

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**WC-Co SEMENTE KARBÜRLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Malzeme Müh. Rafet Emre ÖZÜDOĞRU

Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

**Programı: ÜRETİM METALURJİSİ VE TEKNOLOJİLERİ
MÜHENDİSLİĞİ**

OCAK 2008

**WC-Co SEMENTE KARBÜRLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji Ve Malzeme Müh. Rafet Emre ÖZÜDOĞRU
(506051211)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2008

Tez Danışmanları : Prof.Dr. Onuralp YÜCEL
Doç.Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU (M.Ü.)
Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İ.T.Ü.)
Yrd.Doç.Dr. Bora DERİN (İ.T.Ü.)

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, çalışmalarımda bana yol gösteren, her zaman bana destek veren ve çalışmalarımın tamamlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof.Dr. Onuralp YÜCEL ve Doç.Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi birikimlerini benimle paylaşan, deneysel çalışmalarım süresince bana yardımcı olan değerli hocalarım Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU, Doç.Dr. Gültekin GÖLLER ve Yrd.Doç.Dr. Murat Baydoğan'a teşekkür ederim.

Deneyselerimin yapılışı sırasında yardımlarını esirgemeyerek çözümleriyle bana yol gösteren Yrd.Doç.Dr. Bora DERİN, Yük.Müh. Tolga TAVŞANOĞLU, Araş. Gör. Onur MEYDANOĞLU, Tek. Hasan DİNÇER ile Tek. Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi borç bilirim.

SPS çalışmalarım sırasında bana sunmuş olduğu imkânlardan dolayı FCT Systeme GmbH firmasına ve Rene Kirchner'e teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar her türlü maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan anne ve babama bana hep doğru yolu gösterdikleri ve bugünlere kadar getirdikleri için teşekkür ederim.

ARALIK 2007

Rafet Emre ÖZÜDOĞRU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SEMENTE KARBÜRLER	2
2.1 WC-Co Sistemi	2
2.2 Fiziksel ve Mekanik Özellikler	6
2.3 Üretim Yöntemleri	7
2.3.1 Tozların Hazırlanması	8
2.3.2 Tozların Şekillendirilmesi	8
2.3.3 Sinterleme	8
2.3.3.1 Katı Faz Sinterlemesi	10
2.3.3.2 Sıvı Faz Sinterlemesi	19
2.3.3.3 Basınç Yardımı İle Sinterleme	25
3. WC-Co SEMENTE KARBÜRLER İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÖRNEK ÇALIŞMALAR	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.1 Kullanılan Hammaddeler	37
4.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	38
4.3 Deneylerin Yapılışı	40
4.4 Karakterizasyon Çalışmaları	43
4.4.1 Yoğunluk Ölçümleri	43
4.4.2 Eğme Mukavemeti Ölçümleri	44
4.4.3 Sertlik Ölçümleri	45
4.4.4 Elastisite Modülü Ölçümleri	46
4.4.5 Mikroyapı Çalışmaları	46
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	47
5.1 Yoğunluk Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi	47
5.2 Eğme Mukavemeti Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi	50

5.3 Sertlik Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi	52
5.4 Aşınma Dayanımı Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi	54
5.5 Elastisite Modülü Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi	55
5.6 SEM Görüntülerinin İrdelenmesi	58
6. GENEL SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	67
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	76

KISALTMALAR

SPS	: Spark Plazma Sinterleme (Spark Plasma Sintering)
HP	: Sıcak Pres (Hot Press)
HIP	: Sıcak İzostatik Pres (Hot Isostatic Press)
CIP	: Soğuk İzostatik Pres (Cold Isostatic Press)
CVD	: Kimyasal Buharlaştırarak Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
PVD	: Fiziksel Buharlaştırarak Biriktirme (Physical Vapor Deposition)
PCD	: Polikristalin Elmas (Polycrystalline Diamond Materials)
HSS	: Yüksek Hız Takım Çeliği (High Speed Steel)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analizör (Electron Prob Micro Analyser)
SIMS	: İkincil İyon Kütle Spektrometresi (Secondary Ion Mass Spectrometry)
CERMET	: Metalle Bağlı Seramik Parçaları
ESCA	: Kimyasal Analiz için Elektron Spektrometresi (Electron Spectrometry For Chemical Analysis)
CNC	: Computer Numerically Controlled Machines
HV	: Vickers Sertliği (Vickers Hardness)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Semente Tungsten Karbürlerin Tarihçesi.....	5
Tablo 2.2 Sinterleme Kademeleri	9
Tablo 2.3 Koordinasyonun Yoğunlaşma ve Tane Büyümesi Üzerine Etkisi.....	16
Tablo 2.4 Basınç Yardımı ile Sinterleme Sonrası Değişen Özelliklere Ait Örnekler.....	26
Tablo 4.1 Kullanılan Tozlara Ait Özellikler	38
Tablo 5.1 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sıcak Pres'te Sinterlenen Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri.....	47
Tablo 5.2 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile SPS'de Sinterlenen Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri.....	48
Tablo 5.3 6N Yük Altında WC bilye Kullanılarak Aşındırılan Sıcak Pres Numunelerine Ait Aşınma Test Sonuçları.....	54
Tablo A.1 % 5 Co İçeriğinde 30 Dakika Süre ile Sıcak Preslenen Numunelerin Analiz Sonuçları.....	72
Tablo A.2 % 10 Co İçeriğinde 30 Dakika Süre ile Sıcak Preslenen Numunelerin Analiz Sonuçları.....	73
Tablo A.3 % 5 Co İçeriğinde 2 Dakika Süre ile Spark Plasma Sinterlenen Numunelerin Analiz Sonuçları.....	74
Tablo A.4 % 10 Co İçeriğinde 2 Dakika Süre ile Spark Plasma Sinterlenen Numunelerin Analiz Sonuçları.....	75

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : WC - Co Sistemine Ait Denge Diyagramı.....	3
Şekil 2.2 : W - C Sistemine Ait Denge Diyagramı.....	4
Şekil 2.3 : Tungsten Karbürün Kobalt Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Vickers Sertliği.....	6
Şekil 2.4 : Kaba Taneli WC-Co'ın HV Sertliği.....	7
Şekil 2.5 : Sinterleme Sırasında Por Yapısının Değişimi.....	10
Şekil 2.6 : Sinterleme Sırasında Partiküller Arası Bağ Oluşumunun İki Küre Modeliyle Açıklanması.....	12
Şekil 2.7 : Sinterlemeye Bağlı Olarak Oluşan Boyun Teşekkülüne Ait SEM Fotoğrafı.....	13
Şekil 2.8 : Tungsten Tozlarının Katı Hal Sinterlemesi Sırasında Porozitelerin Azalması ve Tane Boyutunun Artmasına Dair Mikroyapı Fotoğrafı.....	14
Şekil 2.9 : Sinterleme Esnasında Por Yapısının Değişimi.....	16
Şekil 2.10 : Bakırın 920°C'de Sinterlenmesi Sırasında Meydana Gelen Tane Rotasyonu.....	17
Şekil 2.11 : Sinterleme Sırasında Meydana Gelen Por Geometrileri.....	18
Şekil 2.12 : Klasik Sıvı Faz Sinterlemesinin Kademelerine Ait Şematik Diyagram.....	20
Şekil 2.13 : Sıvı Faz Sinterlemesinde Yoğunluk ile Sıvı Faz Miktarı Arasındaki İlişki.....	21
Şekil 2.14 : Sıvı Fazda Sinterlenmiş Bir Tungsten Ağır Alaşımına Ait Optik Mikroskop Görüntüsü.....	22
Şekil 2.15 : Toz Ekstrüzyon Sisteminin Şematik Gösterilişi.....	28
Şekil 2.16 : Sıcak Preslemeye Ait Kesit Görüntüsü.....	29
Şekil 2.17 : Spark Plazma Sinterleme Sisteminin Şematik Görüntüsü.....	31
Şekil 2.18 : Sıcak İsostatik Pres Sisteminin Şematik Gösterimi.....	31
Şekil 2.19 : HIP Prosesinin Çekme Davranışına Etkilerini Gösteren Kırık Yüzey Görüntüleri.....	33
Şekil 4.1 : WC Tozuna Ait SEM Görüntüsü.....	37
Şekil 4.2 : Co Tozuna Ait SEM Görüntüsü.....	38
Şekil 4.3 : Deneylerin Şematik Gösterilişi.....	40
Şekil 4.4 : Mettler Toledo Yoğunluk Ölçüm Cihazı.....	43
Şekil 4.5 : Üç Nokta Eğme Test Düzeneginin Şematik Görünümü.....	44
Şekil 4.6 : Üç Nokta Eğme Testi Numunesi Boyutları	44
Şekil 4.7 : Leica Sertlik Cihazı	45
Şekil 4.8 : Tribo Tester Aşınma Cihazı	45
Şekil 5.1 : % 5 Co İçeriğinde 50 MPa Basınç Altında HP ve SPS Tekniği ile Sinterlenen Numunelerin Sinterleme Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Yoğunluklarının Değişimi.....	49
Şekil 5.2 : % 10 Co İçeriğinde 50 MPa Basınç Altında HP ve SPS Tekniği	

	ile Sinterlenen Numunelerin Sinterleme Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Yoğunluklarının Değişimi.....	49
Şekil 5.3	: 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sinterlenen Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Eğme Mukavemetinin Değişimi	50
Şekil 5.4	: 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile Sinterlenen SPS Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Eğme Mukavemetinin Değişimi	50
Şekil 5.5	: 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sinterlenen Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Sertliğin Değişimi	52
Şekil 5.6	: 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile Sinterlenen SPS Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Sertliğin Değişimi	53
Şekil 5.7	: 6 N Yük Altında WC bilye Kullanılarak Aşındırılan Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co Miktarına Bağlı Olarak Aşınma Dayanımının Değişimi.....	54
Şekil 5.8	: 6 N Yük Altında WC bilye Kullanılarak Aşındırılan 1350°C’de Sinterlenmiş % 5 Co İçeren Sıcak Pres Numunesine Ait Aşınma İzi Görüntüsü (200X).....	55
Şekil 5.9	: 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sinterlenen Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Elastisite Modülünün Değişimi.....	56
Şekil 5.10	: 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile Sinterlenen SPS Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Elastisite Modülünün Değişimi	56
Şekil 5.11	: % 5 Co İçeren 1350°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	58
Şekil 5.12	: % 10 Co İçeren 1350°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	58
Şekil 5.13	: % 5 Co İçeren 1425°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	59
Şekil 5.14	: % 10 Co İçeren 1425°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	59
Şekil 5.15	: % 5 Co İçeren 1300°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	60
Şekil 5.16	: % 10 Co İçeren 1300°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	60
Şekil 5.17	: % 5 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	61
Şekil 5.18	: % 10 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X).....	61
Şekil 5.19	: % 10 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SE Görüntüsü (20000X).....	62
Şekil 5.20	: % 10 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey BSE Görüntüsü (20000X).....	62
Şekil 5.21	: % 5 Co İçeren 1300°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesinin Parlatılmış Yüzeyine Ait BSE Görüntüsü (10000X).....	63
Şekil 5.22	: Chalmers Üniversitesi’nde Yapılmış Bir Çalışmada Elde Edilen	

	% 6 Co İçeren WC-Co Malzemeye Ait BSE Görüntüsü (10000X).....	63
Şekil 5.23	: Gautier LIST ve Arkadaşlarının Alüminyum Alaşımlarını Şekillendirirken Kullandıkları % 6 Co İçeren WC-Co Kesici Takım Ucuna Ait BSE Görüntüsü (5000X).....	64

WC-Co SEMENTE KARBÜRLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

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

WC-Co sisteminde, WC partikülleri yapıya sertlik kazandırırken Co fazı yapıya tokluk kazandırır ve eğme mukavemetinin artmasına neden olur. Semente karbür sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan bağlayıcı bileşenler Co, Ni, Fe'dir. Bu doğrultuda yapılacak yeni kompozit sistemlerine dair çalışmaların önemi açıktır.

Bu çalışmada WC-Co toz karışımından hareketle basınçlı sinterleme teknikleri (HP ve SPS) uygulanarak WC-Co semente karbürler elde edilmiştir. Toz karışımları üç farklı sıcaklıkta sabit basınç ve sürelerde iki farklı sinterleme tekniği kullanılarak sinterlenmiştir. Sinterleme süresi sıcak pres için 30 dakika, spark plazma sinterleme işlemi içinde 2 dakika olarak seçilmiştir. Her iki teknikte de sinterleme sırasında toz karışımlarına 50 MPa basınç uygulanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda SPS yöntemiyle elde edilen numunelerde HP yöntemine kıyasla daha yüksek yoğunluk ve mekaniksel özellikler elde edilmiştir. HP numunelerinde elde edilen rölatif yoğunluklar % 80'ler mertebesindeyken SPS numunelerinde % 98 ve üzerinde rölatif yoğunluklar elde edilmiştir. Vickers deneyi ile ölçülen en yüksek sertlik değeri HP için 1425°C'de sinterlenen %5 Co içeren numunede 1329 HV iken, SPS sisteminde 1375°C'de % 5 Co içeriğinde 2087 HV'dir. HP'de en yüksek eğme mukavemeti 1425°C'de % 10 Co içeriğinde 467 MPa olarak ölçülürken, SPS'de en yüksek mukavemet 1300°C'de % 10 Co içeriğinde 1560 MPa olarak ölçülmüştür.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF WC-Co CEMENTED CARBIDES

SUMMARY

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

In WC-Co system, while WC particles increase the hardness, Co phase increases both toughness and bending strength. The most common binding phases used with Cemented Carbides are Co, Ni, Fe. Hence, importance and beneficence of working upon these systems is obvious.

In this study, cemented WC-Co bulk material is obtained from mixed WC-Co powder using pressurized sintering technologies (Hot Pressing and Spark Plasma Sintering). Powder mixtures are sintered in two different compositions by using two different sintering methods. Sintering time is chosen 30 mins for Hot Press and 2 mins for Spark Plasma Sintering. The sintering pressure is 50 MPa in both cases.

Regarding to the experiment results, better density and mechanical properties were obtained on SPS system compared to Hot Press. The relative densities of the samples obtained by HP were around % 80, while those on SPS were bigger than % 98. Furthermore, the highest vickers hardness value, 1329 HV, has been achieved at 1425°C for the composition of % 5 Co for HP, on the other hand, we have achieved 2087 HV as the highest hardness on SPS at 1375°C for the composition of % 5 Co. Maximum bending strength was acquired at 1425°C for the composition of % 10 Co as 476 MPa for HP, with SPS technique we have been able to get 1560 MPa bending strength at 1300°C for the composition of % 10 Co.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Semente karbürler yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek sıcaklık mukavemeti özelliklerine bağlı olarak kesici takım ucu ve metal ekstrüzyon kalıbı uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Kesici takım ucu uygulamalarında yüksek hız çeliklerine oranla uzun ömürleri ve üstün mekanik özellikleri ile semente karbürler tercih sebebidir. Bu doğrultuda, yapılan endüstriyel ve bilimsel çalışmaları, uç geometrisine bağlı yeni tasarımlar ile malzeme bileşiminde ve yüzey özelliklerinde yapılan modifikasyonlar oluşturmaktadır [1,3].

WC-Co sisteminin endüstriyel kullanımında çıkış noktası, elmas esaslı tel çekme kalıplarına alternatif arayışı olmuştur. WC-Co grubu sinterlenmiş malzemeler oldukça yüksek sertlik ve aşınma dayanımına sahiptirler. WC-Co üzerine elmas, TiC, TiN, Al₂O₃ kaplamalar son yıllarda yapılan çalışmalardan bazılarıdır. Kaplama teknolojilerindeki hızlı gelişme bu malzemedeki alternatif arayışlarına da yansımıştır ancak bulk malzemelerin iyileştirilmesi önemini hep korumuştur. WC-Co sisteminde bağlayıcı ve karbür fazı modifikasyonları en çok çalışılan konuları teşkil eder [2].

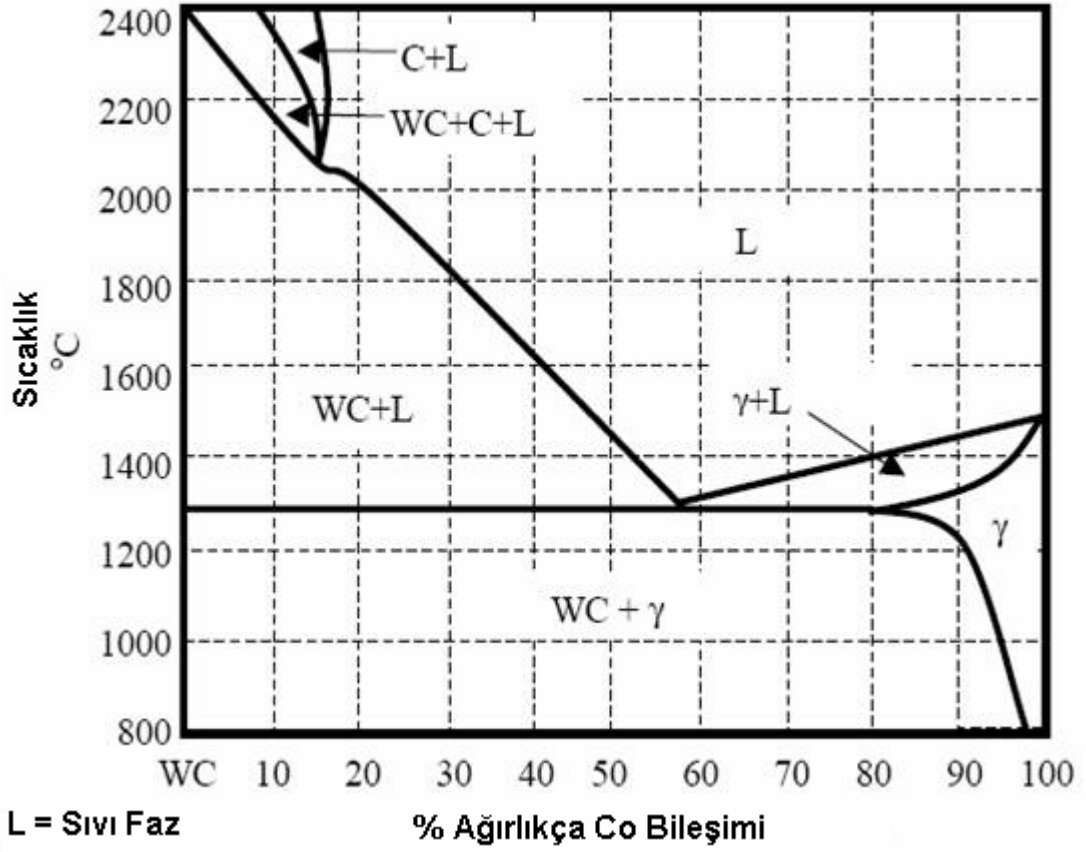
WC-Co grubu malzemeler yüksek mekanik özellikler elde etmek amacıyla sıklıkla basınç altında sinterlenirler. Günümüzde bu tip malzemelere uygulanan en yaygın basınçlı sinterleme metotları Sıcak Presleme (HP) ve Spark Plazma Sinterleme (SPS)' dir. SPS sıcak preslemeye oranla çok daha yeni bir teknolojidir ve bu yöntemde sinterlenen malzemelerde daha üstün mekanik özellikler daha kısa sinterleme sürelerinde elde edilebilmektedir. Bu tez çalışmasının amacı, iki farklı sinterleme tekniği (sıcak presleme ve spark plazma sinterleme) kullanarak farklı sıcaklık ve sabit basınçta, WC-Co semente karbürleri elde etmek, değişen miktarlarda Co ilavesinin ve farklı sinterleme tekniklerinin malzemenin mekanik özellikleri ve mikroyapısı üzerine olan etkisini belirlemektir [5].

2. SEMENTE KARBÜRLER

2.1 WC-Co Sistemi

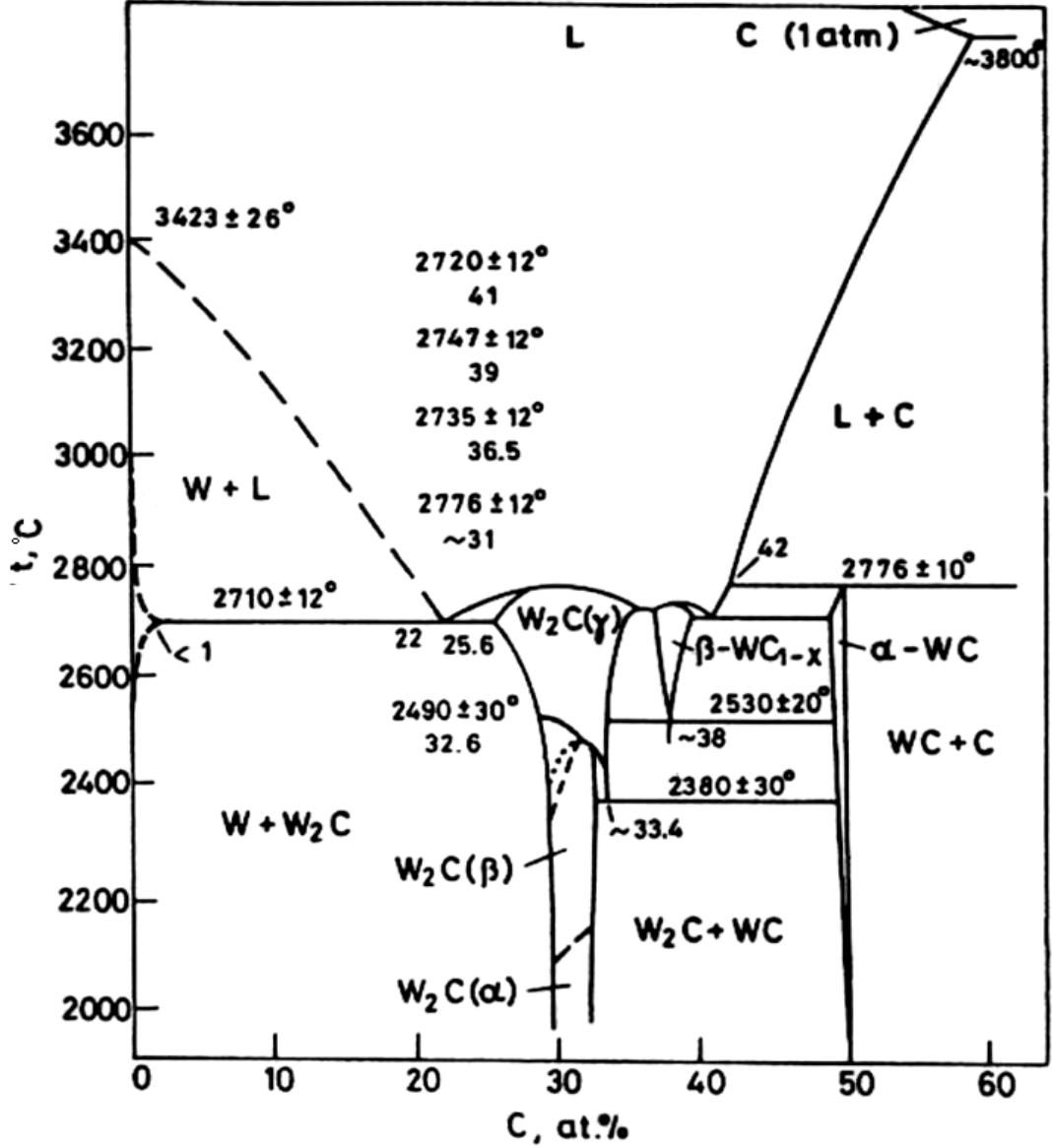
Sert seramikler yüksek mukavemet değerleri, sertlikleri ve aşınma dirençleri ile aşındırıcı etkiye maruz kalan ortamlarda en çok kullanılan malzemelerdir. İlk ticari sement karbür olan WC-Co, yüksek aşınma direnci ve kobalt ilavesine bağlı olarak artan eğme mukavemeti ile sert malzemeler arasında ayrı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

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



Şekil 2.1: WC - Co Sistemine Ait Denge Diyagramı

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



Şekil 2.2: W - C Sistemine Ait Denge Diyagramı

W - C sistemi W₂C ve WC bileşiklerinden oluşur. Her iki bileşen de farklı sıcaklık ve kompozisyonlarda kararlı olan çeşitli polimorfik türevlere sahiptir. W - C denge diyagramı üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır ve literatürdeki verilerin bazıları birbirleri ile tutarsızlık gösterebilmektedir. Bunun da ötesinde kimi zaman farklı kaynaklarda aynı faz yapısı için birbirinden ayrı tanımlamalar yapılabilmektedir, bu durum W - C sistemini daha da karmaşık bir hale getirmektedir [33].

Tablo 2.1: Semente Tungsten Karbürlerin Tarihçesi

Zaman	Gelişim
1923-25	WC-Co'ın kesici takım ucu olarak kullanımı
1929-31	WC-TiC-Co Sisteminin kullanımı
1948-70	Mikron altı WC-Co Toz kullanımı
1965-75	Sıcak İsostatik Presleme (HIP) ile üretim
1969-71	Termokimyasal Yüzey Sertleştirme Uygulamaları
1974-77	WC esaslı sert metale polikristalin elmas ilavesi
1973-78	Çoklu karbon, karbonitrür kaplamalar
1981	AlON esaslı çok katlı kaplamalar
1983-92	Sinter-HIP Uygulamaları
1992-95	WC-Co üzerine plazma CVD elmas kaplama
1993-95	Kompleks karbonitrür
1994	İnce taneli WC-Co kullanımı
1994	Nano kristalin semente karbürlerin üretimi

Takılabilir uçlar için olduğu kadar semente karbürler için de bir diğer kilometre taşı, CVD yönteminin geliştirilerek WC-Co üzerine TiC kaplanması olmuştur. Sert metallerin kaplanması ve sert metaller ile yapılan kaplama uygulamaları halen üzerinde en çok çalışılan bilimsel ve endüstriyel uygulamalardır. Gelişen son nokta WC-Co üzerine elmas ve elmas benzeri amorf kaplama çalışmalarıdır. Tüm gelişmelerin yanında bulk WC-Co malzemelerin kullanımı önemini asla yitirmemiştir. İlk çıkış noktası olan kalıp uygulamaları için alternatif arayışları halen sürmektedir. WC-Co-Elmas kompozitleri ve nano boyutta hammadde kullanımı ile geliştirilen mekaniksel özellikler güncel başlıca bilimsel ve endüstriyel uygulamaları teşkil eder [4].

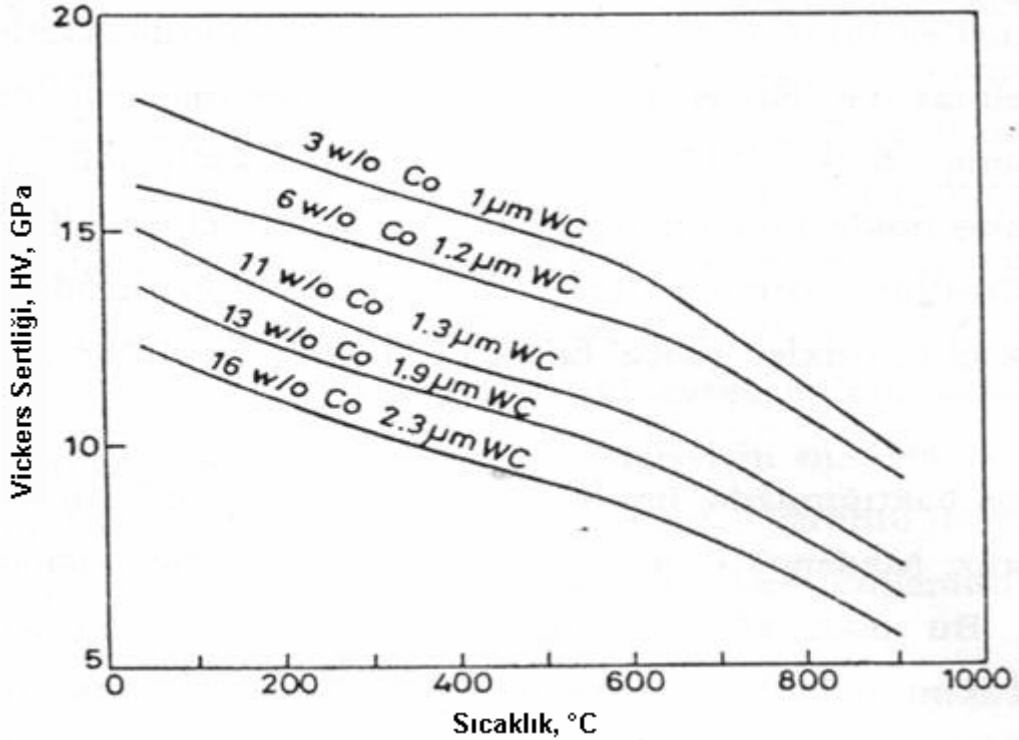
Uygulama alanlarına baktığımız da, üretilen sert metallerin % 67'sinin kesici uçlarda kullanıldığını görürüz. Madencilik, petrol arama ve tünel endüstrisindeki kullanımı % 13 civarındadır. Bu oran ağaç işçiliğinde % 11 iken inşaat sektöründe % 9 mertebesinde. Takım uçlarında seksenli yıllara kadar yüksek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

2.2 Fiziksel ve Mekanik Özellikler

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

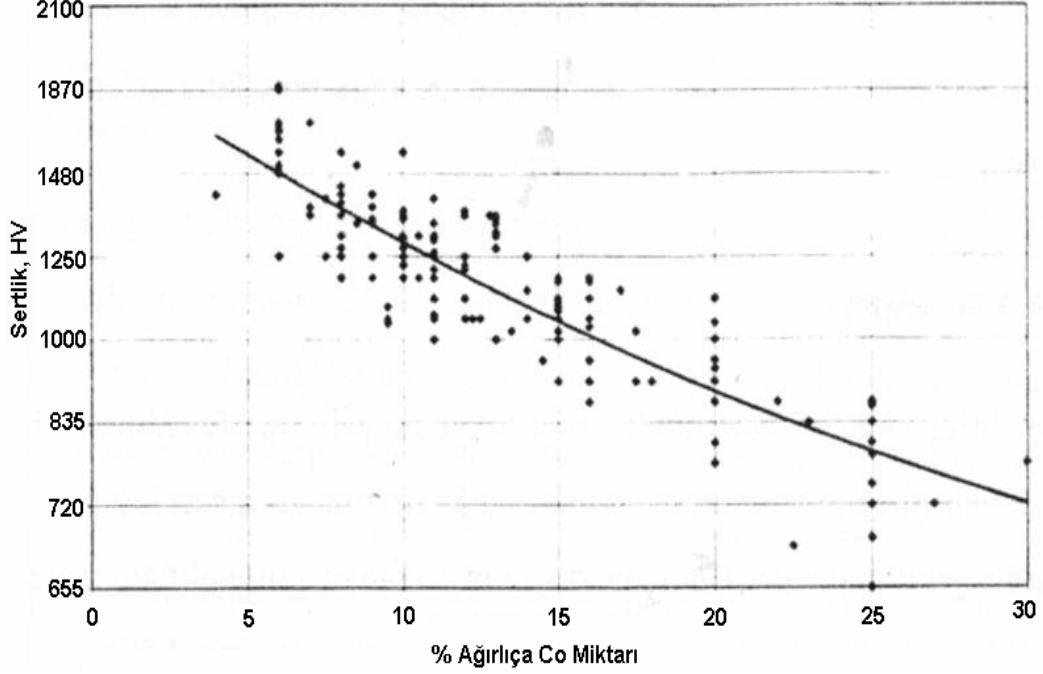
Bunun tersini savunan bir hipoteze göre ise sistemde sürekli rijit bir WC iskelet yapısı mevcuttur. Bu durumda, alaşımın plastik deformasyonu, karbür iskeletin bağlayıcı faza uyum göstermesi için, karbür fazında bir plastisiteyi zorunlu kılar.

Semente karbürler özellikle sahip oldukları aşınma dirençleri ile kullanım alanı bulur. Pratikte sertlik testleri bu malzemelerin aşınma performansları hakkında bilgi verir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi sertlik, özellikle tane boyutuna ve kobalt miktarına bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişir.



Şekil 2.3: Tungsten Karbürün Kobalt Miktarına ve Sıcaklığa Bağlı Vickers Sertliği

Semente karbürler için literatürde ölçülen sertlik değerleri genellikle Vickers ve Rockwell-A sertlikleridir. Özellikle Rockwell-A sertlik ölçümü bulk malzemeler hakkında daha net fikir vermektedir. Şekil 2.4'te kaba tane boyutuna sahip WC-Co sisteminde kobalt miktarına bağlı olarak sertliğin değişimi görülmektedir. [1,2].



Şekil 2.4: Kaba Taneli WC-Co'nun HV Sertliği

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

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

2.3 Üretim Yöntemleri

Semente karbürler klasik toz Metalurjisi yöntemleri ile üretilmektedir. Toz karışımları istenen bileşimde ve tane boyutunda hazırlanır ve metal kalıplar yardımı

ile sıkıştırılarak şekillendirilir. Ham mukavemet kazanan kompaktlar, malzemeden beklenen özelliklere bağlı olarak seçilen sinterleme yöntemleri ile sinterlenir.

2.3.1 Tozların Hazırlanması

Metalik tozların üretim yöntemleri başlangıç tozlarının dolayısıyla son ürünün özelliklerinin belirlenmesiyle doğrudan ilgilidir. Semente karbürlerde kullanılan WC tozları genellikle tungsten oksitlerin karbon isi ile karbotermal redüksiyonu sonucu üretilir. Elde edilen tozlar öğütme işlemlerine tabi tutularak istenilen tane boyutuna ve tane boyut dağılımına getirilir. Toz esaslı malzemelerin tane boyut ve boyut dağılımları malzemenin son özellikleri için çok büyük önem taşır. Bu nedenle tozların üretim aşaması son ürünün kalitesi için önemli bir parametredir. Elde edilen tungsten karbür tozları bir bağlayıcı ile karıştırılarak sinterlemeye hazır hale getirilir. Kobalt iyi ıslatma özelliği nedeniyle, bağlayıcı seçimi için neredeyse alternatifsizdir. Eğer sisteme karbür esaslı takviye katkıları yapılacaksa, bu malzemeler de toz hazırlanma işlemi sırasında toz karışımına ilave edilir.

2.3.2 Tozların Şekillendirilmesi

Semente karbürler, istenen bileşimde ilaveler yapıldıktan sonra sinterleme aşamasında istenilen mukavemet ve geometriye gelebilmesi için kompaktlanır. Tozlar genellikle tek eksenli preslerde metal kalıplar kullanılarak şekillendirilir. Sıkıştırma basıncına bağlı olarak ham yoğunluk ve sinterleme sonrası yoğunluk değerleri farklılık gösterir. Homojen bir mikroyapı dağılımı elde etmek için preslenen tozların soğuk izostatik preslenmesi gerekir. Şekillendirme işlemi sinterleme sırasında da yapılabilir. Sıcak presleme, toz ekstrüzyonu buna izin veren bazı yöntemlerdir [2,3].

2.3.3 Sinterleme

Partikül halindeki malzemelerin esaslı olan tozlar akışkanlık özelliğine sahiptirler, bu özellik tozların çok geniş basınç dağılımlarında otomobil parçalarından geleneksel sofr seramiklerine kadar geniş bir yelpazede şekillendirmelerine olanak tanır. Çeşitli şekil verme prosesleri hedeflenen son ürüne bağlı olarak tozlar için uygulanabilir niteliktedir. Metal kalıpta kompaktlama, slip döküm, bant döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, izostatik presleme ve haddeleme bu proseslerin en yaygın olanlarıdır [6].

Tüm bu yöntemler için ortak olan gereklilik, şekillenmiş parçaya belirli bir mukavemet kazandırmak için ısıtma işlemi uygulama zorunluluğudur. Seramik esaslı malzemelere uygulanan bu ısıtma işlemi sinterleme olarak bilinir. Sinterleme, ısıtma ile beraber, bir partikülün bir diğerine bağlanarak yapıya daha yüksek bir dayanım kazandırılmasıdır.

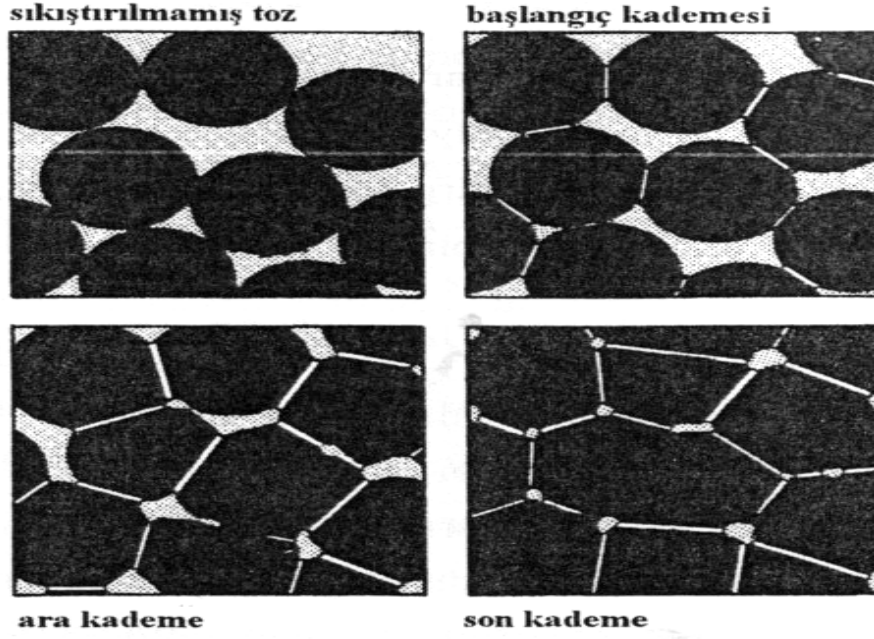
Kabaca mutlak ergime sıcaklığı sinterlemenin meydana geldiği sıcaklığın bir buçuk katıdır. Malzemelerin ergime sıcaklıkları gibi sinterleme sıcaklıkları da oldukça geniş bir dağılım gösterir. Düşük sıcaklıkta sinterlemeye en iyi örnek, buz kalıplarının buzdolabında bir kaç gün içinde birbirine bağlanarak rijit bir kütleye dönüşümleri olarak verilebilir. Sinterleme, aktivite edilmiş atom sayısının fazlalığı ve boş alanların çokluğu nedeniyle yüksek sıcaklıklarda daha iyi gerçekleşir. Buradan hareketle sinterleme işleminde en önemli parametrenin sıcaklık olduğu söylenebilir. Diğer önemli parametreler ise; ısıtma hızı ve proses atmosferi olarak sayılabilir. Tablo 2.2’de sinterleme işleminin kademeleri verilmiştir [6].

Tablo 2.2: Sinterleme Kademeleri

Kademe	Proses	Yüzey Alanı Kaybı	Yoğunlaşma	Tane Büyümesi
Adhezyon	Kontak Oluşumu	Çok Düşük	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun Büyümesi	Belirgin % 50’ye Varan Kayıp	Başlangıçta Azalır	Çok Az
Gelişme	Porların Yuvarlaklaşması Ve Büyümesi	Açık Porozitenin Neredeyse Tamamen Yok Olması	Oldukça Fazla	Tane Ve Por Boyutunda Artış
Final	Por Kapanması Ve Son Yoğunlaşma	Önemsiz Kayıp	Yavaş Ve En fazla	Çok Fazla Tane Ve Por Büyümesi

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

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



Şekil 2.5: Sinterleme Sırasında Por Yapısının Değişimi

Porlar büzülür ve sinterlemede son kademe gerçekleşir. Bu noktada yoğunluk artmasıyla porlar küreselleşir ve yüzeyle bağlantıları kalmaz. Bunlara kapalı por denir ve içlerine hapsolan gazı çıkarmak oldukça zordur. Açık porlar tane büyümesini geciktirmekte daha etkin olduğundan son kademeye geçiş daha az tane sınırı oluşumu verir ve genellikle hızlı tane büyümesi ile sonuçlanır. Tam yoğunluğa yaklaştıkça kompakt tane büyümesi göstermeye devam eder. Bu temel proses için birçok farklı mekanizma ortaya konulabilir ancak söz konusu 3 adım morfolojideki değişimi etkin biçimde ifade etmektedir [6].

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

Semente karbürlerin sinterlenmesi genellikle sıvı faz sinterleme prosesiyle gerçekleştirilir. Ancak birçok sinterleme işleminin katı fazda oluştuğu da bilinmektedir. Bu bölümde katı hal sinterlemesi çok detaylı olmamak üzere her iki sinterleme yöntemi de açıklanacaktır.

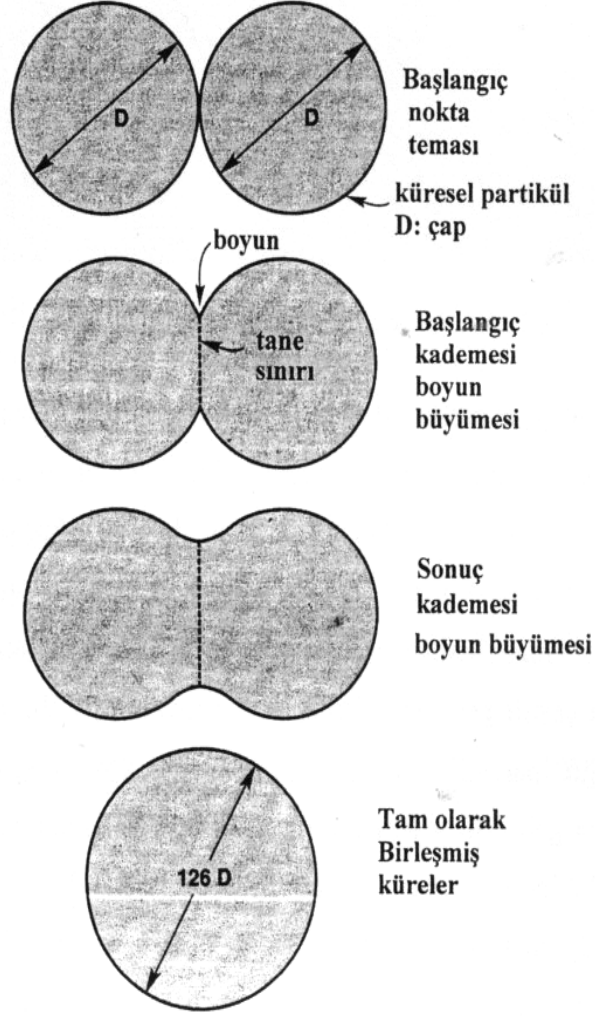
2.3.3.1 Katı Faz Sinterlemesi

Sinterleme sırasında ısıtma ile birlikte partiküller arasında katı bağlar oluşur. Bağların oluşmasıyla meydana gelen tane büyümesi sonucunda tane sınırları ortadan kalkar ve sonuç olarak serbest yüzeyler indirgenir. Por hacmini azaltmak ise ısıtma

süresini uzatarak mümkün olur. Ancak birçok sinterleme sisteminde boyutsal değişiklik istenmese de kompakt boyutunda çekilme meydana gelir. Bu durumda iki farklı endüstriyel sinterleme söz konusudur: Yoğunlaşmaya odaklanmış olanlar ve mukavemet kazandırmaya odaklanmış olanlar. Silisyum nitrür, alümina, semente karbürler, çelikler ve silisyum karbür gibi yapısal malzemeler oldukça yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek tam yoğunluklarına ulaşabilirler. Buna zıt bir durum kapasitörler, filtreler, pil elektrodları, ses emiciler gibi yapılar için söz konusudur. Bu yapılarda kullanılacak malzemeler yoğunlaşmanın en az olduğu biçimde sinterlenir [2,6,7].

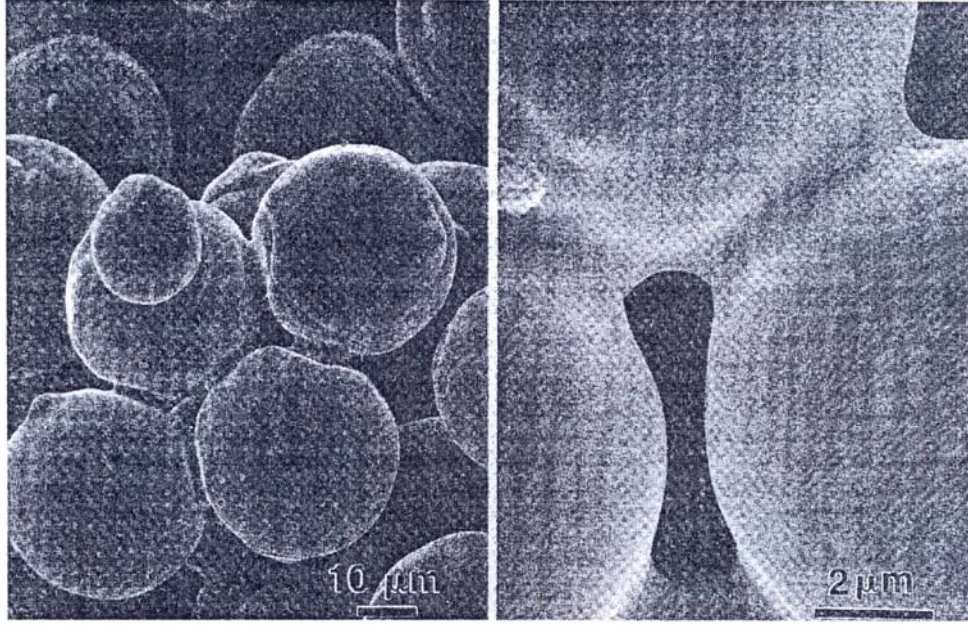
Yoğunlaşma sırasında sinter bağ oluşumu için gerekli sıcaklık malzemeye ve tane boyutuna bağlı olarak değişir. Malzemelerin mutlak sinterleme sıcaklıkları ile mutlak ergime sıcaklıkları arasında daima belirli bir oran vardır ve bu oran sinterleme sıcaklığının ergime sıcaklığına bölünmesi ile hesaplanır. Birçok malzeme için bu oran 0,5 ile 0,8 arasındaki değerlerde değişir. Kimyasal kararlılığı yüksek olan malzemeler daha yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyaç duyar. Yüksek sıcaklıklarda, uzun bekleme sürelerinde yada daha küçük boyutlarda taneler kullanıldığında bağlar daha hızlı oluşur ve yoğunlaşma belirgin biçimde ortaya çıkar. Sinterleme sıcaklığında azalma endüstriyel sinterleme proseslerinde de uygulandığı gibi kimyasal ilavelerin katkısıyla gerçekleştirilebilir [1,6].

Sinterleme esnasında birbirine temas eden partiküller arasında meydana gelen boyun oluşumu sinterlemenin açık bir ifadesidir. Şekil 2.6'da birbirine noktasal olarak temas eden iki kürenin, sinterlemenin farklı kademelerine ait temas profilleri görülmektedir. Hacmin korunması ve yüzey enerjisinin indirgenmesi sonucunda son geometri olarak başlangıç çapının 1,26 katında bir çapa sahip olan tek bir küre ortaya çıkar. İki küre geometresi birçok sinterleme modeli için çıkış noktasıdır.



Şekil 2.6: Sinterleme Sırasında Partiküller Arası Bağ Oluşumunun İki Küre Modeliyle Açıklanması

Boyun oluşmaya başladıktan ve ilerledikten sonra yapı, Şekil 2.7’de görüldüğü gibi bağlardan oluşan bir ağ yapısına erişir ve mukavemet kazanır. Gerçekte her partikül üzerinde birçok temas noktası mevcuttur ve bu temas noktalarının tümü genişleyerek sonunda izole porları oluşturur. Kristalin bir malzeme için her temas noktasında bir tane sınırı büyüyerek daha önce orada varolan katı-buhar ara yüzeyinin yerini alır. İki küre teorisi için uzun süre devam eden sinterlemede tane sınırları ötelenir ve taneler birleşerek çapı orjinal çapın $2^{1/3}$ katı olan bir küre meydana getirir [6].



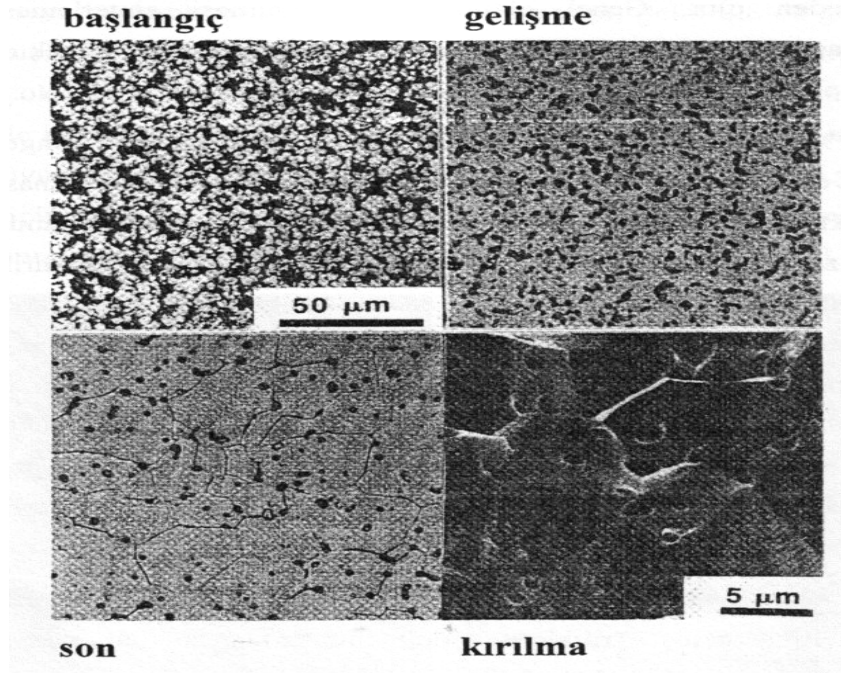
Şekil 2.7: Sinterlemeye Bağlı Olarak Oluşan Boyun Teşekkülüne Ait SEM Fotoğrafi

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

Porozite yaklaşık % 8'e ulaştığında da açık por ağı yapısı geometrik olarak dengesiz hale gelir. Buna neden olan olay porların büzülen bir çapa oranla daha uzun olmasıdır. Bu olay ince akmakta olan suyun aniden engellenmesiyle bağımsız damlacıklara dönüşmesine benzemektedir. Geometrideki bu değişim sonucunda

silindirik porlar merceksi yada küresel bir yapı halini alır ancak bu geometri tane büyümesini yavaşlatmada yeterince etkili değildir. İzole porların görünmesi sinterleme prosesinin sonuna gelindiğini ve yoğunlaşmanın yavaşladığını ifade eder. Porların içersine hapsolan gazlar ulaşılabilir en yüksek yoğunluğa ulaşmayı engelleyecektir, buna bağlı olarak vakum altında yapılan sinterleme işlemlerinde, malzeme içersinde porları dolduracak buhar kalmayacağı için yüksek son yoğunluk değerleri elde edilebilir.

Sinterleme kademeleri arasında belirgin bir farklılık mevcut değildir. Başlangıç kademesinde genellikle geniş eğriliklerin olduğu bir mikroyapı hakimdir. Oluşan boyun tane boyutu oranı (boyun/tane) çoğunlukla 0,3; büzülme düşük (%3 'ten az) ve tane boyutu başlangıç tane boyutundan daha büyük değildir. Yüzey alanı hala orjinal değer % 50'si mertebesindedir. Ara kademedede porlar daha düzgün yapılıdır ve yoğunluk genellikle teorik yoğunluğun % 70-92'si kadarıdır. Bu kademenin sonlarına doğru tane büyümesi meydana gelir ve tane boyutu başlangıç tane boyutuna oranla artar. Sinterlemenin son kademesinde porlar küresel ve kapalı bir yapıya dönüşür, tane büyümesi daha açık bir hal alır ve toplam porozite % 8'den daha azdır. Şekil 2.8'deki mikroyapı görüntüsü sinterleme ile meydana gelen yoğunluktaki, tane boyutundaki ve por yapısındaki değişimi göstermektedir. Sinterlemeye dair gerçekçi bir perspektif ortaya koyan bu görüntüde siyah kısımlar porları ifade ederken son kademedede görünen ince çizgiler tane sınırlarını göstermektedir [6].



Şekil 2.8: Tungsten Tozlarının Katı Hal Sinterlemesi Sırasında Porozitelerin Azalması ve Tane Boyutunun Artmasına Dair Mikroyapı Fotoğrafi

Buraya kadar anlatılan genel kavramlar için daima ideal koşullar göz önüne alınmış ve birbirlerine bir noktada temas eden eş boyutlu tanelerin izotermal koşullardaki sinterlenme davranışları incelenmiştir. Gerçekte çoğu sinterleme işlemi, küresel olmayan ve geniş tane boyutu dağılımına sahip tanelerin, sinterlenmeden çok kompaktlanması esasına dayalıdır. Kompaktlama, partikülleri tekrar paketler, geniş porların oluşmasına neden olur ve tanelerin temasını artırır ancak bunların yanında bazı yeni olumsuzluklara neden olabilir. Taneler arasındaki bağ oluşumu öncelikle maksimum sıcaklığa ulaşılmasıyla meydana gelir. Çoğu model için, varsayılan izotermal koşullara nadiren ulaşılabilir. Sonunda ise malzeme, ısıl gerilim gradyanlarını ve atmosfer etkileşimlerini içeren oldukça dinamik bir durum içine girer ve birçok durum için sözkonusu gradyanlar sinterleme prosesi üzerinde belirgin etkilere sahiptir. Bu problemler nedeniyle, mevcut difüzyon verileri sinterleme prosesleri için her zaman gerçek olmayabilir. Teori ve uygulama arasında belirgin ve çok sayıda boşluk mevcuttur. Varolan bu sorunlar, günümüz endüstriyel uygulamalarında olduğu gibi, düşük ısıtma hızları ve kısa sinterleme süreleri ile kısmen de olsa giderilebilmektedir. Özellikle bilgisayar yazılımlarının geliştirilmesi ile gerçek sinterleme proseslerinin karmaşıklığı simüle edilebilmekte ve gerek kütle taşınım olayları gerekse geometrik kademeler sayısal olarak ifade edilerek teori ile uygulama arasındaki boşluk azaltılmaktadır [6,8].

Katı faz sinterlemesinde kütle taşınım mekanizmaları ve sinterleme kademeleri açıklanmadan önce üzerinde durulması gereken bir başka nokta da yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki ilişkidir. Bu yoğunlukla yüzey bölgelerinden yüzey bölgelerine yüzey difüzyonu yada buharlaşma-yoğuşma ile gerçekleşir. Her ne kadar net bir boyutsal değişim yoksa da, yüzey alanında azalma ve tane boyutu ile kompakt mukavemetinde artış, por boyut ve şekil değişimleriyle birlikte, belirgin biçimde ortaya çıkar. Bunlar kademeli tane büyümesi olaylarıdır ve yüzey alanı, tane boyutu yada por boyutu parametreleri ile en iyi biçimde takip edilebilir.

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

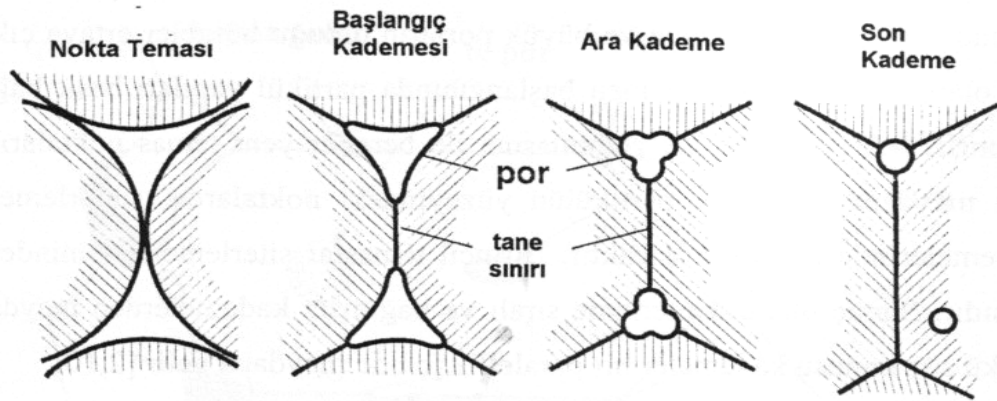
Özetlenecek olursa yoğunlaşma ile tane büyümesi arasındaki denge sinterlenen malzemenin mikroyapısı ve nihai özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir.

Mikroyapıdaki değişimlerin bir göstergesi de por boyutundaki değişimlerdir. Porlar tane büyümesi sırasında büyürken, yoğunlaşma esnasında küçülürler. Birçok durumda tane büyümesi ve yoğunlaşmadan oluşan bu karışım büyük porların büyümesine, küçük porların ise küçülmesine neden olur. Uzun süreler sonunda yada yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkıldığı zaman büyük porlarda da sonunda yoğunlaşma meydana gelir. Öte yandan eğer porlar tane büyümesi sırasında çok büyürse yada içlerinde gaz kalırsa büyüme devam eder, bazen uzun süreler sonunda kompakt genleşmesine neden olur ve yoğunlukta azalma meydana gelir. Meydana gelen por çekilmesi için üzerinde durulması gereken bir nokta da Tablo 2.3’de ifade edildiği gibi paketlenme koordinasyon sayısının önemidir. Büyümekte olan porlar birçok tane ile komşu iken küçük olan ve çekilmeye olan porlar ise az sayıda tane ile komşudur. Bu olay başka bir bakış açısıyla, partikül koordinasyon sayısı ile ortaya koyulabilir. Yoğunluğu fazla olan bölgeler yüksek, düşük yoğunluğa sahip bölgeler ise düşük koordinasyona sahiptir [6].

Tablo 2.3: Koordinasyonun Yoğunlaşma ve Tane Büyümesi Üzerine Etkisi

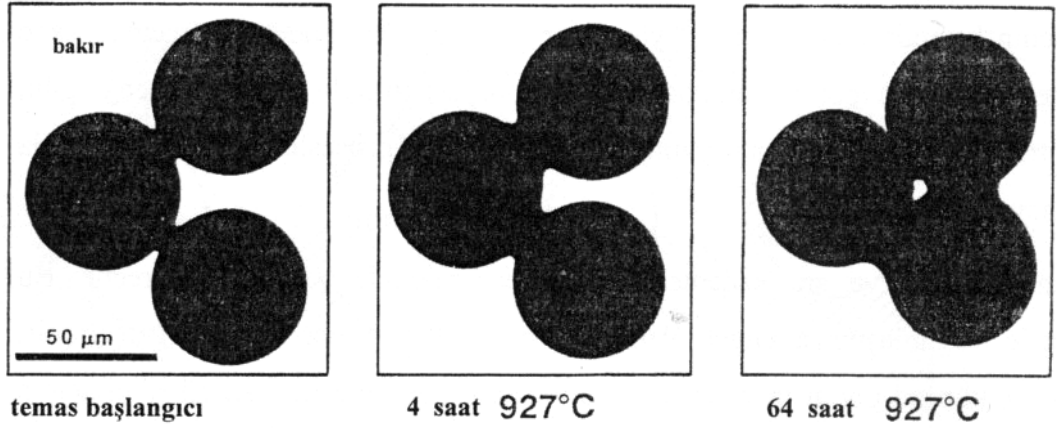
	Por Koordinasyonu (temas eden tane sayısı)	Partikül Koordinasyonu (temas eden partikül sayısı)
Yoğunlaşma	Düşük	Yüksek
Tane Büyümesi	Yüksek	Düşük

Katı faz sinterleme mekanizmasındaki sinterleme kademeleri, toz kompaktın mukavim ve yoğun bir hale kavuşması sırasında meydana gelen geometrik gelişimi ifade eder. Başlama koşullarına bağlı olarak sinterleme, gevşek toz yada tam yoğunluğa yakın deforme olmuş partiküller halinde başlayabilir. Şekil 2.9’da sinterlemenin gelişimi, gevşek tozlardan başlayarak küresel porların oluşumuna dek ifade edilmiştir.



Şekil 2.9: Sinterleme Esnasında Por Yapısının Değişimi

Prosesin ilerleyen kademelerinde boyun görülebilir nitelikte değildir, taneler büyük ve porlar küçüktür. Tanelerin birbirlerine yapıştığı, tekrar birleşmenin meydana geldiği ilk kademedeki partiküller, birbirleriyle gelişmiş güzel oryantasyonlarda temas ederler. Aglomerasyon kuvvetleri ve van der Waals bağları gibi zayıf bağlar ile partiküller birbirlerine tutunur. Partiküller birbirlerine yaklaştıkça aralarındaki bağ kuvveti de artar. Yapışma kademesi yeni başlayan sinter bağ oluşumuyla birlikte eş zamanlı olarak meydana gelir. Dengede olmayan boyun yerleşimleri partikül rotasyonuna neden olur. Kristalin bir katı için tane sınırı enerjisi, tane sınırı boyunca kristal oryantasyonuna bağlıdır. Daha düşük enerjiye sahip spesifik oryantasyonlar mevcuttur. Sonuçta partiküller, dönerek mümkün olduğunca yüksek paketlenme yoğunluğuna sahip, düşük enerjili tane sınırı yapısına ulaşmaya çalışır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Bakırın 920°C'de Sinterlenmesi Sırasında Meydana Gelen Tane Rotasyonu

Zamanla partikül hareketi küçük porları ortadan kaldırır ancak büyük porların büyümesine neden olur. Başlangıçta partiküller sinter bağlar oluştururken uzun süreler sonunda yüksek yoğunluğun ve büyük porların olduğu bölgeler ortaya çıkar. Buna bağlı olarak sinterlemenin hemen başlangıcında partikül yapıları basit bağlar meydana getirir. İkincil bağlar ise yoğunlaşma ile beraber yeni temas noktalarının oluşmasıyla meydana gelir. Bir partikülün yüzeyindeki noktalarda, sinterlemenin mutelif kademelerinde temaslar olacaktır. Birincil temaslar sinterleme sisteminde en yaygın olanıdır. Sonuç olarak sinterleme sıralı ve bağımsız kademelerden meydana gelmez çünkü söz konusu kademeler bir paralellik içinde meydana gelir [2,6].

Gevşek toz temaslarında meydana gelen sinter bağ yapısının gelişimi sinterlemenin başlangıç kademesi olarak adlandırılır. Bu kademedeki boyun boyutu oldukça küçüktür ve birbirine komşu olan boyunlar birbirlerinden bağımsız olarak büyürler. Başlangıç

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

2.3.3.2 Sıvı Faz Sinterlemesi

Teknik açıdan bakıldığında da, hızlı sinterleme ve basınç gerektirmeden yoğunlaşmanın mümkün olması sebebiyle sıvı faz sinterlemesi oldukça tercih edilen bir sinterleme prosesidir. Oluşan sıvı faz, atomik difüzyonun gelişmesine elverişli olması nedeniyle sinterleme hızını genellikle artırır. Farklı birçok sıvı faz sinterleme biçiminin kullanımı, yaklaşık M.Ö. 4000 tarihine, porselen ve çömlek üretiminin oldukça yaygın biçimde bu yöntemle sinterlenmesine kadar uzanır. Modern sıvı faz sinterleme uygulamalarının gelişimi ile sement karbürler, bronz yataklar ve manyetik alaşımlar 1920'lerde üretilebilmiş, 1930'larda tungsten ağır alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalar ile sıvı faz sinterlemesine dair önemli bir teorik temel oluşturulmuştur. Günümüzde porselen dışılık malzemeleri, kesici takım uçları, otomotiv bağlantı elemanları ve refrakter seramikler gibi birçok malzeme bu teknik ile üretilmektedir [9,10,6,11].

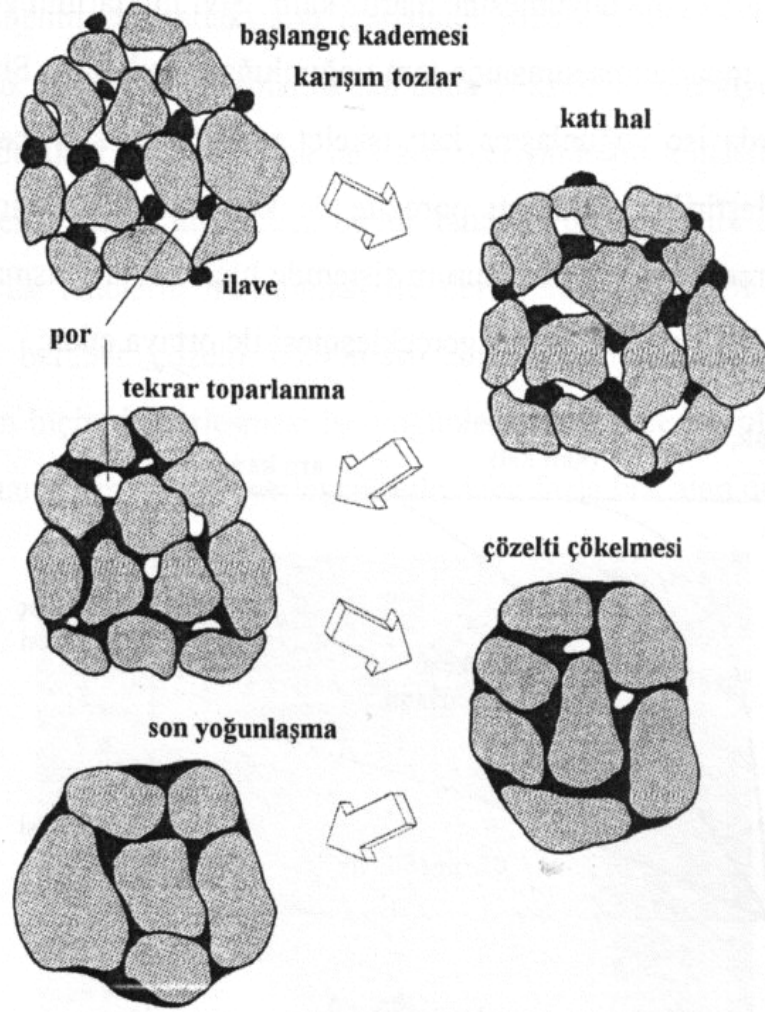
Bu yöntemin kullanımı, bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar zayıf olan sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sıvı fazın mevcudiyetinden kaynaklanan yüzey gerilimindeki artış sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini ıslatma yeteneği ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur. WC-Co sistemi incelendiğinde de bu üç koşulun sağlandığı görülür. Sement karbürler için en yaygın kullanılan bağlayıcı metal kobalttır. Tungsten karbürü iyi ıslatması ve çözebilmesi kobalt seçiminin başlıca nedenidir [2]. Prosese ait önemli bir diğer karakteristik de düşük sıcaklıktır. Bu, sinterlenmesi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen hatta basınç uygulanması gerektiren malzemelerin, sisteme yapılacak modifikasyonlar ile oluşturulacak sıvı faz sayesinde düşük sıcaklıklarda ekonomik ve daha zahmetsiz olarak sinterlenebilmesini sağlamaktadır [6,12].

Birçok durumda sıvının katıyı ıslattığı ve katı çözünürlüğünün mevcut olduğu bilinmektedir. Katıyı ıslatan sıvının meydana getirdiği kapiler kuvvetler, katı partiküllere ait ara yüzey alanlarını indirgeyerek poroziteyi azaltır. Başka bir deyişle sıvı fazın varlığının yüzey enerjisini indirgemesi yoğunlaşma için itici güç teşkil eder [2,6]. Sıvılardaki difüzyon hızlarının daha fazla olması nedeniyle, katı hal sinterlemesine kıyasla daha hızlı bir bağlanma ve yoğunlaşma söz konusudur. Ancak sıvılaşmanın yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği durumlarda mikroyapıda

kontROLSÜZ bir kabalaşma oluşabilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi özellikle sinterleme sonucunda yoğunlaşma meydana gelen, W-Ni, WC-Co, Si₃N₄-Y₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, TiC-Ni ve Fe-Cu gibi sistemlerde oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır. Katı ve sıvı çözünebilirliklerinin düşük olduğu, W-Cu gibi sistemlerde ise katı hal sinterlemesi daha iyi sonuçlar vermektedir [6].

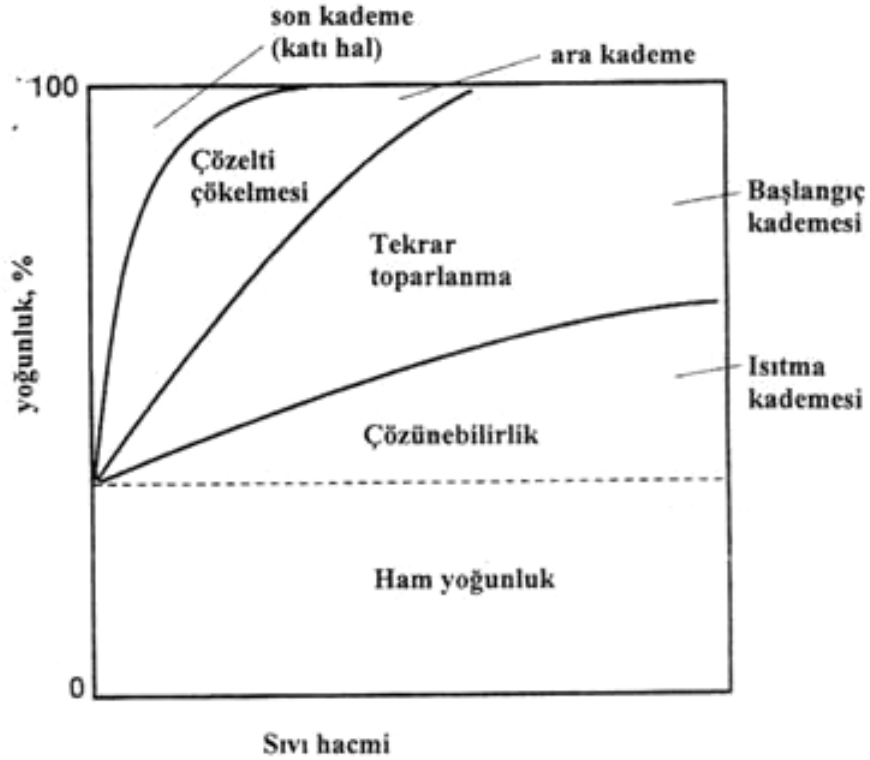
Sıvı faz sinterlemesinde, yüzey enerjisinin baskın olduğu durumlarda, sinterleme esnasında meydana gelen yoğunlaşma Şekil 2.12'deki gibi meydana gelir.

Başlangıçta karışım halindeki tozlar sıvının oluşacağı bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sırasında, mikroyapıda mevcut olan kimyasal konsantrasyon gradyanının da etkisiyle, bir katı hal sinterlenmesi meydana gelir. Yine birçok sistemde katı faz difüzyonu, sıvının ilk oluştuğu ana kadar önemli miktarda yoğunlaşma meydana gelmesine neden olur [6,12,13].



Şekil 2.12: Klasik Sıvı Faz Sinterlemesinin Kademelerine Ait Şematik Diyagram

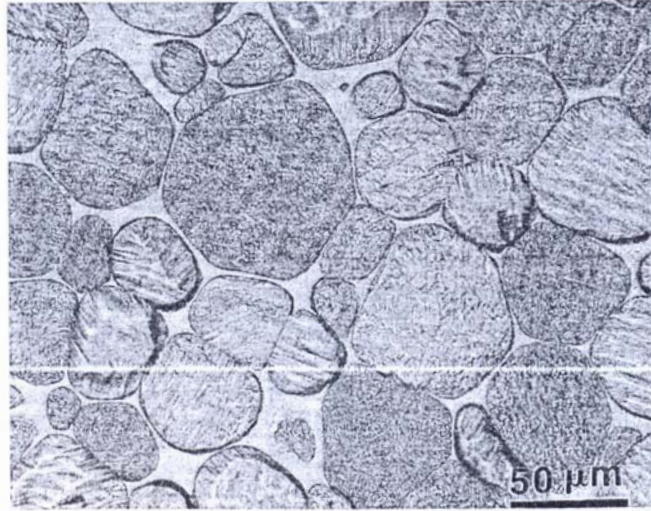
Yoğunlaşmanın daha fazla olması bir sonraki adıma yani meydana gelen sıvı miktarına bağlıdır. Bağlayıcı metal sıvı faza geçtikten sonra, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşma üç temel kademe meydana gelir: (i) sıvı akışının başladığı ve partiküllerin tekrar düzenlendiği başlangıç kademesi, (ii) daha sık bir paketlenmeyi sağlayan çözelti çökmesinin gerçekleştiği ara kademe ve (iii) yoğunlaşma hızının katı faz sinterlemesi ile eşitlenerek nihai birleşimin meydana geldiği son kademe. Bu kademe anlayışı içinde sementte karbürlerde yoğunlaşma ilk iki kademe meydana gelmektedir. Sıvı miktarına bağlı olarak ortaya çıkan kademelerdeki bu değişim Şekil 2.13'te gösterilmiştir. Kompaktlar ısıtma sırasında ham yoğunluklarından katı faz difüzyonu ile yoğunlaşır, sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenir ve son olarak tane büyümesine maruz kalır. Sıvı miktarının yüksek olması durumunda yeniden toparlanma esnasında tam yoğunluğa ulaşılabilir. Sıvı miktarının az olduğu durumlarda ise yoğunlaşma katı iskelet tarafından, sıvı içerisinden katı taşınımı ile gerçekleştirilir ve kalıntı porozite de katı faz difüzyonu ile ortadan kaldırılır. Bunun gerçekleşmediği bir durum sistemde hiç sıvının oluşmaması ve tüm yoğunlaşmanın katı faz sinterlemesiyle gerçekleşmesi halinde ortaya çıkar.



Şekil 2.13: Sıvı Faz Sinterlemesinde Yoğunluk ile Sıvı Faz Miktarı Arasındaki İlişki

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

Meydana gelen bu yeniden düzenlenme tek başına değildir ancak çok hızlı gelişmesi nedeniyle diğer olayları gölgede bırakır. Yeniden düzenlenme, meydana gelen yoğunlaşmayla birlikte yavaşladıkça çözünürlük ve difüzyon etkileri kendini göstermeye başlar. Bu ikinci kademe çözelti çökmesi olarak karşımıza çıkar. Herhangi bir tanenin etrafındaki sıvı içerisinde çözünebilmesi tane boyutuyla ters orantılıdır; küçük taneler büyük olanlardan daha yüksek bir enerjiye ve çözünürlüğe sahiptirler. Malzeme küçük tanelerden büyük tanelere difüzyon ile taşınır. Bu olayın sonucunda, küçük tanelerin harcanması ile ilerleyen bir tane büyümesi meydana gelir. Bununla beraber çözelti çökmesi tane büyümesinin yanında, büyüyen tanelerin düzgün biçimde yerleşmesi ise yoğunlaşmaya da neden olur. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi tanelerin düzgün yerleşmesi ile daha fazla boş alan dolmuştur.



Şekil 2.14: Sıvı Fazda Sinterlenmiş Bir Tungsten Ağır Alaşımına Ait Optik Mikroskop Görüntüsü

Sıvı fazın miktarı difüzyon mesafesini ve gerekli tane yerleşim açısını belirler. Sinterleme ilerledikçe, yavaş olduğu için fark edilmeyen mekanizmalar baskın hale gelir. Son olarak katı yapının yoğunlaşması gerçekleşir ancak katı iskeletin rijit bir yapı olması nedeniyle oldukça yavaş oluşur. Genel olarak sıvı faz sinterlemesi ile üretilen malzemelerin üretim proseslerinde kısa sinterleme süreleri tercih edilir, süre arttıkça malzeme özellikleri olumsuz etkilenir [6].

Sıvı faz sinterleme kademeleri sıvı akışının ve tekrar toparlanmanın meydana geldiği başlangıç kademesiyle başlar. Bu kademedeki kapiler kuvvetlerin etkisiyle ani bir yoğunlaşma gözlemlenir. Bunun hemen ardından porların yok olması gerçekleşir çünkü sistem, sıvı faz sinterlemesinin her kademesinde yoğunlaşma için itici kuvvet olan, toplam yüzey enerjisini düşürmeye çalışır. Maksimum yoğunlaşma; sıvı miktarı, partikül boyutu katının sıvı içerisinde çözünmesi, temas açısı gibi temel bazı etkenlere bağlıdır [2,6].

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

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

Sıvı faz sinterlemesinin ikinci kademesinde yeniden toparlanma sona erer ve çözelti çökmesi prosesi baskın hale gelir. Yüksek yoğunluğun ilk kademedeki elde edildiği WC-Co sistemi için, çözelti/çökme mekanizmasının düşük kobalt ilavelerinde daha etkin olacağı düşünülebilir ancak düşük kobalt miktarı yeniden toparlanmadan sonra meydana gelen boşlukları doldurmak için yeterli olmayacaktır. Ara kademedeki yoğunlaşma tanelerin şekilsel olarak düzenli yerleşmelerine de önemli ölçüde bağlıdır. Bunun anlamı, tanelerin birbirlerine temas ettikleri bölgelerde düzleşme meydana gelmesi, küçük tanelerin çözünmesi ve tane sınırı hareketine bağlı olarak birleşme gerçekleşmesidir.

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

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

Sıvı faz sinterlemesinde mikroyapıda meydana gelen kabalaşma, yoğunlaşma ile paralel olarak gerçekleşir. Son kademedede kabalaşma olayı baskındır. İtici kuvvet yüzey enerjisinin indirgenmesidir. Tane büyümesi sırasında küçük taneler tercihli olarak çözünür ve büyük taneler üzerine çöker. WC-Co alaşımının büyüme karakteristiği, arayüzey reaksiyonlarının kontrol ettiği bir çözelti ve çökme prosesidir. Sinterleme periyodundaki bir artış, ortalama tane boyutunda ve taneler arasındaki ortalama bölünmede bir artışa neden olur. Tane boyut dağılımını etkileyen diğer faktörler öğütme parametreleri ve başlangıç karbür tozlarının boyutlarıdır. Boyut dağılımı süresiz tane büyümesi olduğun da genişler. Kaba karbür taneleri ani tane kabalaşması için tohum teşkil eder. Sonuç olarak sinterlenmiş alaşımlarda, safsızlıkların ve stokiometrik olarak dengede olmayan tanelerin, ani bölgesel tane kabalaşmasına potansiyel teşkil etmeleridir.

Sonuç olarak bakıldığında da tungsten karbürün büyüme sırasında anisotropik kristal şekilleri meydana getirdiği görülür. Bu kristal şekilleri yassı üçgen prizmalardır. Bu şeklin elde edilebilmesi sıvı faz miktarına bağlıdır ve pratikte her zaman mümkün değildir [6,14].

2.3.3.3 Basınç Yardımı İle Sinterleme

Yoğunlaşma ve düzgün geometri sinterlenen bir malzemede işlem bittikten sonra beklenen özelliklerdir. Amaç, partiküllerin bir araya gelip sağlam bir yapıya kavuşmalarından sonra kütle kaybını azaltmaktır. Yüksek özellikli malzemelerin üretiminde, özellikle kuvvetli bileşik ve alaşımların sinterlenmelerinde sinterleme esnasında gerilim uygulamak gerekir. Bu olay kaba taneli yapılar, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kompozit malzemeler için kısmen doğrudur. Eğer kompakt kütlesi şekillendirme kademesinde iyi hesaplanıp ayarlanırsa ve sinterleme sonucunda tam yoğunluğa ulaşırsa, son boyutlar ve istenen özellikler beklendiği gibi olur [9,10].

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

Pratikte bir malzemeden istenen özelliklerin çoğuna, kalıntı poroziteyi yok etmek mümkün olduğu için, basınç yardımı ile sinterleme kullanılarak ulaşılabilir. Buna dair bazı örnekler Tablo 2.4'de verilmektedir. Örneklerde, uygulanan basınç ile beraber malzemelere ait mukavemet, sertlik, tokluk, aşınma direnci, kırılma tokluğu, optik geçirgenlik gibi değerlerde meydana gelen değişiklikler açıkça görülmektedir. Bu yöntemin kullanımını ön plana çıkaran bir diğer örnek de takım çelikleri için verilebilir. Bu malzemelerin üretiminde meydana gelen karbürler ve sülfürlerin neden olduğu inklüzyonlar, sonuç mekanik özelliklerin oldukça yüksek anizotropiye sahip olmalarına neden olur [3,6,15].

Tablo 2.4: Basınç Yardımı ile Sinterleme Sonrası Değişen Özelliklere Ait Örnekler

Malzeme	Özellik	Sinterlenmiş	Basınç ile Sinterlenmiş
Al ₂ O ₃	Kırılma Tokluğu	3,4 MPa√m	4,2 MPa √m
Al ₂ O ₃	Sertlik	17,5 GPa VHN	19,4 GPa VHN
Çelik	Tokluk	% 2	% 39
Fe- Al ₂ O ₃	Rölatif Aşınma Hızı	1	0,1
WC-10Co	Kopma Mukavemeti	2750 MPa	3370 MPa

Diğer yandan toz metalurjisi ile üretilen çelikler izotropik özelliklere sahiptir ve böylesi bir fark takım çelikleri, paslanmaz çelikler, süper alaşımlar, karbürler ve elektronik seramikler gibi birçok malzemenin üretimi için önemli alternatif teşkil eder. Bu malzemelerden beklenen son özelliklerin yüksek olması tam yoğunluğa ulaşılabilirlik ile doğru orantılıdır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında da bu mümkün olur ancak malzeme bileşiminde oynamalar olabilir. Bazı küçük boyutlu, basit şekilli metalik malzemeler sinterleme sonrası işlemler ile yoğunlaştırılabilir ancak gevrek malzemeler için bu imkânsızdır ve sadece sinterleme sırasında mümkündür. Büyük parçalar, karmaşık şekiller ve gevrek yapılar için basınç yardımı ile sinterleme önde gelen proses seçimidir. Özellikle kompozit yapılarda mikroyapı ve bileşim kontrolündeki avantajları bu proses tekniğinin uygulanmasında ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar.

Kullanım alanlarına baktığımızda, ilk örneklerini nükleer yakıt olarak kullanılan uranyum dioksit üzerine zirkon alaşımları kaplanması, metal-seramik (cermet) kompozitlerinin üretimi ve kesici uçlarda kalıntı porozitenin giderilmesi işlemlerinde görürüz. Günümüzde uygulama alanları, hafif kompozitler, manyetik kayıt başları, aşınmaya dirençli malzemeler, optik seramikler, titanyum havacılık yapıları, yüksek performans manyetikleri, yarı iletken kaplama hedef malzemeleri, yapay impalantlar, zırh delici malzemeler gibi örneklerle genişlemiştir. Başka bir deyişle sinterleme ile üretilen her malzeme basınç yardımı ile sinterleme prosesiyle de üretilebilir özelliktedir. Verilen bu örneklerde, basınç yardımı ile sinterleme sayesinde malzemelerin son özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenirken bazı malzemeler ise sadece sinterleme esnasında basınç kullanılarak üretilebilir. Bu malzemeler karbon-

karbon, elmas-metal, seramik-metal, intermetalik-seramik ve seramik-seramik kombinasyonundaki kompozitlerdir. İlk uygulamalar genelde tok malzemeler üzerine yoğunlaşsa da gevrek malzemelerin basınç yardımı ile sinterlenmesi gün geçtikçe yaygınlaşan bir tekniktir. Bu yöntemin odaklandığı bir başka grup malzeme de sinterleme esnasında mikroyapı kabalaşmasına maruz kalan ısıl olarak kararsız malzemelerdir. Düşük kobalt içeren semente karbürlerin küçük son tane boyutlarına, tam yoğunluklara, sıvı faz sinterlemesi ile ulaşmaları zordur. Benzer olarak Si_3N_4 ve diğer nitrürlü seramikler yüksek sıcaklıklarda kararsızdır ve bu yöntem ile, 1775°C 'de 0,1Mpa ve 2100°C 'de sinterleme esnasında ortamda bulunan yüksek azot basıncı sayesinde sinterlenebilirler. Ortamda bulunan gaz belirli malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi için önemlidir, çünkü mevcut gaz ve uygulanan basınç ile bazı reaksiyonlar gerçekleşebilir [2,3,6].

a) Gaz Basıncı İle Sinterleme

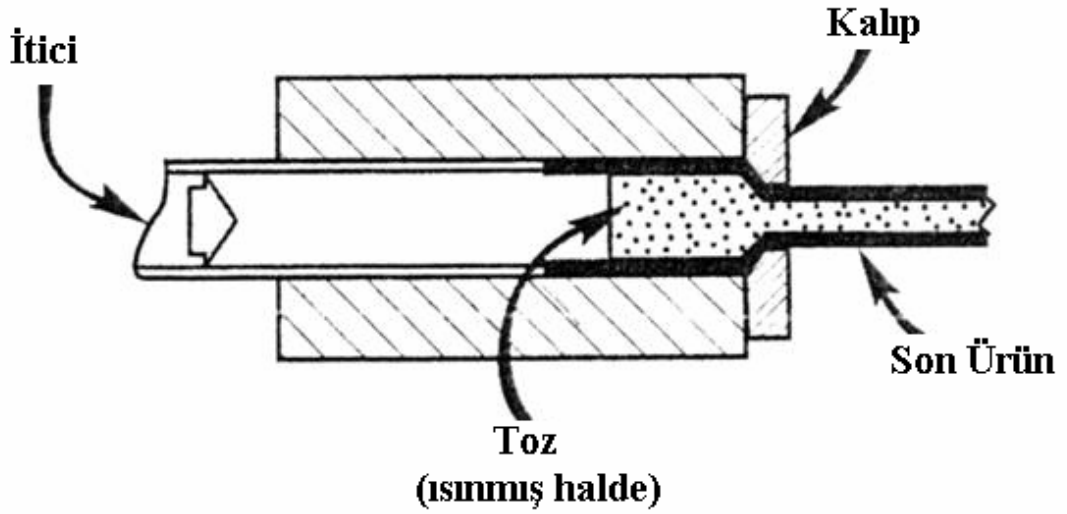
Sinterleme ile ilgili temel kavramlara bakılacak olursa kapalı porların mevcut olduğu duruma, birçok malzemenin sinterlenmesinde yüksek sıcaklıklara çıkılarak ulaşılır. Pratikte sorun tam yoğunluğa çıkılabilmektir. Kısıtlayıcı etkenler porların ortadan kalkmasıyla yoğunlaşmada meydana gelen gerilme ve tanelerin büyümesidir. Bu sorun için çözüm fırın atmosferini basınçlı bir gaz ile doldurarak porların ortadan kalkmasına yardımcı olmaktır. Başlangıçta sinterleme vakum altında devam eder ve porların içersine hapsolan gazlar alınarak kapalı por durumu oluşturulur. Porların kapanması meydana geldikten sonra fırın atmosferinde basınç oluşturularak geriye kalan porlar ortadan kaldırılır. Bu iki kademe iki ayrı fırında yapılabileceği gibi tek fırında yapmak ideal olanıdır.

b) Dövme

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

c) Toz Ekstrüzyonu

Ekstrüzyon, tozların yüksek şekil değıştirme hızı ve yüksek gerilim altında sinter yoğunlaştırma işlemidir. Yoğunlaşmayı sağlamak için yüksek ekstrüzyon deformasyon oranı gereklidir. Sabit kesit alanına sahip uzun şekilli parçalar bu yöntemin temel ürünleridir. Şekil 2.15’de görüldüğü gibi ekstrüzyon başlığının içersinde bir penetretör, tozu bükülmeyi önleyecek biçimde doğrusal olarak itmektedir.



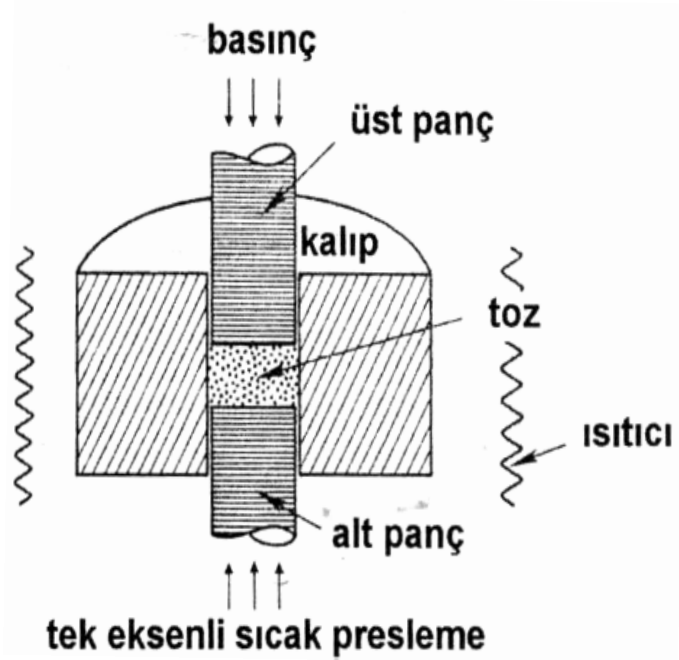
Şekil 2.15: Toz Ekstrüzyon Sisteminin Şematik Gösterilişii

Diğer sinterleme işlemlerinde olduğu gibi bu işlemde de ürünün asıl özelliklerini belirleyen yüksek sıcaklıktır ancak sıcaklığın çok fazla olması ürün mikroyapısını olumsuz etkiler ve ömrünü kısaltır.

Diğer yandan çok düşük sıcaklıklarda mevcut gerilmeler fazla olacağı için işlemi zorlaştırır. Bu yöntem özellikle berilyum, metal matrisli kompozitler, zirkonyum, süperiletkenler ve yüksek sıcaklık alaşımları için kullanışlıdır.

d) Sıcak Presleme

Sıcak presleme, Şekil 2.16'da gösterildiği gibi rijit bir kalıp içerisinde eşeksenel basınç kullanılarak yapılır.



Şekil 2.16: Sıcak Preslemeye Ait Kesit Görüntüsü

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

Sıcak presleme yavaş bir prosestir. Kullanılan kalıp aksamı nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur. Maksimum sıcaklık olan 2200°C'ye grafit dirençler kullanılarak çıkılabilir. Diğer alternatifler SiC, molibden ve tungsten dirençlerde, sıcaklık daha düşüktür. Ulaşılan basınç değerleri, uygulanan yüke olduğu kadar kalıp dizaynı ve parça geometrisine de bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sintirleme sırasında tercih edilen atmosfer şartı genellikle vakum altında çalışmaktır. Vakumun önemli getirileri fırın dirençlerinin ve sintirilen malzemenin korunmasıdır. Prosesin amacına göre

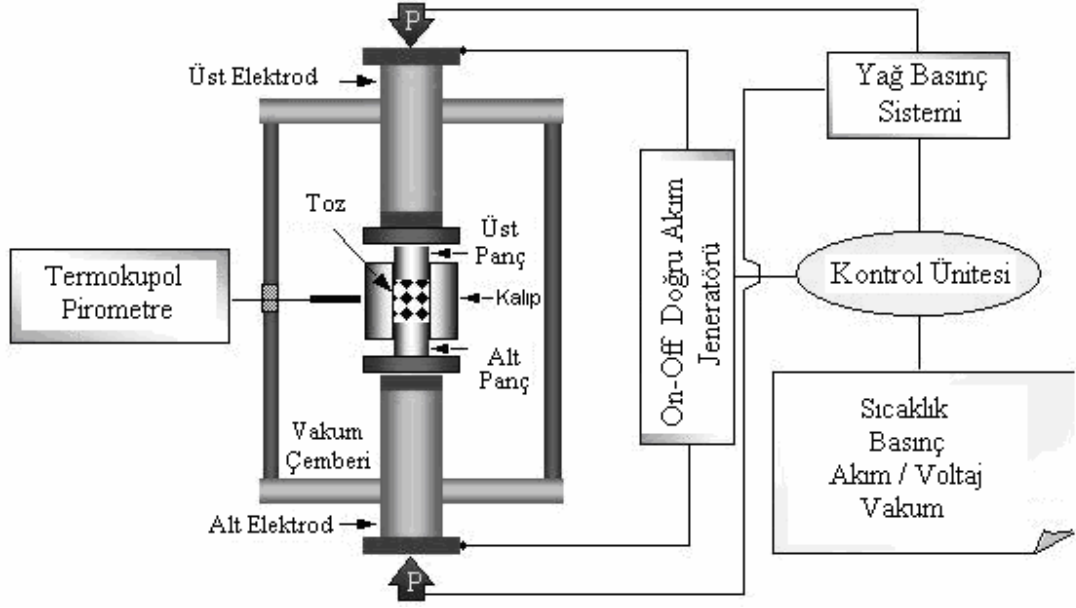
koruyucu gaz atmosferinde de sinterleme işlemi yapılabilir ancak kapalı por yapısına geçildiğinde de vakum ile poroziteyi tamamen ortadan kaldırmak mümkün olabilir. Karşılaşılan bir problem sinterlenen malzemenin kalıp yüzeyine yapışmasıdır. Sinterleme işleminin bitimiyle ürünü kalıptan ayırırken numune yada kalıp zarar görebilir. Ürünlerin kalıp malzemesi ile kirlenmesi ve bileşimlerinin zarar görmesi de mümkündür. Bunun önüne geçmek için özellikle grafit kalıp sistemlerinde kalıp iç çeperlerine hegzagonal bor nitrür uygulanmalıdır. Bor nitrür uçucu bir sıvı ile karıştırılarak kalıp iç yüzeylerine püskürtülür. Oluşan tabakanın çok kalın olmaması gerekir.

Sıcak presleme özellikle kalıp maliyeti nedeniyle pahalı bir prosesdir. Vakum altında yapılan işlemlerde maliyet daha da fazladır. Maliyetinin yanında sinterleme sırasında getirdiği avantajlar sebebiyle de değerli parçaların üretiminde tercih sebebidir. Çok uzun ömürlü kalıp yada takım bileşenleri gibi üretim maliyeti yüksek olan ürünler için uygundur. Sıcak preslemenin bir diğer kullanım alanı da başka yöntemlerle üretimi mümkün olmayan sinterlenmesi çok zor olan özellikle kompozit yapıların üretimidir. Özellikle düşük plastisiteye sahip malzemelerin sinterlenmesi için elverişli bir yöntemdir. Sıcak preslemenin bir diğer önemli kullanım alanı da elmas-metal kompozit takım uçlarının üretimidir [6,9,10,15].

e) Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi

Spark plazma sinterleme (SPS) tekniği enerji tasarrufuna ve yüksek sinterleme hızlarına olanak tanıyan yeni bir sinterleme teknolojisi olup, bu yöntemde basınçlı sinterleme, sıcak presleme, sıcak isostatik presleme gibi geleneksel sinterleme metodlarına kıyasla % 20 ila % 30 daha az enerji kullanarak bulk malzeme elde etmek mümkündür. SPS tekniğinin temel çalışma prensibi yüksek akım yoğunluğundaki doğru elektrik akımının grafit kalıp sistemi ve kompakt hale gelmesi istenen tozun içinden geçirilmesidir. Bu sayede diğer bilinen sinterleme yöntemlerinin tersine SPS tekniğinde numune içeriden ısınır. SPS sisteminde sisteme bağlı harici bir ısıtıcı yoktur, bunun yerine elektrik akımını oluşturan ve kalıp sistemine gönderen bir elektrik akım jeneratörü vardır. Bu sayede 600°C/dakika gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabilir ve dolayısıyla sinterleme süresi dakikalar içerisinde tamamlanabilir [5,16,29].

Standart sinterleme tekniklerinde toz malzemeyi bu denli yüksek sinterleme hızlarında sinterlemek mümkün olmadığından taneler malzeme yapısında kolaylıkla kabalaşma eğilimi gösterir. SPS tekniği ise nanokristalin tanelerden oluşan ince taneli bir mikroyapıya sahip bulk malzeme elde etmeye olanak tanır. Şekil 2.17'de SPS sisteminin çalışma düzeniği şematik olarak gösterilmiştir [29].

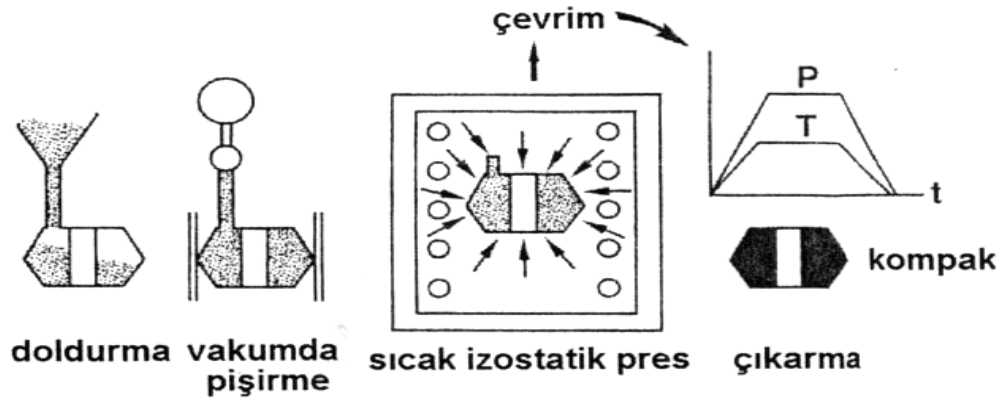


Şekil 2.17: Spark Plazma Sinterleme Sisteminin Şematik Görüntüsü

Günümüzde dahi özellikle iletken olmayan seramiklerde sinterleme sırasında plazma oluşup oluşmadığı hala ispatlanamamıştır. Ancak SPS yöntemi ile bugüne kadar yapılan çok çeşitli sayıda deneysel çalışmalarda görülmüştür ki SPS tekniği ile birçok malzemeyi tam yoğunluğa sinterlemek mümkündür [5,16,17].

f) Sıcak İzostatik Presleme

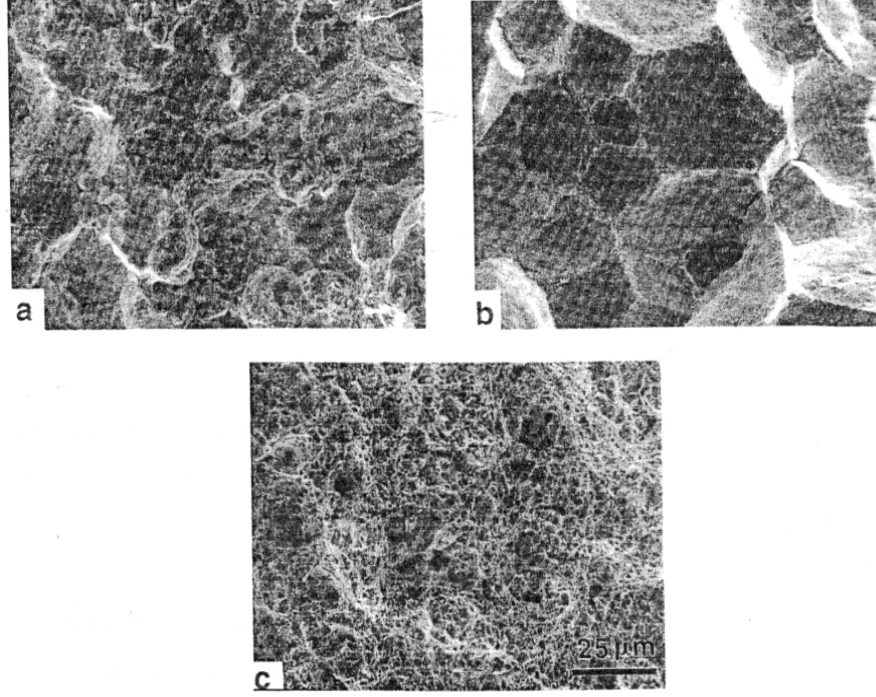
Sıcak izostatik presleme prosesleri, çok uzun ömür istenen kalıp ya da takım ucu malzemelerinden havacılık komponentlerine kadar birçok malzeme için vazgeçilmez bir üretim tekniğidir. Bu yöntemde basınç gaz vasıtasıyla üç eksenel eşeksenel olarak malzemeye uygulanır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18: Sıcak İzostatik Pres Sisteminin Şematik Gösterimi

Basınç, basınç odasına yollanan gazın miktarı ile belirlenir. Kontrol parametreleri zaman, sıcaklık ve basınçtır. Sinterlenmek istenen malzeme sisteme iki türlü beslenebilir; toz olarak ve ön sinterlenerek. Kapalı por yapısına ön sinterlenmiş malzemelerin, sonradan sıcak izostatik preslenmeleri (HIPing) sinter-hip olarak da bilinir. Amaç malzemenin kendini taşıyacak bir mukavemete eriştikten sonra HIP'lenmesidir. Doğrudan tozların beslendiği diğer yöntemde ise metal ya da cam kalıplar kullanılır. Kalıp malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletilecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, çelik, paslanmaz çelik, titanyum, tantalyum en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Proses esnasında kalıp, sinterlenecek malzeme ile doldurulur. Vakuma alınan sistem degazing işlemine tabi tutularak buharlaşan ürünler uzaklaştırılır. Vakum ve gaz boşaltım işlemlerinden sonraki adım sistemin vakum ile sızdırmaz hale getirilmesidir. Ortamda gaz kalmaması çok önemlidir, çünkü ortamda kalan gaz malzeme yapısında porozite oluşturur. Tozların içersinde bulunduğu kap, içten ısıtmalı bir haznenin içersindedir. Yoğunlaşma için gerekli olan ısı ve basınç transferi için yüksek basınca sahip gaz kullanılır. Bu amaç için genellikle argon ya da azot kullanılır. Bu sistem için tipik maksimum sıcaklık 2200°C'dir, basınç çok fazla değişkenlik gösterir. Bu yöntem; Al₂O₃, ZrO₂, Si₂N₃ gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al₂O₃-ZrO₂ gibi kesici takım uçlarının; nikel ve titanyum alaşımları gibi havacılık malzemelerinin, alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Örneklerde de görüldüğü gibi, bu prosesin amacının ne olduğu oldukça önemli bir noktadır. Çok yüksek ömür ve performans beklenen malzemeler için kullanışlıdır. Özellikle sinterhip sistemlerinde üretim hattında zaman çok fazladır. Zahmeti ve maliyeti fazla olan bir sistemdir.

Diğer sinterleme proseslerinde olduğu gibi sıcak izostatik presleme prosesinde de toz bileşimi önemli bir parametredir. Bu yöntem, izotropik özellik beklenen büyük boyuttaki malzemelerin üretimi için kullanışlıdır. Yüksek performans malzemeleri için uygulanabilirliği özellikle yüksek alaşımlanma ve küçük taneli mikroyapı istenen malzemeler için daha da yüksektir. Proses optimizasyonu yine diğer proseslerde olduğu kadar önemlidir. Şekil 2.19'daki ilk mikroyapı fotoğrafında sıcak izostatik presleme işlemi, tamamlanmamış yoğunlaşma ile sonuçlanmış, düşük tokluk ve mukavemete sahip bir yapı görülmektedir. Ortadaki şekil ve durumda ise tam yoğunlaşma sağlanmış ancak tane sınırlarında kirlilik elde edilmiş bir yapı mevcuttur. Son şekil ise tam yoğunluğa ve yüksek tokluğa sahip yapıya aittir. Bu prosesin bir diğer kullanım şekli, belirtildiği gibi ön sinterlenmiş malzemelerin sıcak izostatik preslenmesidir. Yaklaşık olarak, % 92 yoğunluğa sahip, porların kapanması henüz gerçekleşmiş malzemeler istenen şekillerine kavuştukları için kalıp gerektirmeden sinterlenebilir.



Şekil 2.19: HIP Prosesinin Çekme Davranışına Etkilerini Gösteren Kırık Yüzey Görüntüleri a) Tamamlanmamış Yoğunlaşma b) Tam Yoğunluk, Tane sınırlarında Kirlenme c) Tam Yoğunluk

Bu tip uygulamalarda tane boyutu küçük fakat poroz yapı, büyük tane boyutuna sahip fakat porozitesi olmayan bir hale dönüşür. [1,3,6,18].

3. WC-Co SEMENTE KARBÜRLER İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÖRNEK ÇALIŞMALAR

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

Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada, üstün özelliklerde WC-Co semente karbür uç ürün elde etmek için nano boyuttaki WC-Co toz karışımı sıcak preslenmiştir. Ardından numunelerin mikroyapıları tarama elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Yapılan incelemeler alaşım içerisindeki WC tane boyutuna yoğunlaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, nano boyutta toz kullanımı sıcak pres sinterleme sıcaklığını yaklaşık 100°C düşürmüştür, bunun yanında % 99'un üzerinde rölatif yoğunluk elde edilmiş ve ortalama 1 µm tane boyutuna sahip ince taneli bir mikroyapı elde etmek mümkün olmuştur. Kullanılan tozun tane boyutu WC için 80 nm ve Co için 60 nm olup, bu denli ince taneli toz kullanılarak % 11 Co bağlayıcı faz bileşiminde 1780 HV gibi yüksek bir sertlik elde edilmiştir [19].

Bir diğer çalışmada, madencilik ve metal işleme uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek performanslı sert metal ürün geliştirmek için uygun alaşımın belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda VC ve Cr₃C₂ katkıları yapıldığı da sertlik ve kırılma tokluğundan ödün vermeden ince taneli bir mikroyapı elde edildiği görülmüştür. Buna ilaveten yapıya katılan bu sert fazların daha homojen bir mikroyapı dağılımı elde etmeye yardımcı olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen numunenin mekanik özellikleri malzemenin hemen her yerinde aynıdır. Bu çalışma aynı zamanda C'nun sürünme mukavemeti ve tokluk üzerine olan etkisini de ortaya koymuştur. İki fazın bir arada bulunduğu WC+Co bölgesinde C oranının düşük olması, sertlikten ödün vermeden sürünme dayanımını ve kırılma tokluğunu artırır [20].

Katı faz sinterlemesinin uygulandığı başka bir çalışmada, 200-1900 MPa arasında değişen basınçlarda kompaktlaşan WC-Co esaslı sermetler 1250°C ile 1350°C'ler arasında sinterlenmiştir. WC-Co karışımında kobalt miktarı % 10-30 arasında değişmektedir. Bu parametrelere bağlı olarak malzemenin mikroyapı ve mekanik değişimlerini incelemişlerdir [7].

Yine katı hal sinterlemesi ile ilgili başka bir çalışmada, sırasıyla % 40 TiC ve 20 ppm Ti içeren toz karışımları bilyeli değirmen ile karıştırılmış sonra farklı ısıtma hızlarında sinterlenmiştir. Yapılan dilatometre çalışmaları ile TiC içeren numunelerde belirgin bir büzülme söz konusu sıcaklıklarda meydana gelmemiştir. Dilatometre çalışmalarının ardından numunelere ESCA, Auger ve SIMS ile çalışmalar yapılmıştır [8].

WC-Co sistemine VC ilavesi yapılan bir çalışmada, VC' ün tane büyümesini önleyici etkisi incelenmiştir. Cr₃C₂ için yine aynı mekanizma incelenmiş ve bu iki malzeme sisteme iki farklı yöntemle ilave edilmiştir. İlk olarak bu tozlar karıştırma ve öğütme yöntemleri ile karışım haline getirilmiş ve homojen olmayan dağılım meydana gelmiştir. Diğer yöntemde ise tozlar co-karbürizasyon ile sisteme ilave edilmiştir. Bu yöntem genellikle toz üreticileri tarafından uygulanmaktadır, tane büyümesini önlemesi beklenen metal, oksit halde (tungsten oksit) ilave edilmekte ve karbürize edilmektedir. Bu sayede çok homojen bir yapı elde edilmektedir. Deneyler sonucunda ilk olarak öğütme süresinin artmasıyla sertlik ve koerzivite değerlerinde artma meydana geldiği belirlenmiştir. Daha sonra toz ilavelerinin karıştırma ya da co-karbürleme ile yapıldığı da sertlik değişimi ortaya konmuştur ve co-karbürleme yöntemi ile karıştırılan tozlar sinterlendiklerin de daha fazla sertliğe sahip olduğu görülmüştür [11].

Bir başka çalışmada, % Co bağlayıcı faz miktarının ve WC tane boyutunun malzemenin aşınma dayanımı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Araştırmacılar farklı Co bileşimine ve farklı WC tane boyutuna sahip 13 farklı numune ile çalışmışlardır. Aşınma testlerini kuru ortamda 98 N yük altında ve 232 mm/s hızda % 0,45C içeren çelik aşındırıcı kullanarak yapmışlar ve hem Co miktarındaki hem de WC tane boyutundaki artışın aşınma miktarını arttırdığı sonucunu bulmuşlardır. Test edilen semente karbürlerin spesifik aşınma oranları 10⁻⁷mm³/N.m olarak belirlenmiştir. Malzemenin sertliği ile oluşan aşınma izi arasında ters bir orantı olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan biri de aşınma dayanımının sertlikle, aşınma miktarının da aşınma izi ile doğru orantılı olarak değiştiğidir [21].

Bağlayıcı fazın kullanılmadığı bir çalışmada, saf WC tozlarına SPS yöntemi uygulanmış ve sinterleme sıcaklığı, yoğunluk ve tozun tane boyutu gibi parametreler incelenmiştir. 50 MPa basınç ve 1700°C sinterleme sıcaklığında % 98 rölatif

yoğunluk elde edilmiştir. Çalışma sırasında araştırmacılar 0,57 μm 'dan 4,06 μm 'a kadar çeşitli tane boyutlarında tozlar denemiş ve bu tozların sinterleme kabiliyetlerini araştırmışlardır. Sinterleme sırasında malzeme yüzeyinde bulunan oksidin redüklenmesi sonucu oluşan dekarbürizasyon, partikül boyutunun azalmasıyla birlikte sinterleme sonrası WC'ün yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. İlave edilen elementel C ile yoğunluk artışı sağlanabilmektedir. Sinterleme süresi 1dk olduğun da WC 1700°C ile 1800°C arasında aşırı tane büyümesi göstermiştir, aşırı tane büyümesinin bağlayıcı faz içermeyen WC' ün kırılma tokluğunu arttırdığı tespit edilmiştir [22].

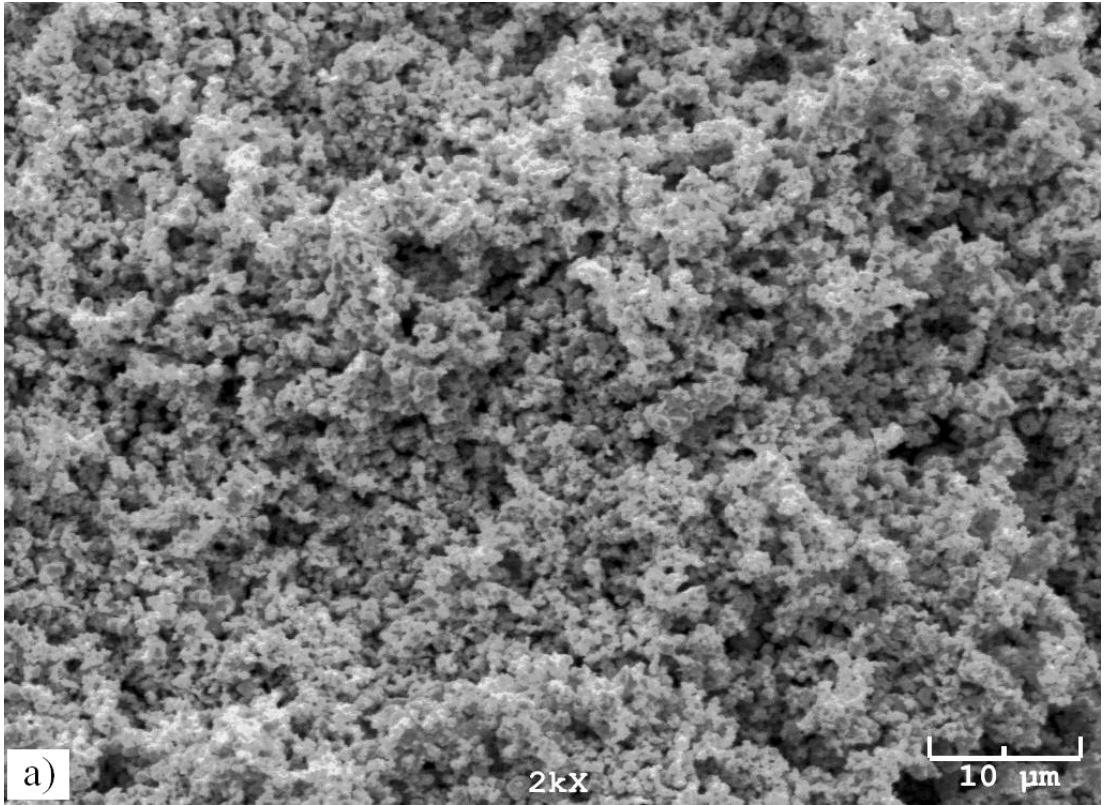
Bir başka çalışmada, Co, Ni, Fe gibi bağlayıcı fazların tungsten karbür yapısı içerisindeki dağılımları ve bağlayıcı fazların sert metali ıslatma kabiliyetleri incelenmiştir. Sert metaller hem katı faz hem de sıvı faz sinterleme tekniği ile elde edilebilirler. Katı hal sinterleme mekanizması yoğunluk açısından en önemli adımdır. Sinterlemenin başlamasıyla birlikte bağlayıcı faz karbür partiküllerinin yüzeyini kaplamaya başlar. Sıvı faz bir ince kaplama filmi şeklinde WC partiküllerinin yüzeyinde bulunur. Eğer sinterleme sırasında yüksek ısıtma hızları uygulanırsa, bu kaplama tabakası hızlı bir şekilde oluşur. Bağlayıcı faz karbür yüzeyinde bir oksit tabakası var olsa dahi karbürü ıslatmaya devam eder. Co, Ni, Fe gibi bağlayıcı fazlar WC tanelerinin yüzeylerinde yaklaşık 800°C'de yayılmaya başlarlar. Bu yayılmayı harekete geçiren itici kuvvet WC taneleri ile bağlayıcı faz arasındaki ara yüzey enerjisidir. Çalışma sırasında, bağlayıcı faz hareketinin düşük viskoziteli viskoz akış ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca W ve C'nun bağlayıcı faz içerisindeki çözünürlüklerinin de bağlayıcı fazın ıslatma kabiliyetini etkilediği görülmüştür. WC için elde edilen sonuçlar benzer şekilde W için de elde edilmiştir. Buradan sert metal bileşenlerinin ve ağır alaşımların sinterleme başlangıç mekanizmalarının aynı olduğu sonucuna varılmıştır [23].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

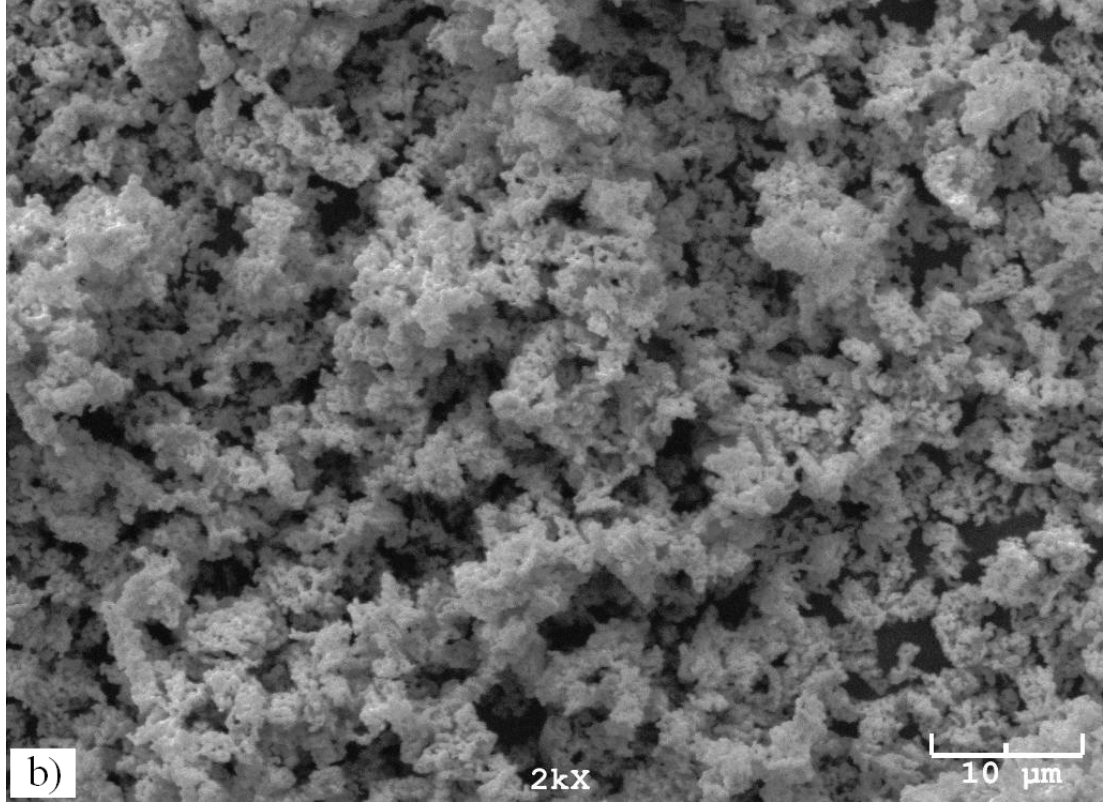
Bu bölümde, deneysel çalışmalar sırasında kullanılan tozlar, sinterleme öncesi tozların istenilen bileşime getirilmesi için kullanılan ekipmanlar, sinterleme işlemlerinin yapıldığı fırınlar ve kalıp aksamları ve karakterizasyon çalışmalarının yapıldığı analiz cihazları hakkında bilgi verilecektir.

4.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada başlangıç hammaddesi olarak Dr. Fritsch firmasına ait olan tozlar kullanılmıştır. Tozlara ait kimyasal ve fiziksel özellikler Tablo 4.1'de, tozların başlangıç haldeki yapılarına ait SEM fotoğrafları Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: WC Tozuna Ait SEM Görüntüsü (2000X)



Şekil 4.2: Co Tozuna Ait SEM Görüntüsü (2000X)

Tablo 4.1: Kullanılan Tozlara Ait Özellikler

	Ortalama Tane Boyutu (μm)	Safılık	Yoğunluk (g/cm ³)	İçerdiği maksimum O ₂ miktarı
WC	1	>%99.6	15.8	%0.6
Co	0.85	>%99.6	8.71	%0.6

WC tozları köşeli, düzgün açılı ve keskin kenarlı partiküllerdir. Kobalt tozları ise yuvarlak hatlı, birbirine bağlı kürelerden oluşan, üzüm salkımı benzeri bir yapıya sahiptir.

4.2 Kullanılan Cihaz Ve Ekipmanlar

Deneysel çalışmaların başlangıcında toz karışımları WC bilyeler kullanılarak polietilen kaplarda, etil alkol ortamında, union marka artritörde hazırlanmıştır. Tozların tartımları $\pm 0,001g$ hassasiyete sahip Mettler Toledo marka dijital terazide yapılmıştır. Toz karışımındaki alkol, karıştırma sonrasında WTB Binder marka Etüvde 50°C'de 12 saat bekletilerek uçurulmuştur. Alkol uçurulduktan sonra tozların

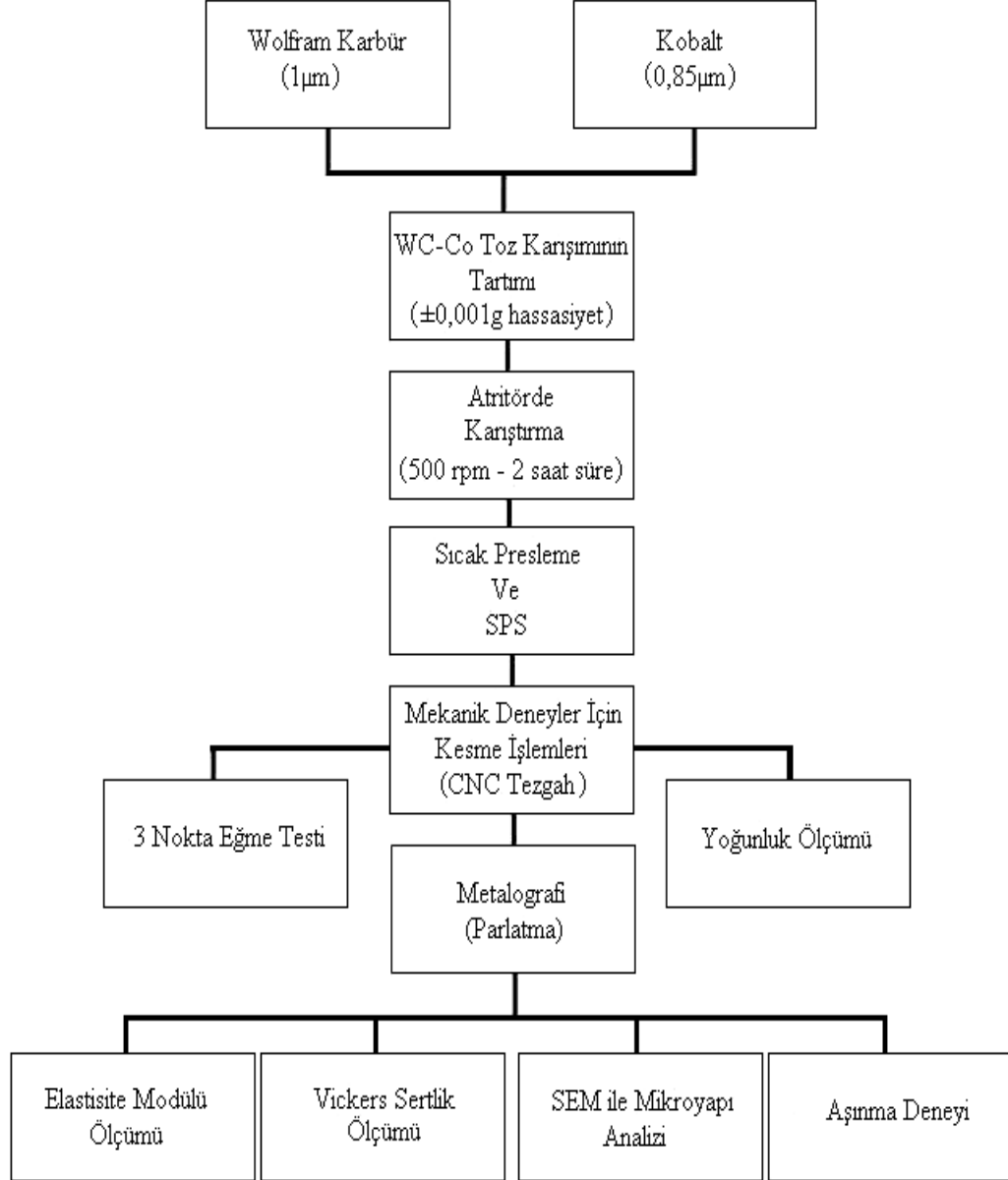
granülasyonu için 710 µm' luk elek kullanılmıştır. Tozlar istenilen bileşime getirildikten sonra, Centorr Vacuum Ind. Marka sıcak preste ve FCT marka Spark plazma sinterleme fırınında sinterlenmiştir. Sıcak pres fırın sistemi grafit dirençlidir ve erişebildiği maksimum sıcaklık 2200 °C'dir. Sinterleme işlemleri vakum altında ya da koruyucu atmosferde yapılabilmektedir. Fırın difüzyon pompasına sahiptir ve sinterleme sona erdikten sonra 10^{-8} torr vakuma ulaşabilmektedir. Sistem kuvvet uygulamasını hidrolik pompa ile yapmaktadır. Kuvvet, hareketli olan üst panç tarafından uygulanmaktadır, alt panç sabittir. Kuvvet kapasitesi 100 tondur. Uygulanacak basınç malzeme ve kalıp geometrisine yüzey alanına bağlı olarak değişir. Grafit olan kalıp sisteminde en dışta grafit fiber, içerisinde blok grafit gömlek ve onun içerisinde de grafit çeyrek daireler mevcuttur. Kalıp sistemine toz beslemek ya da istenen geometride parça yapabilmek üzere gerekli kalıbı yerleştirmek için $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 'lık bir alan mevcuttur. Kuvveti kalıba ileten pancın kesiti de aynıdır. 50 x 50 mm kesit alanlı grafit kalıplar kullanılmıştır.

SPS fırın sisteminde de kalıp malzemesi olarak grafit kullanılmıştır. Sıcak preste olduğu gibi SPS sisteminde de vakum altında veya inert gaz atmosferinde sinterleme işlemlerini gerçekleştirmek mümkündür. SPS deneylerinin yapıldığı FCT firmasına ait HPD 25 model fırın 10^{-2} torr değerine kadar vakum uyguluyabilmektedir. Ayrıca SPS fırınının uygulayabildiği maksimum yük 25 ton ve çıkabildiği en yüksek sıcaklık 2400°C'dir. Fırında 2 cm, 4 cm ve 8 cm çapında disk şeklinde numuneler basmak mümkün olmaktadır. SPS sisteminde 4 cm çapında disk şeklinde numuneler elde edilecek şekilde çalışılmıştır.

Sinterleme işlemlerinden sonra elde edilen bloklardan eğme deneyi için numuneler çıkartılmıştır. Malzemeler CNC tezgahta tel erozyon ile kesim işlemine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen çubuk şeklindeki numuneler Instron marka mekanik test cihazında eğme deneylerine tabi tutulmuşlardır. Kırılan numunelerin mikroyapıları Jeol marka tarama elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir.

4.3 Deneylerin Yapılışı

Wolfram Karbür ve Kobalt tozlarının karışımından semente karbür üretimi Şekil 4.3'te gösterilen akış şeması takip edilerek yapılmıştır.



Şekil 4.3: Deneylerin Şematik Gösterilişi

WC-Co sisteminde farklı bağlayıcı faz bileşimleri ve farklı sinterleme teknikleri denenerek elde edilen bulk malzemelerin mekanik ve mikroyapı özelliklerindeki değişimlerin incelendiği bu tez çalışmasında, Co ilavesinin miktarı ve sinterleme sıcaklıkları değişken parametreler olarak kullanılmıştır. Uygulamalarda sinterleme basıncı ve süreleri sabit tutulmuştur. Sinterlenmiş bulk malzemeler elde edilirken iki farklı sinterleme metodu kullanılmış ve % Co bileşiminin etkisi, sinterleme sıcaklıkları gibi parametrelerin yanı sıra aynı zamanda Sıcak Pres (HP) ve SPS yöntemleri de karşılaştırılmıştır. Toz numuneler 1350°C, 1400°C ve 1425°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta sıcak preste ve 1300°C, 1350°C ve 1375°C olmak üzere gene üç farklı sıcaklıkta SPS sisteminde 50 MPa basınç altında sinterlenmişlerdir. Deneysel sonuçlarda elde edilen ürünler, sertlik, eğme mukavemeti, aşınma testleri ve mikroyapı çalışmaları ile karakterize edilmişlerdir.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında istenen toz bileşimleri % 5 Co ve % 10 Co olmak üzere iki farklı bağlayıcı faz bileşiminde çalışılacak şekilde hazırlanmıştır. Toz karışımlar 1/3 bilye/toz oranı ile etil alkol ortamında polietilen kaplarda 500rpm dönme hızında 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında ilk olarak bilyeler karışımdan ayrılmış, sonrasında toz-etil alkol karışımı etüve konarak 50°C'de etil alkol uçurulmuştur. Bilyeler karıştırma işlemi öncesinde ve sonrasında tartılmış ve ağırlık kaybının olmadığı görülmüştür. Alkolü uzaklaştırılan tozlar bir sonraki aşamada 710 µm'luk elekten geçirilerek granüle edilmiştir. Bir sonraki adımda tozlar sıcak preste ve SPS fırınında sinterlenmiştir.

Sinterleme işlemlerinin ilk kademesi 2200°C sıcaklık, 100 ton kuvvet, 10^{-8} torr vakum kapasitesine sahip olan, grafit dirençler ile ısıtma yapılan Sinterbar Centorr Vacuum Ind. Marka sıcak preste yapılmıştır. Sinterleme işleminden önce tozlara mekanik mukavemet kazandırmak için tozlar soğuk izostatik preste (CIP) 150 MPa basınç altında preslenmiş ve incelenen numunelerin boyutlarında % 2'lik bir azalma meydana gelmiştir. İzostatik preste 5x5 cm²'lik kare şekillerde basılan numuneler sıcak pres kalıbına yerleştirilmeden önce çok parçalı kalıbın iç çeperlerine hegzagonal bor nitrür sürülmüştür. Doğal yağlayıcılık özelliği olan bor nitrür, parçaların sinterleme sırasında grafit ile temasını engelleyerek malzemenin karbon ile kirlenmesini önlerken kalıp ömrünü de arttırmıştır.

Numuneler kalıba ve kalıp sistemi de fırına yerleştirildikten sonra sistem vakuma alınmıştır. İlk olarak mekanik pompa ile 100 militorr değerine kadar vakum yapılmış, bu değer geçildikten sonra difüzyon pompası devreye alınmıştır. Sistem, sıcak presin çalışma prosedürüne uygun olarak hareket edilerek 100 militorr değeri geçildikten sonra ısıtmaya başlanmıştır. Sinterleme işlemlerinde vakum değerleri, ısıtma ve bekleme sırasında 10^{-4} torr, soğutma işlemi başladıktan 2 saat sonra 10^{-5} torr olarak

okunmuştur. Fırın ısıtma kontrollüdür ve ısıtma hızı yüksek hassasiyette belirlenebilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda ısıtma hızı 20°C/dak olarak seçilmiştir. Isıtma başladıktan sonra ilk basamak parafin bağlayıcının uzaklaştırıldığı dewaxing kademesidir. 700°C’de 30 dakika beklenerek parafinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda üç farklı sıcaklıkta sinterlenen numuneler istenilen sıcaklıklarda 30 dakika süreyle bekletilmiştir. Sinterleme sırasında basınç uygulamasına ısıtma esnasında 1250°C’de başlanmış ve sinterlemenin bekleme basamaklarında istenilen basınç olan 50 MPa değerine ulaşılmıştır. Basıncın sistem üzerinden kaldırılması, soğuma kademesinde 1200°C’ye ulaşıldığı da gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sona erdikten sonra sistem kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. İşlem sonrasında ilk olarak numune geometrisi, fırın iç çeperleri ve kalıbın durumu ile ilgili gözlemler yapılmıştır.

Sıcak pres deneyleri tamamlandıktan sonra SPS sistemine geçilmiş, aynı bileşendeki numuneler aynı basınç altında SPS fırınında sinterlenmişlerdir. Deneyler Almanya’nın Rauenstein bölgesinde bulunan Fine Ceramics Technologies (FCT) firmasındaki HPD 25 model spark plazma fırınında gerçekleştirilmiştir. Fırın 2400°C maksimum çalışma sıcaklığına, 25 ton basma gücüne ve 10^{-2} torr vakum kapasitesine sahiptir. Çalışılan numune geometrisi sıcak presten farklı olarak disk şeklinde seçilmiştir. Toz numuneler kalıba 4cm çapında ve 0,5cm kalınlığında diskler elde edilecek şekilde yerleştirilmiş ve kalıp vakum çemberine koyulduktan sonra sistem vakuma alınmıştır. Sıcak preste olduğu gibi SPS sisteminde de grafit kalıplar kullanılmış ve sinterleme işlemi başlamadan önce kalıp çeperlerine BN sürülmüştür.

Yapılan çalışmalarda ısıtma hızı 100°C/dak, uygulanan kuvvet 50 MPa’lık bir basınç elde etmek için 6,3 ton olarak seçilmiştir. Sinterleme sıcaklıklarında 2 dakika gibi kısa bir süre beklenmiştir. Bu süre Sıcak pres ile karşılaştırıldığında oldukça kısadır.

4.4 Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1 Yoğunluk Ölçümleri

Sıcak preslenmiş WC-Co numunelerin yoğunlukları, DIN 51056 standartlarına göre belirlenmiştir. Bu amaçla numuneler ilk olarak etüvde 110°C’de kurutulmuştur. Daha sonra numunelerin hem kuru ağırlıkları hem de saf su içerisindeki ağırlıkları ölçülmüş ve tartım işlemlerinden sonra yoğunlukları aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$d = \frac{W_A}{(W_A - W_B)} \times d_{su} \quad (4.1)$$

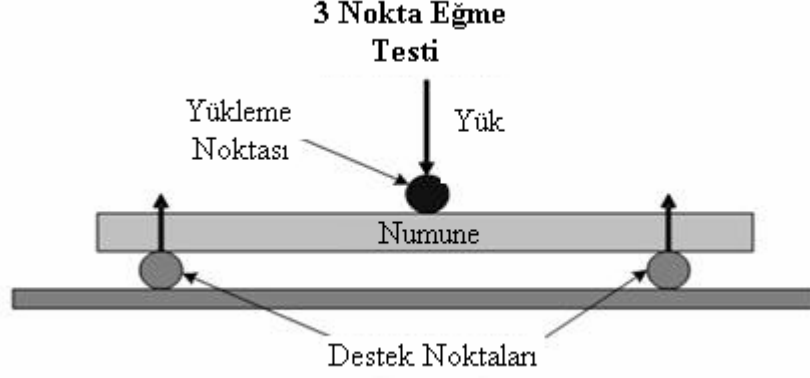
W_A : Numunenin havadaki ağırlığı W_B : Numunenin sudaki ağırlığı d_{su} : Suyun yoğunluğu



Şekil 4.4: Mettler Toledo Yoğunluk Ölçüm Cihazı

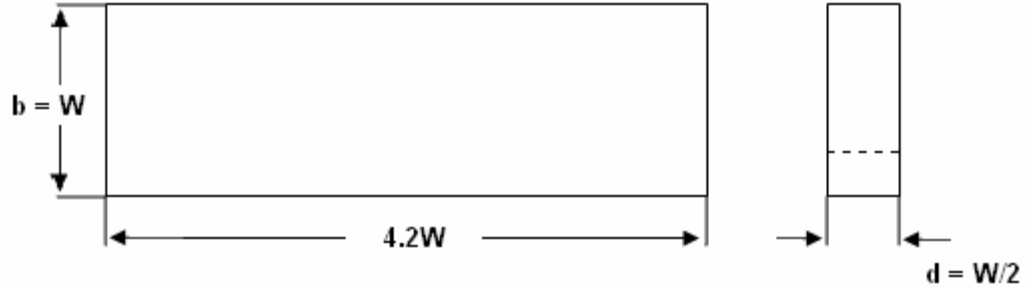
4.4.2 Eğme Mukavemeti Ölçümleri

Preslenen malzemelerin eğme mukavemetlerini belirlemek için, uygun boyutta kesilen numunelere ASTM E 399-90 standardına göre 1 ton yük uygulama kapasitesine sahip Shimadzu Autograph AGS-J Series marka cihazda 3-nokta eğme testi uygulanmıştır [24].



Şekil 4.5: Üç Nokta Eğme Test Düzeninin Şematik Görünümü

Standartta verilen numune boyutunda ve deney düzeneğinde gerçekleştirilen testlerde her bileşim için 3 adet numune kullanılmıştır. Test sırasında yük uygulama hızı 1mm/dak.'dır.



Şekil 4.6: Üç Nokta Eğme Testi Numunesi Boyutları

Deneyler sonucunda elde edilen kuvvet değerleri şu formül ile eğme mukavemeti değerlerine çevrilir;

$$\text{Eğme Mukavemeti} = \frac{3Fl}{2b^2} \quad (4.2)$$

F: Uygulanan Yük, I: Destekler Arası Mesafe, b: Numune Yüksekliği, d: Numune Genişliği

4.4.3 Sertlik Ölçümleri

Eğme testinde kırılan numuneler, yüzeyleri temizlendikten ve metalografi işlemleri uygulandıktan sonra Vickers sertlik deneylerine tabi tutulmuşlardır. Numunelerin sertlik ölçümleri Minimum 2 gr, maksimum 2 kg yük uygulayabilen Leica marka sertlik cihazında 1000gf yük uygulanarak yapılmıştır.



Şekil 4.7: Leica Sertlik Cihazı

4.4.4 Aşınma Testi Ölçümleri

İki farklı Co bileşimindeki WC-Co numuneler 3 farklı sıcaklıkta Sıcak Pres ve SPS' de sinterlendikten sonra Tribo Technic marka Tribo Tester aşınma cihazında aşınma testlerine tabi tutulmuştur. Test parametreleri 6 N yük, 15 mm/s kayma hızı, 5 mm iz mesafesi ve 100.000 mm aşınma toplam yolu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8: Tribo Tester Aşınma Cihazı

4.4.5 Elastisite Modülü Ölçümü

Numunelerin elastisite modülleri tahribatsız muayene yöntemlerinden biri olan ultrasonik yöntem kullanılarak GrindoSonic firmasının MK-5 model cihazı ile ölçülmüştür. Ultrasonik muayene metotları içinde pratik hayatta en çok kullanılan darbe-yankı (pulse-echo) tekniğidir. Bu teknikte malzeme içine bir ses dalgası gönderilir ve ses dalgasının malzeme içersinde kat ettiği zamanı ölçülerek malzemenin elastisite modülü ölçülmüştür.

4.4.6 Mikroyapı Çalışmaları

Sinterlenen numunelere ait mikroyapı çalışmaları JEOL JSM 7000F SEM cihazında ve CAMECA SX-100 EPMA cihazı ile yapılmıştır. Bu çalışmalarda 3-nokta eğme testi yapılmış numunelerin kırık yüzey yapıları, yüzey parlatma işlemleri yapılmış numunelerin karbür ve sıvı faz oluşumları incelenmiştir.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1 Yoğunluk Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi

HP ve SPS yöntemleri elde edilen numunelerin kuru ve saf su içerisindeki ağırlıkları Şekil 4.2’de gösterilen Mettler Toledo yoğunluk ölçüm cihazında ölçülmüş ve yoğunlukları 4.1 no’lu eşitliğe göre hesaplanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri Sıcak Pres sistemi için Tablo 5.1’de, SPS sistemi için Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sıcak Pres’te Sinterlenen Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri

% Co	T, °C	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Rölatif Yoğunluk (%)
5	1350	11,540	15,1	76
	1400	12,181	15,1	81
	1425	12,264	15,1	81
10	1350	11,334	14,55	78
	1400	12,066	14,55	83
	1425	12,227	14,55	84

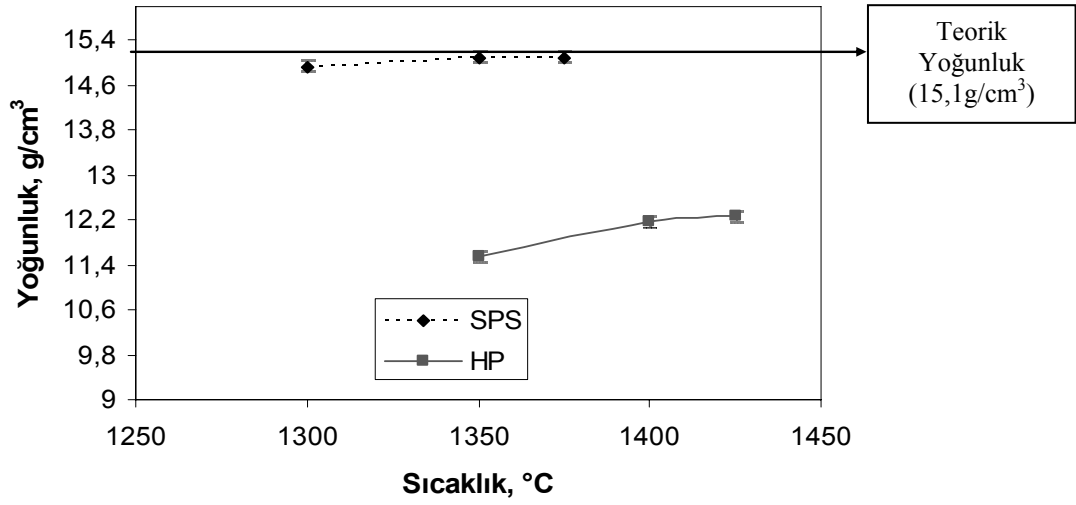
Tablodaki yoğunluk değerlerinden de anlaşılacağı gibi Sıcak Pres tekniği ile sinterlenen numunelerde teorik yoğunluğa ulaşamamıştır. Sinterleme sıcaklığının numune yoğunlukları üzerine her iki Co bileşimi içinde olumlu bir etkisi olduğu gözlemlenmiş, sıcaklık artışı ile birlikte numunelerde daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir. En yüksek rölatif yoğunluk değeri olan % 84 teorik yoğunluğa % 10 Co içeriğinde 1425°C’de sinterlenen numunede elde edilmiştir. Sıcak Pres yönteminde Co içeriğindeki artışın numunelerin rölatif yoğunluk değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.2: 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile SPS’de Sinterlenen Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri

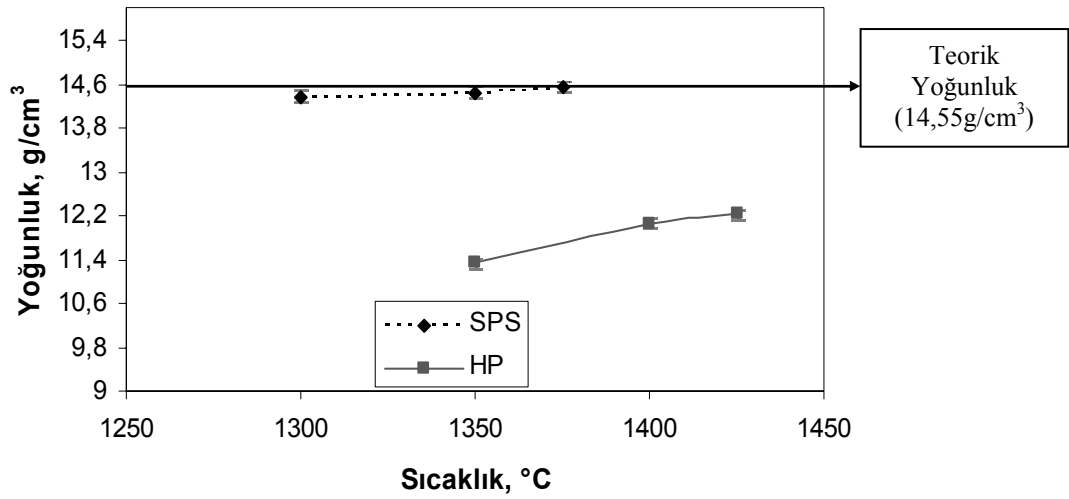
% Co	T, °C	Yoğunluk (g/cm ³)	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Rölatif Yoğunluk (%)
5	1300	14,922	15,1	98,82
	1350	15,087	15,1	99,91
	1375	15,090	15,1	99,93
10	1300	14,357	14,55	98,67
	1350	14,435	14,55	99,21
	1375	14,540	14,55	99,99

Yapılan çalışmalar sonucu SPS tekniği ile % 99’un üzerinde, Sıcak Pres yöntemine oranla daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir. SPS deneyi için belirlenen sinterleme sıcaklıklarındaki artış her ne kadar yoğunluk değerlerini olumlu yönde etkilese de numunelerin yoğunluklarında önemli bir artış belirlenmemiştir. % 10 Co içeren 1375°C’de sinterlenen numunede neredeyse teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de sinterleme sıcaklığının ve Co miktarının malzeme yoğunluklarına olan etkisi eğriler üzerinden gösterilmiştir.

Tablo 5.2’den de görüldüğü gibi SPS deneyleri HP deneylerine göre daha düşük sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilmesine rağmen % 98’in üzerinde yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Her iki kobalt içeriğinde de sıcaklığın 1300°C’den 1375°C’ye artırılması teorik yoğunluk değerlerinin % 98’den % 99’ a kadar artmasıyla sonuçlanmıştır.



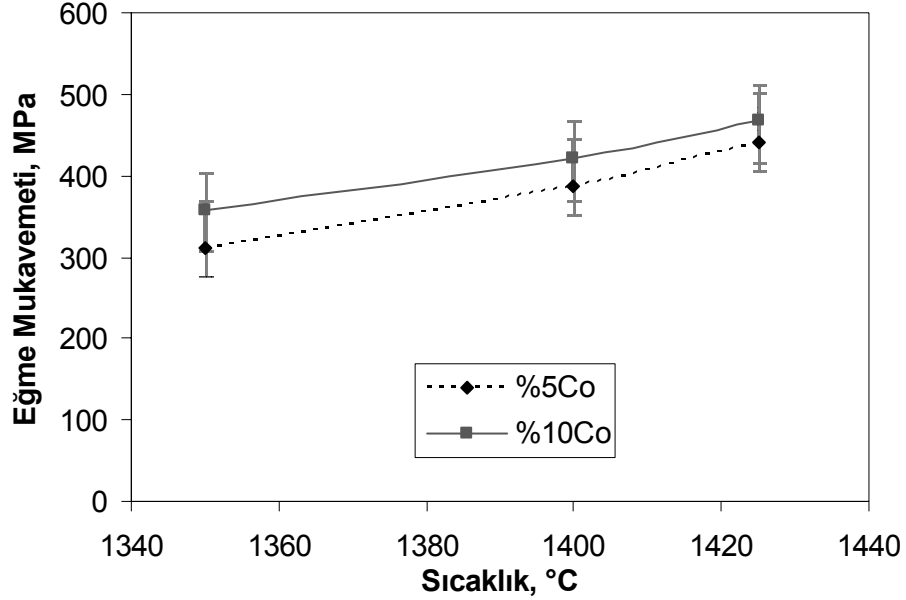
Şekil 5.1: % 5 Co İçeriğinde 50 MPa Basınç Altında HP ve SPS Tekniği ile Sinterlenen Numunelerin Sinterleme Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Yoğunluklarının Değişimi



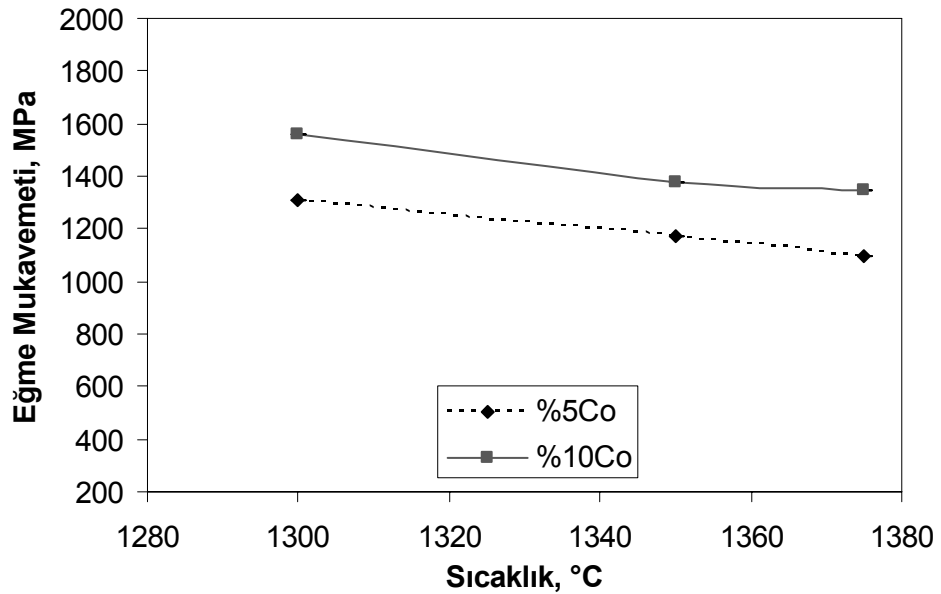
Şekil 5.2: % 10 Co İçeriğinde 50 MPa Basınç Altında HP ve SPS Tekniği ile Sinterlenen Numunelerin Sinterleme Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Yoğunluklarının Değişimi

5.2. Eğme Mukavemeti Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi

Sinterleme işlemleri sonrasında elde edilen numuneler ASTM E 399-90 3-nokta eğme testi standardına uygun ölçülere getirilebilmek için tel erezyon kesim işlemine tabi tutulmuşlardır. Numunelerin eğme testlerine ait sonuçlar Şekil 5.3 ve 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3: 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sinterlenen Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Eğme Mukavemetinin Değişimi



Şekil 5.4: 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile Sinterlenen SPS Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Eğme Mukavemetinin Değişimi

Bulunan eğme mukavemeti sonuçları karşılaştırıldığında da SPS numunelerinin Sıcak Pres numunelerine kıyasla çok daha yüksek eğme dayanımlarına sahip oldukları görülmüştür. Sıcak Preste en yüksek eğme mukavemeti 1425°C'de % 10 Co içeriğinde 467 MPa olarak ölçülürken SPS'de en yüksek mukavemet 1300°C'de % 10 Co içeriğinde 1560 MPa olarak ölçülmüştür. Her iki sistemde de Co miktarındaki artış numunelerin eğme mukavemetlerini arttırırken, sinterleme sıcaklıklarındaki artış Sıcak Preste basılmış numunelerin mukavemetini arttırmış SPS numunelerinkini azaltmıştır. Sinterleme sıcaklıklarındaki artış ile malzemelerin sertliklerinde artış meydana gelmektedir ve dolayısıyla numunelerin gevreklikleri de artmaktadır. Gevreklikte meydana gelen bu artış malzemenin tokluğunu düşürmekte ve buna bağlı olarak malzemedeki eğme dayanımı azaltmaktadır. Sıcak Pres numunelerinin sıcaklık artışı ile eğme mukavemetlerinde meydana gelen artışın sebebi numunelerin yoğunlukları arasındaki farktır. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen numuneler daha fazla rölatif yoğunluk değerlerine sahip olduklarından daha yüksek eğme dayanımı sonuçları vermişlerdir. Buna karşın yüksek miktarda porozite içeren diğer Sıcak Pres numuneleri daha düşük eğme yüklerinde kırılmışlardır. SPS numunelerinin yoğunlukları arasında ise bu denli ciddi bir fark yoktur. Numunelerin tamamında % 99 ve üzerinde rölatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

Şekil 5.3'teki sıcak pres numunelerinin eğme mukavemeti değerleri 310 MPa ile 470 MPa arasında, Şekil 5.4'te spark plazma sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti değerlerinin ise 1100 MPa ile 1560 MPa arasında değiştiği görülmektedir.

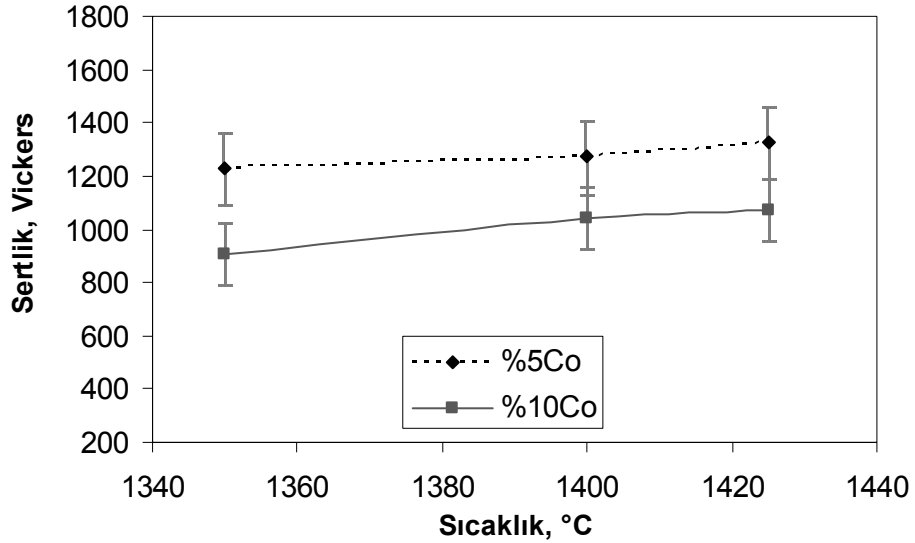
Sıcak preslenmiş numunelerde her iki kobalt içeriği için eğme mukavemet değerleri artan sıcaklıkla artış gösterirken, % 5 kobalt içeren numunelerin eğme mukavemetleri % 10 kobalt içerikli numunelere göre daha düşük değerlerle sonuçlanmıştır. % 5 kobalt içerikli numunelerde eğme mukavemeti sıcaklığın 1350°C'den 1425°C'ye arttırılmasıyla 311 MPa'dan 442 MPa'a yükselirken, % 10 kobalt içeren numunelerde 358 MPa'dan 467 MPa'a yükselmiştir. % 10 kobalt içeren numunelerin eğme mukavemetlerinin % 5 kobalt içeriklilerden yüksek olması, % 5 kobalt içeriklilerin sertliklerinin ve dolayısıyla gevrekliklerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Artan sıcaklıkla sıcak preslenmiş numunelerin rölatif yoğunluklarındaki artış, elastik modüllerinde de artışla sonuçlanmıştır.

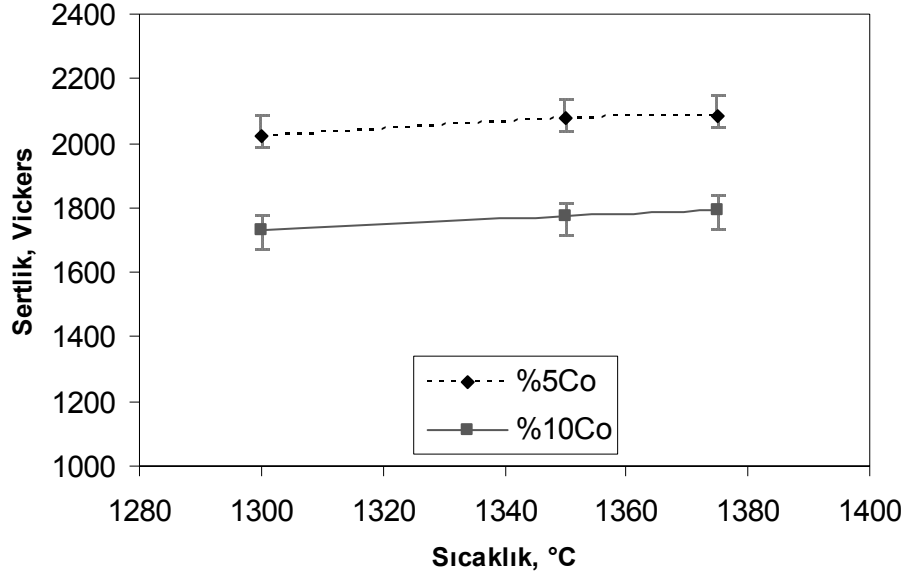
Spark plazma sinterleme ile elde edilen numunelerin her iki kobalt içeriği için eğme mukavemeti değerleri artan sıcaklıkla azalma göstermektedir. % 5 kobalt içerikli numunelerin eğme mukavemet değerleri sıcaklığın 1300°C'den 1375°C'ye artırılmasıyla 1310 MPa'dan 1100 MPa'a azalırken, % 10 kobalt içerikli numunelerin eğme mukavemet değerleri 1560 MPa'dan 1350 MPa' a düşmüştür. Sıcaklık artışıyla birlikte eğme mukavemetlerinde meydana gelen bu azalma numunelerin sertlik değerlerinin sıcaklıkla birlikte küçük te olsa bir artış göstermesiyle ilgili olup, kobalt içeriğinin % 10'a yükselmesiyle sertlikte meydana gelen önemli azalma sebebiyle yüksek kobalt içerikli malzemelerde yüksek eğme mukavemeti saptanmıştır.

5.3 Sertlik Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi

Eğme deneylerinde kırılan numuneler metalografi işlemleri uygulandıktan sonra sertlik deneylerine tabi tutulmuş ve vickers sertlik değerleri ölçülmüştür. Numunelerin sertlik testlerine ait sonuçlar Şekil 5.5 ve 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.5: 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sinterlenen Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Sertliğin Değişimi



Şekil 5.6: 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile Sinterlenen SPS Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Sertliğin Değişimi

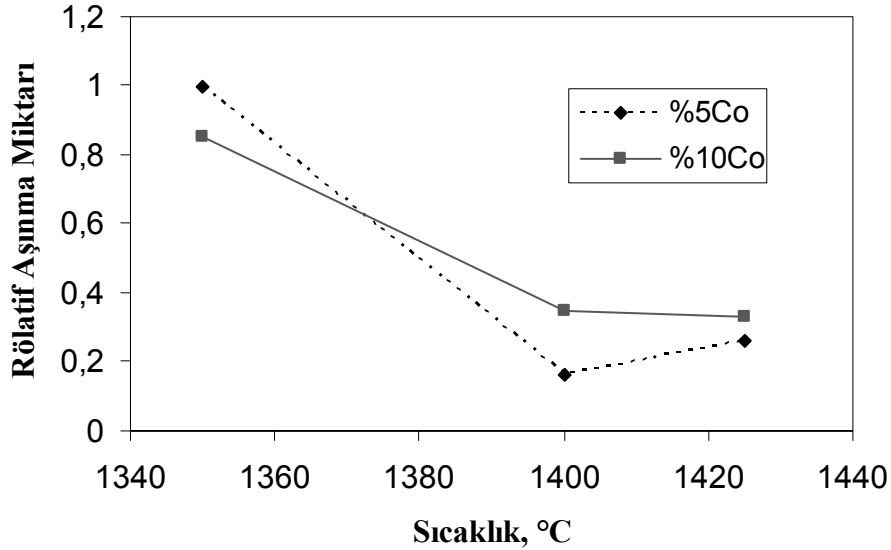
Yapılan sertlik deneyleri sonucunda hem HP hem de SPS numunelerinin sertliklerinin sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte artış gösterdiği ve artan Co miktarına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Sinterleme sıcaklığının sertlik üzerine olan etkisi Sıcak Pres numunelerinde daha belirgindir. Sıcak Pres numunelerinde en yüksek sertlik değeri 1425°C’de sinterlenen ve % 5 Co içeren numunede 1329 HV olarak, SPS numuneleri içersinde de en yüksek sertlik 1375°C’de sinterlenen % 5 Co içeren numunede 2087 HV olarak ölçülmüştür. Elde edilen sertlik eğrilerinden de anlaşılacağı gibi SPS numunelerinin Sıcak Pres numunelerine oranla sertlikleri daha yüksektir. Bunun temel nedeni SPS numunelerinin sahip olduğu yüksek yoğunluk ve kısa sürede gerçekleşen ve sinterleme sırasında tane büyümesine izin vermeyen SPS tekniğidir.

5.4 Aşınma Dayanımı Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi

Sinterleme işlemleri tamamlandıktan sonra preslenen numunelere oda sıcaklığında flat on ball sliding tipi aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma testi için parametreler aşınma yükü 6 N, iz mesafesi 5 mm, kayma hızı 15 mm/s, toplam aşınma yolu 100.000 mm, aşındırıcı bilye WC ve bilye çapı 6 mm olarak seçilmiştir. Sıcak pres numunelerine uygulanan aşınma testleri sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.7'de gösterilmiştir.

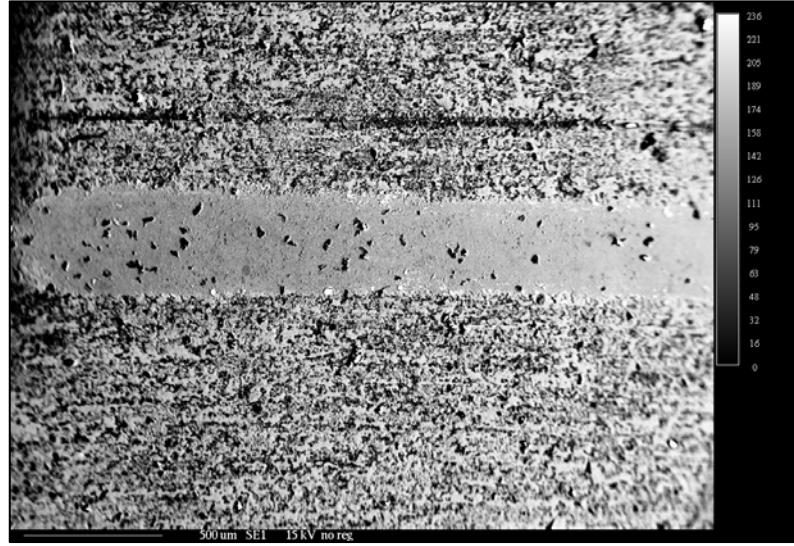
Tablo 5.3: 6 N Yük Altında WC bilye Kullanılarak Aşındırılan Sıcak Pres Numunelerine Ait Aşınma Test Sonuçları

% 5 Co			
	1350°C	1400°C	1425°C
Aşınma Hacmi (mm ³)	0,0239	0,0039	0,0061
Rölatif Aşınma Miktarı (%)	100	16	26
% 10 Co			
Aşınma Hacmi (mm ³)	0,0202	0,0083	0,0080
Rölatif Aşınma Miktarı (%)	85	35	33



Şekil 5.7: 6 N Yük Altında WC bilye Kullanılarak Aşındırılan Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co Miktarına Bağlı Olarak Aşınma Dayanımının Değişimi

Bir malzemenin sertliği aynı zamanda o malzemeye ait aşınma karakteristiğinin de göstergesidir. Genel olarak aşınma direncinin artan sertlikle yükselmesi beklenir. Sıcak Pres numunelerinde sinterleme sıcaklığının etkisiyle sertlikte meydana gelen artış genel itibari ile aşınma dayanamında da gözlenmiştir. % 5 Co içeren numuneler 1400°C ve 1425°C sinterleme sıcaklıkları için % 10 Co içeren numunelere kıyasla daha az aşınmışlardır.



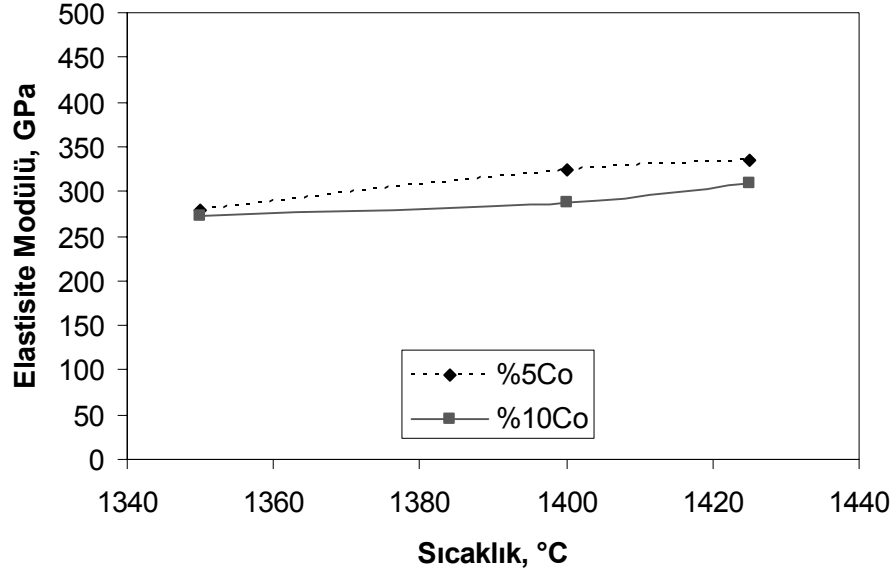
şekil 5.8: 6 N Yük Altında WC bilye Kullanılarak Aşındırılan 1350°C'de Sinterlenmiş % 5 Co İçeren Sıcak Pres Numunesine Ait Aşınma İzi Görüntüsü (200X)

Sıcak Pres numunelerinin aşınma testleri tamamlandıktan sonra aynı deney şartları aynı test sisteminde SPS numunelerine uygulanmıştır. Ancak SPS numunelerinde belirgin aşınma izleri elde edilememiş, bu sonuç SPS numunelerinin Sıcak Pres numunelerine oranla çok daha iyi aşınma dayanımına sahip olduğunu göstermiştir.

5.5 Elastisite Modülü lm Değerlerinin İrdelenmesi

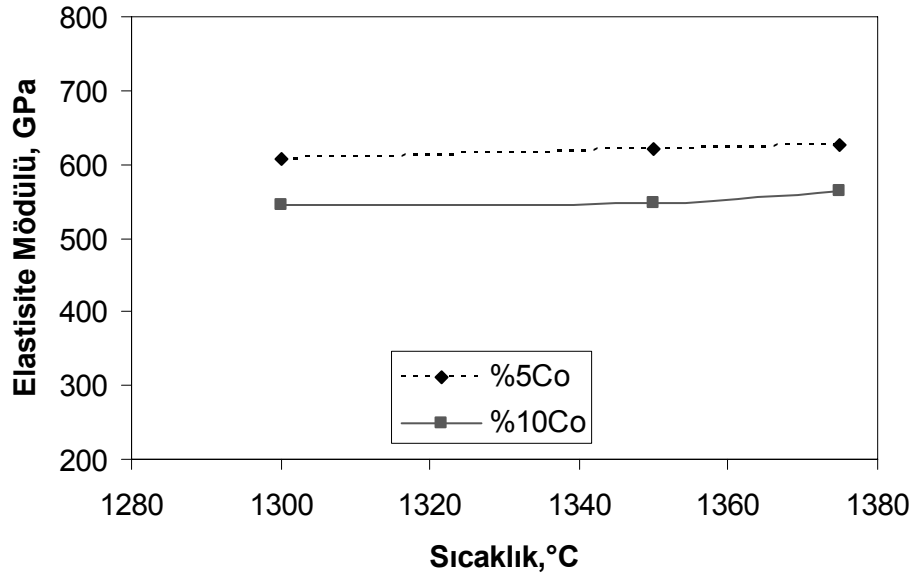
Elastisite Modülü aynı zamanda Young Modülü olarak ta bilinir, ve mekanik bir özellik olup malzemenin rijitliğinin bir ölçüsüdür. Elastisite Modülü elastik deformasyondaki birim uzama ile normal gerilme (ekme ya da basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişkinin bir sonucu olup, bir birim uzama başına gerilme olarak ta tanımlanabilir. % 5 Co içeren WC-Co alaşımlar için E_{teorik} 660 GPa iken, % 10 Co içeriğinde bu değer 585 GPa'dır. Co miktarında meydana gelen artış Elastisite Modülünü azaltır. Bunun temel sebebi yapı içersindeki yumusak faz (metal) artışı alaşımın şekil değiştirme kabiliyetini arttırır ve dolayısıyla malzemede birim gerilme başına gerçekleşen birim uzama miktarı artar. Bu çalışmada numunelerin elastisite modülleri tahribatsız muayene yöntemlerinden biri olan ultrasonik yöntem

kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’da Sıcak Pres ve SPS numunelerine ait Elastisite Modül değerleri grafikler halinde gösterilmiştir.



Şekil 5.9: 50 MPa Basınç Altında 30 Dakika Süre ile Sinterlenen Sıcak Pres Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Elastisite Modülünün Değişimi

Şekil 5.9’den da görüldüğü gibi artan sıcaklıkla % 5 Co içerikli sıcak preslenmiş numunelerin elastik modülleri 279 MPa’dan 335 MPa’a artarken % 10 Co içeren numunelerin elastik modül değerleri 272 MPa’dan 308 MPa’a artmıştır.



Şekil 5.10: 50 MPa Basınç Altında 2 Dakika Süre ile Sinterlenen SPS Numuneleri İçin Sıcaklık ve Co İlavesine Bağlı Olarak Elastisite Modülünün Değişimi

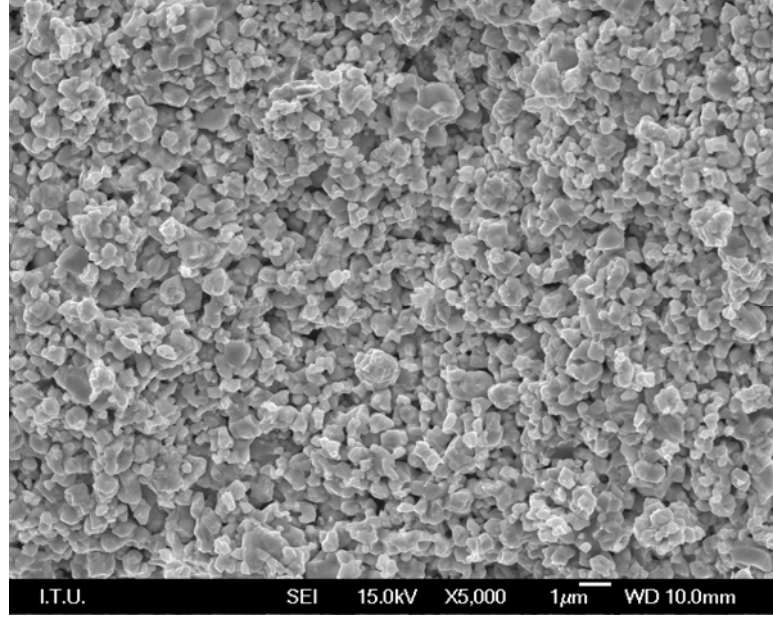
Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında da SPS numunelerinde teorik değerlere yakın sonuçlar elde edilirken, teorik yoğunluklara sinterlenemeyen Sıcak Pres numunelerinde mukavemetler de düşük olduğundan E_{teorik} 'in oldukça altında E modülü değerleri elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki artış E modülünü çok fazla değiştirmez iken Co miktarındaki artışa bağlı olarak ölçülen E modüllerinde bir azalma tespit edilmiştir.

Sıcak preslenmiş numunelerin elastik modüllerine benzer şekilde spark plazma sinterlenmiş numunelerde de, numunelerin Co içeriğinin % 5'ten % 10'a yükseltilmesi, her sinterleme sıcaklığında elastik modül değerlerinin yaklaşık 60 GPa düşük değerle sonuçlanmasına sebep olmuştur.

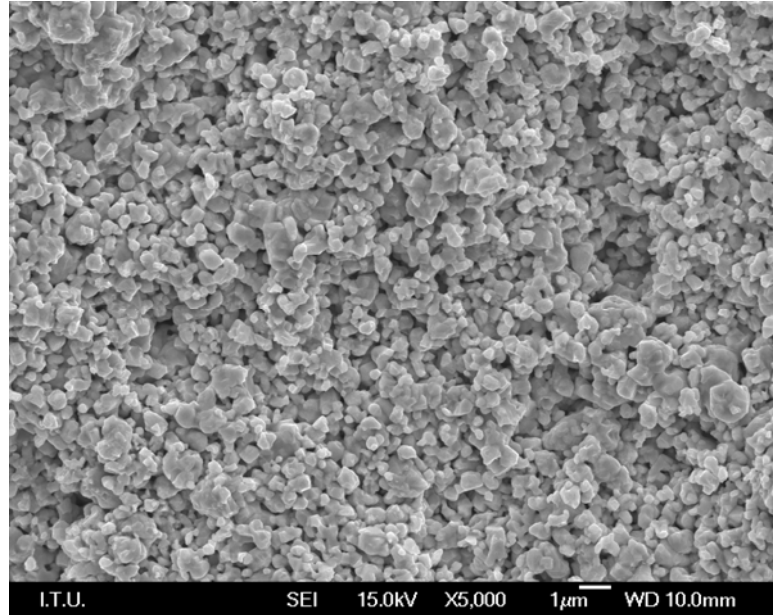
Spark plazma sinterleme deneylerinde sıcaklığın 1300°C'den 1375°C'ye artırılması elastik modül değerlerini sıcak preslenmiş numunelere oranla 2 kat yüksek değerlerle sonuçlandırırken, sıcaklık değişimi sps'lenmiş numunelerin elastik modül değerlerinde önemli bir değişim meydana getirmemiştir, bu değerlerin 625 GPa'lar seviyesinde kalmasına neden olmuştur. % 10 Co içeren numunelerde ise elastik modül değerleri artan sıcaklıkla beraber çok fazla değişmeksizin 550 GPa civarında ölçülmüştür.

5.6 SEM Görüntülerinin İrdelenmesi

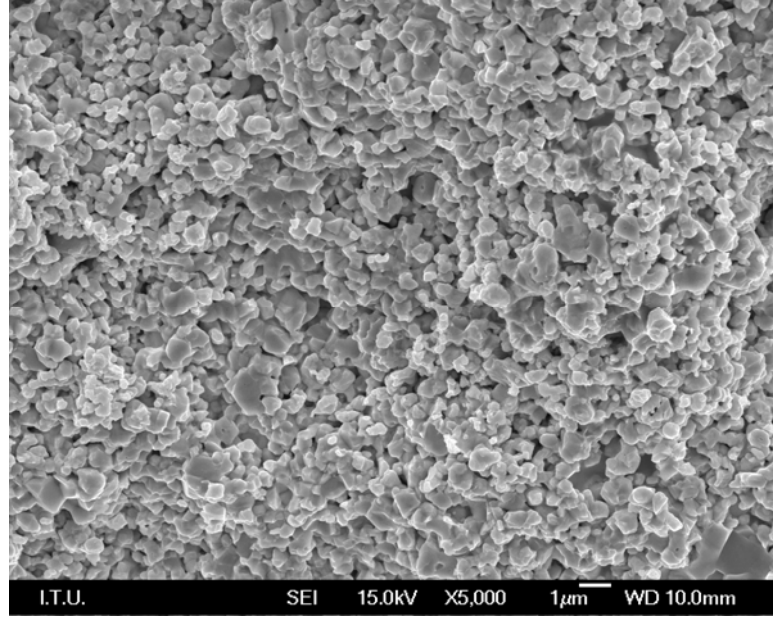
1350°C ve 1425°C’de 50 MPa’da sıcak presleme yöntemiyle elde edilen numunelerin kırık yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri % 5 Co ve % 10 Co içeren numuneler için sırasıyla Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’te verilmiştir.



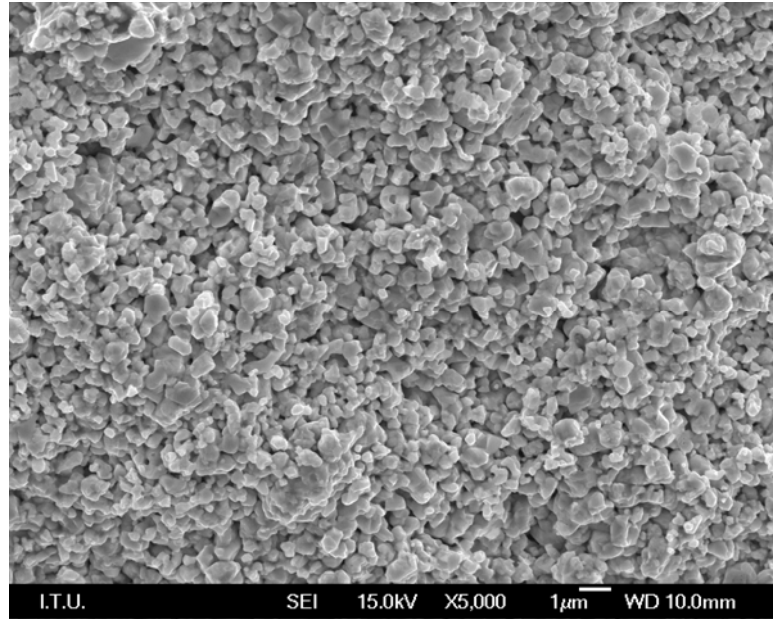
Şekil 5.11: % 5 Co İçeren 1350°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)



Şekil 5.12: % 10 Co İçeren 1350°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)



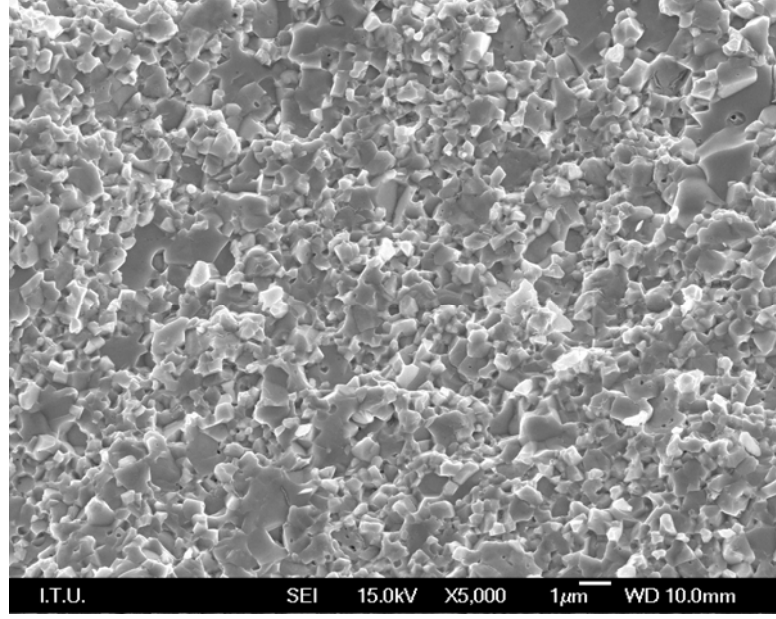
Şekil 5.13: % 5 Co İçeren 1425°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)



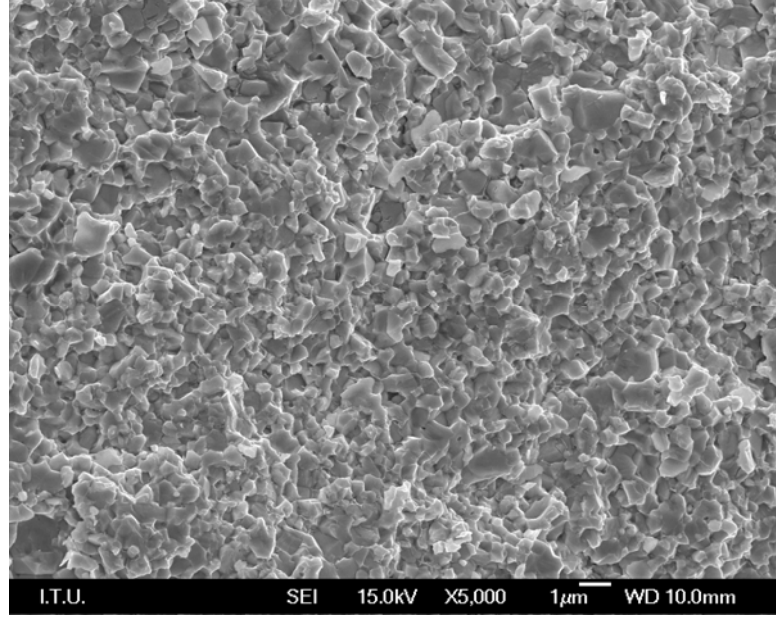
Şekil 5.14: % 10 Co İçeren 1425°C’de Sinterlenmiş Sıcak Pres Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)

1300°C ve 1375°C’de 2 dakika süreyle 50 MPa basınçta spark plazma sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri % 5 ve % 10 Co içeriği için sırasıyla Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de gösterilmiştir. SEM fotoğraflarında Sıcak Pres numunelerine ait kırık yüzeyler incelendiğinde mikroyapının çok sayıda ve büyük poroziteler içerdiği ve Co fazının görevini yerine getiremediği görülmektedir. Sıcak Pres numunelerinin kırık yüzey görüntüleri bir bulk malzemedен çok toz partiküllerinin görüntüsünü andırmaktadır.

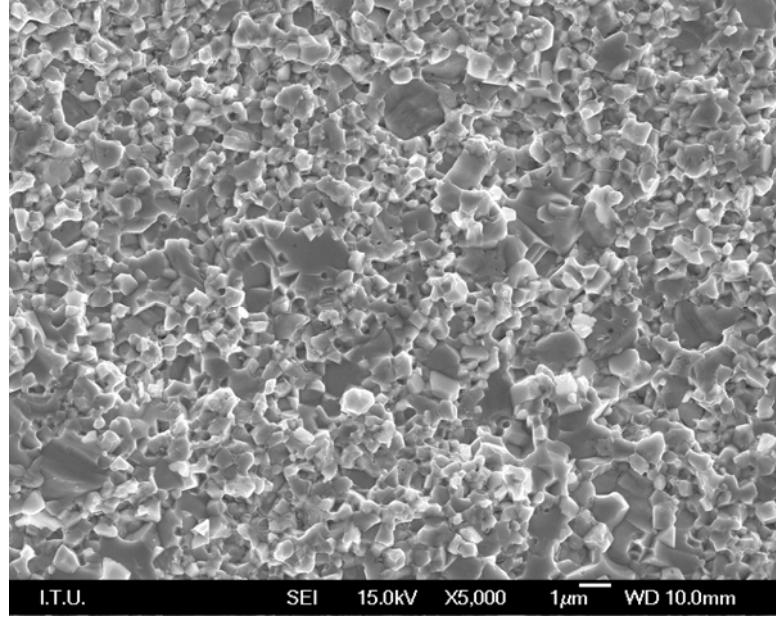
Buna karşılık SPS numunelerinin kırık yüzey SEM görüntülerinde taneler arasında süreklilik gözlenmiştir.



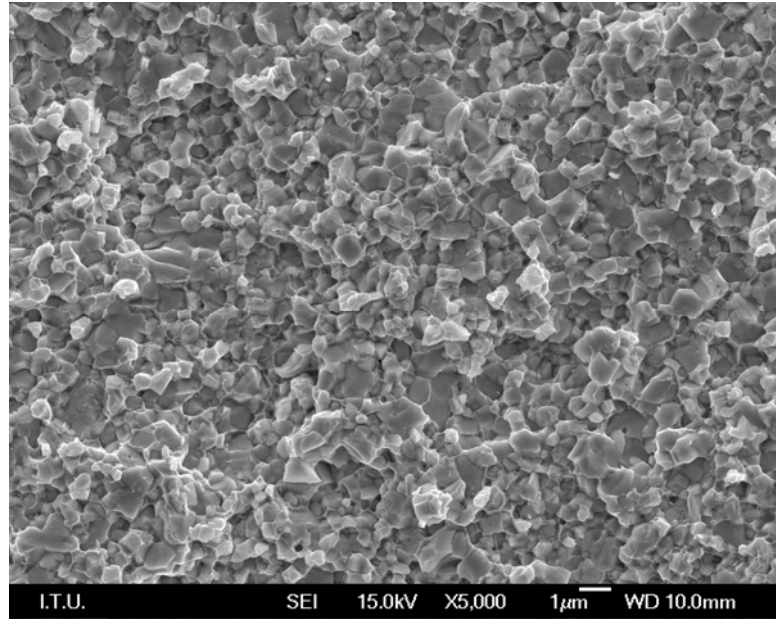
Şekil 5.15: % 5 Co İçeren 1300°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)



Şekil 5.16: % 10 Co İçeren 1300°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)

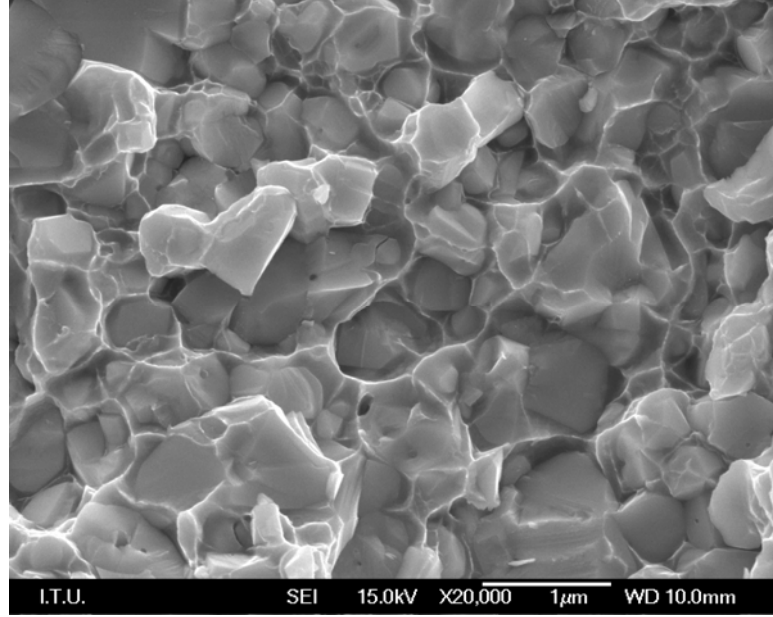


Şekil 5.17: % 5 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)

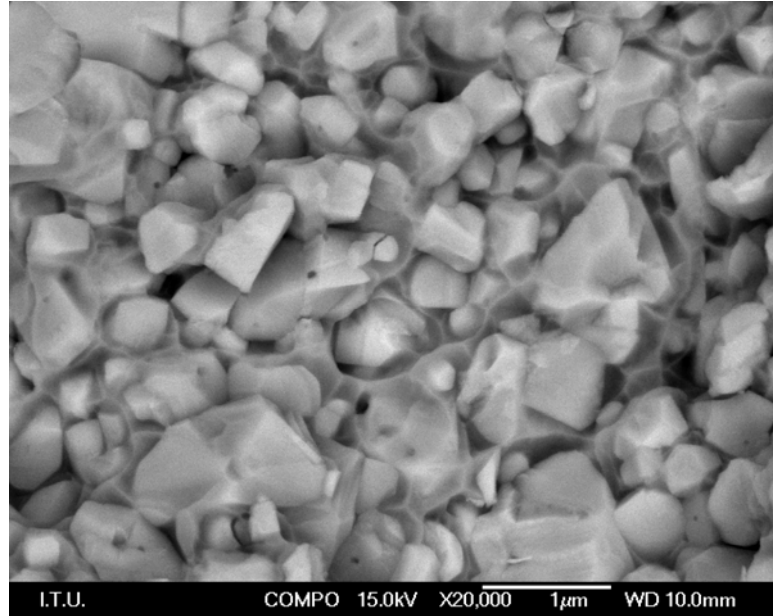


Şekil 5.18: % 10 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SEM Görüntüsü (5000X)

Şekil 5.19 ve 5.20’de 1375°C’de % 10 Co içeriğinde 2 dakika süre ile sinterlenmiş SPS numunesinin 20000X büyütmedeki SE ve BSE görüntülerinde taneleri saran Co fazının varlığı ve sürekliliği daha belirgin bir şekilde görülmektedir.

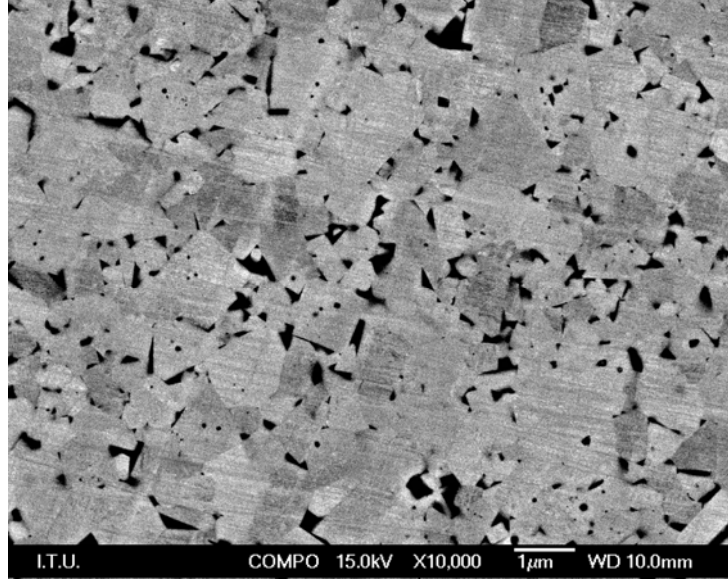


Şekil 5.19: % 10 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey SE Görüntüsü (20000X)



Şekil 5.20: % 10 Co İçeren 1375°C’de Sinterlenmiş SPS Numunesine Ait Kırık Yüzey BSE Görüntüsü (20000X)

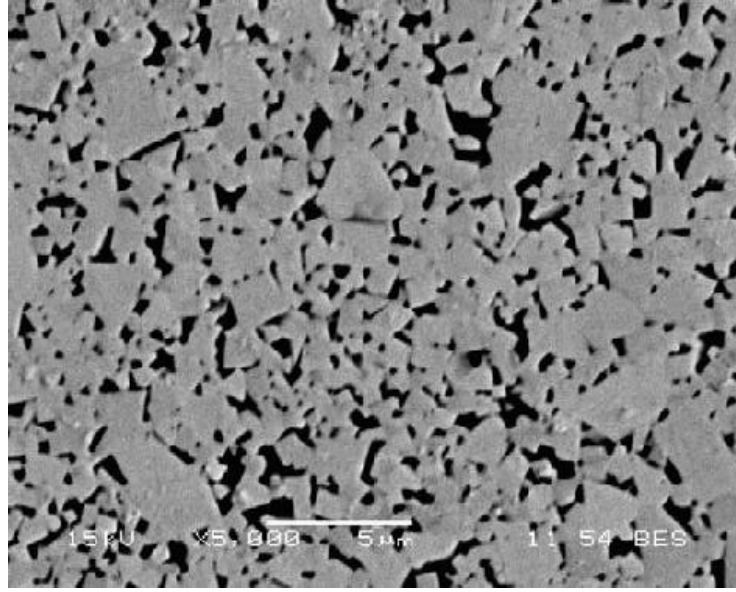
SPS numunesine ait yüksek büyütmelelerdeki bu görüntülerde Co’ın sıvı faza geçerek katılaştığı ve WC tanelerini sardığı görülmektedir. Kırık yüzey ait görüntüde metalik fazda sünek kırılmanın etkisiyle oluşan “dimple” lar ve taneler arası gevrek kırılmanın etkisiyle oluşan klivaj düzlemleri görülmektedir [30].



Şekil 5.21: % 5 Co İçeren 1300°C'de Sinterlenmiş SPS Numunesinin Parlatılmış Yüzeyine Ait BSE Görüntüsü (10000X)



Şekil 5.22: Chalmers Üniversitesi'nde Yapılmış Bir Çalışmada Elde Edilen % 6 Co İçeren WC-Co Malzemeye Ait BSE Görüntüsü (10000X)



Şekil 5.23: Gautier LIST ve Arkadaşlarının Alüminyum Alaşımlarını Şekillendirirken Kullandıkları % 6 Co İçeren WC-Co Kesici Takım Ucuna Ait BSE Görüntüsü (5000X)

Şekil 5.21’de 1300°C’de % 5 Co içeren SPS numunesinin BSE (Kompozisyon) görüntüsü, Şekil 5.22 ve 5.23’de literatürdeki diğer çalışmalara ait BSE görüntüleri gösterilmiştir. BSE görüntüsünde öz ağırlığı yüksek olan elementler daha açık kontrastta gözükürken görece daha düşük öz ağırlığa sahip elementler daha koyu kontrastta gözükür. Buradan hareketle mikroyapı görüntülerinde gri kontrastlı fazların keskin köşeli WC taneleri, koyu kontrastlı siyah bölgelerin de Co fazı olduğunu söyleyebiliriz.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada iki farklı bileşimdeki WC-Co toz karışımı Sıcak Pres ve Spark Plazma Sinterleme yöntemleri uygulanarak 3 farklı sıcaklıkta ve 50 MPa sabit basınç altında sinterlenmiş ve elde edilen malzemelerin yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti ve elastisite modülü değerleri belirlenmiştir. Ayrıca malzemelerin mikroyapıları SEM ve EPMA cihazları kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışma ile ulaşılan sonuçlar şunlardır;

1. Sinterleme süresi SPS için 2 dk Sıcak Pres içinse 30 dk olarak seçilmiştir. SPS sisteminde sinterleme işleminin tamamı 27 dakika gibi çok kısa bir sürede gerçekleşirken Sıcak Pres’de yavaş ısıtma ve soğutma sürelerine bağlı olarak sinterleme işlemi yaklaşık 160 dakikada tamamlanmıştır. SPS sistemi Sıcak Pres sistemine kıyasla çok daha hızlı bir sistemdir ve bu sistemde enerji tasarrufu yüksektir.

2. SPS sistemi ile sinterlenen numunelerin tamamında teorik yoğunluğa yakın yoğunluklar elde edilirken, Sıcak Pres numunelerinde belirlenen sinterleme parametreleri ile yüksek yoğunluklar elde etmek mümkün olmamıştır. Sıcak Pres deneylerine ait numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça ve kobalt miktarı azaldıkça yoğunluk değerleri artmaktadır. $12,264 \text{ g/cm}^3$ olan en yüksek yoğunluk değerine 1425°C sinterleme sıcaklığında ve % 5 Co içeriğinde ulaşılmıştır. SPS deneyi için belirlenen sinterleme sıcaklıklarındaki artış her ne kadar yoğunluk değerlerini olumlu yönde etkilese de numunelerin yoğunluklarında önemli bir artış belirlenmemiştir. % 5 Co içeren 1375°C ’de sinterlenen numunede en yüksek yoğunluk değeri $15,09 \text{ g/cm}^3$ elde edilmiştir.

3. Sıcak Pres numunelerinde eğme mukavemetinin artan sinterleme sıcaklığı ve kobalt miktarı ile arttığı tespit edilmiştir. En yüksek eğme mukavemeti değerine 1425°C ’de sinterlenen ve % 10 Co içeren Sıcak Pres numunesinde 467 MPa ile ulaşılmıştır. En düşük değer ise 1350°C ’de sinterlenen % 5 Co içeren numunede 311 MPa olarak ölçülmüştür. SPS sisteminde en yüksek mukavemet 1300°C ’de % 10 Co içeriğinde 1560 MPa olarak ölçülürken en düşük mukavemet 1375°C ’de % 5 Co içeriğinde 1100 MPa olarak tespit edilmiştir. Her iki sistemde de Co miktarındaki artış numunelerin eğme mukavemetlerini arttırırken, sinterleme sıcaklıklarındaki artış Sıcak Preste basılmış numunelerin mukavemetini arttırmış SPS numunelerinininkini azaltmıştır. Sinterleme sıcaklıklarındaki artış ile malzemelerin

sertliklerinde artış meydana gelmektedir ve dolayısıyla numunelerin gevreklikleri de artmaktadır. Gevreklikte meydana gelen bu artış malzemenin tokluğunu düşürmekte ve buna bağlı olarak malzemedeki eğme dayanımı azaltmaktadır. Sıcak Pres numunelerinin sıcaklık artışı ile eğme mukavemetlerinde meydana gelen artışın sebebi numunelerin yoğunlukları arasındaki farktır. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen numuneler daha fazla rölatif yoğunluk değerlerine sahip olduklarından daha yüksek eğme dayanımı sonuçları vermişlerdir. Buna karşın yüksek miktarda porozite içeren diğer Sıcak Pres numuneleri daha düşük eğme yüklerinde kırılmışlardır. SPS numunelerinin yoğunlukları arasında ise bu denli ciddi bir fark yoktur. Numunelerin tamamında % 99 ve üzerinde rölatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

4. Sıcak Pres deneylerine ait numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça ve kobalt miktarı azaldıkça sertlik değerleri artmaktadır. En yüksek sertlik değerine 1425°C'de sinterlenen % 5 Co içeriğine sahip yapıda 1329 HV değeriyle ulaşılmıştır. % 10 Co içeriğinde 1350°C'de sinterlenen numunede ise 906 HV sertlik değeri bulunmuştur. SPS deneyi için belirlenen sinterleme sıcaklıklarındaki artış numunelerin sertliklerini az da olsa arttırmıştır. Sinterleme sıcaklığının sertlik üzerine olan etkisi Sıcak Pres numunelerindeki etki kadar belirgin değildir. SPS sisteminde en yüksek sertlik değeri 1375°C'de sinterlenen % 5 Co içeren numunede 2087 HV olarak, en düşük sertlik değeri ise 1300°C'de % 10 Co içeren numunede 1732 HV olarak ölçülmüştür.

5. Sıcak Pres numunelerinde sinterleme sıcaklığının etkisiyle sertlikte meydana gelen artış genel itibari ile aşınma dayanımında da gözlenmiştir. % 5 Co içeren numuneler 1400°C ve 1425°C sinterleme sıcaklıkları için % 10 Co içeren numunelere kıyasla daha az aşınmışlardır. En düşük aşınma hacmi miktarı 0,0039 mm³ ile 1400°C'de % 5 Co içeren numunede, en yüksek aşınma hacmi miktarı da 0,0239 mm³ ile 1350°C'de % 5 Co içeren numunede oluşmuştur. Aynı aşınma koşullarında SPS numunelerinde belirgin aşınma izleri oluşturulamamıştır, dolayısıyla SPS numunelerinin daha iyi aşınma dayanımına sahip oldukları tespit edilmiştir.

6. Hem SPS hem de Sıcak Pres numuneleri için sinterleme sıcaklığındaki artış E modülünü çok fazla değiştirmez iken Co miktarındaki artışa bağlı olarak ölçülen E modüllerinde bir azalma tespit edilmiştir. Sıcak Pres deneylerine ait numunelerde, en yüksek E modülü değerine 335 GPa ile 1425°C'de sinterlenen ve % 5 Co içeren numunede ulaşılırken, en düşük değere 272 GPa ile 1350°C'de sinterlenen ve % 10 Co içeren numunede ulaşılmıştır. SPS sisteminde en yüksek E modülü değeri 1375°C'de sinterlenen % 5 Co içeren numunede 625 GPa olarak, en düşük E modülü değeri ise 1300°C'de % 10 Co içeren numunede 545 GPa olarak ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Brookes, K.J.A.**, 1996. World Directory and Handbook of Hard Metals and Hard materials, Sixth Edition, International Carbide Data, UK.
- [2] **Upadhyaya, G. S.**, 1998. Cemented Tungsten Carbide; Production, Properties, and Testing, Noyes Publications, New Jersey.
- [3] **Upadhyaya, G. S.**, 2000. Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons, Inc., New York
- [4] **Jain, M., Sadangi, R. K., Cannon, W.R., and Kear B.H.**, 2000. Processing of Functionally Graded WC-Co/diamond Nanocomposites, *Scripta Materialia*, **44**, 2099-2103.
- [5] **Masao Tokita**, 2003. Large Size WC/Co Functionally Graded Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) Method, *R&D Center for New Materials & Processing Systems Division*, Sumitomo Coal Mining Company, Ltd., Onaimon Daini Bidg, 16-12, 6-Chome, Shimbashi, Minato-ku, Tokyo, Japan.
- [6] **German, R. M.**, 1996 Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [7] **Favrot, N., Besson, J., Colin, C. And Delanny, F.**, 1999. Cold Compaction and Solid State Sintering of WC-Co Based Structures: Experiments and Modeling, *Journal of American Ceramic Society*, **82**, (5), 1153-1161.
- [8] **Haglund, S., Agren, J. And Lindskog, P.**, 1998. Solid State Sintering of Cemented Carbides; an Experimental Study, *Zeitschrift fur Metallkunde*, **89**, (5), 316-322.
- [9] **Laptev, A. V., Ponomarev, S. S. and Ochkas, L. F.**, 2000. Structural Features and Properties of Alloy % 84 WC - % 16 Co, obtained by Hot Pressing in the Solid and Liquid Phases I. Effect of the Temperature at Which the Specimen are Prepared on their Density and Structure, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, (11-12), 607-617.
- [10] **Laptev, A. V., Ponomarev, S. S. and Ochkas, L. F.**, 2000. Structural Features and Properties of Alloy % 84 WC - % 16 Co, obtained by

solid-phase and liquid-phases hot pressing II. Influence of the Temperature at Which the Specimen are Made on their Physicomechanical Properties, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **40**, (1-2), 77-83.

- [11] **Caroll, D. F.**, 1999. Sintering and Microstructural Development in WC/Co Based Alloys Made With Superfine WC Powder, *Int. J. Of Refractory Metals and Hard Materials*, **17**, 123-132.
- [12] **S.G. Huang, K. Vanmeensel, L. Li, O. Van der Biest, J. Vleugels**, 2007. Influence of Starting Powder on the Microstructure of WC-Co Hard Metals Obtained by Spark Plasma Sintering, *Material Science and Engineering A*, China.
- [13] **K. Jia, T.E Fischer and B. Gallois**, 1998. Microstructure, Hardness and Toughness of Nano Structured and Conventional WC-Co Composites, *Department of Material Science and Engineering Stevens Institute of Technology*, Haboken, NJ07030.
- [14] **Upadhyaya, A. And German, R. M.**, 2001. Gravitational Effects During Liquid Phase Sintering, *Materials Chemistry and Physics*, **67**, 25-31
- [15] **Wen, G., Li, S. B., Zhang, B. S. And Guo, Z. X.**, 2000. Processing of in Situ Toughened B-W-C Composites by Reaction Hot Pressing of B₄C and WC, *Scripta Materialia*, **43**, 853-857.
- [16] **Seung I. Cha, Soon H. Hong , Byung K. Kim**, 2002. Spark Plasma Sintering Behavior of Nanocrystalline WC-10Co Cemented Carbide Powders, *Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*, 373-1 Kusung-dong, Yusung-gu, Taejon, 305-701, South Korea.
- [17] **Cheng-Chang Jia, Hua Tang, Xue-Zhen Mei, Fa-Zhang Yin, Xuan-Hui Qu**, 2005. Spark Plasma Sintering on Nanometer Scale WC-Co Powder, School of Materials Science and Engineering, *University of Science and Technology*, Beijing 100083, PR China.
- [18] **Brian J. Reardon**, 2003. Optimizing the Hot Isostatic Pressing Process, *Materials and Manufacturing Processes, Engineering Science and Application Divison*, Vol. 18, No. 3, pp. 493–508 New Mexico, USA.

- [19] **Chengchang Jia, Lan Sun, Hua Tang, Xuanhui Qu**, 2005. Hot Pressing of Nanometer WC-Co Powder, School of Materials Science and Engineering, *University of Science and Technology*, Beijing 100083, PR China.
- [20] **A. Upadhyaya, D. Sarathy, G. Wagner**, 2000. Advances in Alloy Design Aspects of Cemented Carbides, Bangalore 560073, India.
- [21] **Hiroyuki Saito, Akira Iwabuchi, Tomoharu Shimizu**, 2005. Effects of Co Content and WC Grain Size on Wear of WC Cemented Carbide, *Iwate Industrial Research Institute*, 35-2 Daisanchiwari, Iiokashinden, Morioka 020-0852, Japan.
- [22] **Seung I. Cha, Soon H. Hong**, 2003. Microstructures of Binderless Tungsten Carbides Sintered by Spark Plasma Sintering Process, Department of Material Science and Engineering, *Korea Advanced Institute of Science and Technology*, 373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, South Korea.
- [23] **H.R. de Macedo, A.G.P. da Silva, D.M.A. de Melo**, 2002. The Spreading of Cobalt, Nickel and Iron on Tungsten Carbide and the First Stage of Hard Metal Sintering, Departamento de Química, UFRN, *Campus Universitario*, 59072-970, Natal, RN, Brazil.
- [24] **ASTM E 399-90**, 1997. Standart Test methods for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials.
- [25] <http://itia.org.uk/Default.asp?Page=53> Temmuz 2007' de web adresine erişim sağlandı.
- [26] <http://www.hardmaterials.sandvik.com> Ağustos 2007' de web adresine erişim sağlandı.
- [27] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1203> Ağustos 2007' de web adresine erişim sağlandı.
- [28] <http://www.dr-fritsch.de> Mart 2007' de web adresine erişim sağlandı.
- [29] **Kirchner, R.**, 2007. Kişisel görüşme.
- [30] **Y. Torres, M. Anglada, L. Llanes**, 2001. Fatigue Mechanics of WC-Co Cemented Carbides, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, ETSEIB, *Universitat Politècnica de Catalunya*, 08028 Barcelona, Spain.

- [31] **G. Östberg, M.U. Farooq, M. Christensen, H.-O. Andre'n, U. Klement, G. Wahnström**, 2005. Effect of Grain Boundaries on Plastic Deformation of WC-Co Cemented Carbides, Department of Applied Physics, *Chalmers University of Technology*, SE-412 96 Göteborg, Sweden.
- [32] **G. List, M. Nouari, D. G'ehin, S. Gomez, J.P. Manaud, Y. Le Petitcorps, F. Girot**, 2005. Wear Behaviour of Cemented Carbide Tools in Dry Machining of Aluminium Alloy, Laboratoire Mat'eriaux Endommagement Fiabilit'e Ing'enerie des Proc'ed'es, *ENSAM CER Bordeaux*, Esplanade des, Arts et M'etiers, 33405 Talence Cedex, France.
- [33] **A. S. Kurlov and A. I. Gusev**, 2005. Tungsten Carbides and W-C Phase Diagram, Institute of Solid-State Chemistry, Ural Division, *Russian Academy of Sciences*, Pervomaiskaya ul. 91, Yekaterinburg, 620219 Russia.

EKLER

Tablo A.1: % 5 Co İçeriğinde 30 Dakika Süre ile Sıcak Preslenen Numunelerin Analiz Sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı, °C	Yoğunluk g/cm ³	Sertlik, HV	Elastisite Modülü, GPa	Eğme Mukavemeti, MPa
1350	11,388	1245	279	315
	11,625	1241		300
	11,607	1414		317
	Ort: 11,540	1196		Ort: 311
	ss: 0,132	1158		ss: 9,3
		1161		
		1113		
		1097		
		1358		
		1292		
		Ort: 1228 ss: 103,7		
1400	12,018	1382	323	348
	12,240	1346		320
	12,285	1178		492
	Ort: 12,181	1240		Ort: 387
	ss: 0,143	1372		ss: 92,3
		1275		
		1223		
		1213		
		1311		
		1179		
		Ort: 1272 ss: 77,1		
1425	12,197	1467	335	413
	12,216	1399		503
	12,379	1116		409
	Ort: 12,264	1345		Ort: 442
	ss: 0,100	1316		ss: 53,2
		1275		
		1373		
		1326		
		1196		
		1475		
		Ort: 1329 ss: 112,4		

Tablo A.2: % 10 Co İçeriğinde 30 Dakika Süre ile Sıcak Preslenen Numunelerin Analiz Sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı, °C	Yoğunluk g/cm ³	Sertlik, HV	Elastisite Modülü, GPa	Eğme Mukavemeti, MPa
1350	11,471	987	272	382
	11,310	1017		334
	11,221	960		359
	Ort: 11,334	835		Ort: 358
	ss: 0,127	854		ss: 24
		807		
		949		
		825		
		1062		
		760		
		Ort: 906		
	ss: 101,9			
1400	12,098	1146	288	416
	12,048	1047		345
	12,052	962		503
	Ort: 12,066	965		Ort: 421
	ss: 0,028	1091		ss: 79,1
		1100		
		946		
		1088		
		964		
		1085		
		Ort: 1039		
	ss: 73,1			
1425	12,292	1009	308	521
	12,184	1015		464
	12,205	1040		417
	Ort: 12,227	1043		Ort: 442
	s: 0,057	973		ss: 52,1
		1123		
		1020		
		1133		
		1151		
		1172		
		Ort: 1068		
	ss: 69,9			

Tablo A.3: % 5 Co İçerisinde 2 Dakika Süre ile Spark Plasma Sinterlenen Numunelerin Analiz Sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı, °C	Yoğunluk g/cm ³	Sertlik, HV	Elastisite Modülü, GPa	Eğme Mukavemeti, MPa
1300	14,959	1990	608	1310
	15,005	2044		
	14,802	2034		
	Ort: 14,922	2045		
	ss: 0,106	1976		
		2073		
		2006		
		2022		
		1995		
		2065		
		Ort: 2025 ss: 32,7		
1350	15,087	2043	620	1170
	15,084	2098		
	15,09	2096		
	Ort: 15,087	2064		
	ss: 0,003	2133		
		2038		
		2036		
		2112		
		2116		
		2024		
		Ort: 2076 ss: 22		
1375	15,095	2120	625	1100
	15,096	2144		
	15,079	2035		
	Ort: 15,09	2106		
	ss: 0,010	2089		
		2053		
		2098		
		2082		
		2075		
		2068		
		Ort: 2087 ss: 32		

Tablo A.4: % 10 Co İçeriğinde 2 Dakika Süre ile Spark Plasma Sinterlenen Numunelerin Analiz Sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı, °C	Yoğunluk g/cm ³	Sertlik, HV	Elastisite Modülü, GPa	Eğme Mukavemeti, MPa
1300	14,265	1715	545	1560
	14,392	1740		
	14,414	1749		
	Ort: 14,357	1764		
	ss: 0,080	1691		
		1753		
		1710		
		1726		
		1734		
		1738		
		Ort: 1732		
	ss: 22			
1350	14,418	1785	548	1380
	14,34	1832		
	14,547	1717		
	Ort: 14,435	1701		
	ss: 0,105	1746		
		1791		
		1806		
		1741		
		1798		
		1803		
		Ort: 1772		
	ss: 43			
1375	14,52	1771	564	1350
	14,56	1834		
	14,54	1765		
	Ort: 14,54	1846		
	ss: 0,02	1818		
		1828		
		1764		
		1825		
		1743		
		1756		
		Ort: 1795		
	ss: 38,4			

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğdu. 1995 yılında başladığı orta öğretimini sırasıyla Bostancı ilköğretim okulu ve Hayrullah Kefoğlu Lisesi'nde tamamladı. 2000-2005 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde öğrenim gördü. 2005 yılında İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında Üretim Metalurjisi Ve Teknolojileri Mühendisliği Programında Yüksek Lisans eğitimine başladı.