mekanik alaşımlama süresi – görünür yoğunluk arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.	59
Şekil 5.10: Mekanik alaşımlanmış WC/Cu tozların mekanik alaşımlama süresi – ham yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.	60
Şekil 5.11: A1S, A2S, A4S ve A8S numunelerinin XRD sonuçları.	61
Şekil 5.12: A1S, A2S, A4S ve A8S numunelerinin elektrik iletkenliklerini gösteren grafik.	62
Şekil 5.13: a) A1S'nin üst yüzeyinden, b) A1S'nin ara yüzeyinden, c) A8S'nin üst yüzeyinden ve d) A8S'nin ara yüzeyinden alınan 50x ve 1000x büyütmedeki mikroyapı görüntüleri.	63
Şekil 5.14: AnS numunelerinin SEM SEI görüntüleri. a) A1S'nin prese dik yüzey ve kesitinden, b) A4S'nin prese dik yüzey ve kesitinden, c) A8S'nin kesitinden ve d) A8S'nin kesitinden alınmış görüntüler.	65

Şekil 5.15: 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC ile başlangıç Cu tozlarının karışımıyla elde edilen tozların parçacık analizi.	67
Şekil 5.16: 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozları ve başlangıç Cu tozlarının karışımı ile elde edilen toz karışımının XRD sonuçları. ...	67
Şekil 5.17: Tozların, sızdırılan malzemedeki WC öğütme süresine bağlı olarak görünür yoğunlukları.	68
Şekil 5.18: Tozların sızdırılan malzemedeki WC öğütme süresine bağlı olarak ham yoğunlukları.	68
Şekil 5.19: B8S, B16S, B32S ve B64S numunelerinin XRD pikleri.	69
Şekil 5.20: Karışımındaki WC tozlarının öğütme süresi ile sinter sonrası elde edilen numunelerin elektrik iletkenlikleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik. ..	71
Şekil 5.21: a) B8S'nin üst yüzeyinden, b) B8S'nin ara yüzeyinden, c) B64S'nin üst yüzeyinden ve d) B64S'nin ara yüzeyinden alınan 50x ve 1000x büyütmedeki mikroyapı görüntüleri.	72
Şekil 5.22: BnS numunelerinin SEM SEI görüntüleri a) B8S numunesinin ve b) B64S numunesinin kesitinden alınmış görüntüler.	74

MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİNİN SIZDIRMA TEKNİĞİYLE ÜRETİLEN WC-Cu SİSTEMİNİN YOĞUNLAŞMA DAVRANIŞINA ETKİLERİ

ÖZET

Refrakter metaller ve oluşturdıkları karbürler yüksek ergime ve kaynama sıcaklığı ve yüksek sertlik gibi özel avantajlar sunmaktadırlar. Diğer taraftan bunların elektrik ve ısı iletkenlikleri oldukça düşüktür ve oksidasyon potansiyelleri yüksektir. İdeal bir kompozit malzeme bu bahsedilen çekinceleri karşılayabilmelidir. Bu amaçla bakır (Cu) ve gümüş (Ag), refrakter metallere ve bunların karbür bileşiklerine ilave edilirler. Bu tip kompozit uygulamalarından bir tanesi diğer kontakt malzemelerinden daha fazla arklanmaya ve yüksek akıma maruz kalan elektrik kontaktörlerdir.

Refrakter metaller veya karbürlerine genellikle % 10 ile % 90 arasında Cu veya Ag ilave edilmektedir. Bu tip malzemelerin üretimi, ilave edilen Cu veya Ag ile alaşım yapamadıklarından dolayı ancak toz metalurjisi (T/M) yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Ag'nin Cu'ya kıyasla mükemmel ısı ve elektrik iletkenliği yanı sıra yüksek oksitlenme direncine sahip olmasına rağmen, Cu'nun maliyetinin daha düşük olması önemli bir avantaj olup mühendislik anlamda gereksinimlerin karşılanması koşuluyla birçok uygulamada Ag'nin yerini alabilmektedir. Bileşime bağlı olarak nihai ürün presleme veya presleme – sinterleme – sızdırma yöntemleri ile yapılabilmektedir.

Temelde sıvı faz sinterleme sırasında çözünme yeniden çökme kontrollü yoğunlaşma, WC ve Cu gibi birbiri içerisinde çözünmeyen sistemlerde gerçekleşmemektedir ve bunun yanında katı hal kontrollü sinterleme Cu ergiyene kadar baskın bir proses değildir. Bu yüzden yeniden düzenlenme kontrollü yoğunlaşma veya sıvı bakırı gözenekli WC iskeletinin üzerine sızdırmak özellikle yüksek yoğunlukları gerektiren uygulamalar için mümkün çözümlerdir. Gerçekten

de, refrakter oranı % 60'dan % 80'e değişen aralıktaki malzemeler genellikle sızdırma metodu ile üretilirler.

Mekanik alaşımlamanın, birçok sorundan dolayı üretimlerinde sıkıntı olan sistemlere alternatif denge dışı çözümler sağladığı bilinmektedir. Buna örnek olarak, normal koşullarda birbiri içerisinde çözünlürlük göstermeyen sistemlerin çözünlürlüğünün mekanik alaşımlama yoluyla artırılması ve takviye edilen sert takviye fazının sünek matris içinde ince ve homojen dağılımının sağlanması verilebilir.

Bu çalışmada, mekanik alaşımlamanın sızdırma yöntemi ile WC-Cu kompozit malzeme hazırlama sürecine olan etkileri, elde edilen nihai ürünlerdeki mekanik, fiziksel ve kimyasal değişimler bazında incelenmiştir. WC-Cu ikili sistemi hem katı ve hem de sıvı halde karşılıklı çözünlürlüğün ihmal edilebilir düzeyde olduğu bir sistemdir. Mekanik alaşımlama ile katı halde denge dışı proseslerde birbiri içerisinde çözülemeyen sistemlerden olumlu sonuçlar elde edildiğı görölmüştür. Makro boyutta gerçekleştirilen ve sızdırma tekniğı kullanılarak mekanik alaşımlandırma yapılan çalışmalardan hareketle, nano boyutta WC-Cu alaşımları üretmek, bakır matrisli volfram karbür nanokompozitlerin sızdırma tekniğı ile mekanik alaşımlama yapılarak sistemin yoğunlaşma davranışlarını incelemek bu çalışmanın amacını teşkil etmektedir.

Çalışmanın ilk ayağında WC tozları öğütölmüş ve parçacık boyut ve dağılımı, XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci ayağında, WC/Cu tozları mekanik alaşımlanmış ve WC iskelete sızdırılmıştır. Çalışmanın üçüncü ayağında yüksek enerjili öğütölen WC tozları ve başlangıç Cu tozları ile karışırılıp WC iskelete sızdırılmıştır. 1150°C'de sızdırma işlemin gerçekleştirilmiş ve nihai ürün olan ağırlıkça % 70 WC - % 30 Cu bileşimi elde edilmeye çalışılmıştır.

Tozların ve sinter sonrası elde edilen numunelerin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Altılık malzemenin, mekanik alaşımlanmış kompozit tozların ve karışırılarak elde edilmiş kompozit tozların parçacık boyut ve dağılımları laser parçacık analiz cihazı ile ölçölmüştür. X ışını kırınımı (XRD) teknikleri kullanılarak faz analizi yapılmış ve kristal boyutları ve deformasyonları hesaplanmıştır. Görünür ve ham yoğunlukları bulunmuş ve sinter öncesi teorik yoğunluklar elde edilmiştir.

Öğütme işlemi, volfram karbürün öğütme sırasındaki davranışları, sızdırma tekniği ile mekanik alaşımlamanın etkileri, yoğunlaşma davranışları mikro yapı ve kafes sistemleri göz önünde bulundurularak incelenmiştir.

Sinter sonrası elde edilen numunelerin elektrik iletkenlikleri, Vickers mikrosertlik cihazında mikro sertlik değerleri, Arşimet prensibinden yararlanarak yoğunlukları ölçülmüştür. Faz analizleri ve mikroyapı incelemeleri X ışını kırınımı (XRD), ışık mikroskobu (LM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

THE EFFECTS OF MECHANICAL ALLOYING METHOD ON DENSIFICATION OF THE WC – Cu SYSTEM WHICH IS PRODUCED BY INFILTRATION TECHNIQUE

SUMMARY

Refractory metals and their carbides offer unique advantages based on their high melting and boiling points and high hardness. On the other hand they have poor electrical and thermal conductivities and they do not show resistance against oxidation. An ideal composite material can compensate these drawbacks mentioned above and for this purpose Cu or Ag are added to refractory metals and their carbides. One of the applications of this composite is electrical contacts in where this composite can withstand high currents more arcing than other usual contact materials.

The usual content of refractory metal or their carbides can vary from 10 to 90 %. Since Cu or Ag do not alloy with refractory metals and their carbides, P/M processes are required for fabrication. Although Ag has excellent thermal and electrical conductivities and high oxidation resistance compared to Cu, Cu costs less. Therefore in most applications Cu is prepared as filler phase as long as other desired properties are also met. Depending on the composition final products may be fabricated either by pressing and sintering or pressing-sintering-infiltrating methods.

Based on the lack of solubility between WC and Cu solution precipitation controlled densification is hindered and solid state controlled densification is not a dominant process until Cu melts. Therefore rearrangement controlled densification and infiltration of liquid Cu into porous WC skeleton are the only viable approaches if full densities are required. Indeed, materials having 60 to 80 % refractory fraction generally fabricated via infiltration method.

It is known that mechanical alloying can be applied to different systems having difficulties. In addition to reach increased solid solubilities in solid state which is not

possible during normal processing, it is possible to attain fine distribution of dispersoids in the ductile matrix.

The aim of this study is to investigate effects of mechanical alloying on WC – Cu composite materials produced via infiltration technique. For this purpose different mechanical, physical and chemical analyses have been performed after infiltration for comparison.

During experimental studies, two different sets have been prepared. After characterizing initial WC powders, as-blended WC powders were milled for 1, 2, 4, 8, 16, 32 and 64 hours to understand the high energy milling behavior of hard WC powders and then basic powder stage characterization was conducted. Using initial and milled WC powders porous skeleton for infiltration and infiltrant WC/Cu material prepared with further mechanical alloying.

As the first set of the experiments, WC / Cu powders were mechanical alloyed by the percentage of wt. 75 % Cu and wt. 25 % WC. The durations of mechanical alloying were 1, 2, 4 and 8 hours, the ball-to-powder ratio was 10: 1. The mechanical alloyed powders were pressed under 150 MPa and then infiltrated into the WC skeleton. The final product, which has the percentage of wt. 70 % WC and wt. 30 % Cu, was the target composition.

As the second set of the experiments, the mixture of WC/Cu powders, which has the percentage of wt. 75 % Cu and wt. 25 % WC, were prepared. 8, 16, 32 and 64 hours milled WC powders were used for mixturing. The powder mixtures were pressed under 150 MPa and then infiltrated into the WC skeleton. The final product, which has the percentage of wt. 70 % WC and wt. 30 % Cu, was again target composition.

The sintering was performed at 1150°C for 1 hour under the Ar atmosphere. H₂ was given to the furnace between the 900 °C – 1050°C to prevent the oxidation.

The investigations of the milling process, behaviours of WC during milling, the effects of infiltration and mechanical alloying, densification behaviors were investigated.

The characterization process were carried out for both sets. For this purpose both powder state and sintered parts are investigated. In where WC powders were used as skeleton and, mechanical alloyed composite powders were used as infiltrant material experimental set is abbreviated as “A” . On the other hand in where mixture of Cu

and milled WC powders are used as infiltrant in comparison to mechanical alloyed counter set, this experimental set is abbreviated with “B”.

Determination of particle size and their distributions were performed by Laser particle size analysis. By using X-ray diffraction (XRD) technique, phase detection were performed and the crystal structures, sizes and stresses were measured for milled powders using modified Scherrer equation.

Before sintering, the theoretical densities of powders were calculated. The apparent densities were measured by Archimedes technique and green densities were calculated by from their mass over volume measurements.

After sintering, two series which are called AnS and BnS were obtained. AnS set contains 4 samples that are called A1S, A2S, A4S and A8S. BnS set also contains 4 samples that are called B8S, B16S, B32S and B64S. For A samples, the numbers between the letters indicate the duration of mechanical alloying. For B samples, the numbers between the letters indicate the duration of milling of WC powders.

Electrical conductivities of the infiltrated samples were determined according to Eddy current method. For this purpose measurements were taken from both side of the samples. Five different values were taken at five different points from each side and then average values were calculated.

The densities were measured by using the Archimedes technique. The measurement was made for five times and the mean values were found.

Micro hardnesses were acquired at the Vickers microhardness machine. The values were taken from front side of the samples and the profiles of the samples. The measurement was made for twenty five times at five different points and the mean values were found.

In addition to phase analyses performed by using X-ray diffraction (XRD), light microscopy (LM) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were applied to observe microstructures.

After metallographically preparing samples, the front and back sides and profiles of the samples were examined through the infiltration direction by using LM. The front sides and the profiles were also investigated by scanning electron microscopy (SEM) technique to observe the microstructure under higher magnifications.

1. GİRİŞ

Elektroteknik endüstrisi ve elektrik enerjisi iletim malzemelerinin geliştirilmesi ve daha fazla enerjinin tüketim noktalarına ulaştırılması gün geçtikçe önem kazanan bir hal almaktadır. Daha fazla enerjiyi nakil edebilecek yeni malzeme ve düzeneklerin geliştirilmesi ve bu enerjinin dağıtım noktalarında kullanılacak çeşitli tip şalterler ve bunların tasarımı önem kazanmaktadır. Şalterlerin önemli kısımları ise açma kapama devreleridir. Bu malzemelerin olabildiğince yüksek elektrik iletkenliğine ve aynı zamanda yüksek mekanik özelliklere sahip olmaları istenmektedir. Bu doğrultuda şimdiye kadar W/Cu, W/Ni, WC/Co/Cu gibi değişik malzemelerle bu nihai ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu kompozit malzemelerin, özellikle iki metal veya metal dışı bileşiklerden oluşması istenmektedir. Volfram metalinin yüksek maliyete sebep olması dolayısıyla, onun yerine daha ucuz ve daha sert bir malzeme olan volfram karbür intermetalik malzemesinin kullanılması düşünülmüş ve bakır ile birlikte kompozit malzeme üretimi yapılmaya çalışılmıştır. WC/Cu sistemleri katı ve sıvı bölgelerinin her ikisinde de çözünürlük göstermemektedir. WC/Cu sistemleri üzerine yapılan çalışmalar incelenmiş ve mekanik alaşımlama ile katı halde denge dışı proseslerde birbiri içerisinde çözölemeyen sistemlerin nano skalada birbirleri içerisinde mikro kaynaklanabildiği ve birbirlerinin kristal yapıları içerisinde atomlarının yerleşebildiği görülmüştür.

Bu tez çalışmasında, mekanik alaşımlamanın, sızdırma tekniğine etkisi incelenmek suretiyle, nihai olarak elektronik kontaktör malzemesi olabilecek yapılar elde edilmeye çalışılmıştır. Bunu yaparken, WC – Cu mekanik alaşımlaması yapılmış ve elde edilen malzeme, WC iskeleti üzerine sızdırılmıştır. Sızdırma işlemi ile amaçlanan, sıvı haldeki Cu parçacıklarının sızarken kendileriyle birlikte mekanik alaşımlanmış ince WC parçacıklarını da indirmesi ve nihai olarak mekanik özellikleri yüksek ve elektrik iletkenliği iyi olan WC/Cu malzemesinin üretilmesidir.

Çalışmanın birinci basamağını malzeme seçimi oluşturmaktadır. WC tozlarının parçacık boyutu öğütme sonrası tespit edilerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. İkinci basamakta Cu tozu ve WC tozundan hareketle hazırlanan karışım mekanik

alaşımlanmıştır. Üçüncü basamakta başlangıç Cu tozları, parçacık boyutu inceltilmiş WC tozları ile karıştırılmış ve elde edilen sızdırılacak tozlar belirli bir basınçta optimize edilerek preslenmiştir. Aynı basınçta preslenerek WC iskeleti elde edilmiş ve sıkıştırılmış WC/Cu malzemeleri, iskelete sızdırılmıştır. Çalışmanın dördüncü ve son basamağını karakterizasyon işlemleri oluşturmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi (T/M) modern bir imalat yöntemidir ve ileri teknoloji malzemelerinin üretilmesine çok uygundur. (Liu, 1994; Huda, 1995). Genelde küçük parçaların çok sayıda ve ekonomik üretimini sağlar. Parçaların özellikleri oldukça dar toleranslarda kontrol edilebilir ve diğer üretim yöntemlerine göre daha az yüzey işlemeye gereksinim duyulan bir imalat biçimidir. Temel olarak, karıştırılmış veya ön alaşımlanmış veya mekanik alaşımlanmış tozların bir kalıp içerisine doldurularak istenen şekilde sıkıştırılması ve elde edilen sıkıştırılmış numunenin kontrollü atmosfer fırınında toz parçacıkların birbirleri ile bağ yapmalarını sağlamak için sinterlenmesi işlemidir (Newkirk, 2004).

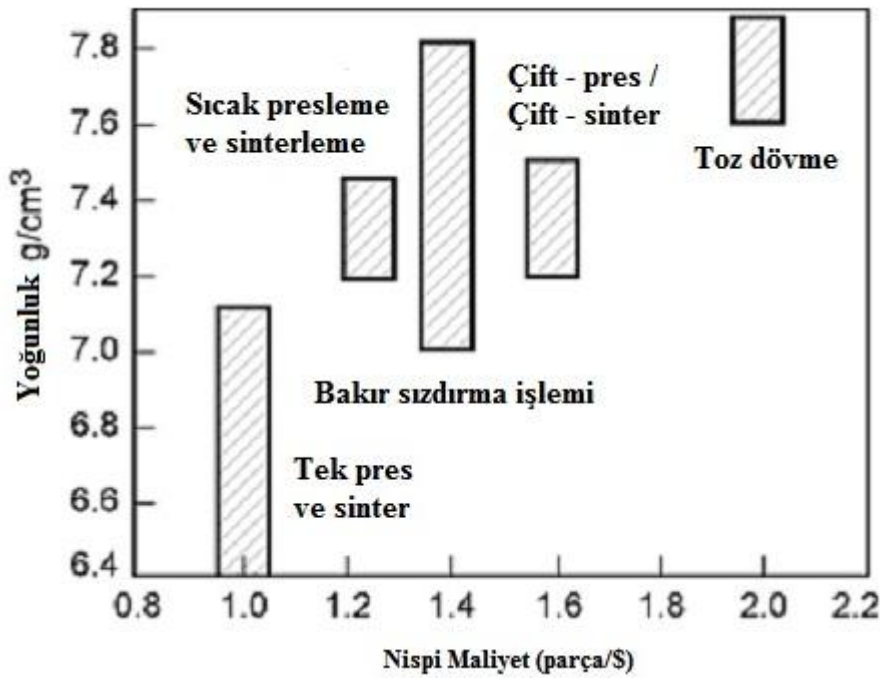
Toz metalurjisi işlemi birçok çekici yan sunmaktadır (Lloyd, 1994):

- Temel olarak hemen her alaşımın matris olarak kullanılmasına olanak tanır.
- Katı hal işlemler dolayısıyla matris ve takviye elemanlar arasındaki etkileşimler en aza indiğinden, hemen her takviye elemanın kullanılmasına olanak tanır.
- Hızla katılaştırılabilen malzeme olarak kullanılması için denge dışı alaşımlara olanak tanır. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılacak kompozitler için önemli bir bulgudur.
- Takviye elemanların yüksek hacimsel oranda olması mümkündür. Bu sayede elastisite modülü en yüksek değere ulaşırken, kompozitin ısı genleşme katsayısını en aza inmektedir.

Yüksek kaliteli ve karmaşık parçaların ekonomik olarak üretilebilmesi, toz metalurjisini cazip kılmaktadır. T/M farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip metal tozlarını sağlam, hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştürür. Bu işlem; şekillendirme veya presleme ve daha sonra parçacıkların sinterleme yolu ile ısı bağlanması basamaklarını içerir. T/M nispeten düşük enerji tüketimine, yüksek malzeme kullanımına ve düşük maliyete sahip otomatikleşmiş işlemleri verimlice

kullanır. Sahip olunan bu özellikler ile T/M verimlilik, enerji ve hammadde gibi günümüz kaygılarını ortadan kaldırır. Bunların sonucu olarak, T/M konusu sürekli gelişmekte ve geleneksel metal şekillendirme operasyonlarının yerini almaktadır (Campbell, 2006).

T/M'nin uygulamaları oldukça geniştir. Volfram lamba filamentleri, dişçilik, dişli çarklar, yağlamasız yataklar, elektrik kontaktları, nükleer güç yakıt elemanları, ortopedik gereçler, ofis makineleri parçaları, yüksek sıcaklık filtreleri, uçak fren balataları, akü elemanları ve jet motor parçaları metal tozlarından üretilen parçalara örnek olarak verilebilir. Ayrıca, metal tozları boyalar, gözenekli betonlar, basılmış devre levhaları, zenginleştirilmiş un, patlayıcılar, kaynak elektrotları, roket yakıtları, baskı mürekkepleri, lehimleme aletleri ve katalizörlerin üretilmesinde de kullanılmaktadır. Özellikle elektrolitik kontaktör malzemeleri üretiminde, son dönemde kullanım oranı artmış olan sızdırma tekniğinin, toz metalurjisi yöntemleri içerisinde göreceli parça başı maliyeti ve yoğunluk arasındaki ilişkiyi Şekil 2.1 vermektedir:



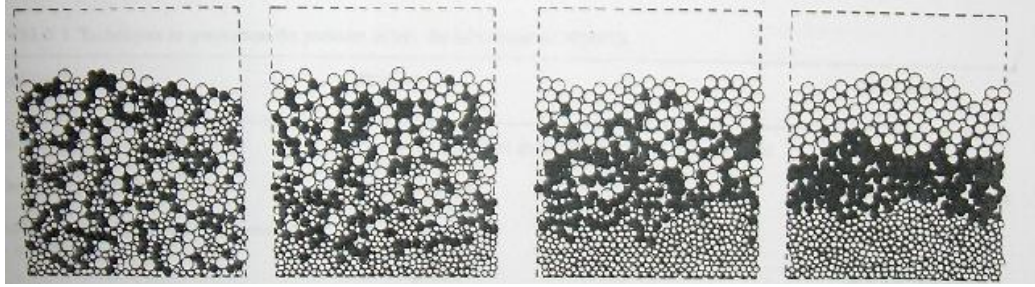
Şekil 2.1: Toz metalurjisi yöntemleri arasında, elektrolitik kontaktör malzeme üretiminde parça başı nispi maliyeti ve yoğunluk ilişkisini gösteren grafik (Höganäs Corporation, 2009).

2.1.1 Başlangıç malzemeleri

Başlangıç malzemeleri, toz metalurjisinde başarılı bir proses için büyük öneme sahiptirler. Tozların kimyasına ve saflığına ek olarak, parçacık boyutu, boyut dağılımı, partikül şekli gibi bir çok detay daha prosesin başarılı olması için önem arz etmektedir (Newkirk, 2004). Nihai ürünü elde ederken, tozların ısı uyum veya uyumsuzluğu, mekanik davranışları, kimyasal kararlılıkları ve maliyet gibi faktörler önemli rol oynamaktadırlar (Liu, 1994).

2.1.1.1 Karıştırma ve harmanlama

Tozların seçiminden sonraki adımı karıştırma veya harmanlamadır. Bu adım, nihai ürünün mekanik özelliklerini etkileyecek olan ham parçanın parçacık dağılımına ve gözenek oranına etki etmektedir. Bu tozların akışkanlığına, viskozite değerlerine bağlı olarak topaklanma, kümelenme gibi parçacık yüzey enerjisini azaltacak sorunlar oluşabilmektedir. Değişik parçacık boyutundaki kümelenme davranışları Şekil 2.2’de gösterilmiştir;



Şekil 2.2: Çevrim sayısına bağlı olarak karışımın Monte Carlo modellemeleri (Clyne, 1993).

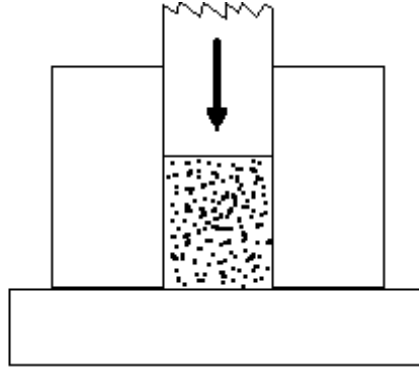
Şekil 2.2’de görüldüğü üzere, büyük parçacıklar, ufakların boşlukları doldurması sonucu yukarıya çıkmaktadırlar. Bunun ötesinde, parçacıklar arasındaki yoğunluk farkı ve tozların benzer boyutta olmaları da çok önemlidir. Daha hafif parçacıklar yukarıya hareket etme, daha ağır parçacıklar ise aşağıda topaklanma eğilimindedirler (Liu, 1994).

2.1.1.2 Sıkıştırma

Karıştırma ve harmanlama sonrası belirli bir basınç altında presleme yapılarak ham parça elde edilir (Liu, 1994). Bu adım toz metalurjisi işleminde en önemli adımlardan bir tanesidir. Çünkü bu adımda, nihai ürünündeki tozların yoğunluğu ve

yoğunluğun homojenliği ayarlanmaktadır. Son özelliklerin yoğunluğa ve homojenliğe bağlı olması, bu adımı önemli kılmaktadır (Newkirk, 2004).

Geleneksel presleme yöntemlerinde, basınç genellikle tek bir yönde ve düzensiz uygulanmakta, dolayısıyla yetersiz yoğunluklar elde edilmektedir (Liu, 1994). Çoğunlukla presleme işleminde, mekanik ve hidrolik presler ile rijit kalıplar kullanılmaktadır (Newkirk, 2004). Şekil 2.3’de hidrolik preslemenin sembolik gösterimi verilmiştir:



Şekil 2.3: Tek yönlü konvansiyonel preslemenin şematik gösterimi (Liu, 1994).

Ham parçaların kalitesini daha iyi kontrol edebilmek için, soğuk, ılık ve sıcak izostatik presleme teknikleri geliştirilmiştir (Liu, 1994).

2.1.1.3 Sinterleme ve sızdırma işlemi

Presleme işlemi sonrası yüksek sıcaklıklarda, kısmi ergimelerle parçacıklar arasında bağlar oluşturan ısıl işleme sinterleme adı verilir. Sızdırma tekniğinde (infiltrasyon) ise, parça içerisindeki birbirleri ile bağlantılı gözenekler, ana metalin sinterleme sıcaklığından daha düşük bir ergime sıcaklığına sahip bir alaşımla doldurulur. Örneğin, bakır esaslı alaşımlar sinterleme esnasında demir esaslı parçalara sızarlar (Thümmlee, 1993).

2.1.2 Mekanik alaşımlama

2.1.2.1 Mekanik alaşımlamanın tarihi ve açıklaması

Malzemelerin performans ve özelliklerini iyileştirmek amacıyla, kimyasal, konvansiyonel ısıl, mekanik ve termo mekanik yöntemlerde değişiklikler yapılarak mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikler geliştirilebilmiştir (Suryanarayana, 2001). Sonuç itibarıyla, malzemelerin denge dışı işlemi, konvansiyonel yöntemlere göre

daha iyi ve gelişmiş malzeme üretimine olanak tanıdığı için birçok mühendis ve bilim insanının dikkatini çekmiştir (Suryanarayana, 2001).

İleri malzemelerin yapı ve bünyesi denge dışı koşullar altında daha iyi kontrol edilebilmektedir. Mekanik alaşımlama (MA), bu tip denge dışı koşullar altında gerçekleştirilen üretim yöntemidir (Suryanarayana, 2001). MA, tekrarlı soğuk kaynaklama, kırma ve toz parçacıkların yüksek enerjili öğütme ile tekrar kaynaklanması işlemleri ile kontrollü ince mikroyapı elde edilmesini sağlayarak kompozit malzeme üretimi yapan bir toz metalurjisi yöntemidir (Öveçoğlu, 1987; Benjamin, 1992; Suryanarayana, 2001).

MA işlemi ilk olarak 1960'ların sonunda International Nickel Company (INC) şirketinden Paul D. Merica Araştırma Laboratuvarı'nda uygulanmıştır. Endüstriyel bir gereklilik olarak gaz türbin motoru parçalarının üretimi için oksit disperse edilerek sertleştirilmiş nikel esaslı süper alaşım üreterek başlamıştır (Öveçoğlu, 1987; Suryanarayana, 2001; Deloğu, 2003). Bununla birlikte, takip eden araştırmalar sonucunda, yarı kararlı faz dönüşümlerinin MA ile gerçekleşiyor olması malzeme biliminde önemli uygulamalara yeni bir kapı açmıştır (Deloğu, 2003).

MA, ekonomik ve önemli teknik avantajlar getiren basit ve çok yönlü bir teknolojidir. MA'nın en önemli avantajlarından bir tanesi, başka bir yöntemde mümkün olmayan, birbiri içerisinde normal olarak çözölemeyen elementlerin alaşımlanabilmesidir. Bunun nedeni, MA tamamen katı hal işlem tekniği olması ve dolayısıyla faz diyagramları sınırlamalarının bu işlem için geçerli olmamasıdır (Benjamin, 1992). Ayrıyeten, MA geleneksel bilyeli öğütme işlemine göre parçacık boyutundan bağımsız olarak homojenliği sağlayabildiğinden daha üstün bir teknoloji konumundadır (Goff, 2003).

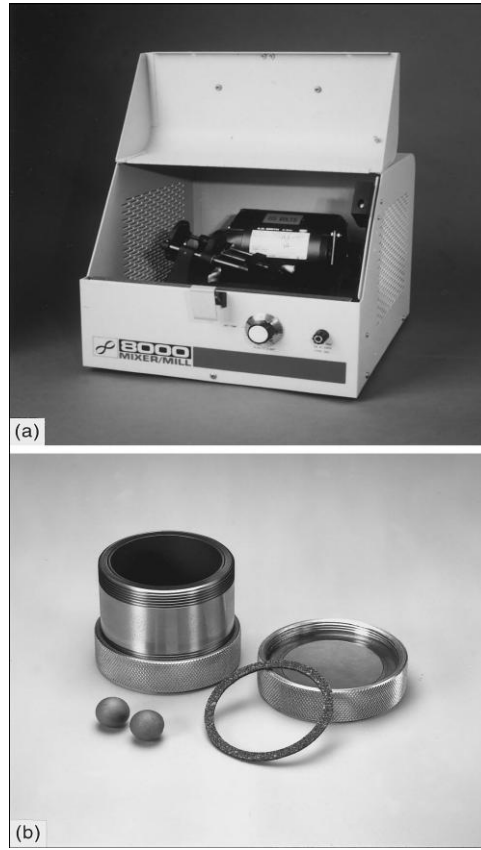
2.1.2.2 Değirmen çeşitleri

Mekanik alaşımlanmış tozları üretmek için değişik yüksek enerjili öğütme ekipmanları kullanılmaktadır. Bu ekipmanlar Spex Karıştırıcı/Değirmen, gezegen bilye, attritör ve ticari değirmenlerden oluşmaktadır. Bunların farklı kapasiteleri, öğütme etkileri ve soğutma, ısıtma v.b. ayarlama üniteleri bulunmaktadır (Suryanarayana, 2001; Goff, 2003).

Spex karıştırıcı/değirmenleri laboratuvar araştırmalarında genellikle kullanılmaktadır. Başlangıç bileşenlerinin yoğunluklarına bağlı olarak 10 – 20 gr toz öğütebilmektedir

(Goff, 2003). Bu tür değirmenlerin ortak özelliği numuneyi ve öğütme bilyelerini içeren bir kaplarının olmasıdır. Bu kaplar mengene ile sıkıştırılmış ve güvene alınmış ve 1200 d/d ortalama hızıyla üç yönde toz mikroyapısını incelterek dönmektedir (Suryanarayana, 2001; Goff, 2003).

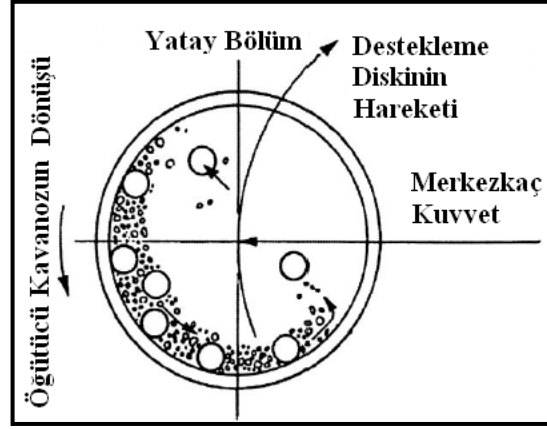
Bilye – bilye ve bilye – kap çarpışmaları devamlı kesişerek toz bileşenleri zamanla birlikte incelmekte ve homojen disperse bir mikroyapı oluşturmaktadır (Goff, 2003). Spex karıştırıcı/değirmenleri için sertleştirilmiş çelik, alümina, volfram karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silikon nitrit, metakrilat ve plastik kap malzemeleri bulunmaktadır (Suryanarayana, 2001). Tipik bir Spex değirmeni ve volfram karbür kapları Şekil 2.4’te görülebilmektedir.



Şekil 2.4: a) Tipik bir Spex karıştırıcı/değirmen b) Volfram karbür kaplar, bilyeler, kapak (Suryanarayana, 2001).

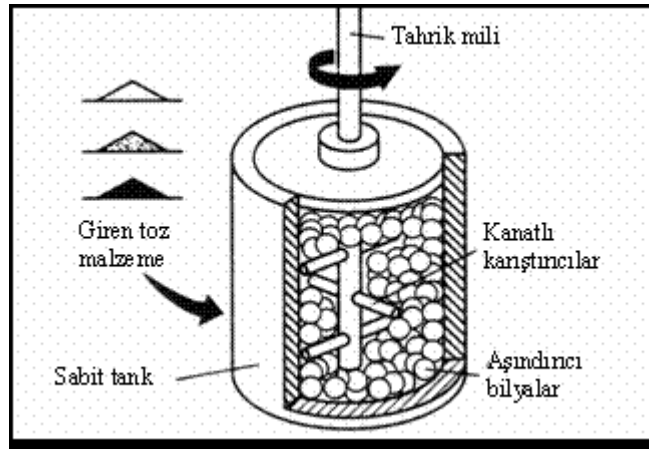
Bir diğer değirmen çeşidi ise yüzlerce gram toz öğütmeye olanak tanıyan gezegen tipi değirmendir. Gezegen tipi denmesinin nedeni kabın sabit bir yörünge üzerinde hareket etmesidir. Merkezkaç kuvveti, bu kapların kendi eksenleri ve içerdikleri toz: bilye oranının ve ağırlığına bağlı olarak oluşmaktadır. Sonuçta, tozlar hareket eden bilyeler ve kabın duvarları arasında sıkışmakta ve incelmektedir. Spex

karıştırıcı/değirmenlerine göre çok daha yüksek hıza çıkılabilse de, Spex'deki darbe frekansı çok daha fazla olmaktadır (Benjamin, 1992). Şekil 2.5'te, gezegen tipi değirmenin bilye hareketinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



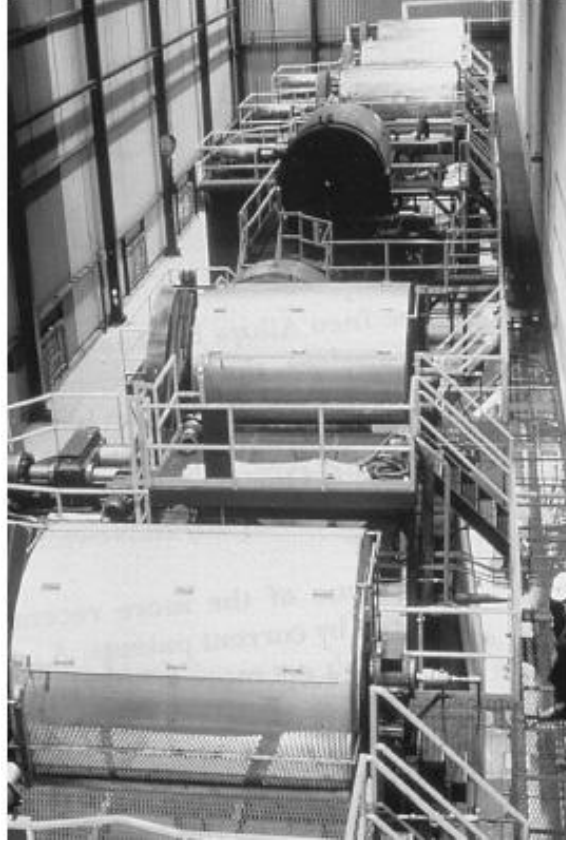
Şekil 2.5: Değirmen içerisindeki bilye hareketinin şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).

Bir diğer değirmen tipi ise attritör değirmenleridir. Bu değirmenlerde yüksek miktarlarda (0,5 – 40 kg) toz aynı zaman diliminde öğütülebilmektedir (Suryanarayana, 2001). Yaklaşık 250 d/d hızla tank içerisinde dönen dikey bir şaft içermektedir (Goff, 2003). Şaft döndükçe, bilyeler yerde durmakta olan tozların üzerine düşerler. İticiler/kanatlı karıştırıcılar bilye yüklemesini hızlandırır ve toz boyutunun, bilyeler ve kap duvarları ve bilyeler, ajitatör şaftı ve iticiler arasında sıkışmasıyla azalmasına neden olur. Yüksek hızlarda merkez kaç kuvveti önemli bir rol oynar ve sistemi daha da hızlandırır. Bu durum bilyelerin kap duvarına iğnelenmesiyle sonuçlanır ve öğütme işlemi durur (Suryanarayana, 2001). Attritör değirmenin şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6: Attritör değirmenin şematik gösterimi (Goff, 2003).

Ticari değirmenler, yukarıda bahsedilen diğer değirmenlerden çok daha büyük boyutlarda ve yüzlerce kilogram tozu tek zamanda öğütebilmektedirler. Kitlesel üretim için mekanik alaşımlamada bilye ağırlıkları 1250 kg'a kadar çıkabilmektedir (Suryanarayana, 2001). Kitlesel üretim yapan ticari değirmen fotoğrafı Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7: Kitlesel üretim yapan ticari değirmen (Suryanarayana, 2001).

2.1.2.3 Öğütmede proses değişkenleri

Mekanik alaşımlama karmaşık ve bundan ötürü içerisinde arzulanan faz ve/veya mikroyapıyı etkileyecek birçok değişkeni barındırmaktadır. Son ürüne etki eden bazı önemli parametreler şunlardır:

- Değirmen cinsi,
- Öğütme kabı,
- Öğütme hızı,
- Öğütme süresi,
- Aşındırıcının tipi, boyutu ve boyut dağılımı,
- Bilye: toz oranı
- Öğütme atmosferi,

- Proses kontrol araçları,
- Öğütme sıcaklığı.

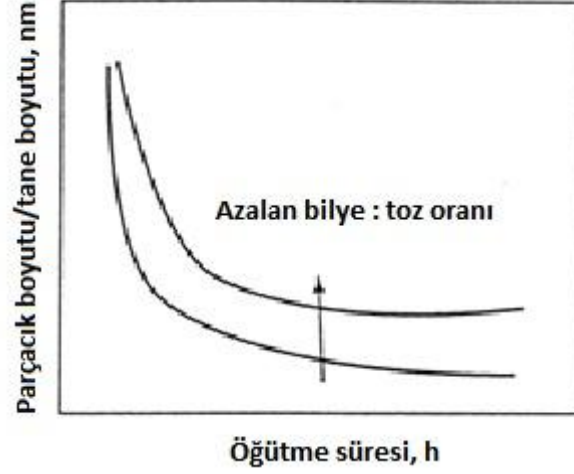
Tüm bu proses değişkenleri birbiri ile ilişkili olup bağımsız değildirler.

Kaplar içerisinde kullanılan malzemeler önemlidir. Çünkü çarpışma sonrası küçük çatlaklar, kırılmalar ve kopmalar olmaktadır. Kopan bu küçük parçaların yapıya karışarak kompozit malzemenin homojenliğini/saflığını bozması istenmemektedir. Aynı şekilde kapların öğütmenin devamını getirmesi için dayanıklı malzemelerden seçilmiş olması gerekmektedir. Bu nedenle kapların, aşındırıcıların aynı malzemeden seçilmesi daha yararlı olacaktır. Diğer tarafta ise, aynı malzemelerin seçilmesi de kimyasal yapıyı değiştirebilmektedir (Suryanarayana, 2001; Goff, 2003).

Diğer bir önemli nokta ise bilye: toz oranıdır. Birçok araştırma göz önüne alındığında 1:1 ila 220:1 aralığında geniş bir gösterge çizelgesi karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak 10:1 oranı, az kapasiteli SPEX değirmenlerinde tercih edilmektedir. Bilye: toz oranı öğütme sırasında tozların istenilen faz duruma gelmesi için gereken zamana önemli bir etki etmektedir. Bilye: toz oranı arttıkça, gereken zaman azalmaktadır (Suryanarayana, 2001).

Öğütme atmosferi MA işlemi için önem arz eden diğer bir değişkendir. Özellikle öğütme atmosferi toz içeriğine etki etmektedir. Korozyon, oksitlenme gibi sonuçlar doğurabilmektedir. Bu nedenle vakumlu veya argon veya helyum gibi inert gaz ortamında bu işlem gerçekleştirilmelidir. Kapları doldurma ve boşaltma işlemi atmosfer kontrollü kutu içerisinde yapılmalıdır (Suryanarayana, 2001; Fecht, 2002).

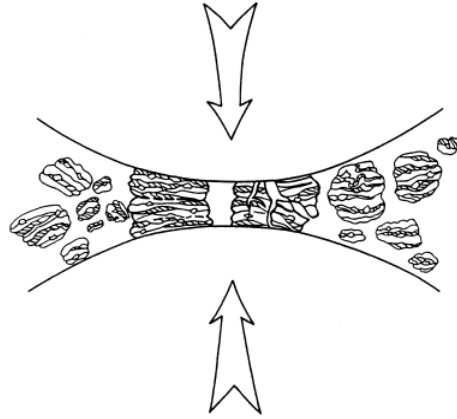
MA için en önemli değişken öğütme süresidir. Çoğu durumda, içyapının (parçacık boyutu, kristal boyutu, lameller yerleşimi vb.) incelme oranı işlem süresi ile logaritmik olarak artmaktadır (Şekil 2.8) ve bundan dolayı başlangıç parçacık boyutu göreceli önemsizleşmektedir. Birkaç dakikadan bir saate doğru, lamellerin yerleşimi genellikle ufalmakta ve kristal (veya parçacık) boyutu nano boyutlara incelmektedir. İhtiyaç duyulan zaman kullanılan değirmen cinsine, öğütme yoğunluğuna, toz: bilye oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Bu süreler bu değişkenlerden birine veya birkaçına veya kombinasyonlarına bağlı olarak belirlenebilmektedir. Fakat buna ilaveten, kirlilik oranının artması ve bazı istenmeyen fazların oluşması bu süreyi gerekenden daha yukarıya çekebilmektedir. Tozların, gereken süreden daha fazla öğütülmemeleri gerekmektedir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.8: Parçacık ve tane boyutunun öğütme süresi ile değişimi. (Suryanarayana, 2001).

2.1.2.4 Mekanik alaşımlama mekanizması

Yüksek enerjili öğütme sırasında toz parçacıkları tekrar ve tekrar ezilir, soğuk kaynaklanır, kırılır ve tekrar kaynaklanırlar. Ne zaman iki bilye çarpışsalar, aralarında bir miktar toz sıkışmaktadır. Genel olarak her çarpışmada 1000 civarında parçacık kümelenmektedir (Şekil 2.9). Darbe kuvveti plastik deformasyona ve toz parçacıkların sertleşmesi ve kırılmasına yol açmaktadır.



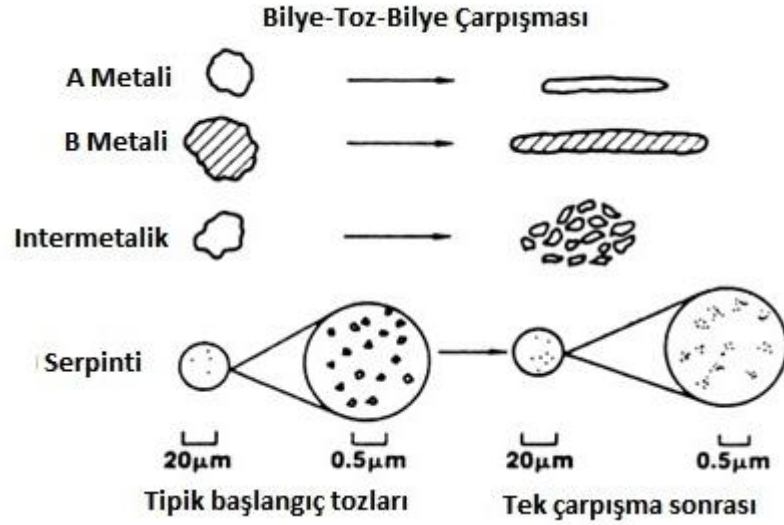
Şekil 2.9: Bilye – toz – bilye çarpışmasının şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).

Sonuçta MA, oksit dispersiyon sertleştirme, karbit dispersiyon sertleştirme, katı çözelti sertleştirme ve altyapı sertleştirmesini sağlamaktadır (Öveçoğlu, 1987).

Daha iyi anlayabilmek adına MA işlemini, üç veya dört ayrı kademeye bölmekte yarar vardır (Öveçoğlu, 1987; Goff, 2003).

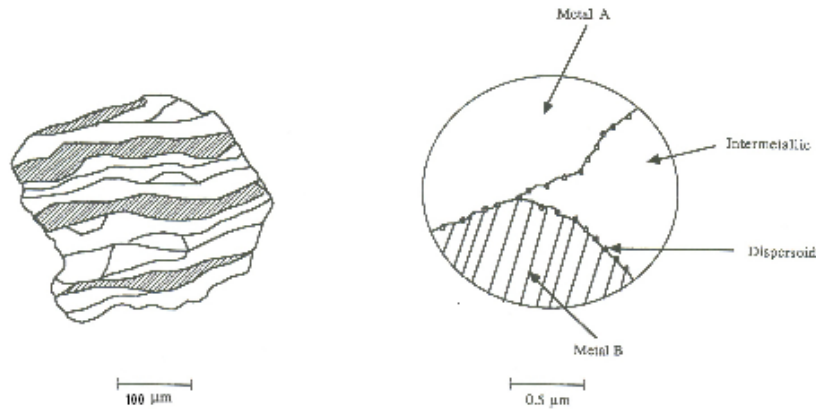
Birlikte kaynak oluşabilmesi için yeni yüzeyler oluşmaktadır ve bu sayede parçacık boyutunda artış olmaktadır. Çünkü öğütmenin ilk aşamalarından itibaren, parçacıklar yumuşaktırlar ve bir arada kaynaklanıp daha büyük parçacık oluşturma

eğilimindedirler. Kompozit parçacıkları bu kademede karakteristik katmanlı bir yapı oluştururlar. (Şekil 2.10) (Öveçoğlu, 1987).



Şekil 2.10: Tipik MA işlemindeki başlangıç tozlarının deformasyon karakteristiği (Suryanarayana, 2001).

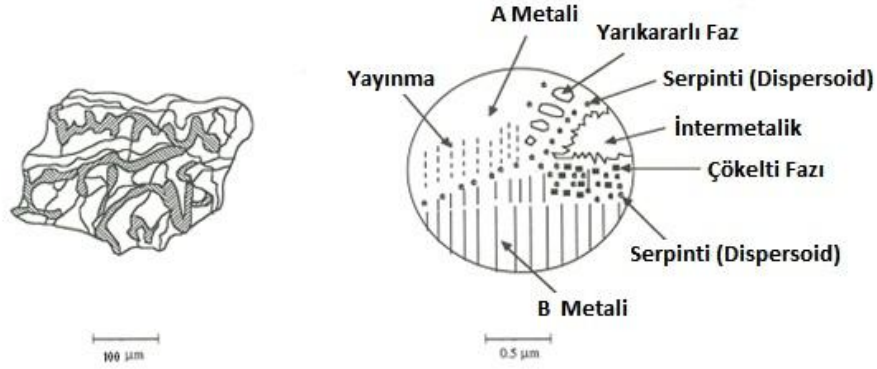
Bilyelerin çarpışması sırasında, metalik fazlar ezilir ve üst üste binerler. Bu esnada temiz yüzeyler birbirleri ile temas kurarak soğuk kaynaklanırlar. Kırılgan bileşimler (intermetalik ve katkı malzemeler), bu soğuk kaynaklanan ara yüzeylerde tıkanır (Goff, 2003). Şekil 2.11 bazı parçacıkların katman oluşturdukları bu kademeyi göstermektedir.



Şekil 2.11: Başlangıç bileşenlerinin kompozit içerisinde oluşturdukları katmanlı yapıyı içeren ilk kadem (Öveçoğlu, 1987).

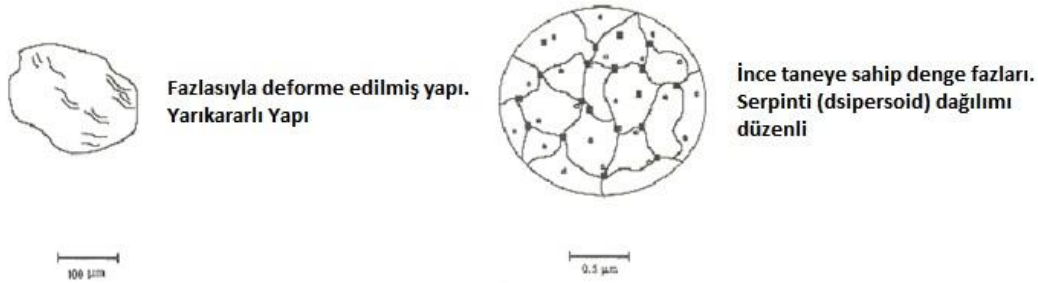
Orta kademelerde, devam eden kaynaklanma ve soğuk sertleştirme sonrası oluşan kırılma ile birlikte toz parçacıkları incelmektedirler (Goff, 2003). Bu kademede kırılma eğilimi soğuk kaynaklanmaya göre baskın gelmektedir (Lloyd, 1994). Sonuç olarak bu kademede, katmanlar arası yerleşme azalır ve parçacık içerisindeki

katmanlar artarlar (Suryanarayana, 2001). Şekil 2.12, azalan lamel kalınlığı, çözünen ayrışma ve bu işlemin orta kademelerdeki yeni faz dönüşümlerinin şematik bir gösterimidir.



Şekil 2.12: Azalan lamel kalınlığı, çözünen ayrışması ve yeni faz dönüşümlerini gösteren sürecin orta kademesi (Öveçoğlu, 1987).

Son kademedede, kaynak oranı ve kırılma oranı arasındaki dengeye ulaşılır. Sonuç olarak ufak parçacıklar, kırılma olmaksızın deformasyona direnebilir konuma gelirler ve daha büyük boyutlarda, ince taneli yapılar elde edilmesine olanak sağlayacak eğilime girerler (Şekil 2.13), (Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.13: İşlemin ve sertleştirmenin son kademesi (Öveçoğlu, 1987).

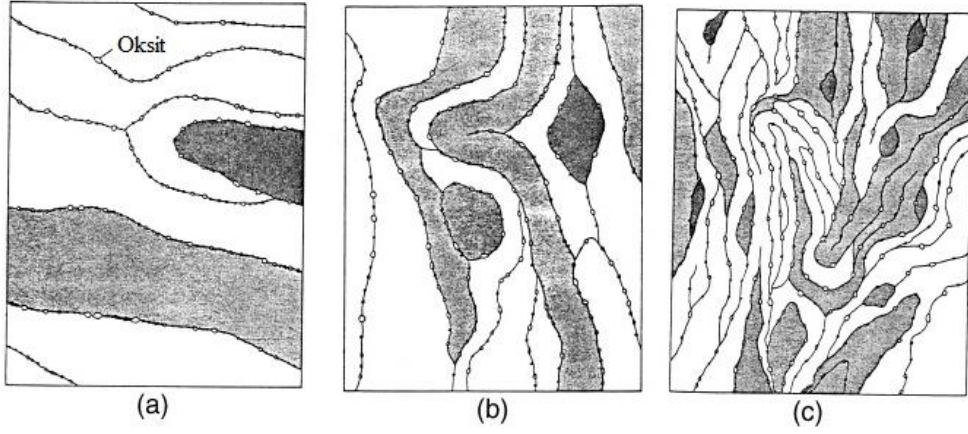
Ayrıca, her bir parçacık bileşimi, başlangıç toz karışım bileşimi ile eşit olmaktadır. Lameller ışık olarak yeniden çözülmeye müsait değıllerdir ve katkı malzemelerin (dispersoid) yerleşimi kaynak ara yüzeyleri arasındaki mesafe ile eşittir (Öveçoğlu, 1987). Bu noktada daha fazla mekanik alaşımlama yapılması katkı malzemelerin (dispersoid) dağılımını arttırmamakta veya mikroyapı homojenliğini iyileştirmemektedir (Öveçoğlu, 1987; Goff, 2003). Bu kademedede parçacık boyut dağılımı daralmaktadır; çünkü ortalama parçacık boyutundan daha büyük boyuttaki parçacıklar, ufak parçacıkların ortalama topaklanma hızından daha düşük bir hıza düşmektedirler (Suryanarayana, 2001).

Sünek – sünek, sünek – gevrek ve gevrek – gevrek sistemleri ile üç farklı metal ve alaşım birleşimleri MA ile yapılabilir. MA altında bu üç sistem de ayrı ayrı incelenebilmektedir (Fecht, 2002).

Sünek – sünek birleşiminin MA için ideal olduğu düşünülmektedir. Başarılı bir alaşımlama için en az % 15 sünek malzeme içeriği olması tavsiye edilmektedir. Bu bir gerçektir, çünkü alaşımlama tekrarlanan soğuk kaynaklanma ve toz parçacıkların kırılması ile gerçekleşir (Suryanarayana, 2001). Eğer hiçbir parçacık sünek değilse, soğuk kaynaklanma gerçekleşmemektedir (Öveçoğlu, 1987).

Sünek – gevrek sistemlerde öğütmenin başlarında, gevrek oksit veya intermetalik parçacıklar ufalanırken, sünek metal toz parçacıkları bilye – toz – bilye çarpışmalarına uğrarlar (Şekil 2.9). Bu ufalanan gevrek parçacıklar, sünek bileşenler tarafından engellenmekte ve bunlar içerisinde hapsolmaktadırlar. Gevrek bileşenler, lameller arası boşluklara yerleşmektedirler (Şekil 2.14a). Devam eden öğütme ile birlikte sünek parçacıklar sertleşirler, lameller sarmal bir hal alırlar ve incelişirler (Şekil 2.14b). Öğütme ilerledikçe, lameller daha fazla incelmekte, lameller arası boşluklar azalmakta ve gevrek parçacıklar düzensiz bir şekilde disperse olmaktadır. Özellikle birbiri içerisinde çözünürlük göstermeyen sistemlerde, gevrek parçacıklar sünek matris içerisinde bu şekilde disperse olurlar (Şekil 2.14c), (Suryanarayana, 2001).

Gevrek – gevrek sistemlerde iki veya daha fazla gevrek bileşenlerin olması durumunda, alaşımlamanın olmayacağı öngörülmektedir. Bunun nedeni, sünek malzeme yokluğu nedeniyle kaynaklanmanın oluşmaması ve bundan dolayı alaşımlamanın beklenmemesidir. Fakat Si/Ge ve Mn/Bi sistemlerinde gevrek – gevrek alaşımlamasının gerçekleştiği rapor edilmiştir. Öğütme sırasında daha gevrek (daha sert) bileşenin ufalandığı ve daha az gevrek (daha yumuşak) bileşene eklendiği gözlemlenmiştir (Suryanarayana, 2001). Öğütme sırasında gevrek bileşenler arasındaki malzeme geçişini sağlayan olası mekanizmalar plastik şekillenmeyi içermektedir. Bu mekanizmalar (a) yerel sıcaklık artışı, (b) hatasız hacimlerdeki mikro deformasyonlar, (c) yüzey deformasyonu ve/veya (d) öğütme esnasındaki tozlarda oluşan hidrostatik gerilim bölgeleri ile mümkün olmaktadır (Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.14: Sünnek – gevrek sistemlerin mekanik alaşımlamasının ileri safhalarında görülen dispersiyon sertleşmesinin şematik gösterimi (Suryanarayana, 2001).

2.1.3 Sinterleme

Sinterleme işlemi ısı enerjisi uygulamak suretiyle yoğunluk kontrollü malzemeleri ve metal ve/veya seramik tozlardan oluşan bileşikler üretmek için kullanılan bir yöntemdir (Kang, 2005).

Sinterleme işleminde, atomik difüzyon ile bir parçacık başka bir parçacık ile bağ oluşturmaktadır. Sinterlenebilirliği ve sinterlenmiş mikroyapıyı etkileyen birçok değişken bulunmaktadır (Çizelge 2.1). Tüm sinterleme eşitlikleri difüzyon katsayısı, yüzey gerilimi, parçacık boyutu gibi bir sürü parametreyi içermektedir. Bu parametreleri iki sınıfta toplayabiliriz: a) içsel (yapısal)/ malzeme değişkenleri ve b) dışsal/ proses değişkenleri.

Çizelge 2.1: Sinterlenebilirliğe ve mikroyapıya etki eden değişkenler (Kang, 2005).

Hammaddelere bağlı değişkenler (malzeme değişkenleri)	Toz: Şekil, boyut, boyut dağılımı, topaklanma vb. Kimya: Birleşim, safsızlık, homojenite vb.
Sinterleme koşullarına bağlı değişkenler (proses değişkenleri)	Sıcaklık, zaman, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı vb.

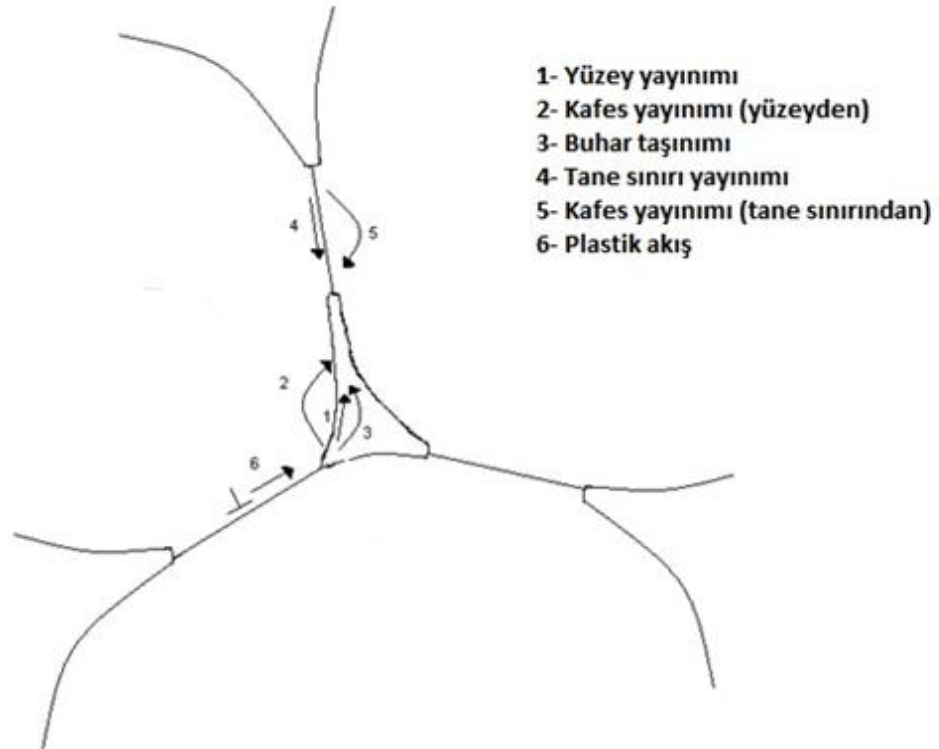
Temel olarak sinterleme işlemi katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olarak ikiye ayrılmaktadır. Katı hal sinterlemesi, sıkıştırılmış tozların katı halde sinterleme

sıcaklığında yoğunlaşmasıyla, sıvı faz sinterlemesi ise sinterleme esnasında sıvı bir fazın bulunması ile gerçekleşmektedir (Kang, 2005).

2.1.3.1 Katı hal sinterleme

Katı hal sinterleme işlemi koruyucu gaz içeren bir fırın içerisinde, ana metalin ergime noktasının altında, $T_s < T_e$, bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu proses yüzey alanında azalmaya, sıkıştırılmış parçanın dayanımında artışa ve çoğunlukla çekmeye yol açmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi, gözenek sayısını azaltmakta ve gözenek şeklini pürüzsüz hale getirmektedir. Ayrıca tane büyümesi görülebilmektedir (Upadhyaya, 2000).

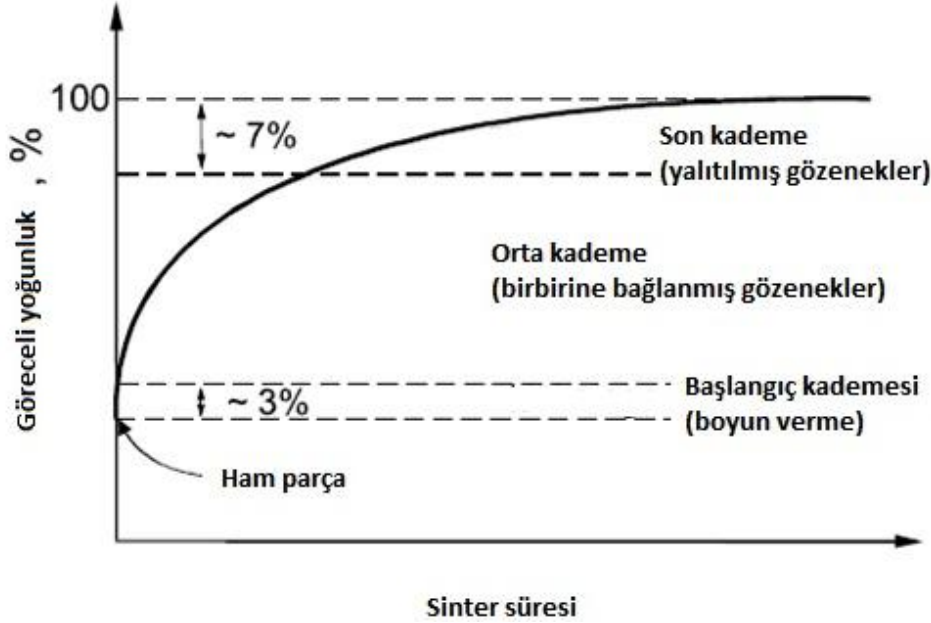
Birçok değişken kademe ve kitlesel dönüşüm mekanizmaları sinterlemeyi kontrol etmektedir. Yüzey yayınımlı dönüşüm mekanizması, hacimsel yayınımlı, tane sınırı yayınımlı, viskoz akışı, plastik akış ve hatta katı yüzeyden buhar taşınımlı gibi kitlesel hareketleri içermektedir (German, 1996). Sinter sırasındaki çeşitli mekanizmalar Şekil 2.15’de görülmektedir:



Şekil 2.15: Temel sinterleme mekanizmaları (Upadhyaya, 2000).

Katı hal sinterleme işlemi üç kademeyle gerçekleşmektedir (Şekil 2.16). Bu kademelere ek olarak parçacıkların ilk temasa geçtikleri anda zayıf kohesif bağlar oluşmaktadır. Başlangıç kademesi genellikle ısıtma sırasında oluşur ve parçacıklar

arası oluşan boyunun hızlı tane büyümesi ile karakterize olmaktadır. Önemli bir boyun büyümesi varsa da, boyunun gerçek hacmi ufaktır. Dolayısıyla bu bölgedeki kütle de azdır. Orta kademedede, gözenek yapısı pürüzsüz ve birbirine bağlı neredeyse silindirik bir yapı hali alır. Yalıtılmış gözenekler sinterlemenin ve yavaş yoğunlaşmanın son kademesinde görülmektedirler (Johnson, 1993).



Şekil 2.16: Toz ham parçanın yoğunlaşma eğrisini ve üç sinterleme kademesini gösteren şema (Kang, 2005).

2.1.3.2 Sıvı faz sinterleme

Sıvı faz sinterleme işlemi, birden fazla bileşen içeren pelet malzemelerin katılaşma çizgisi üzerinde bir sıcaklıkta olması ve ortamda sıvı varlığı ile gerçekleşmektedir. Katı hal sinterlemesinden farklı olarak, sıvı fazdan hızla malzeme taşınımı dolayısıyla mikroyapıdaki değişim de hızlı olmaktadır (German, 1985). Sıvı faz ile birlikte sinterlemenin kimyasal reaksiyonlara yol açmama durumu çok az görülmektedir. Fakat basit durumlarda bu reaksiyonlar etkili bir tesir göstermezler, yüzey etkisi daha baskındır. Bundan dolayı ana parametreler; i) sıvı fazın miktarı, ii) viskozitesi, iii) katıya bağlı ıslanabilirliği ve iv) katının sıvıdaki ve sıvının katıdaki çözünürlüğü (Boch, 2001).

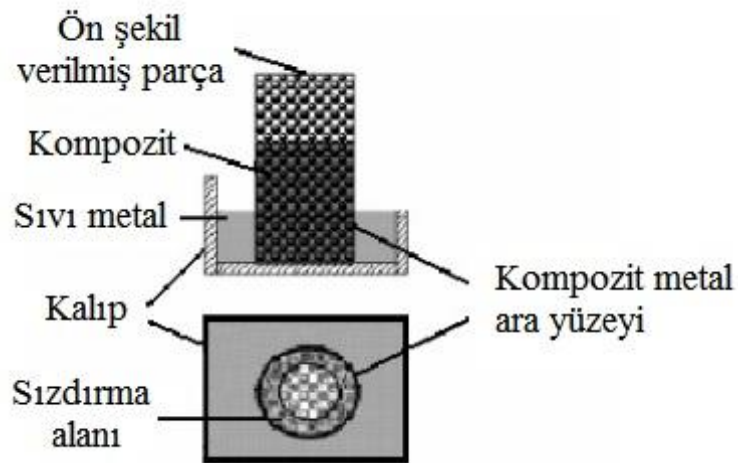
Homojen ve heterojen sistemler olmak üzere iki tip sıvı faz sinterlemesi mevcuttur. Heterojen sistemlerde, katı malzeme sinterleme sıcaklığına kadar ısıtılır ve sıvı faz, sinterleme boyunca şekillenmeye devam eder ve soğuma sırasında katılaşır. Homojen sistemlerde ise, sıvı faz matris içerisinde çözünerek aşama aşama kaybolur.

Genel olarak sıvı faz sinterlemesinde parçacıkların yeniden yerleşim aşaması, çözünme – yeniden çökelme aşaması, sıvı özümlemesi ve katı hal tane büyüme aşaması olmak üzere dört aşama görülmektedir (Ring, 1996).

Bugün sıvı faz sinterlemesi ile dental porselenler, karbür kesici takımları, otomotiv bağlantı rotları ve refrakter seramikleri gibi ürünlerin üretiminde uygulanmaktadır (Upadhyaya, 2001).

2.1.4 Sızdırma yöntemi

Sızdırma işlemi en genel anlamda sinterlenmiş bir malzemenin gözeneklerini bir sıvı metal veya alaşım ile doldurma işlemidir (Şekil 2.17). Bu olayda sinterlenmiş katının ergime noktası, sızdırılan metal veya alaşımdan yeteri kadar yüksek olmalıdır (Schwarzkopf, 1956).



Şekil 2.17: Sızdırma yönteminin genel aşamalarını gösteren şema (Rodriguez-Reyes, 2003).

Sızdırma işlemi sırasında sıvı, katı kütlesi veya cephesi boyunca hareket etmekte veya peletlenmiş toz katı fazının gözeneklerinden içeriye doğru nüfuz etmektedir. Bu işlem sıvı faz sinterlemesine benzeyen, fakat bileşenlerden yalnızca birinin ergiyip pelet içerisinde dağılmasıyla farklılaşan bir sistemdir. Büzülme/çekilme ve parçacık yerleşimi ile boşluklar dolmaktadır. Sızdırma esnasında sıvı, dışarıdan doğru katıdaki gözenek ile temas kurmakta ve gözenek içerisindeki boşluktan meydana gelen kılcal çekme kuvveti ile içeriye dolmaktadır. Sistemin toplam yüzey serbest enerjisindeki azalma sızdırma sırasında gerekli bir önkoşul olmaktadır ve katı – sıvı faz sisteminin sızdırma için uygunluğunu belirtmektedir. (Schwarzkopf, 1950)

Dışsal bir kuvvetin etkisi ile gözeneklere nüfuz eden sıvının yarattığı çevresel basınç, kılcal çekme hareketinin değişimine yol açmaktadır. Hidrokarbonlar, organikler ve ametal dolgu malzemeleri kullanılarak emdirme yöntemi ile sinter ürünlerinin gözenekleri doldurulmaktadır. Uygun bir sızdırma işlemi, yüzey serbest enerjili katı – sıvı faz sistemi için aşağıdaki özellikleri ile sağlamak için yapılır (Goetzel, 1951):

- Yüksek basınçta presleme, tekrar presleme, dövme, ekstrüzyon veya sıcak presleme gerektirmeden yüksek yoğunluk,
- Geleneksel T/M uygulamalarını, işlemlerini ve imalatlarını kullanarak büyük boyutlarda hassas ve karmaşık şekiller,
- Değişik bileşimlerde katmanlı T/M parçaları,
- Standart kaynatma ve kaplama yöntemlerine olanak tanıyan yüzey karakteristiği,
- Gelişmiş işlenebilirlik, şekillendirilebilme yeteneği,
- Makul ölçülerde kontrol edilebilir faz dağılımı,
- Gözenekler içerisindeki açısal gerilmelerin en aza inmesi nedeniyle iyi mekanik özelliklerin sağlanması,
- Etkin bir ısı işlem sonucu dayanımın ve tokluğun artırılabilmesi.

Bu işlemin gerçekleşmesini sağlayan en önemli kavram *ıslanma*dır. Bir sıvının damlası düz veya yatay durumdaki katı bir yüzeye konulduğu zaman, denge şekline gelinceye kadar yayılır. Bu arada oluşan katı – sıvı yüzeyi ile gaz fazının yüzeyi arasındaki açıya *temas açısı* denir. Bu açı, damla çeperindeki yüzey gerilim kuvvetlerinin denge durumuna bağlıdır. Damla çeperi ise bu üç fazın kesiştiği ve *kıyı şeridi* olarak adlandırılan çizgidir. Genel olarak eğer temas açısı 90° 'den küçükse sıvıya *ıslatıcı*, 90° 'den büyükse *ıslatmayan* denir. Bir sıvı, genellikle kendi ile benzer kimyasal yapıdaki ve benzer yüzeyler arası enerji yoğunluğuna sahip katıları ıslatır (Nelson, 1996)

2.1.4.1 Sızdırma yöntemi mekanizması

Katı fazdaki gözenekli yapıyı sıvı fazla doldurmak için sızdırmadan sonraki toplam serbest yüzey enerjisinin, katı ve sıvı fazın kendi serbest yüzey enerjileri ve katı – sıvı yüzeyler arası enerji de dâhil olmak üzere sızdırma öncesinden düşük olmalıdır. Bu durumda, katı ve sıvının serbest yüzey enerjileri ile yüzeyler arası katı ve sıvı serbest enerjisi arasında şu bağıntı verilebilir (Semlak, 1957):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos \theta \quad (2.1)$$

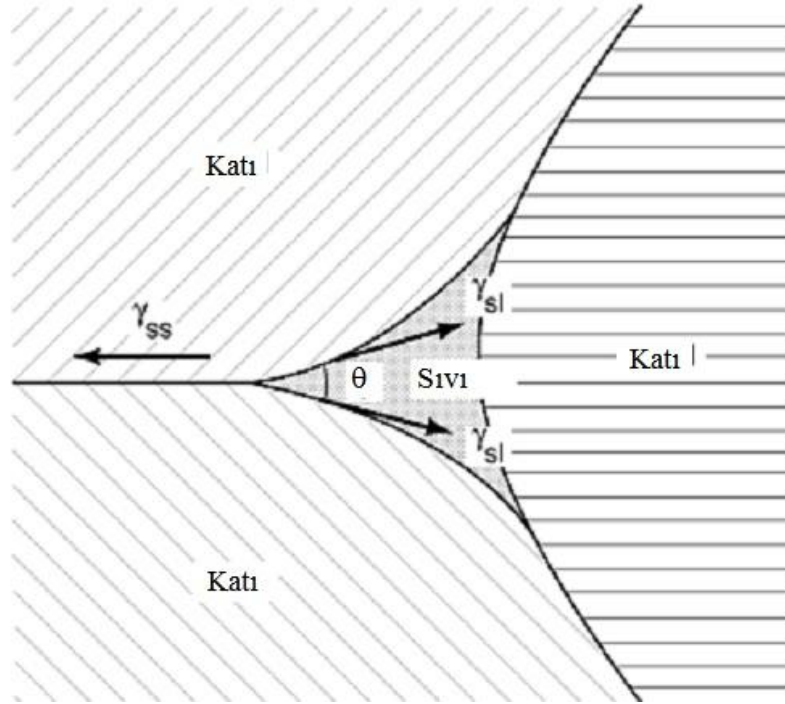
Burada

γ_{sl} : Katı – sıvı yüzeyler arası serbest enerji

γ_s ve γ_l : Katı ve sıvının serbest yüzey enerjileri

θ : Katı – sıvı arası temas ya da ıslatma açısıdır

Islatma açısı (dihedral açısı) iki düzlem arasındaki açıya verilen addır (Şekil 2.18). Eğer katı parçacık veya tane ile sıvı faz kesişimindeki dihedral açı sıfıra ulaşırsa, sıvı metal katının tane sınırları arasından sızma eğilimine girmektedir. Bu bağlantıya göre düşük ıslatma açısı (yani katının sıvı tarafından ıslatılma eğilimi) sızdırmayı kolaylaştırmaktadır (Kimura, 1959).



Şekil 2.18: Kısmi sızmakta olan sıvı faz ile birlikte iki kesişen tane arasındaki dihedral açı ve yüzey enerjisi dengesini gösteren şekil (Semlak, 1957).

Islanmış bir sıvı eriyik için kılcal basınç ΔP , gözenek boyu d ile ters orantılı olacak şekilde değişir ve böylece şu bağıntı ortaya çıkmaktadır (German, 1994):

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{d} \quad (2.2)$$

Burada γ sıvının yüzey enerjisi ve θ ise temas açısıdır. Böylelikle sızdırılan sıvının kılcal etkilenişi, küçük gözenek boyu ve küçük birleşme açılarıyla gerçekleşmektedir (German, 1994).

Sızdırma işleminin verimi, diğer bir deyişle sızma performansı “Poiseulle kanunu” göz önüne alınırsa, akışkan ya da sıvının kılcal bir ortamdan geçme oranıyla ilişkilendirilebilir. Bu benzerlikten yola çıkarak tam olarak ısıtılmış bir gözenekli yapının içindeki sıvı metalin yükselme veya yayılma oranı için aşağıdaki eşitlik verilerek sızdırmanın erken safhalarında yükselişin parabolikliği açıklanmıştır (Semlak, 1958):

$$h = \sqrt{\left(\frac{R_c \gamma t}{2\eta}\right)} \quad (2.3)$$

Burada h: Artışın yüksekliği

t: Zaman

η : Sıvının viskozitesi

R_c : Ortalama kılcal yarıçap olarak verilmektedir.

Sızdırmayı etkileyen faktörler aşağıda verilmektedir:

- İskelet yapının katı parçacıklar ya da tanelerden oluşmuş bir ağ yapısı göstermesi ve mümkün olduğunca kapalı gözeneklerden arınmış bir yapıda olmalıdır (Shaler, 1965, Goetzel 1964).
- Sızdırılan metalin ergime sıcaklığının oluşacak kompozit malzemenin endüstriyel kullanımındaki çalışma sıcaklığından yeteri kadar yüksek olmalıdır (Shaler, 1965; Goetzel 1964).
- İdeal sıvı metalin, katı iskelet taneleriyle arasındaki temas açısının sıfıra yakın olmalı ve katı – sıvı arasında herhangi bir tepkime gerçekleşmemelidir (Shaler, 1965; Goetzel 1964).
- Kılcal sızma, vakum sistemi kullanılarak geliştirilebilmekte ve istenmeyen uçucu safsızlıklar ergimiş metalden kolayca ayrıştırılabilmektedir (Shaler, 1965; Goetzel 1964).
- Basınç değişimi, sızdırmayı etkileyen bir diğer değişkendir. Sistemde bir basınç değişimi oluşturulması, sızdırma işleminin kılcal davranışa ve ıslanmaya daha az bağımlı hale gelmesini sağlamaktadır (Shaler, 1965; Goetzel 1964).
- Bileşenler arasında katı çözelti oluşumunun düşük olması her zaman avantajlı bir durum olmaktadır. Bir miktar çözünmenin olduğu koşullarda, sıvı metal iskelet malzemesini daha fazla çözerse sızdırma hızında düşme

görülebilmekte ve bu sebeple sızdırma süresinde artış oluşabilmektedir (Matsumura, 1960).

- Sızdırılmış malzemenin yapısal özellikleri malzemenin mikroyapısıyla ilişkilidir. İki katı tane veya parçacık ile sıvı faz arasındaki sınırlar arası dihedral açı sıfıra yaklaşırsa sıvı metal tane sınırı boyunca sızabilir. Böylelikle kapalı gözenekler doldurulabilmektedirler. Fakat bu mekanizma katı taneler arasındaki bağların kopmasına ve dayanımın azalmasına yol açabilmektedir (Kaysser, 1981).

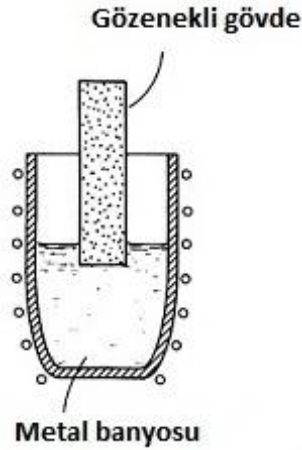
2.1.4.2 Sızdırma teknikleri

Sızdırma teknolojisinin geliştirilmesi süresince çeşitli yöntemler denenmiş ve uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemlerin birçoğu az veya çok miktarlarda toz metalurjisi endüstrisinde kullanılan prosedür, donanım ve araçlardan yararlanmıştır. Bununla beraber, ürün kalitesini arttırmak adına özellikle bir takım araçlar, bağlantı parçaları, ekler ve kalıplara ihtiyaç duyulmuştur. Örneğin bir parçanın şeklindeki karmaşıklık veya iskelet ile sıvı arasındaki muhtemel bir tepkime nedeniyle malzeme karbon esaslı, seramik gibi seçeneklerle işlem gerçekleştirilmektedir (Lee, 1998).

Kullanılan fırın, zaman ve sıcaklığın kontrolüne uygun olmalıdır. Aynı zamanda sıvının sızdırma sırasında gözenek yapısı içinden geçişine dikkat edilmelidir. Gözenekler dolduktan sonraki oksitlenme gibi tepkimelerin olmaması için koruyucu atmosferde işlem gerçekleştirilmelidir. Kullanılan metal tozlarının parçacık boyut dağılımı istenilen gözeneklilik veya işlem durumuna göre uygun seçilmeli ve karıştırma işleminden sonra ön şekillendirme (sıkıştırma) basıncı sıvı metalin sızmasına izin verecek düzeyde tutulmalıdır (Lee, 1998)

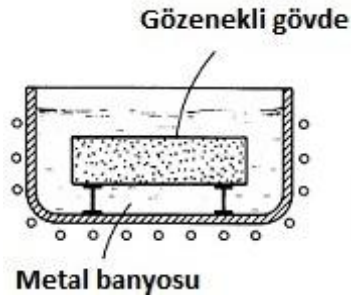
Bu gibi sorunları ortadan kaldırmak ve daha iyi bir sızdırma işlemi gerçekleştirmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Kılcal banyo sızdırması yönteminde, Şekil 2.19'daki gibi iskelet yapı bir pota içerisinde bulunan sıcak metal banyosuna daldırılır. Böylelikle sıvı, kılcal kuvvetler vasıtasıyla malzeme içine girer ve yükselerek boşlukları doldurur (Kang, 2005).



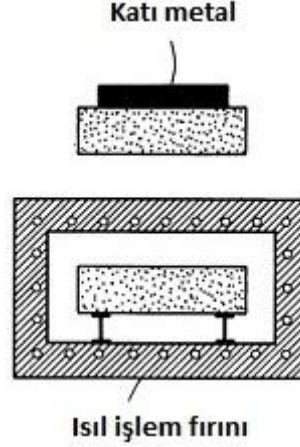
Şekil 2.19: Kılcal banyo sızdırması (Kang, 2005).

Tamamen banyoda sızdırma yönteminde, Şekil 2.20’de görüldüğü gibi iskelet tamamen banyo içerisine daldırılır. Sızma bütün çeperlerden merkeze doğru ilerler. Böylelikle gözeneklerdeki hava ve sıvı yer değişimi sıvı içinde sadece yayınma ile gerçekleşir. Hava kabarcıklarının çıkışını engellemek için iskelet sıvıya yavaşça veya kademeler halinde indirilmelidir. Ergimiş sıvı, gözenekli malzemenin bir kısmına titreşimli bir kap içerisinde dökülebilir. Vakum kullanılarak gaz ulaştırma gerçekleştirilir. Banyoda sızdırılacak kısımdan daha fazla miktarda ergiyik bulunması kaçınılmazdır (Kieffer, 1949).



Şekil 2.20: Tamamen banyoda sızdırma (Kang, 2005).

Temas sızdırması yönteminde, sızdırılacak metal tozları preslenerek peletlenir ve serbest haldeki iskeletin üzerine konulur (Şekil 2.21). Isıtma ve ergitme işlemleri ile gözeneklere sızar. Bu koşulda merkeze doğru bir sızmadan önce yüzey gerilimi oluşturan sıvı filmi, iskeletin bütün yüzeylerine dağılır. Gözeneklerdeki havanın alınması, vakum uygulamasıyla veya peletlenmiş sızdırılacak metalin, iskeletin altına konmasıyla sağlanır. Bu yöntem geleneksel sinterleme süreçlerinin bir uyarlamasıdır ve üretim süreçlerinde sızdırmayı kolaylaştırır (Kieffer, 1949).

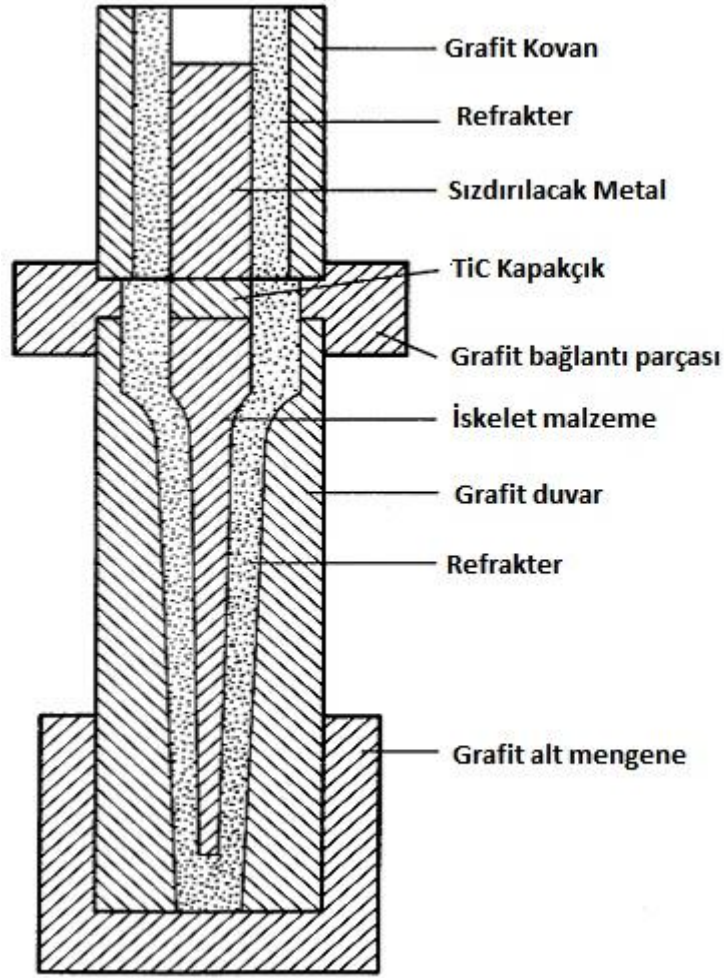


Şekil 2.21: Temas sızdırması (Kang, 2005).

Doğal akışlı sızdırma yönteminde, Şekil 2.22’de görüldüğü gibi iskelet üzerinde bulunan ergimiş sıvı havuzunun ağırlığıyla oluşan basınç, kılcal kuvvetlerin çoğalmasına yol açarak sızdırma işlemi gerçekleşir. Yardımcı basınç sıvının yüksekliğinin bir fonksiyonudur. Eğer kalıp kütlesi yeterince fazla ise, birden fazla iskelet beslenebilir. Bu durumda hassas dökümle benzerlik göstermesine yol açan topaklanma oluşabilir (Lavendel, 1959). Sızdırılmış ürünün atık sıvıdan ayrı tutulması için uygun bir sürgü kapak kullanılmalıdır. Eğer kapak ve iskelet malzemesi aynı bileşimde ise sıvı, kapağın bir kısmını çözer ve kısmen alaşım elementleriyle doyar. Böylece sızdırılmış ürünün yüzeyinde erozyon oluşumu önlenebilir (Kieffer, 1949).

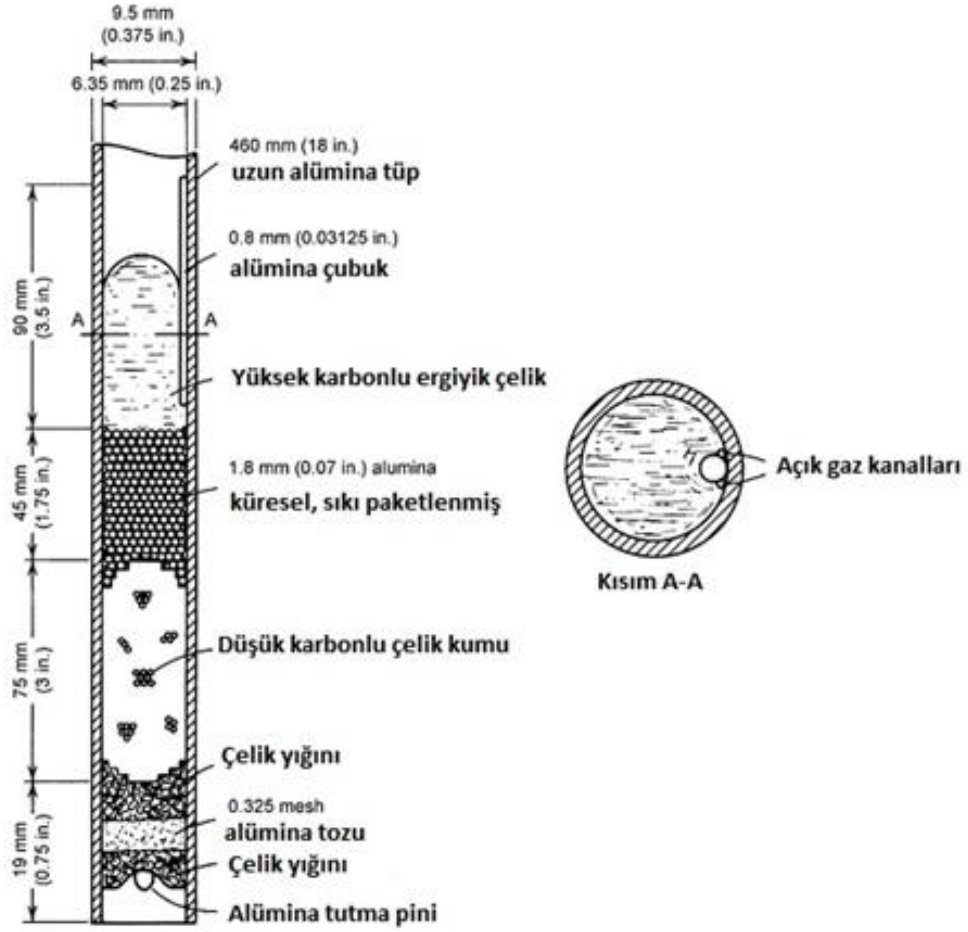
Dış basınç emdirmesi, sızdırılmak istenen sistemin düşük ıslanma, uygun olmayan gözenek dağılımı ve ebadı veya sıvının yüksek viskozitesinden dolayı kılcal kuvvetlerin yetersiz kalması gibi durumlar göstermesi durumunda malzemeye bir dış basınç uygulanarak sızdırma işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlem, daha çok emdirme olarak adlandırılır. Bu dış basınç, gaz veya sıvı yardımıyla veya bir silindir içindeki piston yoluyla ergiyiğin üzerine uygulanabilir (Şekil 2.23). Sızdırılan kütle, gözenekleri doldurmak için gereken miktarın üzerine çıkılmasıyla yapının tüm yüzeylerini ince ve sürekli bir film oluşturarak kaplayarak sınırlanmıştır (Langford, 1977). Böylece aşırı malzeme tüketimi engellenmektedir. Her ne kadar alt ve üst yüzeyler pratikte en çok kullanılan temas yüzeyleri olsalar da sıvı, metal iskeletin istenilen yüzeyi ya da bölgesi ile temas ettirilebilir. Sıvı, metale emdirilmeden önce veya emdirme esnasında uygun bir basınç kanalına yerleşmelidir. Bu yöntem, sızdırılacak ergiyiğin, bileşikteki yayınma hareketleri sonucu oluşmuş değişimlere

bağlı olarak sızma işlemi tamamlanmadan önce katılaşmaya eğilimlerinin olduğu sistemlere uygulanmaktadır (Langford, 1977).



Şekil 2.22: Doğal akışlı sızdırma (Lavendel, 1959).

Santrifüj basınçla emdirme yöntemi, sıvı metalin katının gözeneklerinden içeriye dış basınç yardımıyla emdirme yönteminin bir uyarlamasıdır. Bu proses santrifüj hassas döküm yöntemini kullanmaktadır. Ama daha fazla ateşe dayanım, kimyasal inert seramik kalıplar ve atmosferik kontrol gibi özel şartlar istemektedir. Buna ilaveten, ergimiş sıvının üzerindeki santrifüj kuvveti, iskelet üzerindeki ağır sıvının sızması nedeniyle segregasyona yol açabilir. Bu durum özel kalıp tasarımları, adaptörleri veya donanımları gerektirir (Langford, 1977).



Şekil 2.23: Düşük karbonlu çeliğin, yüksek karbonlu çelik ile dış basınç emdirmesi yöntemi kullanılarak sızdırılması işlemi (Lavendel, 1959).

Vakum sızdırması iki çeşittir. Birinci yöntemde vakum iskeletin uç kısmına uygulanarak ergimiş metal üzerindeki basıncın itici güç olması sağlanır. Böylelikle iskelet içerisinden geçen sıvı faza vakum oluşmuş olur ve dışarıdaki ergiyik ile içeriden geçen sıvı faz birbirinden uzak tutulur. İkinci yöntemde, bütün sızdırma işlemi bir vakum fırınında gerçekleştirilir. Özellikle kuvvetli gaz toplanması gereken sistemlere uygulanmaktadır. İskelet yapının ve sıvının sıcaklıklarını saptayamama ve kontrol edememe sorunu vardır (Goetzel, 1951).

2.1.4.3 Sızdırma sistemleri

Asıl sızdırma koşulları kesinlikle sağlanmış olsa bile, yüksek ergime sıcaklığına sahip tek bir metal veya bileşik gibi ikili sistemlere, daha düşük ergime sıcaklığına sahip metallerin sızdırılması çokça olmaktadır. Çizelge 2.2’de sıvı bölgede birbiri içerisinde çözünürlüğü tam ya da kısmi olan sistemlerden örnekler görülmektedir

(Kieffer, 1949). Ayrıca bu liste katı çözeltiler olarak çalışılabilecek sistemleri de içermektedir.

Çizelge 2.2: Temel metal sızdırma sistemleri (Kieffer, 1949). Siyah noktalar endüstriyel uygulamaları, diğerleri deneysel ve potansiyel bileşiklerini göstermektedir.

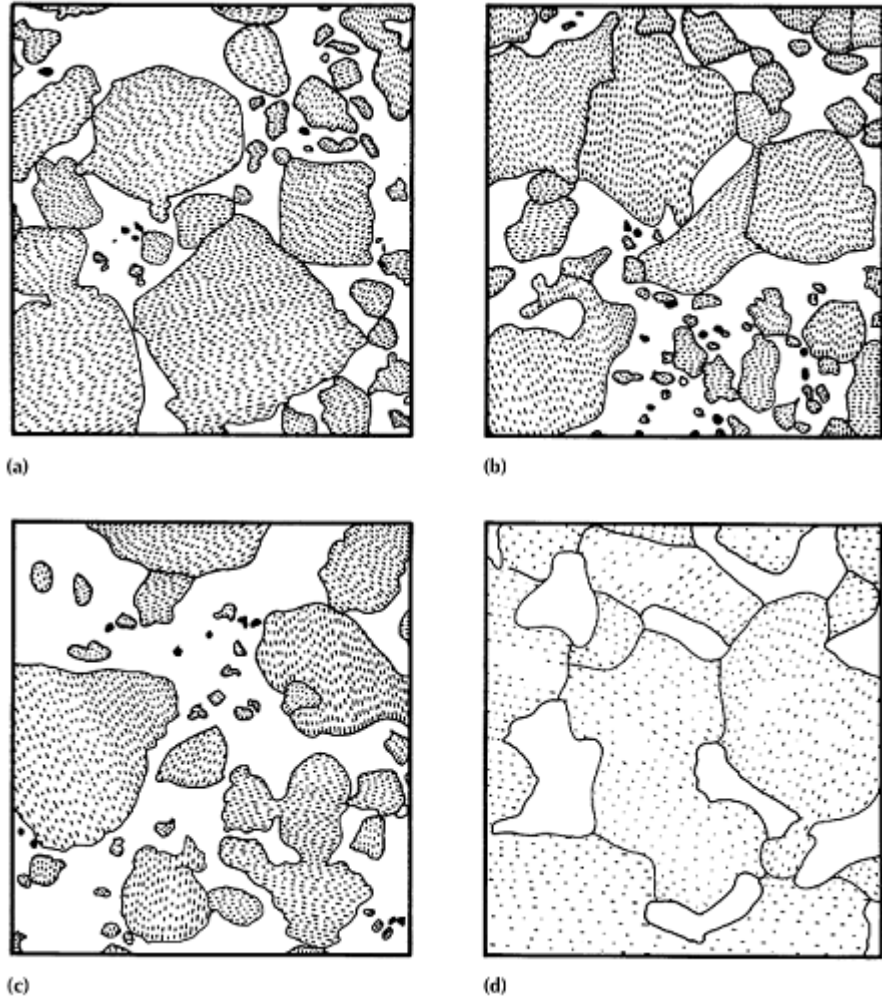
İskelet	Sızdırılacak Malzeme(ler)									
	Ag	Al	Bi	Co	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn
Ag			●							
Al									●	
Cr	○	○	○	○	●				○	
Cu									●	○
Fe	○	○	○		●		○		●	○
Mg										○
Mo	●	○	○		●		○	○	○	○
W	●	○	○	○	●			●	●	○
WC	●			●	○	○		●		

Refrakter özellikli metal esaslı kompozit yapılar, volfram-bakır, volfram-gümüş, molibden-bakır ve molibden-gümüş sistemleri sızdırma yöntemi ile üretilen en eski T/M ürünleri içerisinde yer alırlar. Refrakter metallerin ergimiş gümüş içerisindeki çözünürlüğü en az, ergimiş bakır içerisindeki çözünürlüğü ise sıfırdır. Mükemmel ıslanma karakteri ile birlikte, bu özellikler sızdırma için ideal koşullar yaratmaktadır.

Sızdırma yöntemi ile bir araya getirilen iki fazın oranı hacimce % 35’den % 90’a çıkabilmektedir. Üst sınır, preslenmiş ve sinterlenmiş refrakter metal içerisindeki birbirine bağlı gözenek yapılarıyla, alt sınır ise toz seçimi ve davranışıyla kontrol edilebilmektedir. Bu tip refrakter metallerden parçacık boyutu 50 µm – 400 µm aralığında olanlar daha keskin kristal köşelere sahiptirler. Bu metaller mekanik işlenmiş, sinterlenmiş ya da hurda metallerle sızdırma işlemine dahil edildiklerinde beraberlerinde yüksek erozyon ve aşınma direnci getirirler (Goetzel, 1950).

Refrakter metal iskeleti genellikle sızdırma öncesi ön sinterlemeye tabi tutularak dayanım ve kohezyon artırılır. Sinterleme sıcaklığı, toz parçacık boyutu ve şekline,

preslenme basıncına ve nihai bileşime uygun olarak ve çoğunlukla sızdırılacak metalin yaklaşık 100°C (180°F) üzerinde seçilmelidir. Yüksek sıcaklıklar çok fazla tane büyümesi ve çekmesi eğilimine yol açarlar. Bu durumda da, sızdırma esnasında başarılı bir sızdırma işlemi için gerekli olan birbirine bağlı gözenek sistemindeki bağlar parçalanabilmektedir. Şekil 2.24 artan sinter sıcaklığı ile birlikte volfram tanelerinin büyümesini ve özellikle 1600°C üzerinde sızdırılmış bakır fazının dağılımındaki değişimi göstermektedir (Goetzel, 1950).



Şekil 2.24: Ergimiş bakır içerisine daldırılmadan önce sinterlenmiş volfram mikroyapısının farklı sıcaklıklardaki şematik gösterimi; (a) 1100 °C (b) 1350 °C (c) 1600 °C (d) 2800 °C; 500×, (Schröter, 1931).

Devamlı iskelet fazına sahip sızdırılmış yapıların yaklaşık % 65'i yalnızca talaşlı işlenebilmektedir. Bunun nedeni refrakter metallerin, yüksek sıcaklıkta plastik şekillendirilebilir sünek metal iskelet içerisinde dağınık halde disperse olmasıdır (Kieffer, 1949). Sızdırılmış ürünün lehimlenmesi, sert lehimlenmesi veya kaplanması genellikle pürüzsüz yüzey filmleri veya yüksek içerikli sızdırılacak metal içeriği yardımıyla gerçekleştirilir.

Karbür esaslı sistemler içerisinde olan volfram karbür – kobalt veya titanyum karbür – nikel sistemlerinin sıvı faz sinterlemesi için iki fazın ötektik noktasından yararlanılmaktadır. Metal matris içerisinde karbürlerin sınırlı çözünür olması, bağ yapmayı kolaylaştırmaktadır. Yoğunlaşma sırasında sıvı boyunca karbon ve metal yayılımı, karbür – metal faz sınırları arasındaki tepkimelerden daha az öneme sahiptir. Bu tip sistemlerde karbür parçacıklarının rijit bir iskelet yapı oluşturacak davranış sergileyip sergilemedikleri bilinmemektedir. Fakat karbür kristalleri ve sıvı metal arasındaki yüzeyler arası gerilim anizotropik olduğu bildirilmiştir (Lend, 1980).

Soğutma sırasında sıvıda çözünmemiş haldeki bazı veya çoğu karbon ve metal atomları tane sınırlarında çökeltirler. Eğer ilk olarak rijit haldeki iskelet şekillendirilir ve sonrasında sıvı faz gözeneklere sızdırılırsa bu mekanizma düzeltilebilmektedir. Matris metalin karbon ve iskelet metal ile doygunluğa ulaşması ile birlikte sıvı faz daha az iskelet metali çözmekte ve şekil bozulması engellenebilmektedir. Karbür birleşimi ve tane büyümesi de bu esnada azalmaktadır. Metal katkılı karbürlerin, ilk olarak üretimleri karbür iskeletlere alaşımlanmamış bağlayıcı metallerin sızdırılması ile gerçekleştirilmiştir (Kieffer, 1950). Daha sonra bağlayıcı metal, bir miktar iskelet malzemesi ile ön alaşımlanarak temas yüzeylerinde oluşabilecek erozyon engellenmektedir. Özellikle bu olay tek ve çift karbürlere kobalt ve nikel alaşımlarken görülmektedir (Baumhauer, 1927).

Mikroyapı, karbürün kristalik karakterini yansıtır. Tam sızdırılmış bölgelerde, tane boyutlarında ve morfolojisinde mikroyapı farklılıkları görülmez. Volfram karbür iskelete sızdırma işlemi ile dikdörtgen ve üçgen taneler elde edilebilmektedir. Titanyum karbür içinse, kübik kafesler yuvarlak taneler olarak kendisini gösterir. Volfram karbür ve titanyumun veya titanyum ve molibdenin katı çözelti tanelerinin köşeleri hafifçe yuvarlanmaktadır. Volfram karbür ve titanyum karbür iskeletler için, özellikle başlangıç tozlarının fazla karbon taşıması durumunda, sızdırma işleminin zayıf kaldığı bölgelerde grafit çökmesi görülür (Goetzel, 1950). Örnek bir karbür sızdırma işlemi olarak WC içerisine % 100 Co ve % 75 Co - % 25 WC sızdırılması ile elde edilen sistemler verilebilir. Her iki sistemde de sertlik değerleri birbirine yakın (sırasıyla 87 ve 86) ve mikroyapıları gözenekli ve grafit çökelmiş olarak elde edilmiştir. İlk sistemin yüzey durumu incelendiğinde erozyon görülmüş; fakat ikinci sistemde erozyona rastlanmamıştır.

Demir esaslı sistemlerde, katı demir ve sıvı bakır arasındaki termodinamiksel birleşme ilgisi gözenekli T/M ürünlerin sızdırma yöntemiyle elde edilmesine olanak tanımaktadır. Daha ötesi, çeliğin mükemmel ıslanma karakteristiği, apayrı yapıların sızdırma işlemi sırasında birbirine bağlanmasına olanak sağlamaktadır. Pelet malzeme ve döküm veya dövme malzemeleri veyahut karmaşık veya düz (*offset*) üretilmiş ürünlerin yarısı bu şekilde birbirine bağlanabilir. Bu tip çalışmalar ilk olarak Birinci Dünya Savaşı sırasında gerçekleştirilmiş ve 1940'ların sonunda ilk ürünler elde edilmeye başlanmıştır (Reimann, 1921; Gebauer, 1921, Peters, 1946). Özellikle demir – bakır sinter ürünlere göre daha iyi mekanik özelliklerin sızdırma ile elde ediliyor olması, bakırın ticari olarak çok fazla önem kazanmasını sağlamıştır (Kopecki, 1946).

Demir dışı sistemlerde, yüksek ergime noktasına sahip temel demir dışı metaller, düşük ergime sıcaklığına sahip birçok metalle sıvı bölgede termodinamiksel olarak uygunluk göstermektedir. Sonuç olarak örneğin kobalt ve nikelin iskelet yapıları altın, aynı şekilde bizmut, kurşun ve antimuan gibi bir sürü düşük ergime sıcaklığına sahip metalle tam olarak doldurulabilmektedir (Kieffer, 1949; Goetzel, 1946).

3. MALZEME SEÇİMİ

Kayıpsız akım geçişi ve işlem sürekliliği beklentisi olan elektrolitik kontaktör malzemeleri, gümüş esaslı, bakır esaslı, grafit esaslı kompozit malzemeler ile saf elementlerden seçilmektedir. Bu bağlamda, birbiri içerisinde çözünürlüğün ihmal edilebilir olduğu birçok çalışmada kullanılan ideal sistemlerden birisi olan WC – Cu sistemi çalışmamız için seçilmiştir.

3.1 Volfram Karbür (WC)

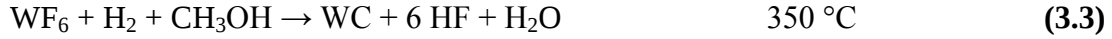
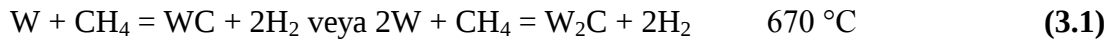
Volfram, atom numarası 74, atom ağırlığı 183,85 gr/mol olan ve kimyasal simgesi W ile gösterilen, yoğunluğu 19,3 g/cm³ olan, 3482 °C'de eriyen kimyasal bir elementtir. Çok sert, ağır, çelik gibi gri ya da beyaz renge sahip geçiş metallerinden biri olan volfram, volframit ve şeelit içeren madenlerde bulunur. Volfram, sağlam fiziksel yapısı ve alaşım olmayan maddeler arasında yüksek erime sıcaklığı olan önemli bir maddedir. Bu elementin karbon atomuyla yaptığı bileşik sonucunda kendisinden daha sert olan volfram karbür bileşiği elde edilir. Metalle ametal arası özelliklere sahip olan volfram karbür, yüksek kimyasal dirence sahiptir. Yüksek mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığı özellikleriyle birlikte birçok alanda kullanım yeri bulmaktadır (Ettmayer,1994).

3.1.1 Volfram karbürün üretim süreçlerinin tarihçesi

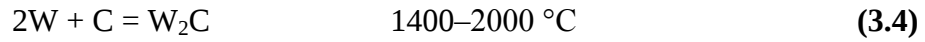
İlk geliştirilen yöntem H.Moissan tarafından WO₃'ün karbon ile redüklenmesi ile W₂C'nin eldesidir. Fakat bu yöntemde ergiyik haldeki volfram cevherine kalsiyum karbür bağlayıcı olarak eklenmekte ve daha sonra karbürleme işlemi yapılmaktadır. Çok yüksek sıcaklıklar gerektiren bir işlemdir. Bu üretim şeklinin kötü yanı teorik olarak % 6 civarı karbon içermesi gereken volfram karbür, uygun soğutma ve ısıtma şartlarının sağlanamaması ve bağlayıcı miktarının dengelenememesi sonucunda WC – W₂C ötektik bileşiminin oluşmasıdır. Bu bileşik hacimce % 4 civarı C içermektedir (Kieffer, 1953).

Bir diğer yöntem başka bir metal kullanılarak WC elde edilmesine dayanmaktadır. WO₃, demir ve karbon ilavesiyle ergitilerek ve kimyasal olarak yalıtımla % 93,5 W ve % 6,1 C içeren WC bileşiği elde edilebilmektedir (Kieffer, 1953). Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken nokta kullanılan metal(ler)in ve empüritelerin yapıya karışmasıdır. Hızlı soğutma uygulandığında ya da gereğinden fazla C ilavesi sonucu Ni₃W₃C, Co₃W₃C gibi bileşikler elde edilebilmektedir (Kieffer, 1953).

Bir diğer yöntem S.Hilpert ve M.Ornstein tarafından ortaya konulmuştur (Kieffer, 1953). Bu yöntemde volfram tozlarının üzerine gaz halde karbondioksit ve metan – su buharı karışımı gönderilerek karbürizasyon yapılmaktadır (Kieffer, 1953).



Kabul edilmiş en etkili yöntemde ise E.Friederich ve L. Sittig, volfram tozları üzerine yalnızca karbon ve hava üfleyerek WC elde etmişlerdir (Hüttig, 1950). Teorik olarak bulunması gereken C miktarına en yakın miktar bu orandır (Kieffer, 1953). Reaksiyon:



D'elhuyar tarafından ilk kez uygulanan bir diğer ve geçerli metot ise oksit bileşiklerini doğrudan karbürlemektir (Kieffer, 1953). Bu reaksiyonları G.F. Hüttig ve V.Fattinger incelemiş ve volfram oksit bileşiklerini kullanarak WC üretebilmişlerdir (Hüttig, 1950).



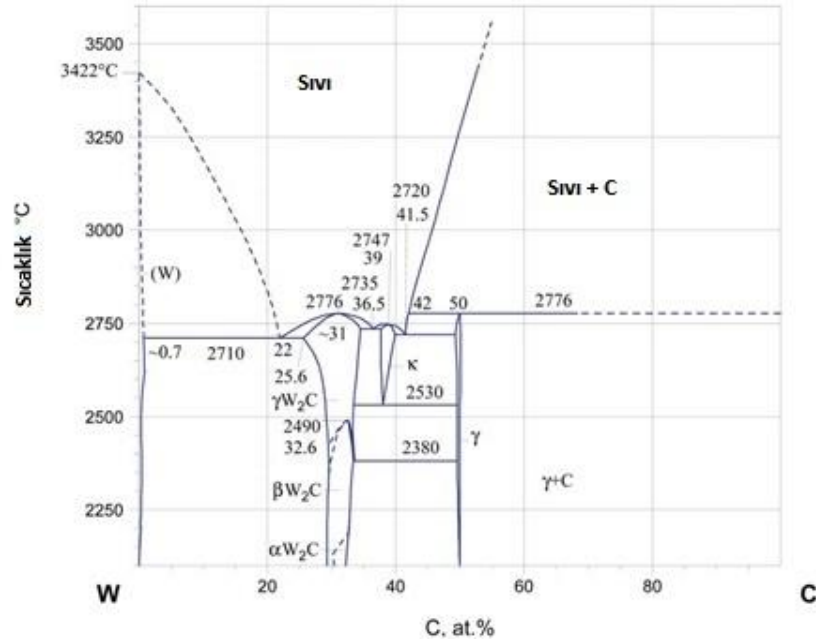
WC tozları, TaC, VC, TiC ve MoC gibi diğer karbürlerle beraber de hazırlanabilmektedirler (Kieffer, 1953).

3.1.2 Karbürizasyon

Her ne kadar volfram sert metal tozunu, doğrudan madenden, amonyum paratungstattan ((NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂) . 4H₂O) veya gaz karbürizasyonu ile üretmek mümkün ise de tercih edilen yöntem, volfram metal tozlarına, kontrollü bir şekilde

karbonun ilave edilmesidir (Hüttig, 1950). Bu ilave, parçacık boyutlarını kontrol eder ve sinterlenmiş sert metalin sonuç özelliklerini belirler. İlk olarak volfram tozu “siyah karışım” arzu edilen boyutlarda dağıtılır ve yüksek kaliteli (düşük kül ve sülfür içerikli) siyah karbon hazırlanır (Hüttig, 1950). Çünkü iki farklı toz önemli yoğunlukta, karbonun dağılımı garanti edilerek büyük bir dikkatle karıştırılmalıdır. Karıştırma, bilyeli değirmenler veya özel karıştırıcılar içinde yapılır. Bilyeli değirmenlerde, uygun karıştırma için 24 saat veya daha fazla zaman gerekebilir. Özel tasarlanmış karıştırıcılar ile 6 saat gibi daha hızlı karıştırma yapmak mümkündür (Kieffer, 1953).

Karbürizasyon işleminin amacı, ağırlık olarak % 6,13 C oranlı veya % 0,01-0,03 gibi düşük miktarlarda karbon içeren volfram karbür üretmektir. Siyah karışımdaki, siyah karbonun ilavesi, karbürizasyon şartlarına bağlıdır. Daha ince tozlar, daha fazla oksijen veya su buharı içerir. Karbürizasyon fırınındaki gaz akışı ve siyah karışımın miktarı, karbon kompozisyonundan ayrıca etkilenebilir (Schwetz, 2000). Şekil 3.1’de W – C ikili faz diyagramı görülmektedir:



Şekil 3.1: Volfram – karbon ikili faz diyagramı (Sara, 1965).

Karbürizasyon 1400°C’den 2650°C’ye varan sıcaklık aralığında hidrojenin varlığında yapılır. Hidrojen atmosferinde, siyah karbon ile gaz hidrokarbonların reaksiyonları (öncelikle metan, CH₄), volfram karbürü oluşturur (Schwetz, 2000).



Tane büyümesini önlemek için sıklıkla, küçük miktarlarda VC, TaC veya Cr_2C_3 ilave edilir. Bu ilaveler oksitler veya metaller şeklinde olabilir ve volfram veya siyah karbon karışımına uygun miktarlarda ilave edilir. Onlar ayrıca saf sert metaller olarak volfram karbür tozları ile karıştırılabilir. Tipik bir ilave oranı ağırlıkça % 0,5 – 2,0 arasındadır (Schwetz, 2000).

3.1.3 Volfram karbürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Volfram karbür, ağırlık % 6,13 C içeren, hegzagonal sıkı paketlenmiş, A3 kristal yapısına sahip, yoğunluğu $15,8 \text{ gr/cm}^3$, Mohs sertliği 9 üstünde, Vickers sertliği 1620 kg/mm^2 olan asitlere karşı ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen bir volfram – karbon bileşiğidir. Ergime noktası 2870°C , elektrik iletkenliği 53 mikrohm.cm , ısıl geçirgenliği $84,02 \text{ W/m/K}$ 'dir. Çekme dayanımı $0,35 \text{ GPa}$, Young modülü $668,35 - 713,82 \text{ GPa}$, yorulma dayanımı 2×10^6 çevrim ve Poisson oranı $0,24$ 'dür (Kieffer, 1953).

3.1.4 Volfram karbürün kullanım alanları

Volfram karbür, talaşlı imalatla kesici takım uçlarında, makine elemanlarında, yüksek basınca dayanması gereken basınçlı pompalarda, ısı değiştiricilerde, ısı kalkanlarında, dağcılık ve yürüyüş gibi salon dışı sporlar ayakkabılarında, tırmanma donanımlarında, elektrik direnci yüksek olması gereken yerlerde ve diğer metallerle bileşik halinde kullanılmaktadırlar (Schwetz, 2000).

Görüldüğü üzere, volfram karbürün kullanım alanları ağır sanayiden spor eşyalarına kadar geniş bir yelpaze göstermektedir. Bu alanlara elementer volframın başlangıç malzemesi olarak kullanılması ile üretilen çeşitli ileri teknoloji volfram ürünleri de eklendiğinde, çok geniş ve önemli kullanım alanlarına sahip olduğu ortaya çıkmaktadır (Schwetz, 2000). Sonuç olarak, volfram karbür dünyanın en sert malzemeleri arasında olmasının yanında, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemeti, yüksek kimyasal ve elektrik direnci gibi özellikleri sayesinde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır (Schwetz, 2000).

3.2 Bakır

Bakır, katı halde 8,96 g/cm³, sıvı halde 8,02 g/cm³ yoğunluğunda, 1083°C sıcaklıkta eriyen, YMK kafes tipine sahip elektrik iletkenliği oldukça iyi olan sünek bir malzemedir (Cowen, 2009).

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır (Cowen, 2009):

- Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
- Elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,
- Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasıdır.

3.2.1 Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır, periyodik cetvelde 1B grubundadır. Soy metal olup, eksi değerleri yoktur. Gümüş ve altın ile aynı gruptandır. Atom numarası 29, Atom ağırlığı 63,54'dır. Kararlı izotoplarının kütle numaraları 63 ve 65'tir. Radyoaktif izotoplarının kütle numaraları 58, 59, 60, 61, 62, 64, 66, 67 ve 68'dir. Spesifik (özellik) ısı 0,0919 cal/g/°C'dir. Sertliği (Mohs skalası) 3,0'dır. Elektron dizilişi 1s², 2s²2p⁶, 3s², 3p⁶3d¹⁰, 4s¹'dir. Değerliği +1 ve +2'dir. Erime ısı 50,6 cal/g'dır. Spesifik direnci 1,68 mikrohm'dur (Cowen, 2009). Hidrojenden pasif olup, civa, gümüş, altın ve platinden aktiftir. Bakıra oksijensiz asitler etki etmez. Oksijenli asitler yükseltgen olarak etki ederler. Bakır atmosferik şartlara oldukça dayanıklıdır. Kükürt ve bileşikler aşındırıcı etki yaparlar. Mukavemeti düşük, döküm ve kaynak kabiliyeti iyi değildir. Kübik yüzey merkezli A1 yapısı sebebiyle soğuk olarak şekillendirilebilir (Cowen, 2009).

Bakır, ısıyı ve elektriği en iyi ileten bir maden oluşu sebebiyle elektrik, telefon, telgraf, kablo ve telleri elektrik motorları, dinamolar, motor sargıları, şalterler ve daha birçok benzeri sınai araç ve gereçlerde, gemi yapımında da iç düzene ait tesislerde önemli yer tutmaktadır. Metal paraların yapımında da, diğer madenlerle birlikte alaşımlı olarak faydalanılmaktadır. Ayrıca atmosfer aşındırmasına karşı yeterli dayanıklılığı sebebiyle kanalizasyonlarda, binalarda, damlara konulan levhalarda ve bazı yapıların dış süslemelerinde de kullanılmaktadır (Cowen, 2009).

3.3 Elektrolitik Kontaktör Malzemeler

Elektrik gücünün ve bilgilerinin iletimi, elektrik akımının çok sayıda aygıttan ve birbirine doğrudan ya da teller veya ara kablolar ile bağlı bileşenlerden geçişi ile sağlanmaktadır. Güç iletimi, jenaratörden tüketiciye giden bu yolda 1000 civarında temas noktasından geçmektedir ki, bunların yaklaşık 100 tanesi açma/kapama şalterleridir (Féchant, 1995). Bu şalterlerin akım geçişini sağlamaları, geçiş sırasında kayba neden olmamaları ve işlemin sürekliliğini sağlamaları gerekmektedir (Schreiner, 1964).

Bu tip temas malzemeleri genellikle gümüş esaslı kompozit malzemeler olmaktadır. Bu malzemeler birçok elektrik devrelerinde, aygıtlarında ve açma/kapama şalterlerinde kullanılmaktadırlar (Féchant, 1995).

Açma/kapama şalterleri birçok gereksinimi karşılamak zorundadırlar (Behrens, 2003). Bunlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

- İşlem sırasında temas eden malzemeler arasında ark meydana gelmektedir. Buna *sıçrama* adı verilir. Sonuçta temas yüzeylerinde aşırı derecede ısınma oluşmakta ve her iki malzeme arasında kaynak görülebilmektedir (Féchant, 1995). Temas edecek malzemelerin kaynaklanma eğiliminin minimize edilmiş olması gerekmektedir.
- Akım taşıyan bu temas yüzeyleri birbirleri ile birkaç noktada temas etmektedirler. Az sayıda olan bu noktada ısı birikimi görülmektedir. Bu bölgelerden elektrik iletimi yüksek seviyede olmalıdır (Féchant, 1995). Bu nedenle malzemelerin temas anındaki dirençleri ve ısınma ile oluşturdukları etki en az olmalıdır.
- İşlem sonlandırılırken, ark temas malzemesi üzerinde ısıl bir yükleme oluşturmaktadır. Dolayısıyla, bu malzemelerin düşük erozyon oranına ve yüksek hizmet süresine sahip olması beklenmektedir (Féchant, 1995).
- İşlem sonrası malzemede ark nedeniyle herhangi bir değişim olmamalıdır. Temas malzemesinin içeriği, ark oluşumu ile ısıl işleme uğramayacak özellikte olmalıdır (Féchant, 1995).

3.3.1 Gümüş esaslı kompozitler

3.3.1.1 Gümüş/nikel ve gümüş/demir

Elektrolitik kontaktör malzeme olarak en çok kullanılan malzeme grubu gümüş/nikeldir. Gümüş (Ag) / Nikel (Ni) malzemeleri genel olarak toz metalurjisi (T/M) yöntemleri ile üretilmektedirler. Ag/Ni düşük temas direnci göstermekte ve nispeten basit bir şekilde işlem görmektedir. İşlem sırasında dielektrik/yalıtkan bir erozyon ürünü halini alırlar ve bu nedenle yerel uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Schreiner, 1964). Gümüş/demir esaslı temas malzemeleri gümüş/nikel'e göre yüksek temas direnci ve düşük korozyon davranışı gösterirler. Genellikle optimize edilmiş Ag/Fe esaslı kompozit malzemeler Ag/Ni yedeği olarak kullanılmaktadırlar (Vinaricky, 2002).

3.3.1.2 Gümüş metal oksitler

Ag/Ni ile karşılaştırıldığında gümüş/metal oksit kompozitleri çok daha yüksek kaynak direncine ve uzun hizmet süresine sahiptirler. Bu nedenle motorlar, kapasitörler ve lambalar gibi uygulamalarda gümüş/metal oksitler, yüksek akım direnci olması gereken anahtarlarda kullanılmaktadırlar. En genel kullanılanları Ag/SnO₂ ve Ag/CdO'dur. Bazı uygulamalarda Ag/ZnO and Ag/Fe₂O₃ görülmektedir. Bu malzemeler presipte *dâhili oksitleme* ve T/M yöntemleri ile üretilmektedirler (Behrens, 2003). Ag/metal oksitler profillerde, temas plakalarında, tellerde ve perçinlerde (*rivet*) kullanılabilirler (Behrens, 2003).

3.3.1.3 Gümüş/grafit

Kısa devre koşullarında yüksek kaynak direncinin gerekli olduğu düşük voltaj uygulamalarında Ag/C kontaktör malzemeleri geniş çapta kullanılmaktadırlar. Ag/C anahtar elemanları döküm yoluyla üretilmektedirler. Bunun nedeni elektrik devre kesicileri, motor devre kesicileri, foucoul devre kesicileri ve güç devre kesicileri için IEC tarafından istenen standartları karşılamaktır (Behrens, 2003). Bu malzemelerin olumsuz yönleri düşük erozyon direncine ve kısa hizmet ömrüne sahip olmalarıdır.

3.3.1.4 Gümüş/volfram, gümüş/volfram karbür ve gümüş/molibden

Ag/W malzemeleri ağırlıkça % 20 - % 80 arasında değişen volfram (W) içeriği ile devre kesicileri uygulamalarında ev içi ve sanayinde kullanılmaktadırlar (Allen,

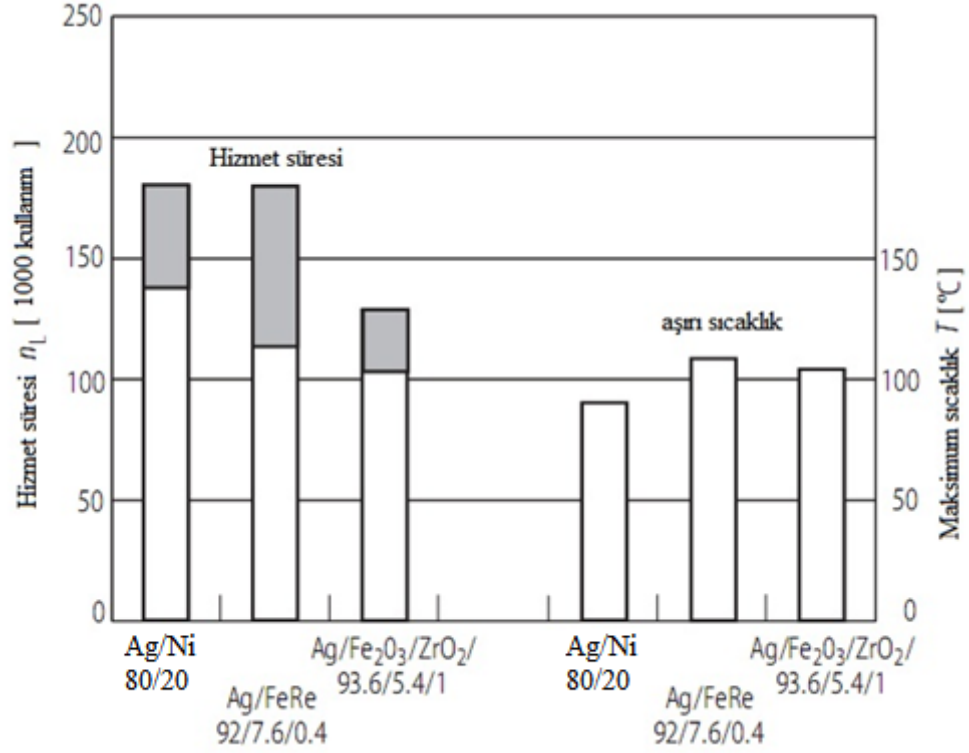
2000). W esaslı malzemeler yüksek aşınma direnci ve sodyum tungstat fazını oluşturarak hava ile temas sırasında oksidasyona karşı direnç göstermektedirler. Ag/W malzemeleri geleneksel T/M yöntemleri ile üretilmektedirler. % 60 üzerinde W içeriğine sahip Ag/W malzemeleri sızdırma tekniği ile üretilebilmektedirler (Allen, 2000). Burada unutulmaması gereken, W, WC veya Mo parçacık boyutunun ve içeriğinin kontaktör malzemenin üretimine ve elektrik özelliklerine olan dikkate değer etkisidir (Çizelge 3.1), (Slade, 1999).

Çizelge 3.1: W/Ag, WC/Ag ve Mo/Ag malzemelerinin özellikleri (Slade, 1999).

Malzeme	Ag içeriği (ağ. %)	Yoğunluk, gr/cm ³	Sertlik, HV10 (GPa)	Elektrik İletkenliği, m/Ω.mm ²	Isıl İletkenliği, W/m.K
W/Ag	30	15 – 15,4	160 - 190	20 – 26	257
W/Ag	50	13,2 – 13,6	120 - 140	26 – 32	292
WC/Ag	30	13 – 13,4	160 - 190	20 – 25	-
WC/Ag	50	12,2 – 12,6	140 - 170	22 – 27	-
Mo/Ag	30	10	195	23	-
Mo/Ag	50	9,9 – 10,3	120 - 160	20 - 24	234

3.3.1.5 Gümüş esaslı malzemelerin normal hava koşullarındaki açma/kapama davranışları

Gümüş, tüm metaller içerisinde en yüksek elektrik iletkenliğine sahip elementtir (Behrens, 2003). Bunun da ötesinde, gümüş oksit bileşiği 200°C üzerinde termodinamik olarak kararlı değildir. Bundan dolayı gümüş, hava atmosferindeki açma/kapama işlemlerinde temas yüzeyinde düşük temas direnci göstermektedir. Şekil 3.2 15 kW kontaktörde (I = 4 x nominal akım) Ag/Ni 80/20, Ag/FeRe 92/7.6/0.4 ve Ag/Fe₂O₃/ ZrO₂ 93.6/5.4/1 gümüş esaslı kontaktör malzemenin değişen sıcaklık ve yükleme miktarları ile birlikte kullanım ömrünü vermektedir. Şekildeki gri bölgeler hizmet süresi değerlerinin dağılımını göstermektedir (Hauner, 1997).



Şekil 3.2: Çeşitli malzemelerinin aşırı yüklemeye ve aşırı sıcaklıktaki davranışları ile hizmet süresi arasındaki ilişki (Hauner, 1997).

3.3.2 Bakır esaslı kompozitler

Hava ortamında kararlı temas direncine sahip olmasından dolayı kontaktör malzemesi olarak genellikle gümüş esaslı kompozitler tercih edilir. Bakır esaslı kontaktör malzemelerinin bu tip uygulamaları oldukça enderdir. Bakır, yalnızca orta ve yüksek voltajla arklanma olan kontaktörlerde kullanılmaktadır. Orta ve yüksek voltaj seviyelerindeki kontaktör malzeme tasarımı, düşük seviyedekilerden farklı olmaktadır. Bunun nedeni orta ve yüksek seviyedeki malzemeler, hava dışında yağ ve vakum gibi değişik ortamlarda bulunmaktadır (Behrens, 2003). Bakır, bu tip ortamlarda daha fazla iletkenlik özelliği göstererek T/M bileşeni olarak kullanıma uygundur. Öte yandan gümüşe göre daha ekonomik olması kullanımını cazip kılmaktadır. Bakır esaslı kontaktör malzemelerin en önemlileri W/Cu ve Cu/Cr kompozitleridir. Özellikle W/Cu kompozitleri orta ve yüksek voltajlı Sülfür heksaflorid (SF₆) akım kesicilerinde ve yağ dolu orta seviye akım kesicilerde kullanılmaktadırlar (Behrens, 2003). Sülfür heksaflorid (SF₆) gazı elektronegativitesi sayesinde mükemmel ark söndürme yeteneğine sahip olan ve moleküllerinin serbest elektronları yakalayıp onları hızlı hareket edemeyen negatif elektronlar haline getirdiği bir gazdır (Behrens, 2003).

3.3.2.1 Bakır/volfram

Bakır/volfram kontaktör malzemeleri, harmanlama – presleme – sinterleme – sızdırma yolunu izleyerek bakır içeriği ağırlıkça % 15 ila % 40 arasında olarak üretilmektedir. Genellikle az miktarda Ni, ergiyik bakır içerisindeki W ıslanabilirliğini ve yoğunluğu arttırmak ve erozyon davranışlarını geliştirmek için ilave edilmektedir. Malzeme özellikleri, açma/kapama performansı başlangıç tozlarının üretim yöntemlerinden etkilenmektedir. Kısa akım ile arkın oluştuğu koşullarda volframın yüksek mekanik kararlılığa sahip olması için sinterleme basamağı dikkatle yapılmalıdır.

3.3.2.2 Bakır/volfram karbür

Volfram karbür/bakır, düşük voltajlı açma/kapama aygıtlarında kontaktör veya geciktirici tetikleyen akım kesici olarak kullanılmaktadırlar. Harmanlama – presleme – sinterleme – sızdırma adımları ile üretilmektedir ve Ni veya Co ilaveleri ile uygun bir sızma davranışı sergilemektedir. Bu malzemelerin en önemli avantajları akım kesintilerinin düşük ve yüksek kesinti kapasitesine sahip olmasıdır. Dezavantajı ise temas direncinin nispeten yüksek olmasıdır (Hartmann, 1998). Çizelge 3.2’de bu malzemelerin değişen oranlardaki özellikleri verilmektedir.

Çizelge 3.2: T/M ve sızdırma yöntemi ile üretilmiş WC/Cu kontaktör malzemelerinin özellikleri (Behrens, 2003).

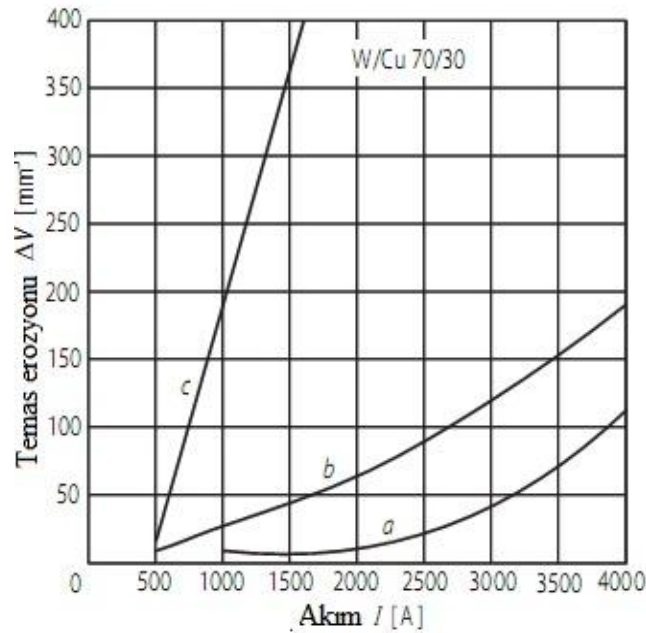
Malzeme [ağırlıkça %]	Elektrik iletkenliği [m/Ωmm ²]	Vickers sertliği [HV10]	Yoğunluk [gr/cm ³]	Gözeneklilik [%]	Gaz içeriği H ₂ /O ₂ /N ₂ [ppm]
WC/Cu 50/50	26	220	11	-	-
WC/Cu 60/40	15	275	12	1	2/190/25
WC/Cu 70/30	14	330	12,8	1	3/210/40

3.3.2.3 Bakır/krom ve bakır/demir

Vakum altında kullanılan açma/kapama anahtarları ve kontaktör malzemeleri için en çok tercih edilen kompozitler bakır/kromdur. Bakır/demir bazı durumlarda Mo ve W esaslı malzemeler yerine kullanılmaktadırlar.

3.3.2.4 Bakır esaslı malzemelerin hava, yağ veya vakum ortamlarında açma/kapama davranışları

Özellikle W/Cu kontaktör malzemesinin hava ve yağ ortamında ark oluşumu sırasında yüksek miktarda kütle kaybına uğradığı ve çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir (Behrens, 2003). Bu durum malzemenin temas sırasında, malzemede meydana gelen erozyon ile oluşmaktadır (Şekil 3.3).



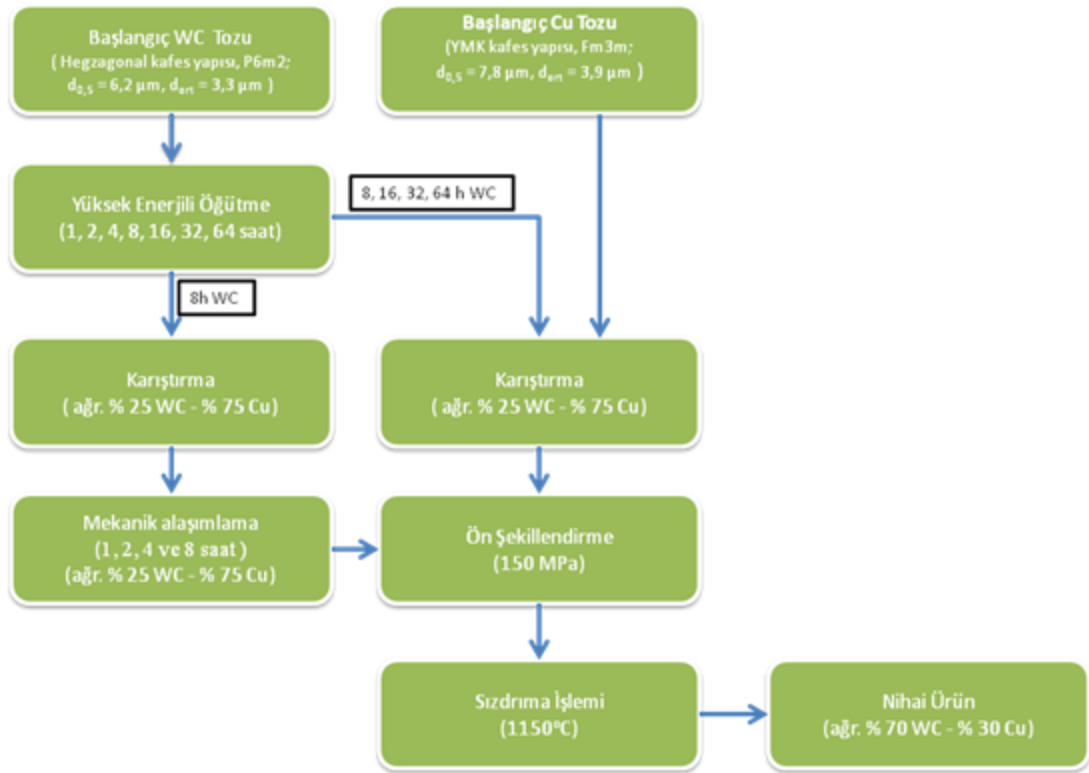
Şekil 3.3: W/Cu kontaktör malzemesinin, değişik güç faktörleri ile birlikte akım – erozyon arasındaki ilişki, a) $\cos \omega = 0,98$ b) $\cos \omega = 0,80$ c) $\cos \omega = 0,30$ (Behrens, 2003).

Vakum altında çalışan şalter/anahtar içerisinde oluşan arkın davranışı kullanılan Cu esaslı kontaktör malzemenin özelliğine bağlıdır. Kontaktör malzemedan beklenen uzun hizmet süresi, yüksek dielektrik dayanımı, yüksek akım taşıyabilme kapasitesi ve düşük akım kesintileri ancak ve ancak çok fazlı malzeme kullanımıyla mümkün olmaktadır. Bu atmosferde kullanılan en yaygın gruplar; volfram ve molibden esaslı malzemeler, bakır/demir ve bakır/krom malzemelerdir.

Özellikle günümüzde vakum kontaktörleri ve vakum yüklü kesici anahtarlarında volfram esaslı malzemeler yoğun bir kullanım alanı bulmuşlardır (Behrens, 2003).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerde, mekanik alaşımlamanın sızdırma yöntemiyle üretilen WC - Cu kompozit yapıların üretim sürecine olan etkileri incelenmiş olup tüm yapılan çalışmalar iki farklı deneysel set halinde özetlenmiştir. Birinci yüksek enerjili öğütmeye tabi tutulmuş ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC bileşiminde mekanik alaşımlanmış, ikinci sette yüksek enerjili öğütmeye tabi tutulmuş WC tozları, başlangıç Cu tozu ile ağırlıkça ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC bileşiminde karıştırılarak başlangıç WC tozlarından oluşan iskelet üzerine sızdırılmıştır. Şekil 4.1’de Deney Akış Şeması verilmektedir:



Karakterizasyon işlemleri her basamakta gerçekleştirilmiştir.

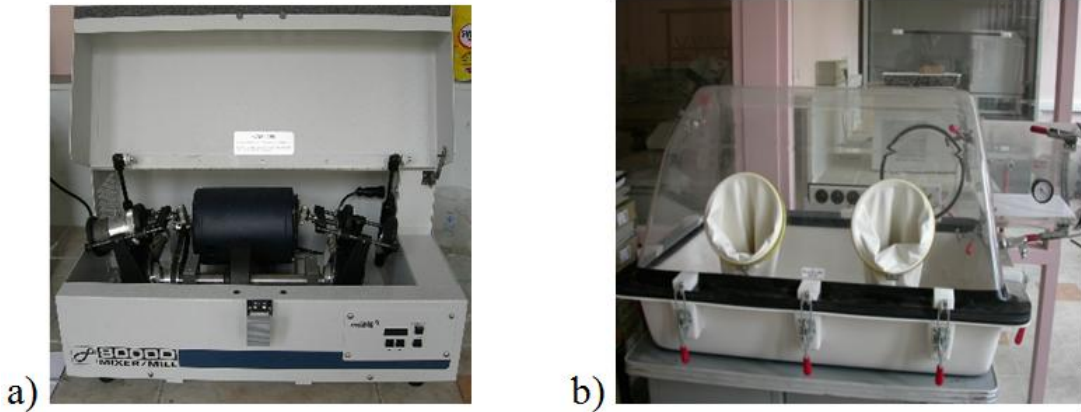
Şekil 4.1: Deney akış şeması.

4.1 Numunelerin Hazırlanması

4.1.1 Mekanik alaşımlama, karıştırma ve tozların karakterizasyonu

Deneyisel çalışmada WC (Alfa Aesar™, % 99,5 saflıkta, 3,3 µm ortalama boyutunda) ve Cu (Alfa Aesar™, % 99,9 saflıkta, -100 mesh (140 µm) altı) tozları kullanılmıştır. Tüm öğütme işlemleri “Spex™ Duo Mixer/Mill 8000D” (Şekil 4.2a) cihazında 1200 d/d hızda, WC bilye boyutu 6.35 mm ve toz: bilye oranı 1:10 olarak gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC tozları 1, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanmıştır. İkinci sette Cu tozları, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozları ile ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC hedef bileşimi verecek şekilde “Spex™ Duo Mixer/Mill 8000D” (Şekil 4.2a) değirmeninde karıştırılmıştır.

Tozun havayla teması sırasında oksidasyonu ve bu suretle oluşabilecek oksitleri önlemek için öğütme ve mekanik alaşımlama işlemleri yüksek saflıktaki argon gazı (Ar) altında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, özellikle doğada aktif olan tozlar için gereklidir. Bundan dolayı, tozların kalıba doldurulma ve kalıptan çıkarılması işlemleri “Pluslabs™” koruyucu gazlı kutuda (Şekil 4.2c), Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2: a) 8000D™ Spex değirmen, b) Pluslabs™ koruyucu gazlı kutu.

Tozların parçacık boyutları “Malvern™ Mastersizer Laser” cihazı (Şekil 4.3a) ile analiz edilmiştir. Başlangıç, yüksek enerjili öğütülmüş ve mekanik alaşımlanmış tozların karakterizasyon işlemleri CuK_α ışınımı kullanarak “Bruker™ X-Ray Diffractometer” (Şekil 4.3b) (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. TOPAS 3 (Bruker AXS) yazılımı kullanılarak kristal boyutları ve deformasyonları hesaplanmıştır.



Şekil 4.3: a) Malvern™ Mastersizer, b) Bruker™ X-Ray Diffractometer (XRD).

4.1.2 Presleme

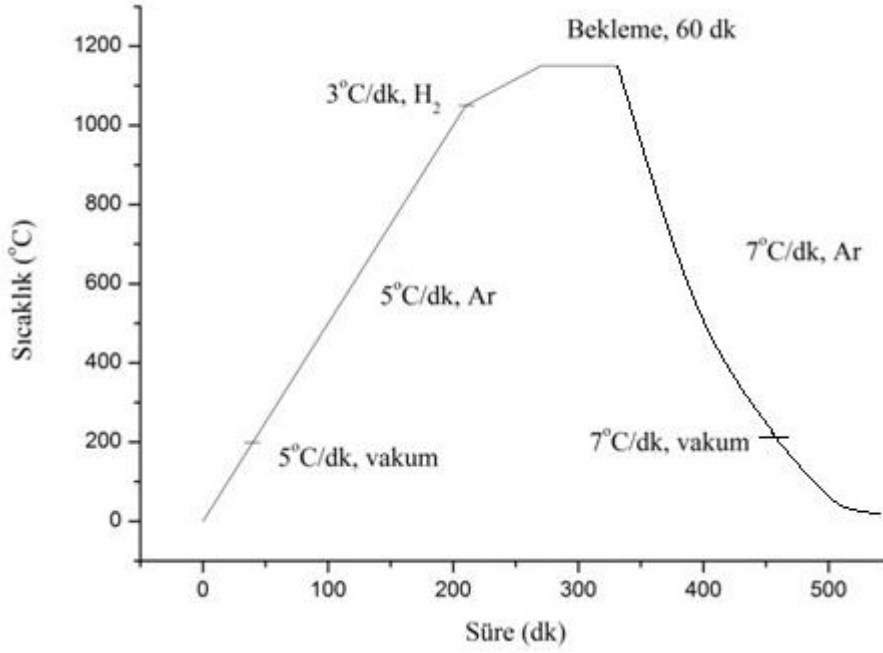
Mekanik alaşımlanmış ve karıştırılmış tozlar “MSTEC™ BM-0805” hidrolik pres ile altlık malzemeler (WC iskelet) 12 mm çapına, sızdırılacak malzemeler 6 mm çapına sahip silindir şeklinde 150 MPa basınçta optimize edilerek preslenmiştir. **Şekil 4.4**’te deneyler sırasında kullanılan MSE hidrolik pres cihazının fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.4: Tek yönlü MSE hidrolik pres cihazı.

4.1.3 Sinterleme

Sinterleme işlemi, “Linn™ 1800 M Vac Graphite” fırınında 1150°C’de 1 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Fırın gaz altında çalışmış ve vakumlama, H₂ ve Ar gazları kullanılmıştır. Sinterleme basamakları Şekil 4.5’da gösterilmektedir.

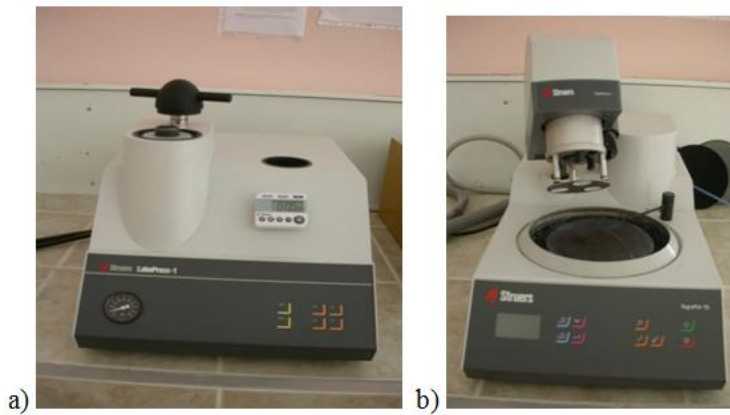


Şekil 4.5: 1800 M Vac Graphite Linn™ fırınındaki sinterleme işlemi.

4.2 Sinterlenen Numunelerin Karakterizasyon İşlemleri

4.2.1 Mikroyapı ve faz karakterizasyonu

Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı ve faz karakterizasyon incelemeleri ışık mikroskop (LM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X ışınları kırınımı (XRD) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Karakterizasyon incelemeleri için öncelikle, sinter numuneleri “Struers™ Labopress-1” cihazı (Şekil 4.6a) kullanılarak bakalite alınmış ve ardından “Struers™ Tegrapol-15” otomatik parlatma makinesinde parlatılmışlardır (Şekil 4.6b).



Şekil 4.6: a) Struers™ Labopress-1 makinesi ve b) Struers™ Tegrapol-15 otomatik parlatma makinesi.

4.2.2 Yoğunluk Ölçümleri

Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları, Arşimet prensibi kullanılarak ölçülmüştür. 5 kez yoğunluk ölçümü yapılmış ve aritmetik ortalaması alınmıştır. Arşimet yöntemi için kullanılan mekanizma Şekil 4.7’de görülebilmektedir.



Şekil 4.7: Precisa™ XB220A ağırlık ölçüm ve Arşimet yöntemi mekanizması.

4.2.3 Elektrik ölçümleri

Elektrik iletkenlikleri Fischer Sigmascope™ ile % IACS biriminde ölçülmüştür (Şekil 4.8). Ön ve alt yüzeylerden ayrı ayrı noktalardan 5 adet ölçüm değeri alınmış ve ortalamaları alınmıştır. Ölçüm koşulları 25°C’de 240 MHz’dir.



Şekil 4.8: Fischer Sigmascope elektrik ölçüm cihazı.

4.2.4 Sertlik ölçümleri

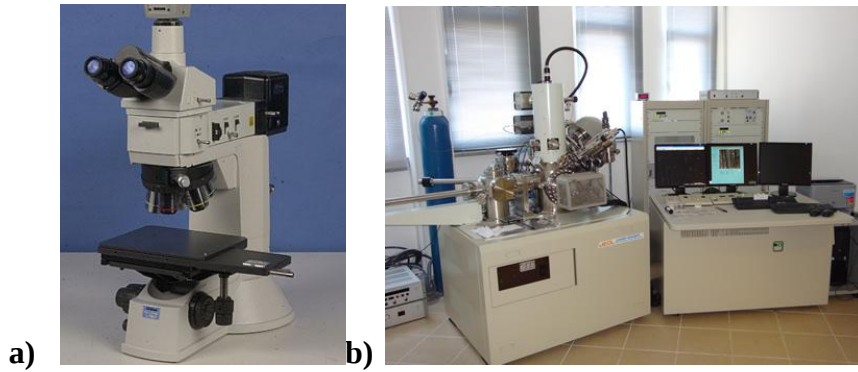
Sertlik ölçümleri “Shimadzu™” mikro sertlik cihazı (Şekil 4.) ile gerçekleştirilmiştir. 15 saniye boyunca 100 gr yük uygulanarak Vickers sertliği ölçülmüştür. Her bir numuneden 10 adet iz alınarak aritmetik ortamlalar hesaplanmış ve sertlik değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.9: Shimadzu™ mikro sertlik cihazı.

4.2.5 Mikroyapı incelemeleri

Mikroyapı incelemeleri Nikon Eclipse L150 marka ışık mikroskobu (LM) ve JEOL JSM – 7000F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) 15 kV güç ile düşük ve yüksek büyütme oranlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10a’da ışık mikroskobunun ve Şekil 4.10b’de taramalı elektron mikroskobunun görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.8: a) Nikon Eclipse L150 marka ışık mikroskobu (LM) ve b) JEOL JSM – 7000F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).

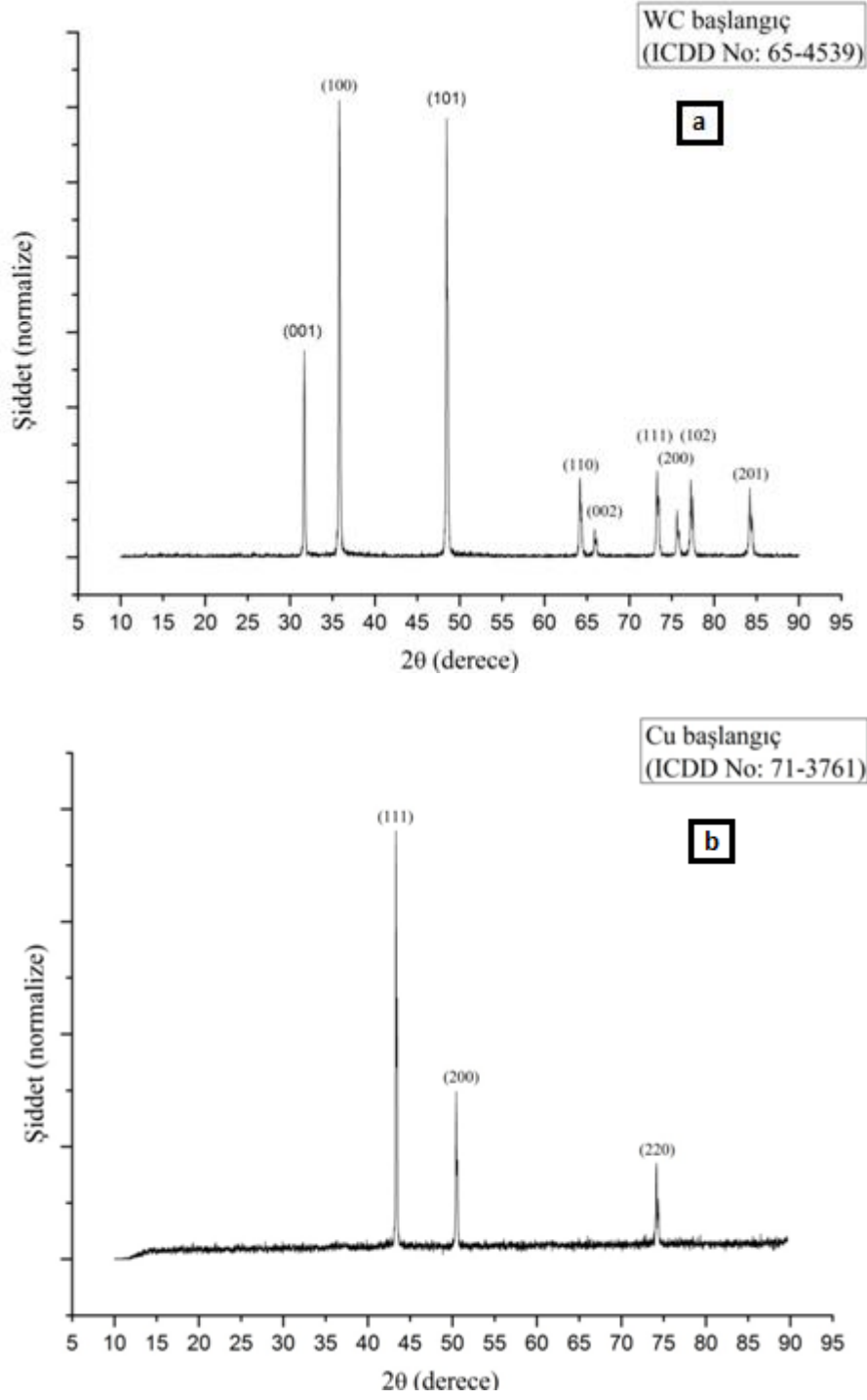
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Çalışma kapsamında toz ve sinter haldeki iki farklı durum için hem mekanik alaşımlanmış hem de karıştırılmış tozlardan hareketle elde edilen yapıların karakterizasyon işlemleri sonucu bulgular elde edilmiş ve irdelenmiştir.

İlk olarak altlık malzeme ve sızdırılacak malzemede kullanılmak üzere farklı toz boyutlarına sahip WC tozları hazırlanmıştır. Başlangıç WC tozlarına 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat boyunca yüksek enerjili öğütme uygulanmıştır. Yapılan değerlendirme neticesinde 1 µm altında parçacık boyutuna sahip 8 saat öğütülmüş WC tozlarının karıştırma ve mekanik alaşımlama kademelerinde kullanılabileceği anlaşılmıştır. İlk sette 8 saat öğütülmüş WC tozları ağırlıkça % 25 WC - % 75 Cu olacak şekilde Cu ile 1, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanmıştır. Mekanik alaşımlanmış bu tozlar preslenerek sızdırılacak malzemeler elde edilmiş ve başlangıç WC tozlarından hazırlanan altlık üzerine sızdırılmışlardır. İkinci sette, 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozları ile başlangıç Cu tozları ağırlıkça % 25 WC - % 75 Cu oranında karıştırılarak sızdırılacak malzemeler elde edilmiş ve başlangıç WC tozlarından hazırlanan altlık üzerine sızdırılmışlardır. Nihai ürün olarak ağırlıkça % 70 WC - % 30 Cu hedef bileşim olarak elde edilen tüm numunelerin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

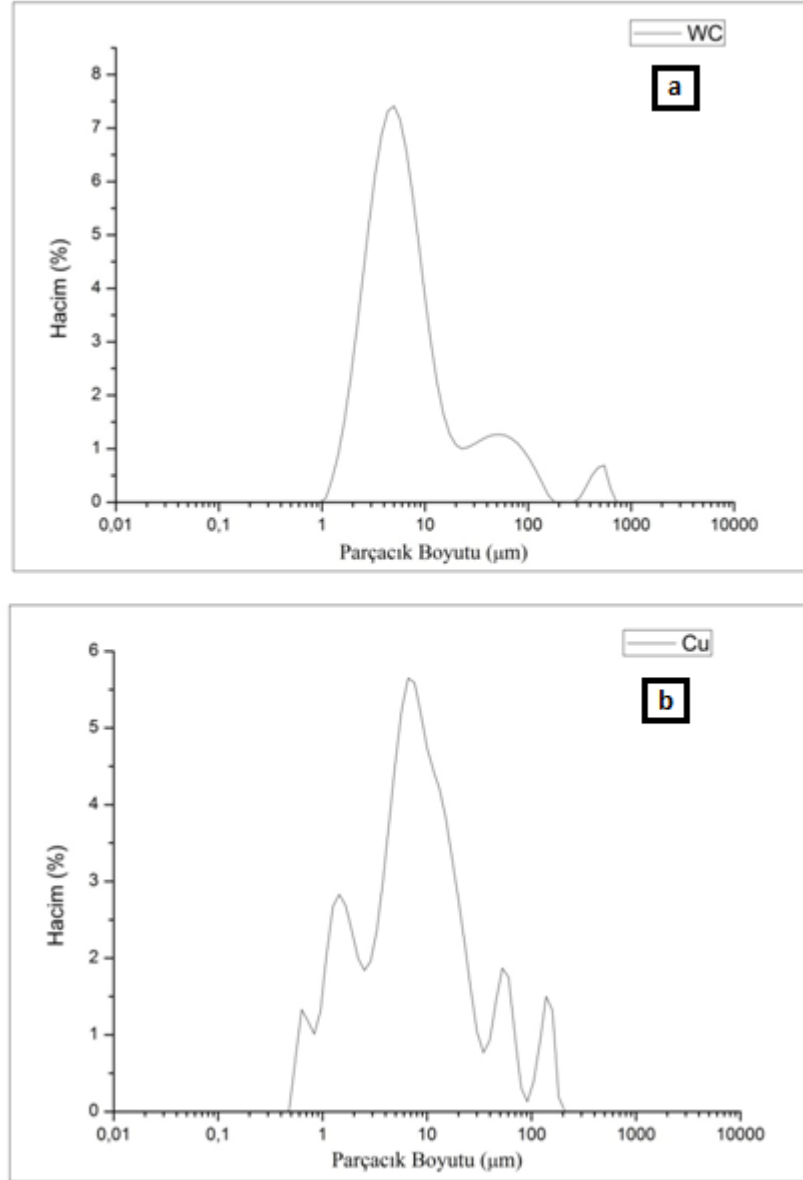
Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 kullanılan başlangıç WC ve Cu tozlarının parçacık boyut dağılımı ve XRD sonuçlarını göstermektedir.

Şekil 5.1a başlangıç WC tozlarının XRD piklerini göstermektedir. WC fazı hekzagonal kafes yapısında olup, kafes parametreleri $a = 2,9$ nm ve $c = 2,831$ nm'dir (ICDD No: 65-4539). Şekil 5.1b'de ise Cu tozlarının XRD pikleri görülmektedir. Cu fazı YMK kafes yapısında olup $a = 3,615$ nm kafes parametresine sahiptir (ICDD No: 71-3761).



Şekil 5.1: **a)** başlangıç WC tozlarının ve **b)** başlangıç Cu tozlarının XRD sonuçları.

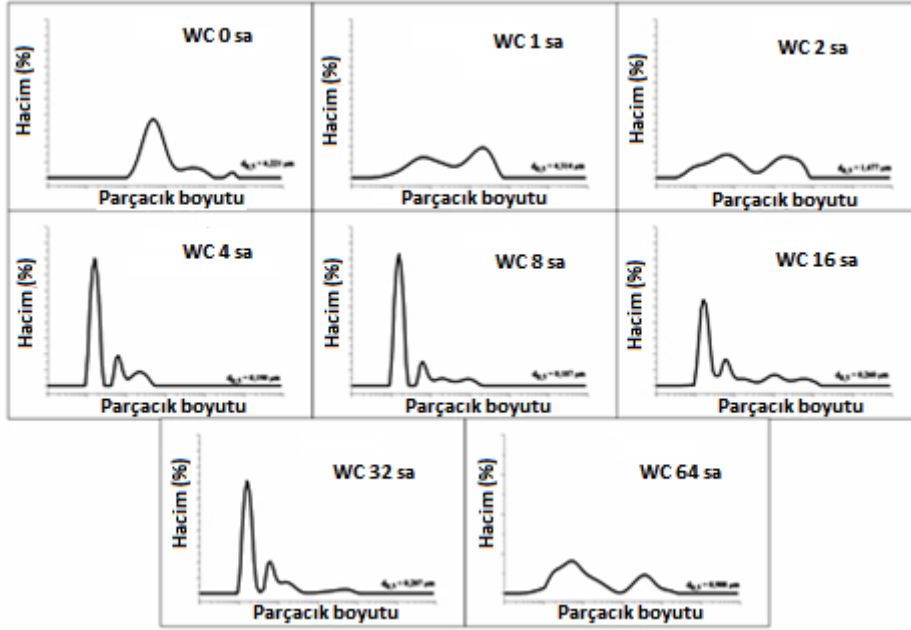
Şekil 5.2a ve Şekil 5.2b başlangıç WC ve Cu tozlarının parçacık boyut dağılımını göstermektedir. WC tozlarının ortalama parçacık boyutu 3,30 μm 'dir. Şekil 5.2b'de görüldüğü üzere Cu parçacık boyutu geniş bir aralıkta dalgalanmaktadır. Ortalama Cu parçacık boyutu 3,90 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.2: **a)** başlangıç WC tozları ($D_{ort}=5,30 \mu\text{m}$, $D_{50}=6,20 \mu\text{m}$), **b)** başlangıç Cu tozları ($D_{ort}=3,90 \mu\text{m}$, $D_{50}=7,80 \mu\text{m}$).

Şekil 5.2’de görüldüğü üzere WC ve Cu parçacık boyutları ortalama boyutları ölçülmüş olsa da, her iki toz için de düşük ve yüksek değerlerde parçacık boyut ölçümünü gösteren pikler görülmektedir. Mie teorisine göre yapılan bu ölçümlerde, tozların dağılımı sırasında aglomerasyon eğilimin artması bu piklerin oluşmasına sebebiyet vermiştir.

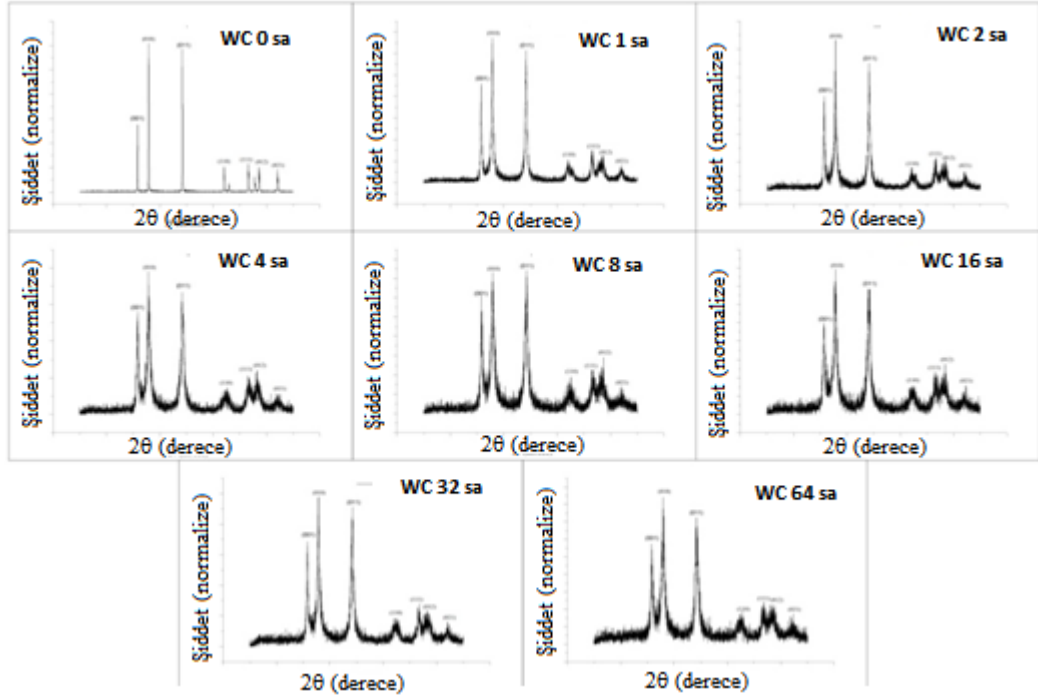
Mekanik alaşımlama ve karıştırma işlemlerinde kullanılmak üzere $1 \mu\text{m}$ altında WC tozu elde etmek için 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3’te bu öğütme sürelerindeki parçacık boyut dağılımı ve boyutu görülmektedir.



Şekil 5.3: 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların parçacık boyut dağılımı ve boyutu.

Şekil 5.3’de öğütme süresi arttıkça parçacık boyutunun azaldığı, 8 saatten itibaren parçacık boyutunun belirli bir aralıkta kaldığı ve 64 saatte tekrar arttığı görülmektedir. İncelen toz boyutu ile artan topaklanma eğiliminin bu davranışta ana etken olduğu düşünülmektedir. 8 saatten itibaren tozların topaklanma eğiliminde artış gözükse de, ince fraksiyonların olduğunu gösteren pikler şekilden görülmektedir.

Öğütülmüş WC tozlarının XRD paternleri Şekil 5.4’te, kristal boyutları ve deformasyon değerleri Çizelge 5.1’de verilmektedir. Şekil 5.4’te görüldüğü üzere öğütme süresi arttıkça WC pik genişliklerinde artma eğilimi başlamış ve 8 saatten itibaren bu genişlik sabit kalmıştır. Bunun nedeninin, öğütme ile birlikte Çizelge 5.1’de de görüldüğü gibi kristal ve parçacık boyutlarındaki azalmayla yüzey alanının artması olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.5’e bakarsak yüzey alanın artmasıyla birlikte görünür yoğunluk parçacık boyutunun incelmesiyle artış göstermiş, topaklanma eğilimin artmasıyla tekrar düşmüştür. Aynu şekilde tozların topaklanma eğiliminin artmasıyla, yüzey alanlarında oluşan bu düşüş, ince fraksiyonların varlığıyla birlikte Şekil 5.6’da ham yoğunluk değerlerinin yatay bir seyir göstermesine neden olduğu düşünülmektedir.

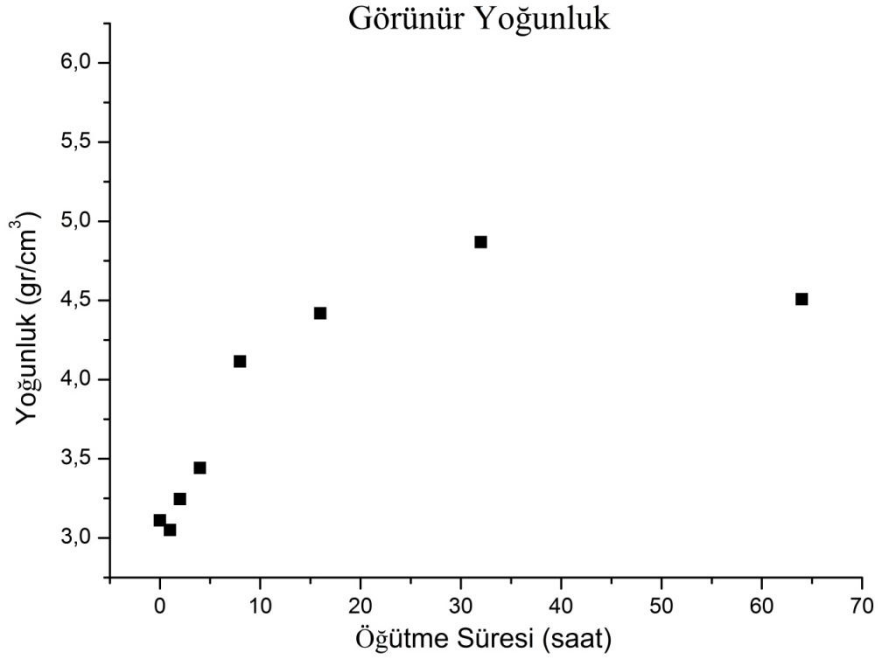


Şekil 5.4: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozların XRD sonuçları.

Çizelge 5.1: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların kristal boyutları ve deformasyon değerleri.

Öğütme süresi (saat)	Kristal Boyutu (nm)		Deformasyon (%)	
	(010)	(011)	(010)	(011)
0	180,3	296,3	0,158	0,073
1	11	22,2	2,613	0,972
2	8	18,7	3,624	1,162
4	4,9	11,5	4,999	1,800
8	4,5	10,9	4,999	1,827
16	4,1	10,1	4,998	1,917
32	4,8	12,7	4,999	1,544
64	3,8	9,6	4,996	1,946

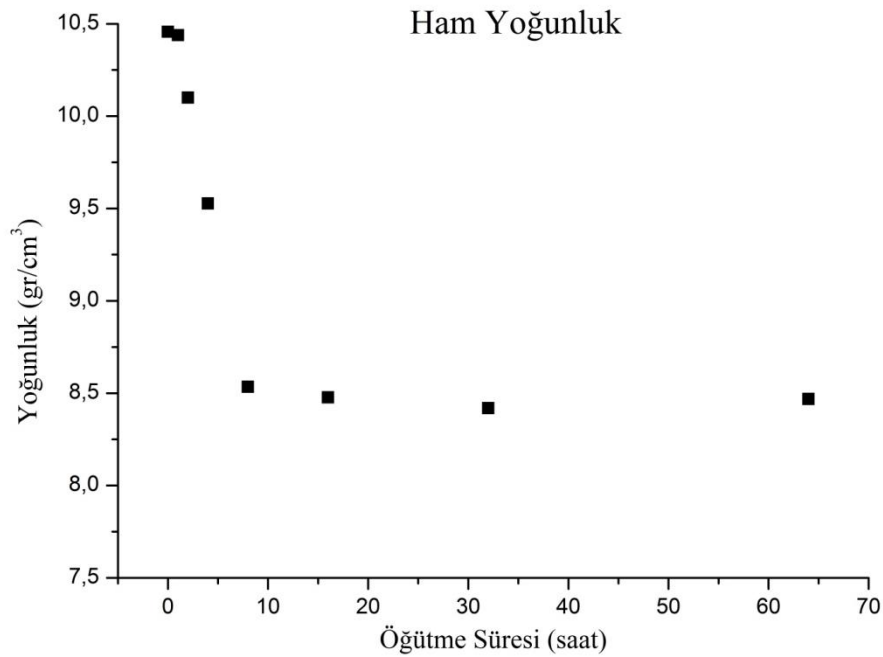
Akıcılık testi olarak uygulanan Arnold deneyi ile tozların ölçülen yoğunlukları Şekil 5.5'te verilmektedir.



Şekil 5.5: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların görünür yoğunlukları.

Görünür yoğunluk değerlerinde gözlemlenen değişimler, öğütme boyunca tozun topaklanma eğilimi ve paketlenme özelliklerindeki değişimin etkileriyle açıklanabilir. Tozlar, 32 saatten sonra tekrar topaklanmış ve parçacık boyutunun artmasıyla görünür yoğunluk düşmüştür.

WC tozların ham yoğunluğu Şekil 5.6’da verilmektedir.



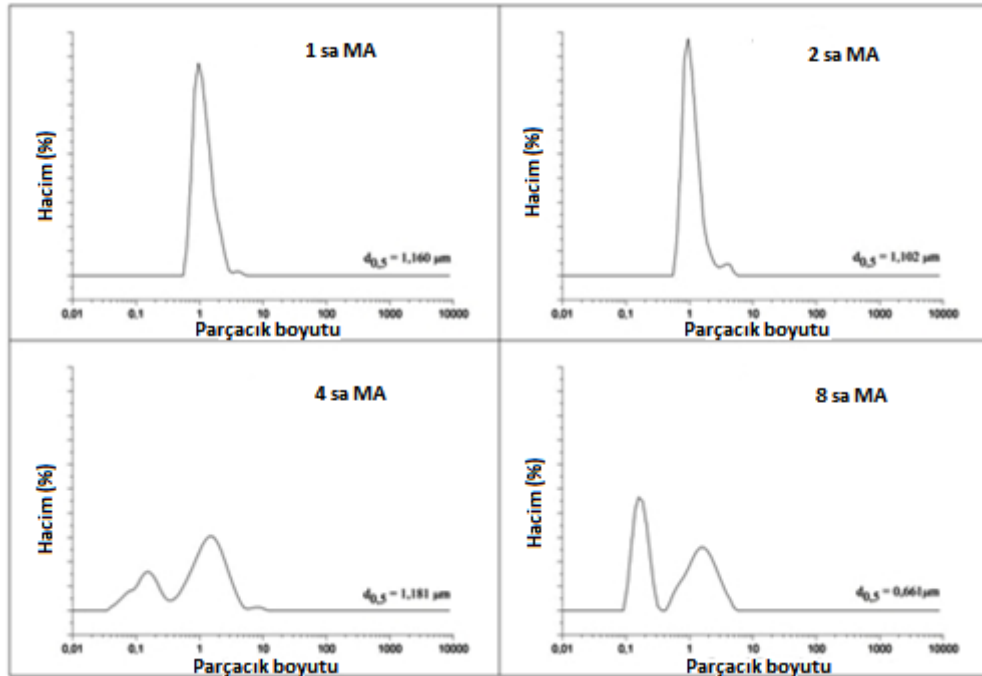
Şekil 5.6: 1, 2, 4, 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozların ham yoğunlukları.

Basma yoğunluğu olarak da adlandırabileceğimiz ham yoğunluk değeri, artan öğütme süresi ile birlikte önce düşmüş, 8 saatten itibaren nispeten yatay bir seyir göstermiştir. Ham yoğunluk değerinde bu noktadan sonra değişimin olmaması aslında, kristal boyutu ve deformasyon hesaplarıyla elde edilen verilerle paralellik sergilemektedir.

5.1 Mekanik Alaşımlanmış Tozların Karakterizasyonu

5.1.1 Tozların karakterizasyonu

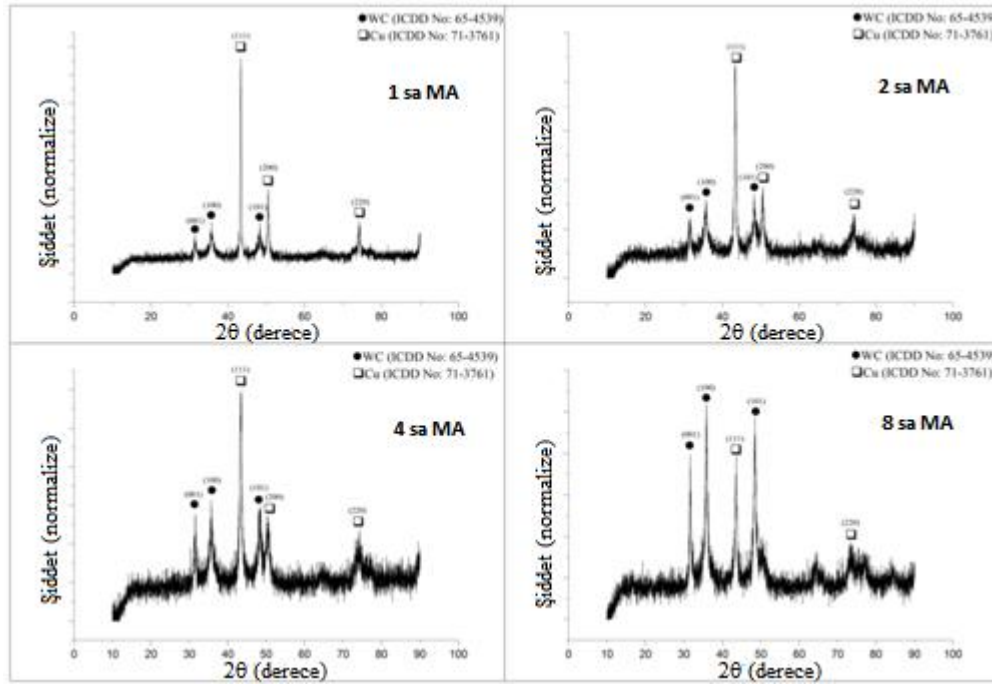
Şekil 5.7 1, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanmış tozların parçacık boyut ve dağılımını göstermektedir.



Şekil 5.7: 1 saat MA, 2 saat MA, 4 saat MA ve 8 saat MA ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC içeren tozların parçacık boyut ve dağılımını gösteren grafik.

Şekilden de görüleceği üzere ortalama parçacık boyutu (D_{50}) 1 saat ile 4 saat MA sonrası 1,16 µm ile 1,18 µm arasında kalmış, 8 saat MA ile 0,66 µm olmuştur. MA süresi arttıkça parçacık boyutu da küçülmüştür.

Şekil 5.8’te daha önce belirtildiği gibi başlangıç toz halinde elde edilen XRD sonuçlarına paralel olarak ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC bileşimindeki toz karışımının mekanik alaşımlanması sonucunda elde edilen pikler uyum göstermektedir.



Şekil 5.8: 1, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanmış WC/Cu tozlarının XRD sonuçları.

Şekil 5.8’de mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak Cu tozlarına ait pik genişliklerinde artma, aksine WC tozlarına ait pik genişliklerinde ise daralma gözlemlenmektedir. Fakat 8 saat MA süresi sonrası Cu piklerinin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Mekanik alaşımlama ile birlikte herhangi bir faz dönüşümü oluşmamıştır. Mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak WC – Cu mekanik alaşımlanmış tozlarının kristal boyutları ve kafes deformasyonları ölçülmüş ve Çizelge 5.2’de verilmiştir.

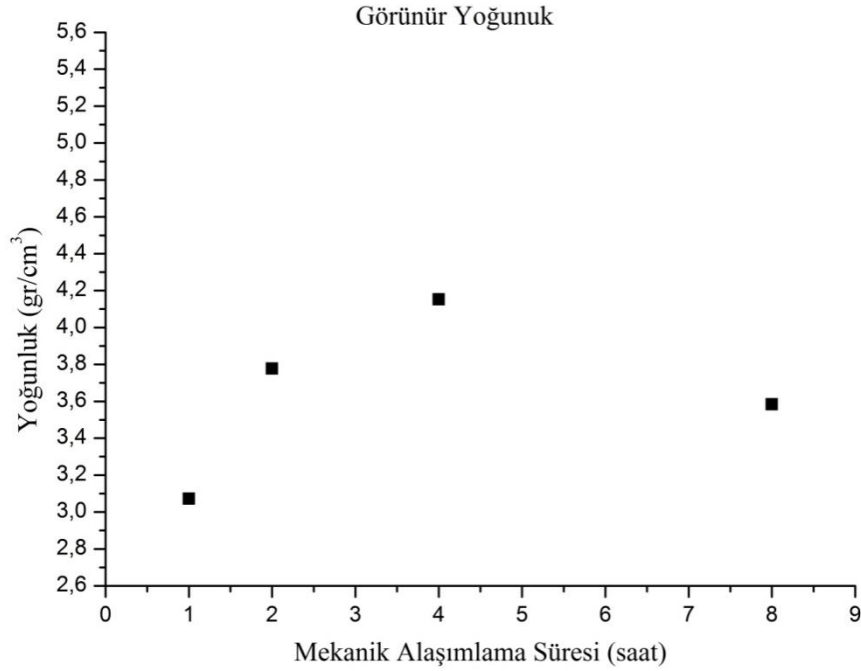
Çizelge 5.2: 1, 2, 4 ve 8 saat MA WC/Cu tozlarının kristal boyutu ve deformasyon değerleri.

Mekanik Alaşımlama Süresi (saat)	Kristal Boyutu (nm)		Deformasyon (%)	
	(200)	(111)	(200)	(111)
1	53,6	85,1	0,394	0,286
2	52,8	46	0,391	0,517
4	10,3	22,3	0,606	0,735
8	16,9	10,4	1,266	2,750

Çizelgeden de görüleceği üzere, artan mekanik alaşımlama süresi ile birlikte Cu kristal boyutunun (111) düzleminde % 87,77 ve (200) düzleminde % 68,47 azalarak

10,4 ve 16,9 nm olmaktadır ve Cu deformasyon oranının ise (111) düzleminde % 68,83 ve (200) düzleminde % 89,59 artmaktadır.

Şekil 5.9 mekanik alaşımlanmış tozların, artan mekanik alaşımlama süresi ile birlikte görünür yoğunlukları arasındaki ilişkiyi vermektedir.

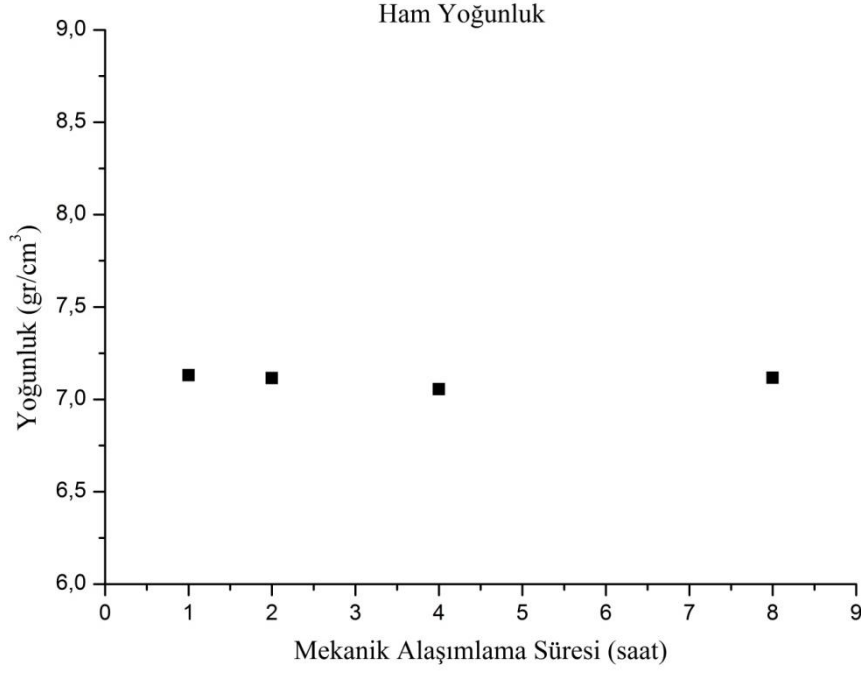


Şekil 5.9: Mekanik alaşımlanmış WC/Cu tozların mekanik alaşımlama süresi görünür yoğunluk arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.

Şekil 5.9'dan da görüldüğü üzere, mekanik alaşımlama süresi arttıkça görünür yoğunluk değerleri 3,07 ile 4,15 gr/cm³ aralığında değişmektedir. Şekilden 4 saate kadar tozların akıcılığının arttığı görülmektedir. 4 saatten sonra mekanik alaşımlama süresi artarken akıcılık düşmüştür. Gevrek – sünek bir sistem sınıfına giren soğuk kaynaklama – kırılma arasındaki denge belirli bir süre sonra soğuk kaynaklama yönüne kaymıştır. Tozların yüzey alanlarında oluşan değişimle birlikte görünür yoğunluk değerlerinin de düştüğü düşünülmektedir.

Şekil 5.10'da sinter öncesi preslenmiş numunelerin teorik yoğunlukları (ham yoğunluk) verilmektedir.

Şekil 5.10'da görüldüğü üzere mekanik alaşımlanmış tozların ham yoğunluk değerleri 7,05 – 7,13 gr/cm³ aralığında seyretmiştir. Bu değerlere bakılarak tozların ince fraksiyon artış ve azalışının çok az olduğu düşünülmektedir.



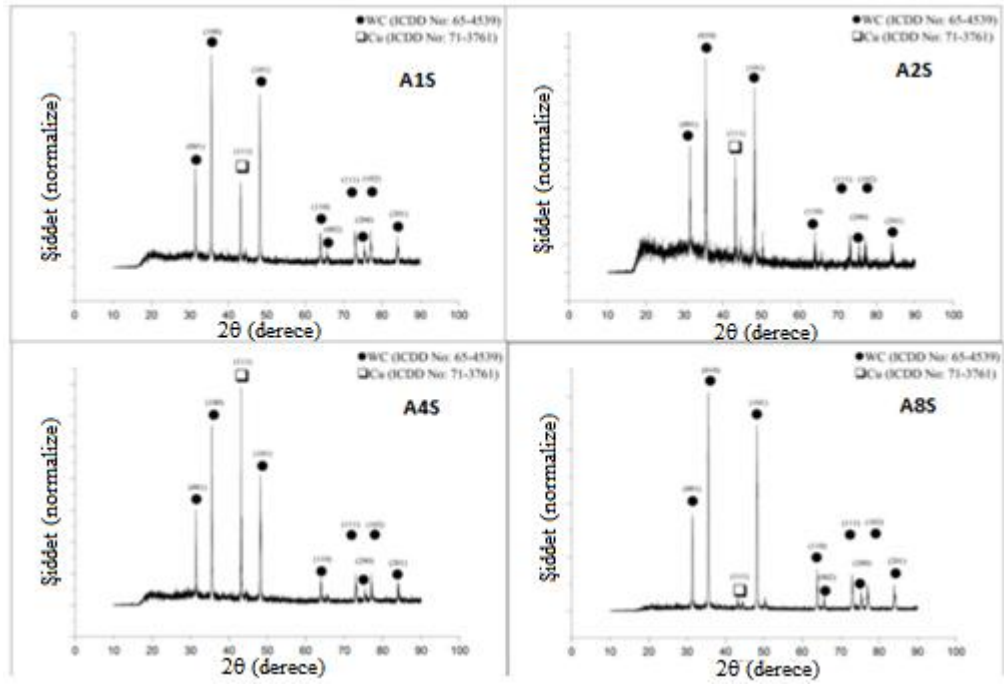
Şekil 5.10: Mekanik alaşımlanmış WC/Cu tozların mekanik alaşımlama süresi – ham yoğunluğu arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.

5.1.2 Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu

Şekil 5.11’de başlangıç WC tozlarından oluşan altlık malzeme üzerine 1, 2, 4 ve 8 saat MA tozların sızdırılması ile elde edilen A1S, A2S, A4S ve A8S numunelerinin XRD piklerini gösteren grafikler verilmiştir. Bu şekilde sinter sonrası hekzagonal sıkı paket kristal yapısındaki ($a = 2,90$ nm ve $c = 2,83$ nm) WC fazı (ICDD No: 65-4539) ve kübik kafes yapısına sahip ($a = 3,62$ nm) Cu fazı (ICDD No: 71-3761) görülmektedir.

Şekilden sinterlenmiş numunelerin 1, 2 ve 4 saat MA süresiyle birlikte (111) düzlemine ait Cu piklerinin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. A8S numunesinde, (110) düzlemine ait Cu piki kaybolmaktadır. Sızma işlemi sonrası herhangi bir faz dönüşümü görülmemiştir.

Mekanik alaşımlanmış AnS kodlu WC/Cu hesaplanan teorik yoğunluğu ve nispi yoğunlukları Çizelge 5.3’te verilmektedir. Göreceli yoğunluk değerleri mekanik alaşımlama süresi arttıkça artmaktadır. Nihai ürün olan ağırlıkça % 70 WC - % 30 Cu içeren kompozit malzemenin yoğunluk değerleri arttıkça içeriğindeki Cu oranının azaldığını söyleyebiliriz. Aynı çizelgede, yoğunluk değerleri ile birlikte mikrosertlik değerleri de verilerek, WC içeriği arttıkça yoğunlukla paralel artmakta olan sertlik değerleri de verilmektedir. Mekanik alaşımlama süresi arttıkça ortalama parçacık



Şekil 5.11: A1S, A2S, A4S ve A8S numunelerinin XRD sonuçları.

boyutu azalmış ve Cu taneleri WC içerisinde daha iyi bir dağılım göstermişlerdir. Mekanik alaşımlanarak elde edilen bu malzemeler WC iskelete sızdırılmışlardır. MA süresi arttıkça aşağı inen Cu tanelerinin miktarı azalmış ve sızma performansı düşmüştür. Dolayısıyla nihai ürün içeriğindeki Cu oranının azalması, son ürünün yoğunluğunu artırırken, sertlik değerlerini yükseltmektedir. Kompozit formülüne göre hesaplanan yoğunluk değerimiz $12,84 \text{ gr/cm}^3$ olup bu değer altında Cu oranı, üstünde değerlerde ise WC oranının fazla olduğu görülmektedir

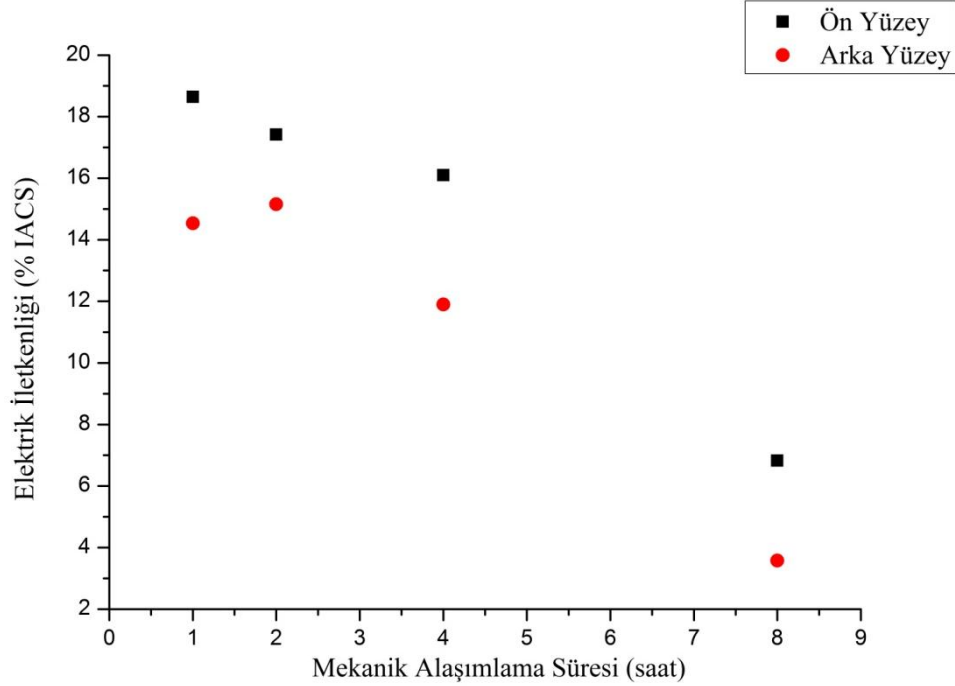
Çizelge 5.3: Mekanik alaşımlanmış ve WC iskelete sızdırılmış sinterlenmiş numunelerin göreceli yoğunluk ve mikrosertlik değerleri

Numune Adı	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Göreceli Yoğunluk (%)	Mikrosertlik (GPa)	
			Üst Yüzey	Ara Yüzey
A1S	12,84	95,67	$2,81 \pm 1,02$	$3,84 \pm 1,05$
A2S		94,63	$3,14 \pm 0,42$	$3,91 \pm 1,25$
A4S		95,41	$3,21 \pm 0,26$	$4,17 \pm 1,15$
A8S		87,68	$3,31 \pm 0,31$	$4,25 \pm 1,09$

A serisi numunelerin Vickers mikrosertlikleri Cu oranı azaldıkça ve aynı şekilde WC oranı arttıkça artmaktadır. Sonuçlardan hareketle Cu sızdırma işleminin homojen

olmadığı düşünülmektedir. Ara yüzeyde sızan Cu oranındaki azalış ile birlikte mikro sertlik değerlerinde artma olmuştur.

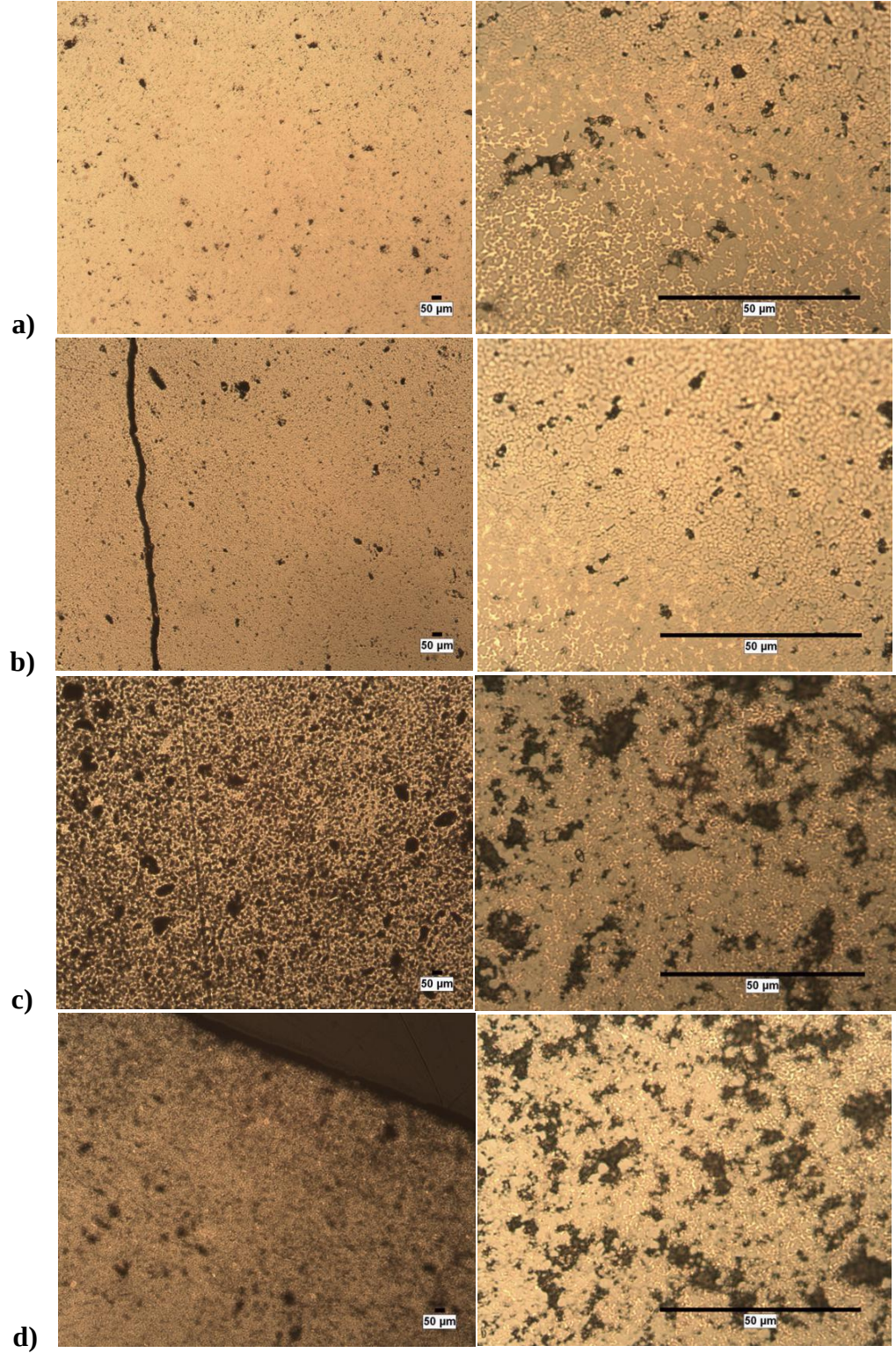
Şekil 5.12’de numunelerin ön ve alt yüzeyinden alınan elektrik ölçüm değerleri verilmiştir.



Şekil 5.12: A1S, A2S, A4S ve A8S numunelerinin elektrik iletkenliklerini gösteren grafik.

Her bir yüzeyin her bir uç noktasından ve tam orta noktasından 5’er adet ölçüm alınmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır. Mekanik alaşımlama süresi arttıkça sızan Cu oranının azaldığı ve elektrik iletkenliğinin düştüğü görülmektedir. Alt yüzeyden alınan ölçümlerin, üst yüzeydeki ölçümlere göre çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Temas sızdırma tekniği yerine farklı yöntemlerin kullanılmasının homojen olmayan Cu dağılımının önüne geçeceği düşünülmektedir.

Şekil 5.13’de numunelerin ışık mikroskop altında çekilmiş görüntüleri verilmektedir. Hassas olarak sızdırma yönü boyunca iki parçaya kesilen numunelerin, ön ve ara yüzeylerinden 50x ve 1000x ölçekte görüntüler alınmış, sızdırılan Cu fazı ve beraberinde aşağı inen WC parçacıkları gösterilmeye çalışılmıştır. Şekil 5.13a’da A1S’nin üst yüzeyinden, Şekil 5.13b’de A1S’nin ara yüzeyinden, Şekil 5.13c’de A8S’nin üst yüzeyinden ve Şekil 5.13d’de A8S’nin ara yüzeyinden alınan 50x ve 1000x büyütmedeki görüntüleri verilmektedir.

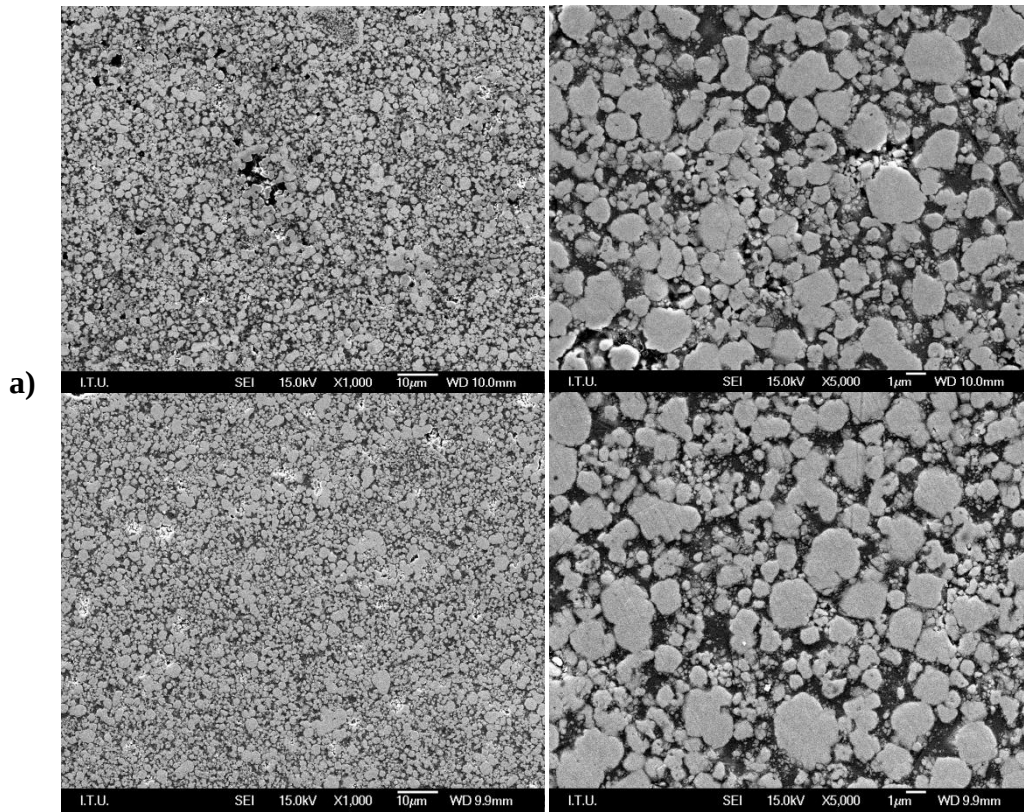


Şekil 5.13: a) A1S'nin üst yüzeyinden, **b)** A1S'nin ara yüzeyinden, **c)** A8S'nin üst yüzeyinden ve **d)** A8S'nin ara yüzeyinden alınan 50x ve 1000x büyütmedeki mikroyapı görüntüleri.

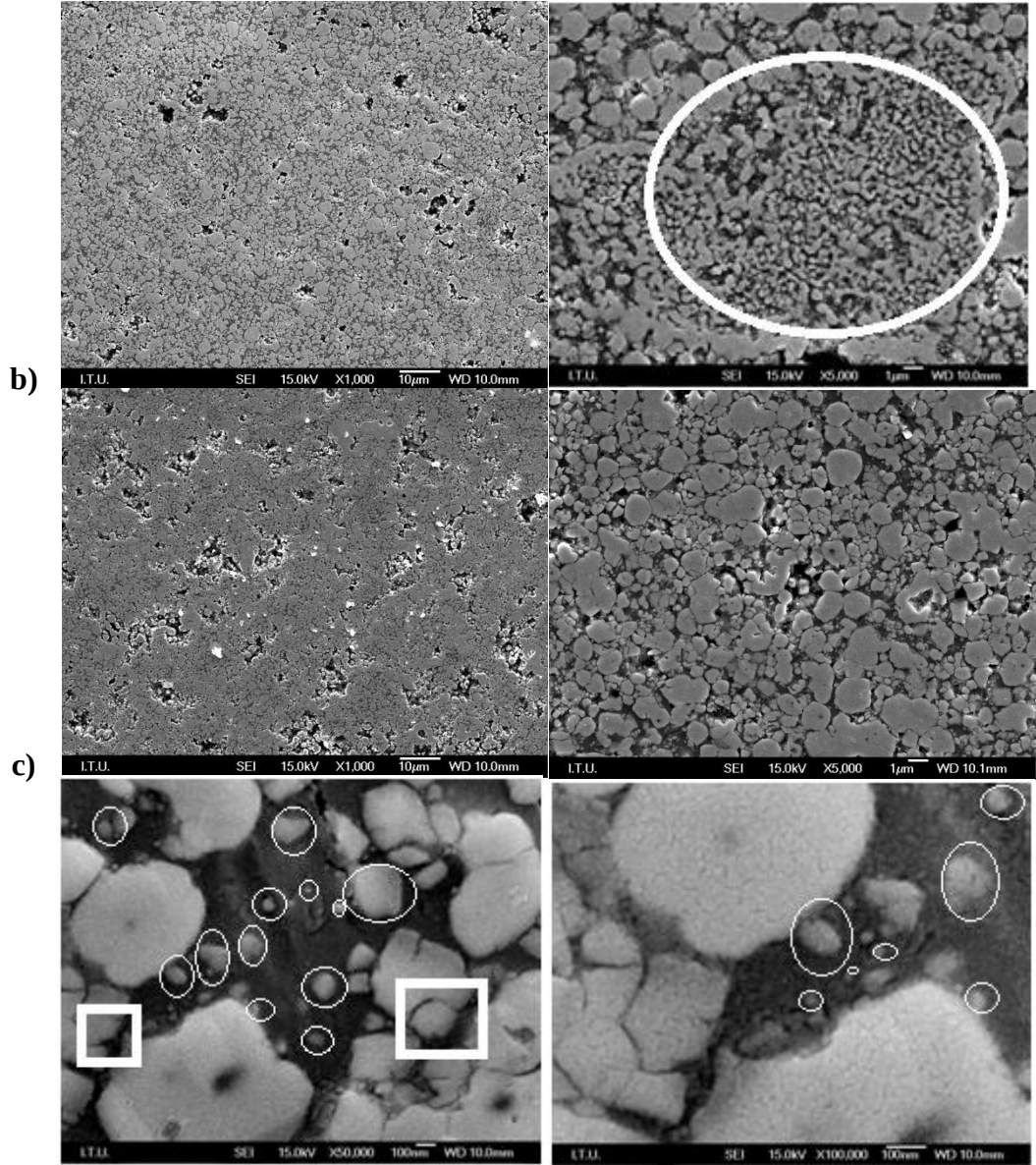
Şekil 5.13a ve b'de 1 saat MA tozların sızdırılması sonrası elde edilen A1S numunesinin üst ve ara yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri görülmektedir. WC matris içerisinde dağınık bir şekilde Cu bölgeleri görülmektedir. Şekil 5.13b'de

ara yüzeydeki Cu bölgeleri sızdırma işleminin olduğu bölgeyi göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere Cu fazı, bir hat oluşturmaktan ziyade dağınık bir yapıda sızmıştır. Şekil 5.13c ve d’de ise 8 saat MA tozların sızdırılması ile elde edilmiş A8S numunesinin üst ve ara yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri görülmektedir. MA süresi arttıkça sızan Cu oranının azaldığı mikroyapıya bakarak da görülebilmektedir. MA süresinin artışı ile birlikte Cu parçacıkları, WC parçacıkları tarafından tutulmuş ve sızma performansı azalmıştır. Cu fazı belirli bir hat oluşturmaktan ziyade dağınık bir yapıda yer almaktadır. Bu da sızdırma işleminin homojen yapıldığını göstermektedir.

Düşük ve yüksek büyütmelerde AnS numunelerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 5.14’te yer almaktadır. Şekil 5.14a’da A1S ve A4S numunelerinin prese dik yüzeylerinden, Şekil 5.14b’de A1S’nin, Şekil 5.14c’de A4S’nin ve Şekil 5.14d’de ise A8S’nin kesitinden alınmış SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 5.14: AnS numunelerinin SEM SEI görüntüleri. **a)** A1S’nin prese dik yüzey ve kesitinden,



Şekil 5.15(devam): b) A4S'nin prese dik yüzey ve kesitinden, **c)** A8S'nin kesitinden, **d)** A8S'nin kesitinden alınmış görüntüler.

Bu numuneler başlangıç WC tozlarına, 1, 2, 4 ve 8 saat mekanik alaşımlanmış ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC tozlarının sızdırılması ile elde edilmiştir. Şekil 5.14'de koyu gri Cu, açık gri/beyaz alanlar ise WC bölgeleridir. Siyah bölgeler boşlukları vermektedir. Şekil 5.14a'da kaba WC parçacıkları dışında, ince ve nano boyutlu WC parçacıklarının görülüyor olması, yüzeye sızdırma ile ince WC parçacıklarının indiği söylenebilmektedir. Şekil 5.14b'deki parlak beyaz bölgeler metalografiden veya altın kaplamadan dolayı oluşan hatalardan ileri gelmektedir. Kaba WC parçacıkları arasındaki Cu bölgelerinde görülmekte olan nano WC parçacıkları, sızdırma işlemi ile birlikte aşağı taşınmıştır. Çember içerisinde gösterilen bölge sıvı Cu fazı tarafından ıslatılamayıp, Cu fazı ile birlikte iskelete taşınmış ve bölgesel olarak

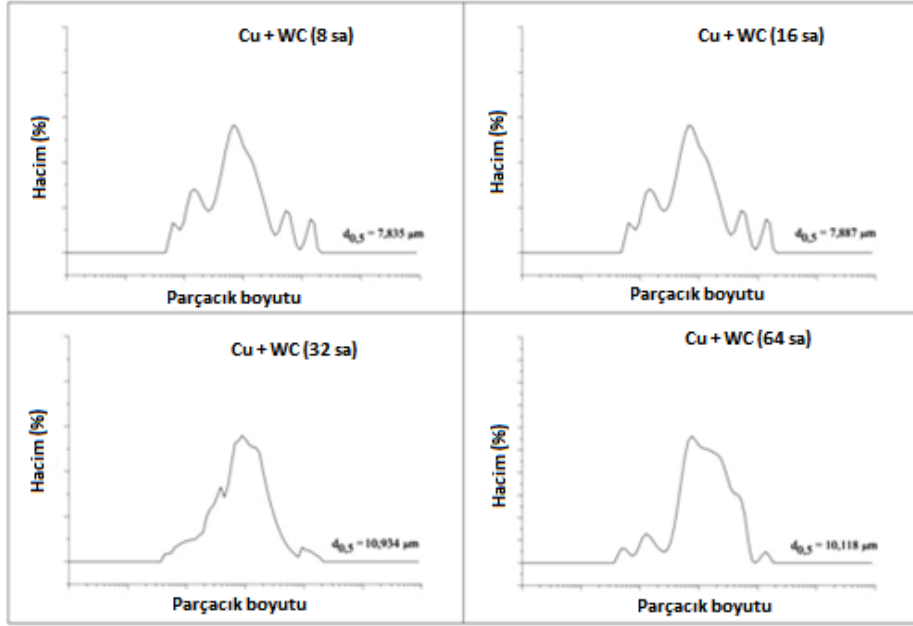
yığılmış ince WC parçacıklarıdır. Şekil 5.14c’de kesitte çok fazla boşluk göze çad/daktadır. Bunun en önemli nedeni sızma performansının, artan MA süresiyle birlikte azalmış olmasıdır. Buna karşın, 4 saat MA tozların parçacık boyutunun diğerlerine göre en küçük olması nedeniyle, ince WC parçacıkları çok daha fazla ve homojen olarak iskelete sızmıştır. İnce WC parçacıkları, iskelet içerisinde Cu bölgelerde toplanmış bir şekilde görülebilmektedirler. Şekil 5.14c’de ise 1000x büyütmede açıkça görüleceği üzere en fazla boşluğun olduğu numune A8S numunesidir. Bunun nedeni sızma performansının en düşük oranda gerçekleştiği numune olmasıdır. 5000x büyütmede, daha önceki numunelerde de görüldüğü üzere Cu sızarken beraberinde ince WC parçacıklarını getirmiştir. Şekil 5.14d’de kaba WC parçacıkları arasına sızmış haldeki Cu bölgelerde nano WC parçacıkları görülebilmektedir. 50000x ve 100000x büyütmelede nano WC parçacıkları çok daha rahat fark edilebilmektedir. Şekil 5.14d’de dörtgen içerisinde gösterilen parçacıklarda deformasyon görülmektedir. Bunun sebebi öğütme işleminin devam ediyor olmasıdır. İnce WC parçacıkların, Cu’nun sızdığı bölgeleri tıkaması sonucunda sıvı Cu fazının her bölgeye nüfuz edemediği de gözlemlenmiştir.

5.2 Karıştırma ile Elde Edilmiş Tozların ve Sinter Numunelerin Karakterizasyonu

5.2.1 Tozların karakterizasyonu

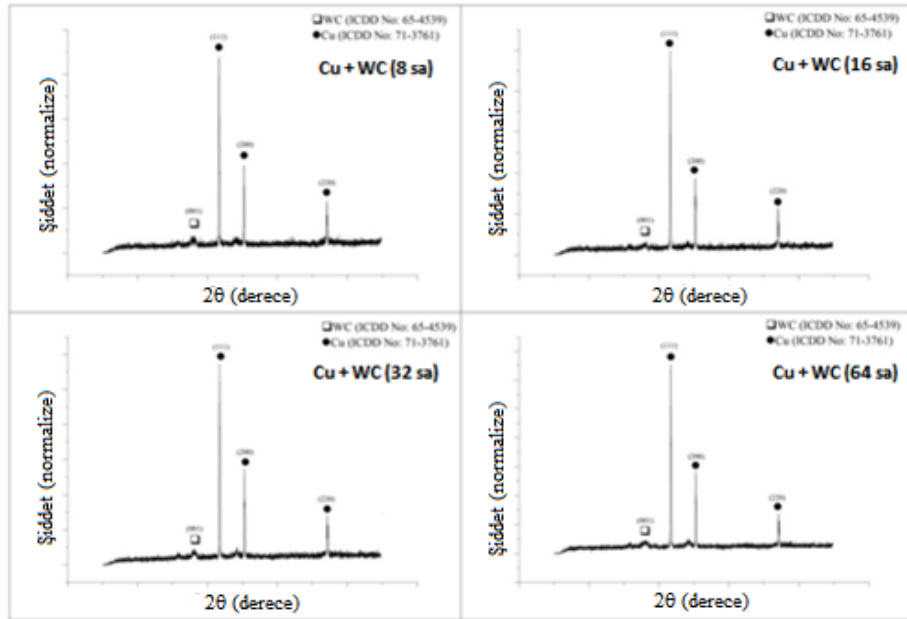
Şekil 5.15, başlangıç Cu tozları ile 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC tozlarının, ağırlıkça % 75 Cu ve % 25 WC oranında karıştırılmasıyla elde edilen tozların parçacık boyutunu ve dağılımını göstermektedir. Şekil 5.15’de görüldüğü üzere parçacık boyutları çok büyük farklılık göstermemektedir. Parçacık dağılımının bu kadar dalgalanmasının nedeni Cu parçacıklarının askıda kalırken WC parçacıkların sıvıda çökmesi ve X ışınlarının değişik açılarda yansımasıdır.

Şekil 5.16’da 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozları ile başlangıç Cu tozlarının ağırlıkça % 75 Cu ve % 25 WC oranında karıştırılmasıyla elde edilmiş tozların XRD sonuçları verilmiştir. Tozların bileşimindeki Cu kübik kafes yapısındadır (ICDD No: 71-3761; $a=3,60$ nm) ve WC fazı hekzagonal kafes yapısındadır (ICDD No: 65-4539; $a=2,90$ nm ve $c= 2,83$ nm).



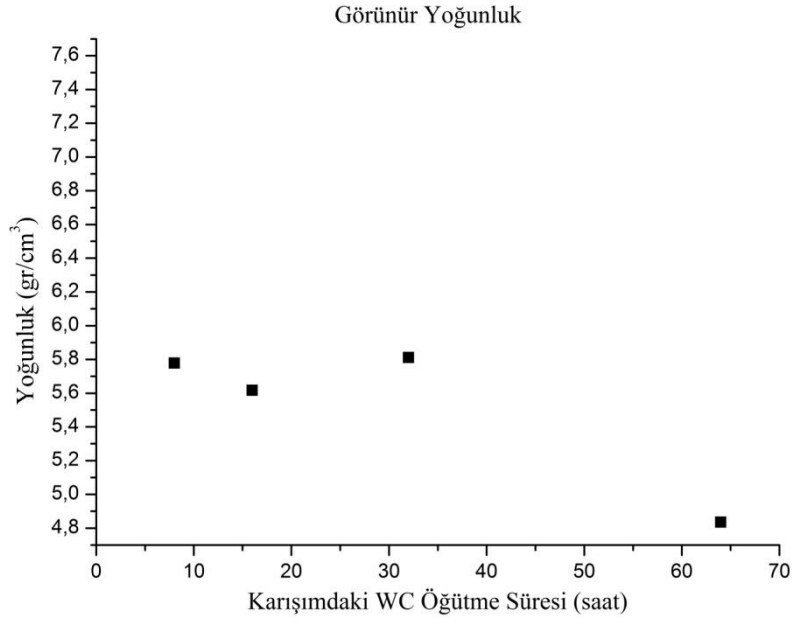
Şekil 5.16: 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC ile başlangıç Cu tozlarının karışımıyla elde edilen tozların parçacık analizi.

8 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC ve 32 saat öğütülmüş WC katılmış WC/Cu karışımındaki pik genişliklerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Bunun nedeni her ikisindeki WC parçacık boyutunun (WC 8sa: 0,18 μm ve WC 32sa: 0,20 μm) birbirlerine yakın olmasıdır. 0,26 μm parçacık boyutuna sahip 16 saat öğütülmüş WC ve 0,90 μm parçacık boyutuna sahip 64 saat öğütülmüş WC pik genişlikleri daha incedirler. 10 dakika karıştırma ile hazırlanan toz karışımında herhangi bir faz değişimi görülmemektedir.



Şekil 5.17: 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozları ve başlangıç Cu tozlarının karışımı ile elde edilen toz karışımının XRD sonuçları.

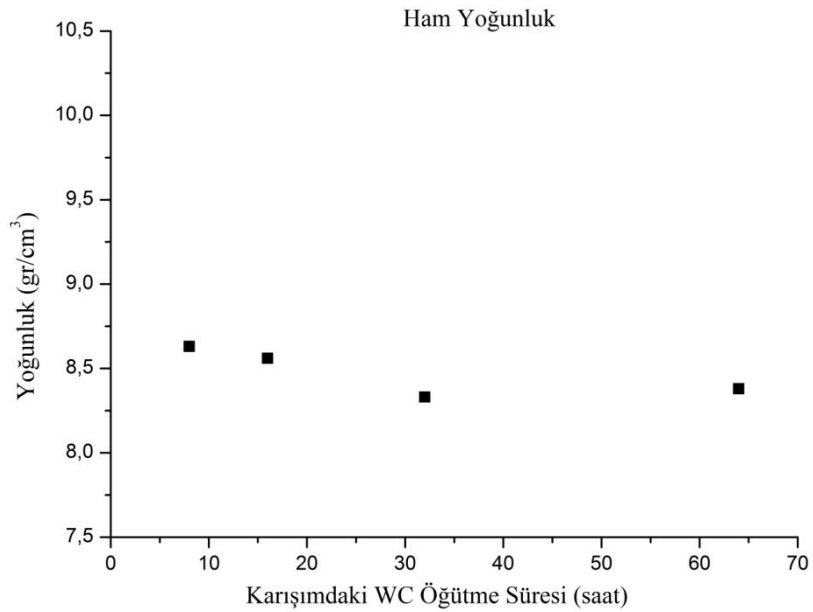
Akıcılık testi olarak uygulanan Arnold deneyi ile tozların ölçülen görünür yoğunlukları Şekil 5.17’de verilmektedir.



Şekil 5.18: Tozların, sızdırılan malzemedeki WC öğütme süresine bağlı olarak görünür yoğunlukları.

Şekil 5.17’de görüldüğü gibi WC parçacık boyutundaki değişmeye bağlı olarak karışımın görünür yoğunluğu da azalmaktadır. Parçacıkların topaklanma eğilimindeki artışla birlikte görünür yoğunluk değeri de düşmüştür.

Tozların ham yoğunluğu Şekil 5.18’de verilmektedir.

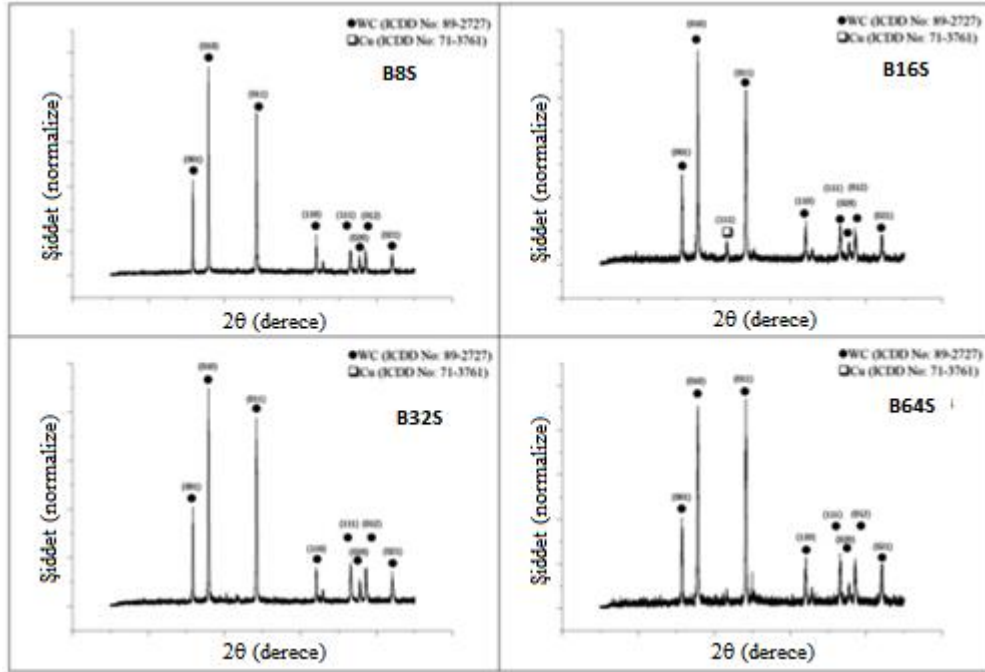


Şekil 5.19: Tozların sızdırılan malzemedeki WC öğütme süresine bağlı olarak ham yoğunlukları.

Şekil 5.18'e göre ham yoğunluk karışımındaki WC'nin yüksek enerjili öğütme süresine bağlı olarak değişmektedir. Ham yoğunluk değerleri $8,33 - 8,63 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişmektedir. Yüksek enerjili öğütme sırasında WC parçacık boyutu 8 saatten sonra topaklanma eğilimi göstermeye başlamıştır. İnce fraksiyonlarda oluşan artışın ve azalışın çok az olması, ham yoğunluk değerlerinin verilen aralıkta seyir etmesine yol açtığı düşünülmektedir.

5.2.2 Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu

Şekil 5.19, 8, 16, 32 ve 64 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozları ve başlangıç Cu tozlarının karıştırılıp başlangıç WC'den oluşan altlık üzerine sızdırılması ile elde edilen numunelerin XRD sonuçlarını göstermektedir. WC fazı hekzagonal kafes yapısında ve kafes parametreleri $a = 2,90 \text{ nm}$ ve $c = 2,83 \text{ nm}$ 'dir (ICDD No: 65-4539). Cu fazı kübik kafes yapısında olup kafes parametresi $a = 3,61 \text{ nm}$ 'dir (ICDD No: 71-3761).



Şekil 5.20: B8S, B16S, B32S ve B64S numunelerinin XRD pikleri.

XRD sonuçlarına bakarak (Şekil 5.19), Cu piki 16 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozlarının karışımı ile hazırlanan WC/Cu karışımının, WC iskelete sızdırılması ile hazırlanan B8S numunesinde görülmektedir. B64S numunesinde WC fazında ise

özellikle (101) düzlemine ait pik şiddeti azalış göstermiştir. Bunun nedeni WC parçacık boyutunun 64 saat öğütme sonrasında topaklanma eğiliminin artmasıdır.

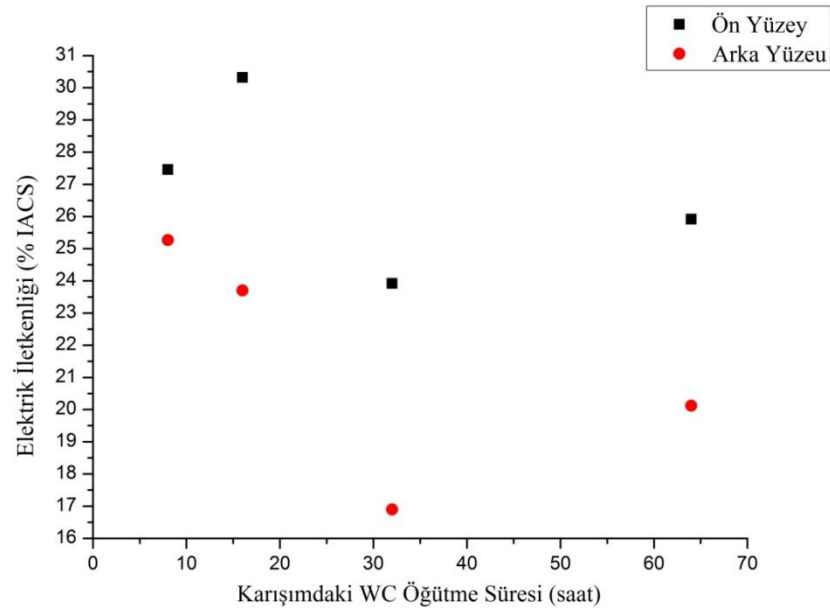
Çizelge 5.4'te numunelerin göreceli yoğunluklarını ve mikroyapıları verilmektedir. Mikro sertlik değerleri ara ve üst yüzeylerden alınmıştır.

Çizelge 5.4: Başlangıç Cu ile 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş WC karışımının sızdırılmasıyla elde edilmiş numunelerin göreceli yoğunluk ve mikrosertlik değerleri

Numune Adı	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Göreceli Yoğunluk (%)	Mikrosertlik (GPa)	
			Üst Yüzey	Ara Yüzey
B8S	12,84	96,75	3,33 ± 0,12	3,87 ± 0,97
B16S		94,92	3,79 ± 0,5	3,79 ± 0,84
B32S		91,66	3,63 ± 0,97	3,83 ± 0,47
B64S		90,10	3,86 ± 1,76	4,1 ± 0,57

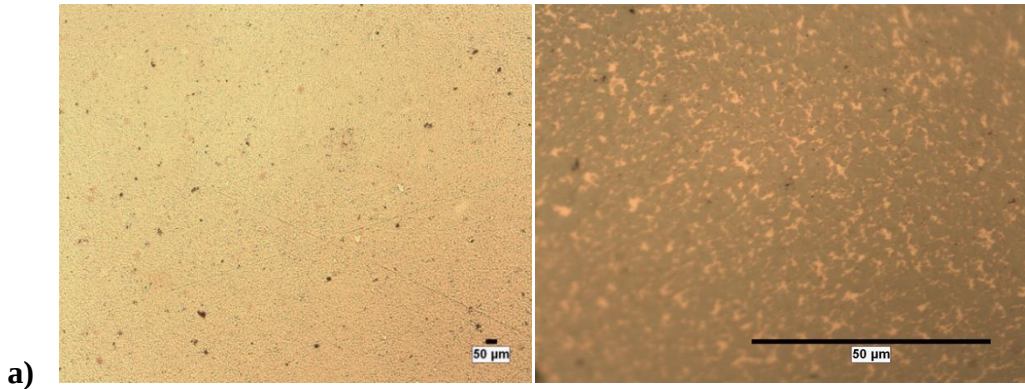
Çizelge 5.4'te numunelerin Vickers mikrosertlikleri WC parçacık boyutuna bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Parçacık boyutu küçüldükçe sızan Cu oranı da artış göstermiş ve sertlik değerleri de bileşimdeki Cu oranına göre değişmiştir. 8 saat ve 32 saat yüksek enerjili öğütülmüş WC tozlarının karışımıyla hazırlanan WC/Cu bileşiminde mikro sertlik değerleri daha düşük olmuştur. B64S numunesinde standart sapmanın bu kadar geniş bir aralıkta olmasının nedeni Cu sızdırma işleminin homojen yapılamamasıdır. Ara yüzeydeki mikro sertlik değerleri de sızan Cu oranındaki değişime bağlı olarak değişmektedir.

Üst ve alt yüzeylerden alınan elektrik ölçüm değerleri Şekil 5.20'de verilmiştir. Her bir yüzeyin her bir uç ve tam orta noktasından 5'er adet ölçüm alınmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır. WC parçacık boyutuna bağlı olarak sızan Cu oranının azaldığı ve elektrik iletkenliğinin düştüğü görülmektedir. Alt yüzeyden alınan ölçümlerin, üst yüzeydeki ölçümlere göre çok düşük olmasının sebebi sızdırılan Cu tanelerinin alt yüzeye kadar tam olarak sızdırılamamasıdır. WC parçacık boyutunun küçülmesi sızan Cu oranını da arttırmıştır. Temas sızdırma tekniği yerine farklı yöntemlerin kullanılmasının homojen olmayan Cu dağılımının önüne geçeceği düşünülmektedir.

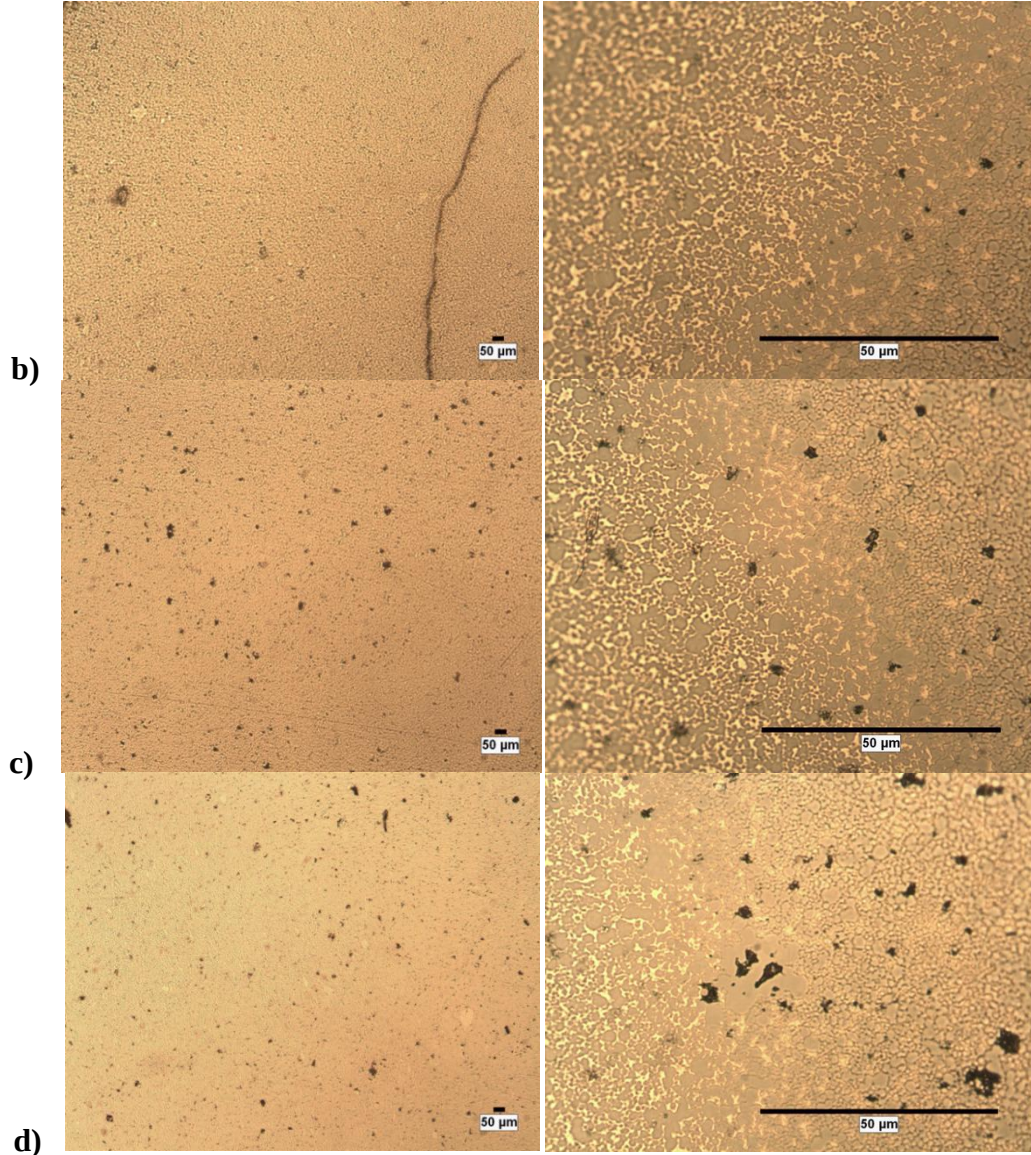


Şekil 5.21: Karışımındaki WC tozlarının öğütme süresi ile sinter sonrası elde edilen numunelerin elektrik iletkenlikleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.

Şekil 5.21’de numunelerin ışık mikroskobu altında çekilmiş görüntüleri verilmektedir. Hassas olarak sızdırma yönü boyunca iki parçaya kesilen numunelerin, ön ve ara yüzeylerinden görüntüler alınmış, sızdırılan Cu parçacıkları ve beraberinde aşağı inen WC parçacıkları gösterilmeye çalışılmıştır. Şekil 5.21a’da B8S’nin üst yüzeyinden, Şekil 5.21b’de B8S’nin ara yüzeyinden, Şekil 5.21c’de B64S’nin üst yüzeyinden ve Şekil 5.21d’de B64S’nin ara yüzeyinden alınan 50x ve 1000x büyütmedeki görüntüleri verilmektedir.



Şekil 5.22: a) B8S’nin üst yüzeyinden,

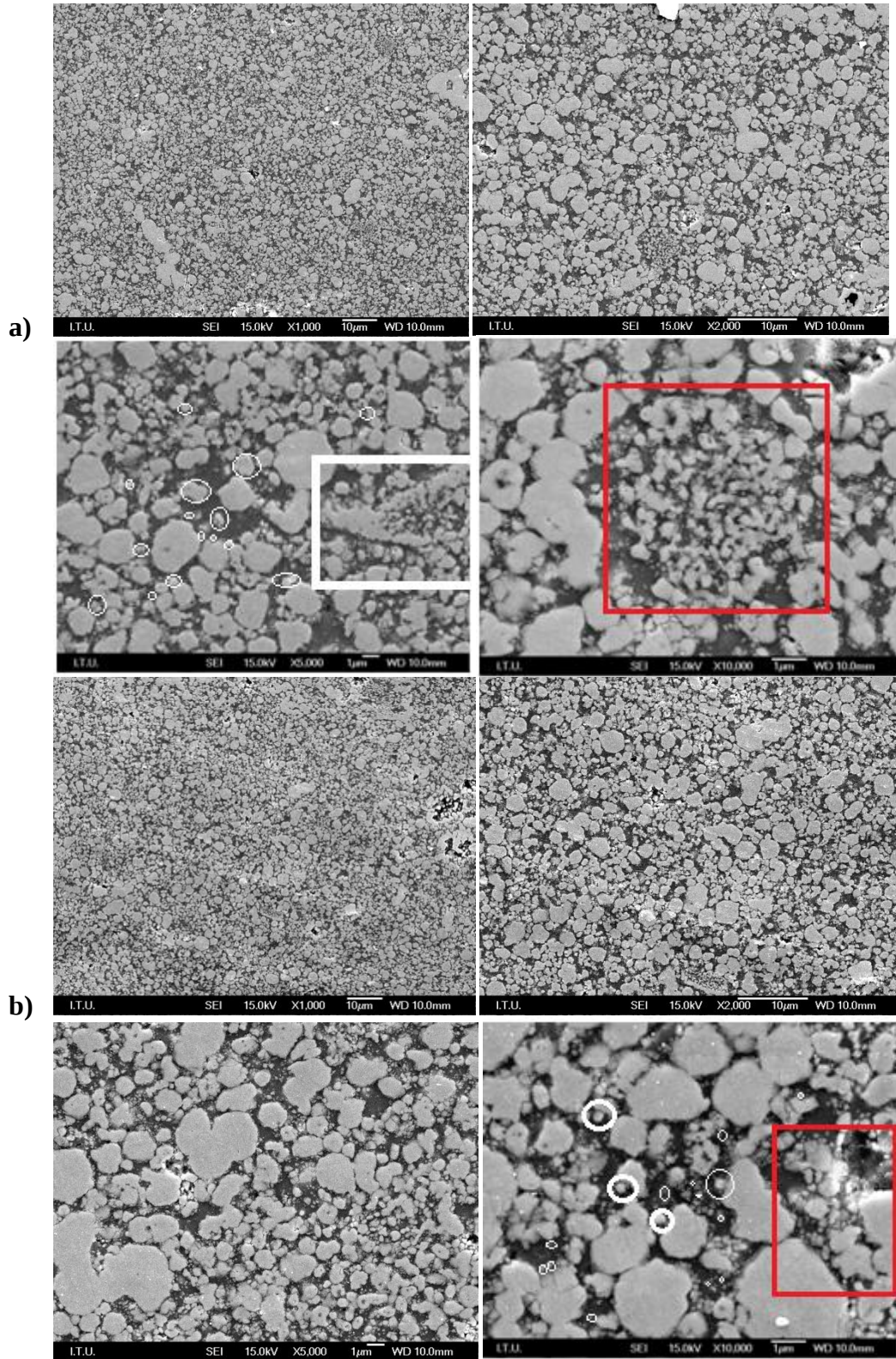


Şekil 5.23 (devam): b) B8S'nin ara yüzeyinden, c) B64S'nin üst yüzeyinden ve d) B64S'nin ara yüzeyinden alınan 50x ve 1000x büyütmedeki mikroyapı görüntüleri.

Şekil 5.21'de siyah bölgeler boşlukları, açık tondaki bölgeler Cu fazını ve koyu bölgeler WC fazını göstermektedir. Şekil 5.21a ve Şekil 5.21c karşılaştırıldığında B8S'nin üst yüzeyindeki boşlukların (siyah bölgeler), B64S'ye göre daha az olduğu ve Cu fazının daha homojen olarak geniş bir alana yayıldığı görülmektedir. Şekil 5.21b ve d'ye göre B8S'nin ara yüzeyinde Cu fazının daha fazla yayılmış olduğu görülmektedir. WC parçacık boyutunun B8S'de daha küçük olması, Cu parçacıklarının daha iyi sızmasını sağlamıştır.

Şekil 5.22'de WC altlık üzerine, sadece WC tozu öğütülmüş ve Cu ile ağırlıkça % 75 Cu - % 25 WC olacak şekilde karıştırılarak elde edilmiş tozların sızdırılması sonucu oluşan numunelerin SEM görüntüleri verilmektedir.

BnS numunelerinde Cu, WC ile herhangi bir mekanik alaşımlamaya tabi tutulmamıştır. WC tozları 8, 16, 32 ve 64 saat öğütülmüş ve Cu ile karıştırılmıştır. Daha sonra başlangıç WC tozlarından oluşturulmuş iskelete sızdırılmıştır. WC parçacık boyutu inceldikçe, Cu ile birlikte nano WC parçacıkları da sızmaktadır. Şekil 5.22a'da B8S numunesinin kesitinden alınan görüntüler verilmiştir. 1000x büyütmede görüldüğü üzere boşluk olan alanlar çok azdır. B8S numunesinin sızma performansı en yüksektir. Boşluk miktarının çok az olarak görülüyor olması bu durumu destekler niteliktedir. 8 saatte elde edilmiş olan ince WC parçacıkları 5000x ve 10000x büyütmede görülebilmektedir. Cu bölgelerindeki ince WC parçacıkları sızdırma ile aşağıya inmiştir. 10000x büyütmede ince WC parçacıkları şekilde çerçeve içerisinde gösterildiği gibi belirli bir bölgede toplanmışlardır. Bunun nedeninin Cu'nun ergimesi sırasında karışım halinde bulunduğu ince WC parçacıklarını ancak kısmen ıslatabilmesi ve aşağı taşıyabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.22b'de B64S numunesinin 1000x, 5000x ve 10000x büyütmedeki SEM görüntüleri verilmektedir. Çember içerisine alınmış parçacıklar WC nano parçacıklardır. Görüntülerden de görüleceği üzere nano WC parçacıkları sıvı Cu fazı ile birlikte iskelete taşınabilmişlerdir. 64 saat yüksek enerjili öğütme sonrası WC parçacıklarının topaklanma eğilimi artmıştır. Bu sebeple büyük WC parçacıkları, Cu sızma performansının düşmesine sebebiyet vermiştir. Bu nedenle yapı içerisinde B8S'e göre daha fazla boşluk görülebilmektedir. Aynı şekilde görece daha büyük parçacıklara sahip olan B64S numunesinin 5000x ve 10000x boyutlarındaki görüntülerinde, Cu fazı içerisinde bu büyük WC parçacıklarını görmek mümkündür. Şekil 5.22b'deki 10000x büyütmede göze çarpan en önemli olgu, şekilde çerçeve içerisine alınmış olan bölgedir. Bu bölge deformasyonun devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 5.24: BnS numunelerinin SEM SEI görüntüleri a) B8S numunesinin ve b) B64S numunesinin kesitinden alınmış görüntüler.

6. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında 100 nm altı nano WC parçacıkları üretilmiştir ve bu parçacıklar, Cu sıvı fazı sızdırılması esnasında iskelete taşınabilmişlerdir.

Mikroyapısal incelemeler Cu'nun sızma sırasında hem mekanik alaşımlanmış hem de karıştırılmış sistemlerde ince WC parçacıklarını aşağıya taşıyabildiğini göstermektedir. Bununla birlikte mekanik alaşımlanmış sistemlerde sızan faz içerisindeki WC parçacıklarının dağılımı daha homojen gerçekleştirilmiştir. Bu durum mekanik alaşımlanmamış sistemlerde, WC ince parçacıkların bölgesel olarak yığıldığı ve Cu tarafından ıslatılmadığı bölgelerin oluşmasına yol açmıştır. Bunun nedeni olarak, Cu'nun ergimesi sırasında karışım halinde bulunduğu ince WC parçacıklarını ancak kısmen ıslatabilmesi ve aşağı taşıyabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. WC tozlarının yüksek enerjili öğütme süresine bağlı olarak yoğunlaşma davranışı da değişmiştir. Başlangıç WC parçacık boyutunun daha küçük olduğu numunelerde gerçekleştirilen mikroyapısal gözlemler daha homojen ve daha yüksek yoğunlaşmanın olduğunu göstermektedir. WC tozlarının parçacık boyutu azaldıkça, sızma performansı da artış göstermiştir.

WC tozlarının ortalama parçacık boyutları 4 saat yüksek enerjili öğütme sonunda 1 μm altına inmiştir. 8 saatten sonra öğütme süresi arttıkça tozların parçacık boyutlarında belirgin bir değişim olmamış ve topaklanma eğilimi artış göstermiştir.

Mekanik alaşımlama süresi arttıkça tozların yüzey alanları artış göstermiştir. Artan MA süresiyle birlikte kristal boyutlarında azalma, gerinim değerlerinde artma görülmüştür. WC tozların pik yoğunlukları ve şiddetleri MA süresi arttıkça artmıştır.

Sızdırma sonrası elektrik iletkenlikleri incelenmiş ve üst ve alt yüzey arasında elektrik iletkenliği farkı olduğu gözlemlenmiştir. Sızma performansındaki artış, bu farkı azaltmıştır. Elektrik iletkenliklerinin değişik noktalarda birbirine yakın çıkmış olması, sızdırma işleminin homojen gerçekleştirildiğini destekler niteliktedir. Üst ve alt yüzeylerden alınmış mikro sertlik değerlerinin sızma performansının, bunun üst ve alt yüzeylerindeki elektrik iletkenliklerinin Cu'nun sızma performansı ile ilişkili

olduğu düşünölmektedir. Elde edilen elektrik iletkenlik değeri bu durumu doğrulamaktadır.

MA süresine bağı olarak en yüksek göreceli yoğunluk (% 95,67) A1S, en yüksek mikro sertlik ($3,21 \pm 0,26$ GPa) ve elektrik iletkenlik (18,8 % IACS) değeri A4S numunelerinde alınmıştır. A4S numunesinin göreceli yoğunluk değeri A1S'ye yakın olup (% 95,41), 4 saat mekanik alaşımlama sonrası en ideal sonuçlar alınmıştır. Toz karışımının sızdırılması sonucu elde edilen B8S numunesi en yüksek göreceli yoğunluk oranı (% 96,75), mikro sertlik ($3,33 \pm 0,12$ GPa) ve elektrik iletkenlik (31,5 % IACS) değeri olmuştur.

Bu çalışmada sabit tutulan toz: bilye oranı, bilye çapı, WC tozunun başlangıç boyutu, sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinter atmosferi, presleme basıncı gibi parametreler ile ileride yapılabilecek değışiklikler neticesinde taşınan nano WC parçacıkların oranının, sızma performansının, elektrik iletkenlik ve mikro sertlik değeri geliştirilebileceğı düşünölmektedir. Uygun ısı işlemlerin uygulanması ile daha iyi elektrik iletkenlik değeri alınması mümkündür.

KAYNAKLAR

Allen, S., Streicher, E., Leung, C.: Proc. 20th ICEC, Stockholm (Sweden), 2000, p. 109-114.

Baumhauer H., Hard Tools and Process for Making Them, U.S. Patent 1,512,191, 1924, German Patent 443,911, 1927

Behrens, V., Weise, W., Advanced Materials · Materials · Powder Metallurgy Data. Metals and Magnets, Volume: 2A1, Chapter:10, 2003

Benjamin, J.S., 1992. Fundamentals of mechanical alloying. Materials Science Forum, 88-90, 1-18.

Boch, P. and Leriche, A., 2001. Sintering and Microstructure of Ceramics in Ceramic Materials Edited by Philippe Boch and Jean- Claude Niepce, HERMES Science Europe Ltd.

Campbell, F.C., 2006. Metal Matrix Composites in Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials: 419-457.

Cowen R., "Essays on Geology, History, and People, Chapter 3: Fire and Metals: Copper. Retrieved, 2009

Delogu, F., Orrù, R. and Cao, G., 2003. A novel macrokinetic approach for mechanochemical reactions, Chemical Engineering Science, 58: 815-821.

Ettmayer, P.; Walter Lengauer, "Carbides: Transition Metal Solid State Chemistry" Encyclopedia Of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, 1994

Féchant, L. (ed.): Le Contact Électrique l'Appareillage de Connexion, Hermès, Paris (France), 1995.

Féchant, L. (ed.): Le Contact Électrique Phénomènes Physiques et Matériaux, Hermès, Paris, (France), 1996.

Fecht, H.J., 2002. Nanostructured materials and composites prepared by solid state processing, in Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications, Ed. Koch, C.C., Noyes Publications, New York.

Gebauer. C.L., Process of Producing Metal Bodies, U.S. Patent 1,342,801, 1920; C.L. Gebauer, Production of a Composite Metallic Article, U.S. Patent 1,395,269, 1921

German R. M., Liquid Phase Sintering, published in English by Plenum Press, New York, NY, 1985, 251 pages; published in Japanese by Uchida Rokakuho Publishing Co., Tokyo, Japan, 1992.

German R. M., Powder Metallurgy Science, second edition, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1994, 472 pages; Japanese edition, Uchida Rokakuho Publishing, Tokyo, Japan, 1996.

German, R.M., 1996. Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc.

Goetzel C.G. and A.J. Shaler, Mechanism of Infiltration of Porous Powder Metallurgy Parts, J. Met., Vol 16 (No. 11), 1964, p 901-905

Goetzel C.G., Cemented Steels--Infiltration Studies with Pure Iron and Copper Powders, Powder Metall. Bull., Vol 1 (No. 3), 1946, p 37-43

Goetzel C.G., Infiltration Metallurgy, Research, Vol 4 (No. 12), 1951, p 555-561

Goetzel C.G., Treatise on Powder Metallurgy, Vol 2, Interscience, 1950, p 196

Goff, A., 2003. Modeling and synthesis of a piezoelectric ceramic-reinforced metal matrix composites. MS Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.

Hartmann, W., Rohde, K.D.: Proc. 19th ICEC, Nürnberg (Germany), 1998, suppl. session 15-6.

Hauer, F. Proc. 14th Kontaktseminar Karlsruhe, VDE-Fachbericht No. 51, Berlin/Offenbach: VDE Verlag, 1997, p. 157-166.

Huda, M.D., Hashmi, M.S.J. and El-Baradie, M.A., 1995. MMCs: materials, manufacturing and mechanical properties. Key Engineering Materials, 104-107: 37-64.

Hüttig, G.F., Fetting, V., Powder Metallurgy Bulletin 5, 1950

Johnson J.L. and R.M. German, Phase Equilibria Effects on the Enhanced Liquid Phase Sintering of W-Cu, Metall. Trans., Vol 24A, 1993, p 2369-2377

Kang, S-J.L., 2005. Sintering Densification, Grain Growth and Microstructure. Elsevier.

Kayser W.A., S. Takajo, and G. Petzow, Skeleton Dissolution and Skeleton Formation During Liquid Phase Sintering of Fe-Cu, Modern Development in Powder Metallurgy, Vol 12, Metal Powder Industries Federation, 1981, p 473-482

Kieffer R. and F. Benesovsky, The Production and Properties of Novel Sintered Alloys (Infiltrated Alloys), Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Vol 94 (No. 8/9), 1949, p. 284-294

Kieffer R. and F. Kölbl, Production of Hard Metals by Infiltration, Berg. Hüttenmänn. Monatsh., Vol 95 (No. 3), 1950, p. 49-58

Kieffer R., P.Schwarzkopf, “ Hartstoffe und Hartmetalle”, Springer-Werlag, Austria, 1953

Kimura T., J.C. Kosco, and A.J. Shaler, Detergency During Infiltration in Powder Metallurgy, Proc. of 15th Annual Meeting, Metal Powder Industries Federation, 1959, p 56-66

Kopecki E.S., Cemented Steels, Iron Age, Vol 157 (No. 18), 1946, p. 50-54

Krol J.M. and C.G. Goetzel, "Refractory Metal Reinforced Super Alloys," USAF Technical Report 5892, ATI No. 57154, May 1949

Langford G., High Speed Steel Made by Liquid Infiltration, Mater. Sci. Eng., Vol 28, 1977, p. 275-284

Lavendel H.W. and C.G. Goetzel, Recent Advances in Infiltrated Titanium Carbides, High Temperature Materials, R.F. Hehemann and G.M. Ault, Ed., John Wiley & Sons, 1959, p. 140-15

Lee P. W., Y. Trudel, R. Iacocca, R. M. German, B. L. Ferguson, W. B. Eisen, K. Moyer, D. Madan, and H. Sanderow, editors, Powder Metallurgy Technologies and Applications, vol. 7 ASM Handbook, ASM International, Materials Park, OH, 1998, 1128 pages.

Liu, Y.B., Lim, S.C., Lu, L. and Lai, M.O., 1994. Recent development in the fabrication of metal matrix particulate composites using powder metallurgy techniques. Journal of Materials Science, **29**: 1999-2007.

Lloyd, D. J., "Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites", International Materials Reviews, Volume 39, Number 1, 1994 , pp. 1-23(23)

Matsumura G., Stress Infiltration in Two-Phase Alloys, Planseeber. Pulvermetall., Vol 8 (No. 3), 1960, p 110-118

Nelson R.D. , Dispersing Powders in Liquids, in the article "Powder Handling" in Kirk-Othmer

Newkirk, J.W. and Kohser, R.A., 2004. Designing with powder metallurgy alloys, Handbook of Mechanical Alloy Design, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K, M. Dekker, New York.

Öveçoğlu, M.L., 1987. Development of a dispersion-strengthened Al-Fe-Ce alloy by mechanical alloying and related theoretical modeling of dislocations in composite materials. PhD Thesis, Stanford University, Los Angeles, CA .

Peters F.P., Cemented Steels--A New High-Strength Powder Metallurgy Product, Materials and Methods, Vol 23 (No. 4), 1946, p 987-991

Ring, T.A., 1996. Sintering in Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis: 781-874.

Rodriguez-Reyes, M., Pech-Canul, M. I., Parras- Medecigo, E. E., Gorokhovskiy, A., "Effect of Mg loss the kinetics of pressureless infiltration in the processing Al-Si-Mg/SiC composites" , Materials Letters, p 57 : 2081-2089 (2003)

Sara, R. V., Phase Equilibria in the System Tungsten—Carbon, Journal of the American Ceramic Society, 1965

Schreiner, H., Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte; Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer Verlag, 1964.

Schröter K., Border Regions of Metallography, Z. Metallkd., Vol 23 (No. 7), 1931, p 197-201

Schwarzkopf P., Infiltration of Powder Metal Compacts with Liquid Metal, Met. Prog., Vol 57 (No. 1), 1950, p 64-68

Schwarzkopf P., The Mechanism of Infiltration, Symposium on Powder Metallurgy, 1954, Special Report No. 58, The Iron and Steel Institute, London, 1956, p 55-58

Schwetz K., 'Handbook of ceramic hard materials', (ed. R. Riedel), 683; 2000, Weinheim, Wiley-VCH.

Semlak K.A. and F.N. Rhines, The Rate of Infiltration in Metals, Trans. AIME, Vol 212, 1958, p 325-331 4. W.D. Jones, Fundamental Principles of Powder Metallurgy, Edward Arnold, 1960, p 505-512

Semlak K.A., C.W. Spencer, and F.N. Rhines, Rate of Capillary Rise of Liquid Metal in a High Melting Metal Powder Compact, Trans. AIME, Vol 209, 1957, p 63-64

Shaler A.J., Theoretical Aspects of the Infiltration of Powder Metallurgy Products, Int. J. Powder Metall., Vol 1 (No. 1), 1965, p 3-14

Slade, P.G. (ed.): Electrical Contacts, New York: Marcel Dekker Inc., 1999.

Suryanarayana, C., 2001. Mechanical alloying and milling, Progress in Materials and Science, 46: 1-184.

Thümmeler, F., Oberacker, R., F. Thümmeler and R. Oberacker, Introduction to Powder Metallurgy. London, The Institute of Materials, 1993

Upadhyaya, G.S., 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, Properties, and Applications, Wiley, New York.

Upadhyaya, G.S., 2001. Some issues in sintering science and technology. Materials Chemistry and Physics, 67: 1-5.

Vinaricky, E. (ed.): Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2002.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aydın ŞELTE

Doğum Yeri ve Tarihi: Üsküdar / 16.03.1985

Adres: Armağaneyler mah. 23 Nisan cad. Cenk sok. No:23

34770 Ümraniye/İSTANBUL

e-posta: aydinselte@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2004-2009)

Lise: Ümraniye Anadolu Lisesi (1996-2003)

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- A. Dizayn Mühendisi, RWTH Aachen University, Institute for Materials, Applications in Mechanical Engineering
- B. Metalurji Mühendisi, Bilsa Kalıp & MIM Metal Injection
- C. Metalurji Mühendisi, Meta – Mak
- D. Project AVIF A253: :Highly Loaded Volume and Tooth Root Bending the Fatigue Strength of a Powder Metallurgical Gear (Rwth Aachen ; 2011)
- E. Bilimsel Araştırma Projesi Atık Mermer Tozlarının Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi (Yıldız Teknik Üniversitesi; 2009 - 2011)
- F. Bilimsel Araştırma Projesi Atık Kâğıtların Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi (Yıldız Teknik Üniversitesi; 2009 - 2011)
- G. Metal Dışı Malzeme Üretiminde Yapı ve Özellik Tasarımı Lisans Tezi (Yıldız Teknik Üniversitesi; 2009 - 2011)
 - Atık Kâğıtların Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi
 - Atık Mermer Tozlarının Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi
 - Nano Boyutta B₄C, SiC Ve Al₂O₃ Dolgulu Kompozit Malzeme Üretimi