İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

WC ESASLI SERT MALZEMELERİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emrah ARSLANKARA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

WC ESASLI SERT MALZEMELERİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emrah ARSLANKARA
(506091225)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091225 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **EMRAH ARSLANKARA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"WC ESASLI SERT MALZEMELERİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **26 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Projemde bana her türlü desteği sağlayan ve bu projeye başlamamda bana yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Ayrıca deneylerimde büyük katkısı ve yardımları bulunan Araştırma Görevlisi Ahmet Turan ve Araştırma Görevlisi Murat Alkan'a teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuar imkanlarını değerlendirmemde her türlü fedakarlığı sağlayan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve çalışanlarına, ayrıca Adnan Tekin Araştırma Merkezi çalışanlarına başta Prof. Dr. Onuralp YÜCEL olmak üzere herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2012

Emrah Arslankara
(Metalurji ve Malzeme
Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **iix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. SEMENTE KARBÜRLER **3**
2.1 WC 3
2.1.1 WC Yapısı 4
2.1.2 WC Ürerimi 4
2.2 WC-Co 6
2.2.1 WC-CoYapısı 6
2.3 WC-Co-VC 7
2.3.1 VC ve Özellikleri 8
2.3.2 WC-Co-VC Özellikleri 9
3. TOZ METALURJİSİ **11**
3.1 Tozların Hazırlanması 11
3.2 Tozların Şekillendirilmesi 11
3.3 Sinterleme 12
3.3.1 Spark Plazma Sinterleme (SPS) 13
4. ÖRNEK ÇALIŞMALAR **17**
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **23**
5.1 Kullanılan Hammaddeler 23
5.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar 24
5.3 Deneylerin Yapılışı ve Karakterizasyon Çalışmaları 25
5.3.1 Yoğunluk Ölçümleri 26
5.3.2 Sertlik Ölçümleri 28
5.3.3 Kırılma Tokluğu Ölçümleri 28
5.3.4 Tane Boyutu Ölçümleri 28
6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ **29**
6.1 Yoğunluk Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi 29
6.2 Sertlik Ölçüm Değerlerinin ve Kırılma Tokluk Değerlerinin İrdelenmesi 32
6.3 EPMA Ölçümlerinin İrdelenmesi 37
6.4 SEM Analizlerinin İrdelenmesi 38
6.5 Tane Boyutu Ölçümlerinin İrdelenmesi 43
7. SOUÇLAR VE ÖNERİLER **45**
7.1 Sonuçlar 45
7.2 Öneriler 47

KAYNAKLAR **49**
ÖZGEÇMİŞ **51**

KISALTMALAR

SPS	:Spark Plazma Sinterleme (Spark Plasma Sintering)
CVD	:Kimyasal Buharlaştırarak Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
CVS	:Kimyasal Buhar Sentezi (Chemical Vapor Synthesis)
DC	:Doğru Akım (Direct Current)
PECS	:Darbeli Elektrik Akımla Sinterleme (Pulse Electric Current Sintering)
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analizör (Electron Probe Micro Analyzer)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Kullanılan WC, Co ve VC Tozlarına Ait Özellikler ..…….23
Çizelge 6.1 : 1240 ^{o}Cda Sinterlenmiş Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri ….....29
Çizelge 6.2 : 1320 ^{o}Cda Vakum Ortamında ve Azot Atmosferinde Sinterlenmiş Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri……...…….....30
Çizelge 6.3 : 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş Numunelere ait Sertlik ve Kırılma Tokluğu Değerleri…….....33
Çizelge 6.4 : 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde ve Azot Atmosferinde Sinterlenmiş Numunelere ait Sertlik ve Kırılma Tokluğu Değerleri ….....33
Çizelge 6.5 : EPMA Elementsel Konsantrasyon Ölçümleri 37

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: W-C ikili faz diyagramı 4
Şekil 2.2: WC-Co ikili faz diyagramı 6
Şekil 2.3: W-C-Co üçlü faz diyagramı 7
Şekil 2.4: Sertlik – Tane Boyutu İlişkisi 9
Şekil 3.1: SPS İle Boyun Oluşum Mekanizması 14
Şekil 3.2: SPS sistem şeması 15
Şekil 3.3: Seri Üretim Tipi SPS Modeli 15
Şekil 4.1: Tüm Numunelere Ait Tane Boyutu Grafiği 18
Şekil 4.2: Tüm Numunelere Ait Sertlik Grafiği 18
Şekil 4.3: Tüm Numunelere Ait Kırılma Tokluğu Grafiği 19
Şekil 4.4: Sıcaklık Değişimiyle Rölatif Yoğunluk Değişim Grafiği 20
Şekil 4.5: VC Değişimine Göre Sertlik ve Kırılma Tokluğu Grafiği 21
Şekil 4.6: Azot (SA4) ve Vakum (SA2) ortamında sinterlenmiş numunelere göre sertlik değerleri 21
Şekil 5.1: WC Tozuna Ait SEM Görüntüsü (15000X) 23
Şekil 5.2: Co Tozuna Ait SEM Görüntüsü (10000X) 23
Şekil 5.3: Deneysel Çalışmalar Akış Şeması 27
Şekil 6.1: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Rölatif Yoğunluklarına %1'in Altında VC Katkısının Etkisi 31
Şekil 6.2: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Rölatif Yoğunluklarına %1'in Üzerinde VC Katkısının Etkisi 31
Şekil 6.3: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Sertliklerine %1'in Altında VC Katkısının Etkisi 34
Şekil 6.4: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Sertliklerine %1'in Üzerinde VC Katkısının Etkisi 34
Şekil 6.5: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Kırılma Tokluklarına %1'in Altında VC Katkısının Etkisi 36
Şekil 6.6: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Kırılma Tokluklarına %1'in Altında VC Katkısının Etkisi 36
Şekil 6.7: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş VC Katkısız Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 38
Şekil 6.8: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş %0,3 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 38
Şekil 6.9: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş %0,6 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 39
Şekil 6.10: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş %0,9 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 39

Şekil 6.11: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş VC Katkısız Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 40
Şekil 6.12: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş % 0,3 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 40
Şekil 6.13: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş % 0,6 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 41
Şekil 6.14: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş % 0,9 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 41
Şekil 6.15: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş a) % 6 VC Katkılı ve b) %9 VC katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 42
Şekil 6.16: 1320 ^{o}C'da Azot Atmosferinde Sinterlenmiş a) % 6 VC Katkılı ve b) %9 VC katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü 42
Şekil 6.5: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Ortalama Tane Boyutuna %1'in Altında VC Katkısının Etkisi 43

WC ESASLI SERT MALZEMELERİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Tungsten karbür yüksek sertliği ve mukavemeti sebebiyle kesici alet üretimi başta olmak üzere, zırh malzemeleri ve yakıt hücreleri gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu tezde Co katkılı WC'nin, başka bir deyişle semente karbürlerin tane inceltici malzeme katkısıyla üretilerek özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu üretim günümüz sinterleme teknolojilerinin en yeni ve en etkililerinden biri olan SPS (Spark Plasma Sintering) yöntemiyle sağlanmıştır. Birçok çalışmada SPS tekniğinin, malzeme özellikleri üzerinde çok büyük bir katkısı olduğu görülmüştür.

Tungten karbür, bağlayıcı kobalt ve tane inceltici vanadyum karbür WC-Co bilyeli değirmende yaş halde hazırlanmıştır. Yüksek çözünürlük özelliği sebebiyle VC en etkili tane inceltici malzemedir. İstenilen özelliklere ulaşılabilmek amacıyla farklı oranlarda tane inceltici VC içeren karışımlar hazırlanmıştır. VC etkisinin net bir şekilde gözlemlenmesi amacıyla sinterleme koşulları her bir numune için sabit tutulmuştur. Sonrasında, malzemelerin karakterizasyonu için yoğunluk, sertlik ve mikroyapı analizleri yapılmıştır.

Numunelerin her birinde kobalt oranı %6 oranında sabitlenmiştir. İlk numune VC katkısız olmak üzere, sırasıyla %0.3, %0.6 %0.9, %3, %6 ve %9 oranlarında katılmış karışımlar hazırlanmıştır. VC'nin etkisi birçok çalışmada VC/Co oranının %5 ve %15 arasında olduğu değerlerde etkili olduğu gözlemlenmiş olup, yaptığımız çalışmada da en üstün özellikler %0.6VC katkılı numunede elde edilmiştir ve tane inceltme özelliği en çok o oranda gözlemlenmiştir. %15 VC/Co oranının üzerinde tane inceltici özelliğinin kaybolma sebebi ise, $(W,V)C_x$ tanelerinin irileşmesidir. Her bir numune 60 MPa basınç altında vakum ortamında 1240 ^{o}C'da, vakum ortamında 1320 ^{o}C'da ve azot atmosferinde 1320 ^{o}C'da 5 dakika bekletilerek sinterlenmiştir.

Numunelerin yoğunluğu yoğunluk ölçüm cihazında ölçülmüştür. 1240 ^{o}C'da vakum altında sinterlenen numunelerin yoğunluğu teorik yoğunluktan bir hayli uzak çıkmıştır. Bu sonuçlar numunelerin iyi bir şekilde sinterlenmediğini göstermektedir. En yüksek rölatif yoğunluğu %98.44'tür. Bu sonuçlar doğrultusunda ölçülen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri önemli bir veri niteliği taşımamaktadır. Bu sebeplerden dolayı her bir karışım 1320 ^{o}C'da vakum altında bir kez daha sinterlenmiştir. 1320 ^{o}C'da sinterlenen numunelerin de yoğunlukları ölçülmüş ve teorik yoğunluklarla karşılaştırılmıştır. Bulunan rölatif yoğunlukları istediğimiz sonuçlarda çıkmıştır. Sonuçlar teorik yoğunluğa çok yakın çıkmıştır. En yüksek rölatif yoğunluk değeri %0.6 değerinde VC katılmış olan numunedir. Rölatif yoğunluğu %99.72 değerindedir. Ondan sonraki en yakın değer ise %99.54 değerine sahip %0.9 oranında VC katılmış olan numunedir. %1'in üzerindeki VC katkılı numunelerde VC katkısı arttıkça rölatif yoğunluğun düştüğü gözlemlenmiştir.

Elmas disk ile kesilen numunelerden uygun boyutta parçalar alınarak metalografi işlemlerine tabi tutulmuştur. Parlatma yüzeyi olarak kesim yüzeyleri seçilmiştir. Parlatılmış numunelerin sertlikleri mikrosertlik cihazında ölçülmüştür. Uygulanan yöntem Vickers sertlik ölçme yöntemi olup yük 2 kg olarak seçilmiştir. 1240 ^{o}C'daki numunelerde en yüksek sertlik değeri 1950.8 MPa değeri ile %0.6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. Buna en yakın değer ise 1941.8 MPa değeri ile %0.9 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. 1320 ^{o}C'daki numunelerde ise en yüksek sertlik değeri 1962.9 MPa ile %0.6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. Bu değere en yakın değer ise 1945.7 MPa ile %0.9 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. 1320 ^{o}C'da azot ortamında sinterlenen numunelerde ise sertlik değerleri diğer numunelere yakın çıkmış olup bir miktar düşüş görülmüştür. En yüksek sertlik değeri 1944.6 MPa değeri ile %0.6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. Ona en yakın 1936.8 MPa değeri ile %0.9 VC katkılı numunedir.

Mikro sertlik cihazında yapılan sertlik ölçüm işlemleri sırasında elde edilen çatlak boylarına bağlı olarak numunelerin kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür. 1240 ^{o}C'daki numunelerde en iyi kırılma tokluğu değeri 12.22 MPa ile %0.3 VC katkılı numunede ölçülmüş olup, buna en yakın değer, %0.6 VC katkılı numunede 11.81 MPa değeri ile ölçülmüştür. 1320 ^{o}C'daki numunelerde kırılma tokluk değerleri daha yüksek çıkmıştır. En yüksek değer %0.3 VC katkılı numunede 13.05 MPa değerinde ölçülmüştür. Bir sonraki değer ise %0.6 VC katkılı numunede 13.04 MPa değerinde ölçülmüştür ve bu değer bir önceki değere çok yakındır. Azot atmosferinde 1320 ^{o}C'de sinterlenen numunelerde kırılma tokluk değerleri vakum ortamındakilere çok yakın çıkmıştır. %0.3 VC katkılı numunede 13.07 MPa değerinde iken, %0.6 VC katkılı numunede bu değer 12.99 MPa olarak ölçülmüştür.

Her bir numune ayrıca karakterizasyon analizlerine tabi tutuşmuştur. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) cihazında kırık yüzey incelemesi yapılmış olup. Mikro yapı görüntüleri irdelenmiştir. Bu görüntüler üzerinden intercept metodu ile ortalama tane boyutları hesaplanmıştır. 1320 ^{o}C'daki vakum ortamında sinterlenmiş numunelerden VC katkısız numunede ortalama tane boyutu 0.77 μm olarak hesaplanmıştır. Ortalama tane boyutu %0.6 VC katkılı numunede 0.36 μm'ye kadar inmiş olup, %0.9 VC katkılı numunede tekrar 0.43 μm değerine kadar çıkmıştır. Azot ortamında 1320 ^{o}C sinterlenen numunelerde ise bu değerler pek farklılık göstermemiştir. %0.6 VC katkılı numunede ortalama tane boyutu 0.39 μm olarak hesaplanmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında ayrıca her bir numunenin EPMA'da (Elektron Prob Mikro Analizörü) tane içerikleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda azot ortamında yapılan sinterlemeler sonucu azotun yapıya geçmediği anlaşılmıştır.

Yapılarda %1in üzerine çıkıldıkça rölatif yoğunluklarda ciddi düşüşler gözlemlenmiştir. Ayrıca rölatif yoğunlukların düşüşüyle beraber sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. %1in altında tane boyutu küçülmesi başarıyla gerçekleşmiştir. En düşük ortalama tane boyutu %0.6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. Ortalama tane boyutu VC katkısız numuneye göre yarı yarıya düşmüştür. Ayrıca en iyi sertlik ve tokluk dengesi yine %0.6 VC katkılı numunede ve en yüksek rölatif yoğunluk değeri yine %0.6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. Azot ortamında yapılan sinterlemelerde yapıya azot geçmediği için vakum ortamında yapılan sinterlemeye göre sertlik ve tokluk değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Fakat rölatif yoğunluklar azot ortamında sinterlenen numunelerde daha düşük çıkmıştır. Bu sebeple yapının azot ortamında daha zor sinterlendiği

söylenilebilir. Vakum ve azot atmosferinde sinterlenen, aynı VC oranlarındaki numunelerde ortalama tane boyutları da birbirine yakın çıkmıştır.

IMPROVING OF WC BASED HARD MATERIALS BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

Tungsten carbide is preferred in metal work; mining and construction industries; manufacturing of materials, heat shields, weights and counter weights as well as in the production of steel components and corrosion proof parts and lining materials, due to its high strength and low cost compared to diamond. The assemblage consists of binder mixed metal carbides which are showing refractory characteristics is called cemented carbide. This thesis work was aimed at enhancing the features of C doped, WC based cemented carbides by the addition of grain growth inhibitor. The reason why cobalt was chosen is it's suitability to create high density and effective property of wetting.

There are many different ways to enhance the properties of cemented carbides and provide the optimization their hardness and fracture toughness. To change the amount of cobalt which is the binder component, to change the sintering conditions or using materials which has different grain sizes are some of these ways. In this study, grain growth inhibiting VC was added to the sample in order to provide the balance and enhance the features of it. In cemented carbides, there are many materials being used as grain growth inhbitors. The primary ones are; VC, TiC, TaC, Cr_3C_2 and NbC. The most effective one is VC due to its high dissolvability. Many studies show that the effect rating of grain growth inhibitors is as VC > Cr_3C_2 > NbC > TaC > TiC. For this reason, VC was chosen as the grain growth inhibitor.

Generally, it was ascertained that the grain growth inhibitor VC was most effective under %1. To handle VC/Co rates, grain growth inhibition property of VC was most effective between 5% and 15%. When it exceeded 15%, its effect level was decreased. When we use VC under 1%, it prevents WC from dissolving in binder component, dissolving at grain boundaries in binder cobalt. Thus, WC grains are prevented from growing. At higher rates, VC loses its effect. This is because amounts and sizes of $(W,V)C_x$ grains increases in direct proportion to mixed VC amount. Thereby, hardness rates decrease gradually in connection with bigger grained carbides. Beside this, $(W,V)C_x$ grains comes into existence diversely in structure of cemented carbide. These compositions are formed in structures named core-rim, and directionless dislocations occur between them. It causes a reduction in fracture toughness. These dislocations accrue because of the different parameters between core and crystal structures.

Production is provided with SPS (Spark Plasma Sintering) method which is one of the best and most effective sintering technologies. It is observed in many studies that SPS technique contributes to the features of materials. Solidification of polymers is the most suitable method in creation of single crystals and synthesization of eutectic materials. Beside this, this method draws attention on the subject of manufacturing advanced components with experimental studies. Spark Plasma Sintering is a process which is cheap, easy, effective and needs no preparation. It allows diversified amount

of productions such as metal, ceramic, polymer, composite material and semi conductive thermoelectric components to be manufactured at high speed. The temperature increasing speed is very high and waiting period is 30 times less than other traditional methods. Thus, power saving rates reaches 20 and 30 percents. Cold materials in powder forms are placed between patterns and punches then placed between the elect rots in the cabinet. Sintered compact in high quality is produced in a few minutes by way of raising the heat 1000℃~2500℃ higher than the ambient conditions through intermittently transferring of energy and pressure. SPS method depends on discharging electric current by a sparkle.

Powder mixtures were prepared with ethanol in polyethylene containers using WC-%6Co balls. Powder amounts needed for the powder preparation were measured at a digital scale which has ±0.001g sensitivity. Mixture was mixed for 24 hours by a biaxial mill. After the mixing process, the powder mixture was dried for 24 hours in oven at 100 ºC. Following this step, meshes which has 90 μm openings were used for the granulation of powders. Prepared powder mixtures were sintered in SPS oven at determinated temperatures. Sintering process was occurred with vacuum and in nitrogen atmosphere. The amount of pressure will be exerted to the material changes depending on sintering temperature and material itself. A grafit paper is placed in the innermost of the use die in order to prevent the sample from sticking on the walls of the die, and there is graphite jacket placed in the outermost of the die, and a graphite die stands in it. Diameter of used dies are 50 mm. Samples obtained after sintering process were sanded by sanding apparatus. After sanding process, samples were cut for the examination using a diamond cutter. Thereafter, density, hardness, fracture toughness and analyses were performed for the characterisation of materials.

Cobalt rates are stabilized on 6% at each sample. The first sample contains no VC and mixtures including VC at rates of 0.3%, 0.6% 0.9%, 3%, 6% and 9% (wt. %) respectively was prepared. Each sample was sintered in vacuum atmosphere under 60 MPa pressure at 1240 ^{o}C and 1320 ^{o}C for five minutes. Moreover, each sample was sintered at 1320 ^{o}C in nitrogen atmosphere. A heating process in a constant speed was applied in experimental studies. Heating speed is 100^{o}C/min averagely. System was put to get cold after reaching the requested temperature.

Density of samples was measured at density measurement device. It was observed that density of samples sintered at 1240 ^{o}C and in vacuum atmosphere was far from theoretic density. Results show that samples were not sintered adequately. The highest relative density was 98.44%. In line with this situation, measured hardness and fracture toughness do not have any indication value. Therefore, each mixture was compared to theoretic density under 1320 ^{o}C in vacuum atmosphere. It was observed that the results obtained were compatible with requested densities. The highest relative density was at the sample which was including 0.6%. VC. Its relative density were 99.72%. The following rate was the sample had 0.9% VC with 99.54% relative density. It was observed that relative density decreases as VC addition increases at the samples has VC more than 1%.

Pieces which were taken from samples cutting by a diamond cutter were put to metallographic experiments. Shear surfaces were chosen for polishing. Hardness of polished samples were measured in micro hardness device. The method used was Vickers Hardness Test and the load was set as 2 kg. The highest hardness rate among the samples at 1240 ^{o}C was observed at samples include 0.9% VC as 1944.6 MPa. And it was observed that the sample with highest hardness rate at 1320 ^{o}C was the

sample including 0.6% VC as 1962.9 MPa. The closest rate was at the sample including 0.9% VC as 1962.9 MPa. It was observed that samples sintered at neutrogen atmosphere at 1320 ^{o}C have hardness rates close to the other samples with a little reduction. The highest hardness rate was found in the sample including 0.6% VC as 1944.6 MPa. The sample has the closest rate was the one including 0.9% VC with 1936.8 MPa

Fracture toughness of samples were measured through the crack lengths obtained during the hardness measuring processes with the micro hardness device. The best fracture toughness rate was measured at the sample including 0.3% VC as 12.22 MPa. And the closest rate to this was the sample including 0.6% VC as 11.81 MPa. Higher fracture toughness rates were seen at samples at 1320 ^{o}C. The highest rate was measured in the sample including 0.6% VC as 13.04 MPa and it was so close the previous rate. It was observed that fracture toughness rate of the samples sintered in nitrogen atmosphere and the ones sintered in vacuum atmosphere were very close to each other. While the sample including 0.3% VC was measured as 12.99 MPa, this rate was 12.99 MPa at the sample including 0.6% VC.

Characterisation analyses were performed on each sample. Fracture surface examination was made by SEM (Scanning Electron Microscope) in order to study on micro structure scenes. The mean heights of grains were calculated via these scenes by intercept method. The mean grain size was calculated as 0.77 μm depending on the sample not including VC among the samples sintered in vacuum atmosphere. Mean grain size was decreased until 0.36 μm at the sample including 0.6% VC and increased until 0.43 μm again at the sample including 0.9% VC. At samples sintered in nitrogen atmosphere at 1320 ^{o}C, these rates would not show much difference. Mean grain size was calculated as 0.39 μm at the sample including 0.6% VC.

Within the scope of characterisation studies, grain contents of each sample were examined in EMPA (Electron Probe Micro Analyzer). Following the searches, it is understood that nitrogen would not diffuse to the structure during the sintering processes.

As the rate of 1% exceeded, a decrease in large measure was observed at relative density. Also, by the decreasing of relative density, decreasing at hardness and fracture toughness were seen in connection with this. Under 1%, grain growth inhibition was preceded successfully. The smallest mean grain size was obtained from the sample including 0.6% VC. Mean grain size was reduced in half compared to VC undoped sample. Besides, the best hardness and toughness rates and hardness-toughness optimization were found at the sample including 0.6% VC. Because the nitrogen would not diffuse to the structure during sintering in nitrogen atmosphere, hardness and toughness rates were close to each other with the sintering in vacuum atmosphere. However, relative densities were seen lower at the samples sintered in nitrogen atmosphere. For his reason, we would say that is harder to sinter the structure in nitrogen atmosphere. It was observed that the samples which has similar amounts of VC and sintered in vacuum and nitrogen atmospheres has close mean grain sizes.

1.GİRİŞ

Semente karbürlerin en önemli bileşeni Co, Fe ve Ni bağlayıcıları ile beraber tungsten karbürdür. 20. Yüzyılın ortalarından itibaren kesici takım üretiminde önemli bir yere sahip olan tungsten karbürün mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle bileşim, tane boyutu ve sinterleme koşulları üzerine olmuştur.

Elmas esaslı tel çekme kalıplarına alternatif arayışlarıyla endüstriyel önem kazanan WC-Co semente karbürlerde Co oranları üzerindeki oynamalar çalışmaların en önemli parametresini oluşturmuştur. Bu çalışmalarda bağlayıcı fazda yapılan değişiklikler ile tokluk değerleri istenilen noktaya çekilmeye çalışılmıştır. Karbür fazında yapılan değişiklikler ile de tane büyümesinin önüne geçilmeye çalışılmış ve arzulanan sertlik değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır.

Semente karbürlerin mikroyapısına ve mekanik özelliklerine etki eden en önemli proses olarak sinterleme gösterilebilir. Günümüzde en gelişmiş yöntem olarak SPS (Spark Plasma Sintering) öne çıkmaktadır. Bu yöntem ile diğer sinterleme yöntemlerine nazaran daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunlukta ve hızlı bir şekilde seramik tozları sinterlenebilir.

Tane inceltici malzeme katkıları semente karbürlerin mekanik özelliklerini geliştiren en önemli faktörlerden bir tanesidir. Bu çalışmada WC esaslı sert malzemelerin SPS yöntemiyle tane inceltici malzeme olan VC katılarak özeliklerinin gelişimi amaçlanmıştır. Belli miktarlar VC katkısı ile özelliklerindeki değişimler gözlemlenerek en etkili oran tespiti amaçlanmaktadır.

2. SEMENTE KARBÜRLER

Dayanıklılığın, sertliğin ve tokluğun bir arada bulunduğu tek bileşim semente karbürdür. Refrakter özellik gösteren metal karbürlerin (WC, TiC, TaC) bağlayıcı (Co, Ni, Fe) ilavesiyle oluşturduğu malzeme grubudur. Maksimum aşınma direnci, deformasyon direnci, kırılma direnci ve korozyon direnci çeşitliliğine, bileşimindeki değişiklikler neticesinde sahip olabilir. Büyüklük ve şeklindeki geniş çeşitlilik modern toz metalurjisi ile üretilmesini sağlar. Bu sayede aşınma ve bozukluk gibi problemlerin önüne geçilmiş olunur [1].

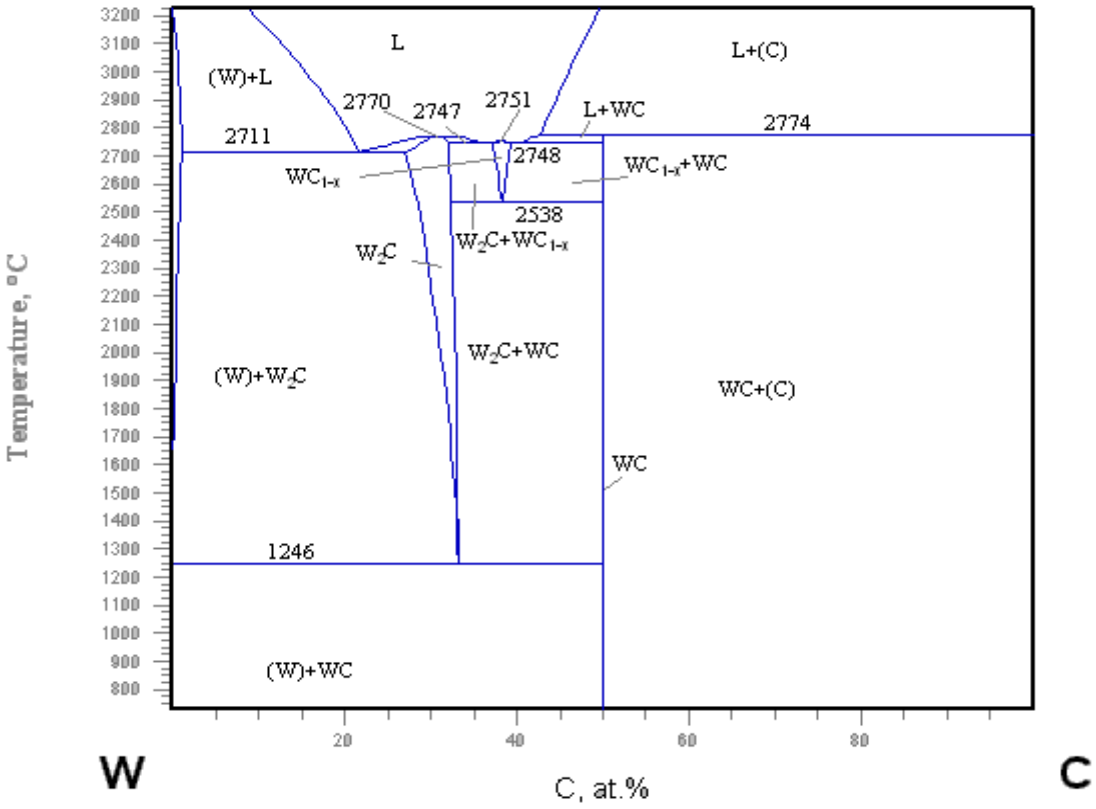
En önemli özelliği, toklukta, diğer malzemelere göre en iyi sonucu elde etmesidir. Aşınma direnci de diğer bir göze çarpan özelliğidir. Deformasyona, darbeye, yüksek basınca, korozyona ve yüksek sıcaklığa karşı oldukça dayanıklıdır ve bu özelliklerin bütününe sahip tek malzemedir. Kesme ve sondaj ekipmanlarında en uygun ççzümü sağlayan malzeme semente karbürdür. Yıllar geçtikçe diğer alanlarda da uygulama alanları genişlemiştir [1].

2.1. WC

20. yüzyılın ilk çeyreğinde tungsten konusundaki ilerlemeler sebebiyle, tungsten karbür üretimi, elde edilen metalik tungstenin en çok kullanıldığı alan olmuştur. 1903 yılında, A. Just ve F. Hanamann tarafından alınan patentlerle, tungsten karbür ilk defa aydınlatma alanında tungsten filamanlar olarak kullanılmıştır. Elmasa göre daha düşük maliyetli olması ve yüksek mukavemet (yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik ve aşınma dayanımı) özellikleri sayesinde metal işlerinde, madencilik ve yapı endüstrisinde, askeri malzeme, ısı oluğu, radyasyon kalkanı, ağırlık ve karşı ağırlıkların üretiminde, çelik aksamların ve aşınmaya dayanıklı parça ve kaplama malzemelerinin yapımında tercih sebebidir. Bunun yanında üstün fiziksel özellikleri sayesinde uzay endüstrisinde, gaz türbini ve dizel motor üretimi ile yüzey işleme endüstrisinde giderek daha fazla kullanılmaktadır [2,3].

2.1.1. WC Yapısı

Şekil 2.1.'de W ve C'nin ikili faz diyagramı ve oluşan bileşikler karbon oranına göre görülmektedir. W-C ikili faz diyagramına göre 3 ara bileşik oluşmaktadır. Bunlar W_2C, WC_{1-X} ve WC'dir. W_2C'nin üç farklı kristal yapısı mevcuttur. Bunlar ortorombik kristal yapıdaki α-W_2C, düzensiz hekzagonal yapıdaki β-W_2C ve hekzagonal yapıdaki γ-W_2C'dir. Oda sıcaklığında en kararlı yapı, hekzagonal faz kristal yapıdaki α-WC'dir. 2384 C^o'ye kadar neredeyse hiç katı çözünürlüğü yoktur. W_2C'deki karbon miktarı bağlayıcı ile fazla reaksiyona girerek gevrekliğe neden olur, bunun yanında karbon miktarı tokluğu ve sertliği azaltır. WC+C'daki karbon miktarı ise sertliği azaltır ama tokluğu ve sinterleme koşullarını etkilemez [4,5].



Şekil 2.1: W-C ikili faz diyagramı [6].

2.1.2. WC Üretimi

Tungsten cevheri ve elementel tungsten metalinin tozundan tungsten karbür üretimi gerçekleştirilir. Tozla üretimde grafitle veya katı karbonla harmanlama yapılır. Direkt karbürizasyon, indirekt karbürizasyon ve yüksek sıcaklıkta kabürizasyon yöntemleriyle reaksiyon sağlanır. Daha sonra uygulanan öğütme işlemiyle mikronaltı (12 μm) WC tozu üretilmiş olur [2].

$$2W + C \rightarrow W_2C \quad \textbf{(2.1)}$$

$$W + C \rightarrow WC \quad \textbf{(2.2)}$$

Volframit ve şelit olan tungsten cevherlerinden de tunsten karbür üretilir. Bu işlemlere ara bileşik olan amonyumparatungstat (APT) veya amonyummetatungstat (AMT) ve WO_3 'le CO tuzları karıştırılır. Ardından sprey kurutma ve hemen ardından hidrojen ortamında akışkan yataklı fırında karbürizasyon gerçekleştirilir. Bu şekilde de WC tozu üretilebilir [2].

$$WO_3 + 4C \rightarrow WC + 3CO \quad \textbf{(2.3)}$$

$$WO_3 + 3C + H_{2(g)} \rightarrow WC + 2CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \textbf{(2.4)}$$

Cevherden üretim yöntemlerinden bir diğeri de pirometelurjik üretim yöntemidir. Cevher veya konsantre Fe_3O_4, Al CaC_2 ile karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilir ve WC, Fe, CaO ve Al_2O_3 oluşturulur. Burada temel prensip alüminatermik redüksiyondur. Oluşan W içerikli eriyik karbonla karıştırılıp soğutulur ve asidik Fe çözümlendirmesi yapılır. Bu şekilde WC eldesi sağlanır [2].

$$Fe_2O_3 + 8Al \rightarrow 9Fe + 4\ Al_2O_3 \quad \textbf{(2.5)}$$

$$FeWO_4 + 2Al + CaC_2 \rightarrow Fe + WC + CaO + Al_2O_3 \quad \textbf{(2.6)}$$

$$6CaWO_4 + 3CaC_2 + 10Al \rightarrow 6WC + 9CaO + 5Al_2O_3 \quad \textbf{(2.7)}$$

CVS (Chemical Vapor Synthesis) denen bir diğer yönemle de, tungstat tuzları ile buhar fazında WC üretimi yapılır. Buhar fazına alınan WCl_6, WF_6 ve$W(CO)_6$ tungstat tozları, hidrojen ve hidrokarbon gazlarıyla (CH_4/H_2) reaksiyona sokularak WC toz eldesi sağlanır. Nano boyutlarda toz üretimi amacıyla gerçekleştirilir [2].

$$WCl_{6(g)} + H_{2(g)} + CH_{4(g)} \rightarrow WC_{(k)} + 6HCl_{(g)} \quad \textbf{(2.8)}$$

Oda sıcaklığında alaşımlama süreci olan mekaink alaşımlama, WC oluşumunun denge diyagramında çok dar bir aralıkta meydana gelmesi ve WC/Co sıvı faz sinterleme sıcaklığının oldukça yüksek olması sebebiyle alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır.

Yüksek enerjili değirmenler ile alaşımlama süreci arttıkça WC oluşumum arttığı, toz boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. Hatta süreç arttıkça mikronaltı toz boyutuna bile inilebilmektedir. Ayrıca katı hal reaksiyonu ile oluşması beklenen WC fazının yanında yapıda istenmeyen W_2C, $W_6C_{2.54}$ ve WC_{1-X} fazlarının da oluştuğu

gözlemlenmiştir. Fakat öğütme süreci arttıkça bu fazların WC fazına dönüşme eğiliminde olduğu görülmüştür [7].

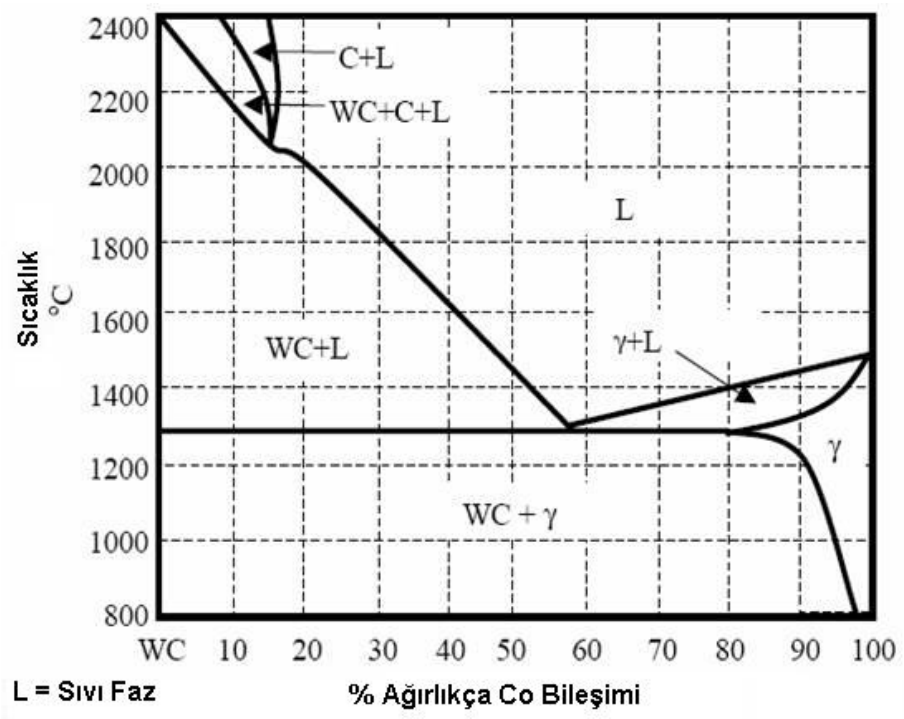
2.2. WC-Co

Tungsten Karbürün ticari kullanımını zorlaştıran en önemli etken, sertliği yüksek olmasına rağmen bir o kadar tokluğun düşük olmasıdır. Tokluğun arttırılması amacıyla Fe, Ni ve Co gibi bağlayıcı katkısı yapılır. Bunların içinde en etkilisi, yüksek yoğunluk sağlaması ve ıslatma özelliği sebebiyle Co'dur. Fakat bağlayıcı katkısıyla beraber tokluk artmasına rağmen sertlik düşmektedir. Optimum dengeyi sağlamak amacıyla uygun oranda bağlayıcı katkısı yapmak gerekir [4].

WC-Co semente karbürleri genel olarak yer altı madenciliği, yol inşaatları ve onarımı, kaya delme, tünel açma uygulamalarında kullanılmaktadır. Aynı zamanda dökme demir, paslanmaz çelik, demirdışı metali, nikelli yüksek alaşımlı metalleri şekillendirmede WC-Co semente karbürleri kullanılmaktadır [2].

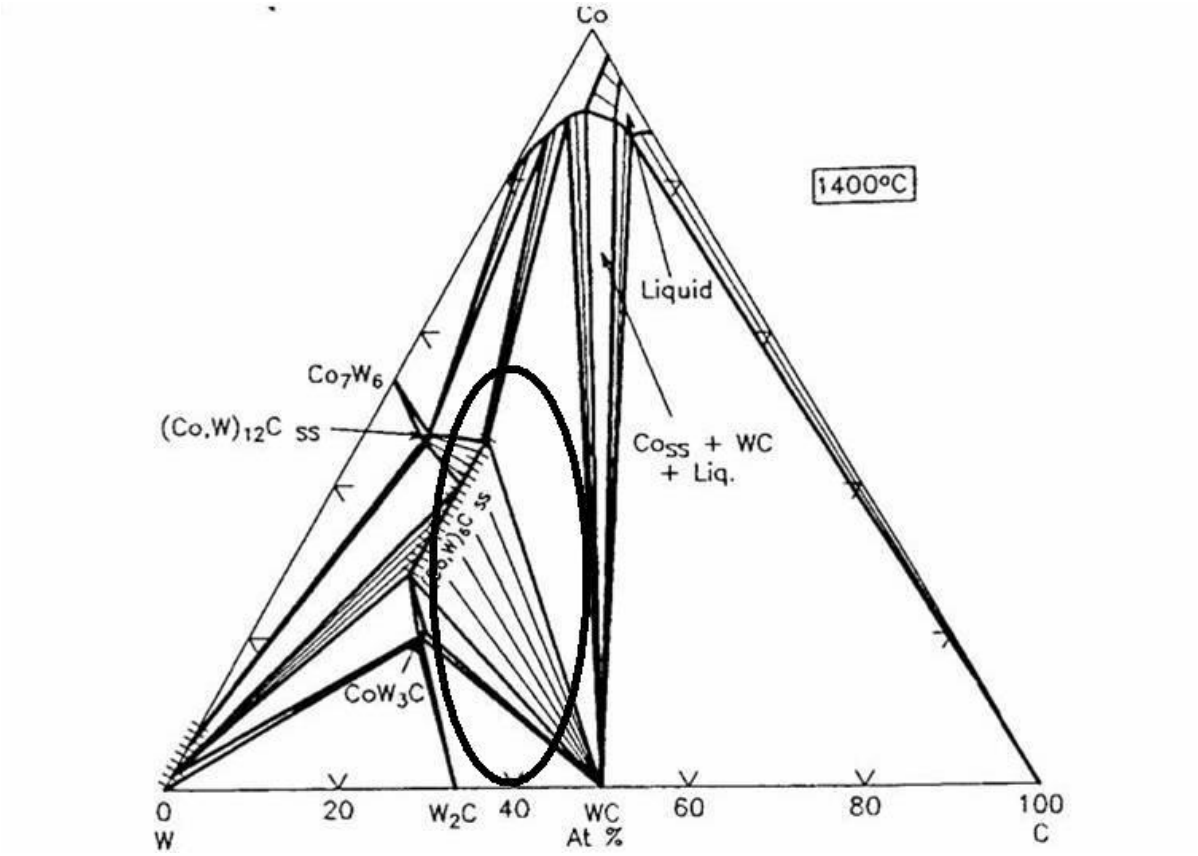
2.2.1 WC-Co Yapısı

WC ve Co ikili faz diyagramında görüldüğü üzere iki yapı arasında herhangi bir ara bileşik oluşmaz. Aynı zamanda Co yapısı da saf halde yapıda yer alamaz. İçinde bir miktar WC çözünümüyle beraber γ katı eriyiği fazında mevcut olur [8].



Şekil 2.2: WC-Co ikili faz diyagramı [8].

Şekil 2.3.'deki üçlü W-C-Co faz diyagramında da görüldüğü gibi oluşan W_2C fazı Co elementi ile bileşik yapma eğilimindedir. Bu sebepten dolayı yapıda Co fakirleşmesine ve yapıda gevreklik oluşmasına neden olmaktadır. Dolaylı yoldan sertliği ve tokluğu düşürücü bir etki yapmaktadır [8].



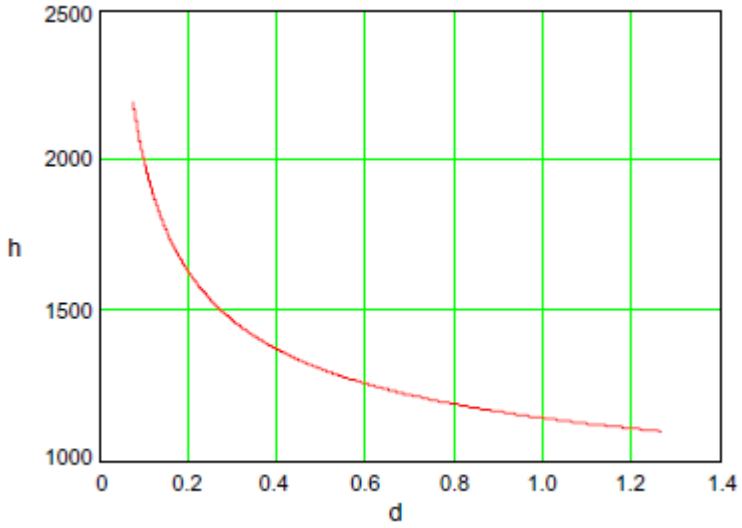
Şekil 2.3: W-C-Co üçlü faz diyagramı [4].

WC-Co düşük manyetik geçirgenliğe sahiptirler. Semente karbürlerin korozyonu genellikle, bağlayıcın fazın yüzeyinde azalmaya neden olur. Bu yüzden, malzemenin yüzeyi karbür iskelet halinde kalır. Birbirine yakın karbür taneleri arasındaki bağlar oldukça zayıftır ve bozunma oranı buna bağlı olarak artar. Düşük bağlayıcı fazlı bileşenlerde, karbür iskelet daha da çok oluşur ve buna bağlı olarak bu taneler diğer yüksek bağlayıcı fazına sahip tanelerden daha yüksek aşınma ve korozyon direncine sahiptirler. WC-Co'ların basma mukavemetleri de oldukça yüksektir [1].

2.3. WC-Co-VC

Semente karbür yapısındaki sertlik tokluk optimizasyonunu sağlamak için bileşimdeki Co oranıyla oynamak, sinterleme koşullarını değiştirmek, efektif yollardan birkaçıdır. Bunun dışında bu özellikleri etkileyen bir diğer faktör de tane

boyutudur. Şekil 2.4'de de görüldüğü üzere tane boyutu büyüdükçe sertlik düşer ve kırılma tokluğu artar. Bir miktar WC taneleri Co yapısında çözünerek γ katı eriyik fazını meydana getirir. Bu da tane yapısının büyümesine ve sertliğin düşüşüne sebep olur. Tane incelticiler malzemelerin Co içindeki çözünürlükleri WC'den daha fazla olduğu için WC'nin çözümünü engellerler ve WC taneleri ince yapısını korur. Bu yüzden tane inceltici malzemeler kullanılması, malzeme çeşidinin seçimi ve oranı da, mekanik özellikleri etkileyen bir diğer faktördür [9].



Şekil 2.4: Sertlik – Tane Boyutu İlişkisi [9].

Semente karbürlerde tane inceltici olarak kullanılan birçok malzeme vardır. Bunların başlıcaları VC, TiC, TaC, Cr_3C_2 ve NbC'dir. Bunların içinde en etkili olanı yüksek çözünürlüğü sebebiyle VC'dir. Yapılan birçok çalışmada elde edilen sonuçlara göre tane inceltici malzemelerin etki sıralaması VC > Cr_3C_2 > NbC > TaC > TiC şeklindedir [10].

2.3.1. VC ve Özellikleri

VC yüksek sertliğe, yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sıcaklık dayanımına, yüksek ısıl iletime, yüksek kimyasal dengeye sahip bir malzemedir. Bu özellikleri sayesinde metalurji ve elektronikte uygulama alanı geniştir. Soy metallere benzer davranışlar sergilemesi sebebiyle, katalitik özellikleri bakımından çok ilginç malzemedir. Endüstriyel uygulama alanlarının genişliğinin yanı sıra oldukça yüksek sertlikteki refrakter seramik özellikleri sebebiyle geleneksel olarak kesme takımlarında takım malzeme katkısı olarak kullanılırlar. Tungsten karbüre katkı malzemesi olarak kullanılarak mekanik özellikleri iyileştirirler [11].

Geleneksel olarak VC çeşitli yüksek sıcaklık reaksiyonlarıyla oluşturulur. Vanadyum hidrür, düşük basınç reaksiyonu şeklinde, 2000 ^{o}C'da karbon ile redüksiyonu ile gerçekleşir. Ayrıca, ergimiş tuz elektrolizi, kimyasal çöktürme, kimyasal buhar çöktürme (CVD), vanadyum trioksidin karbotermik redüksiyonu ve ergimiş vanadyum metalinin karbon ile reaksiyonu ile meydana gelir [11].

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \quad \textbf{(2.9)}$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \quad \textbf{(2.10)}$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad \textbf{(2.11)}$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \quad \textbf{(2.12)}$$

$$CO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + C^* \quad \textbf{(2.13)}$$

$$V_2O_5 + 5Mg \rightarrow 2V^* + 5MgO \quad \textbf{(2.14)}$$

$$V^* + C^* \rightarrow VC \quad \textbf{(2.15)}$$

Bütün reaksiyon prosesi şu şekilde gösterilebilir:

$$(MgCO_3)_4.Mg(OH)_2.5H_2O + 2V_2O_5 + 24Mg \rightarrow 4VC + 29MgO + H_2 \quad \textbf{(2.16)}$$

2.3.2. WC-Co-VC Özellikleri

VC semente karbürlerde yüksek çözünürlüğü sebebiyle en etkili tane inceltici malzemedir. Co içerisinde çözünen WC yerine VC çözünür ve WC'yi serbest hale getirerek tane incelticiliğini sağlar. Ayrıca WC ve Co tane sınırları arasında oluşan az miktardaki $(W,V)C_x$ karbür yapıları da WC'nin çözümünü engelleyen ayrı bir faktördür. VC genel olarak düşük miktarlarda kullanılır. VC/Co oranı %5 ve %15 arası en efektif olduğu aralıktır. Bu oranlardan daha yüksek oranlarda ise etkisini kaybetmektedir. Bunun sebebi katılan VC oranı arttıkça $(W,V)C_x$ tanelerinin miktarının ve büyüklüğünün de artmasıdır. Bu sebeple de büyük taneli karbürlerle beraber sertlik gittikçe düşmektedir. Ayrıca, semente karbür yapısında çeşitli yapılarda $(W,V)C_x$ taneleri meydana gelir. Bu yapılar çekirdek - çember yapısı dediğimiz yapılarda oluşur ve aralarında kontrolsüz dislokasyonlar meydana gelerek kırılma tokluğunda da düşüşe sebep olur. Bu dislokasyonlar çekirdek ve çember yapıları arasındaki farklı kafes parametreleri yüzünden meydana gelir. Yüksek VC oranlarında sinterleme işlemi azot ortamında yapıldığı takdirde, bozulma eğilimi gösteren mekanik özellikler tekrar düzelme eğilimi gösterebilir. Bunun sebebi

$(W,V)C_x$ tanelerinin $(W,V)(C,N)_x$ tane yapılarına dönüşmesidir. Bu yeni tanelerin ise tane boyutu $(W,V)C_x$ tanelerine göre çok küçüktür ve aynı zamanda farklı kafes yapılarına sahip yapılar meydana gelmez [9,12,13].

3. TOZ METALURJİSİ

Küçük partikülleri birbirine bağlayarak parça haline getirme işlemi toz metalurjisidir. Presleme ve yüksek sıcaklıkta sinterleme yoluyla meydana gelir. İnce partikül şeklindeki metaller, alaşımlar, karbon ,seramik ve plastik malzemeler birbirleriyle karıştırılarak basınç altında şekillendirilirler.Daha sonra bu parçalar ana bileşenin ergime sıcaklığı altında bir sıcaklıkta sinterlenerek partiküllerin temas yüzeyleri arasında kuvvetli bir bağ oluşturulur ve böylece istenilen özellikteki son ürün elde edilir. Yeni teknolojiyle beraber yeni geliştirilen yöntemler basıncın ve sıcaklığın aynı anda uygulanmasına da olanak sağlamaktadır [14].

3.1. Tozların Hazırlanması

Üretim yönteminin seçimi başlangıç tozlarının dolayısıyla son ürünün özelliklerinin belirlenmesiyle doğrudan ilgilidir. WC tozları genellikle tungsten oksitlerin karbon ile karbotermal redüksiyonu sonucu üretilir. Daha sonraki aşamada bu tozlar öğütme işlemlerine tabi tutularak istenilen tane boyutuna ve tane boyut dağılımına getirilir. Tane boyut ve boyut dağılımları malzemenin son özellikleri için çok büyük önem taşır. Bu nedenle tozların üretim aşaması son ürün için önemli bir parametredir. Elde edilen tungsten karbür tozları bir bağlayıcı ile karıştırılarak sinterlemeye hazır hale getirilir. Bağlayıcı faza yapılan ilaveler yine son özelliklere etki eden başka bir parametredir. Bağlayıcı faz ile beraber sisteme ilave edilmek istenen karbür esaslı malzemeler de yine bu aşamada sisteme katılır [15,16].

3.2. Tozların Şekillendirilmesi

Uygulanan basınç tozlara istenilen şekli kazandırırken partiküller arası bağ mukavemetinde, partikül koordinasyon sayılarında, partikül şekil ve boyutunda, por boyut ve miktarında önemli değişimler meydana gelir. Bu değişimler basıncın uygulanma şekli ve düzeyinden, toz özelliklerinden ve parça geometrisinden etkilenir. Semente karbürle, istenilen bileşimde ilave yapıldıktan sonra sinterleme aşamasında istenilen mukavemet ve geometriye gelebilmesi için kompaktlanır [14].

3.3. Sinterleme

Sinterleme toz metalurjisinin en karmaşık yöntemlerinden biridir. Zayıf ham kompaktı yüksek performansta tamamlayıcı bir parçaya dönüştürdüğü düşünülürse karmaşıklığı kadar önemi de vurgulanmalıdır. Polimer yanması, tanecik bağlanması, boyut değişimi ve mikro yapının belirgin kabalaşması sinterleme esnasında vuku bulan olayların bazılarıdır. İşlem sonrasında parça arzulanan yapısal özellik ve uygun ölçülere ulaşmalıdır. Sinterleme döngülerinin % 70'inde karışımdaki tozlardan birinin ergimesiyle oluşan sıvı bir faz mevcuttur. Temelinden bakılırsa, sinterleme itici kuvvetler, mekanizmalar ve aşamalardan oluşmaktadır.

- İtki kuvvetleri, bağlanmayı sağlayan mikroskobik küresellikleri sağlar.
- Harekete geçirici kuvvetler karşılığında ortaya çıkan atomik hareket yolları sinterleme mekanizmalarınca açıklanır.
- Sinterleme aşamaları ise bu taşınım hareketinin geometrik seyrini belirler ve sırasıyla harekete geçirici kuvvetleri değiştirir [17].

Toz biçimindeki metal veya seramik kitleleri ısıl enerji vasıtasıyla yapısal bir entegrasyona sokup bir bütüne dönüştüren kinetik bir yöntemdir. İşlemi olanaklı kılan en temel itki, yüzey enerjisinin indirgenmesiyle türeyen kapileritedir ve genellikle basınç uygulanmasıyla desteklenir. Yüzey alanındaki değişim kabalaşmayı, yüzey enerjisindeki değişim yoğunlaşmayı sağlamaktadır [18,19].

Temelinde bu basitlikte ifade edilebilen yöntem, bütünüyle ele alındığında daha fazla değişkene bağlıdır. Bu değişkenler; malzemeye bağlı ve prosese bağlı değişkenler olarak iki gruba ayrılabilir.

Malzeme Değişkenleri: kimyasal bileşim, tane boyutu, tane şekli, tane boyut hiyerarşisi, aglomerasyon seviyesi, karışmışlık, gayrı safiyetler, birleşme oranı problemi ve homojenite.

Proses Değişkenleri: sıcaklık, zaman, basınç, ortam atmosferi, ısıtma ve soğutma oranları [19,20].

Üretim yöntemi olarak sinterlemenin kullanılması modern uygulamalarda fazlasıyla geniş bir yelpazede yer almaktadır. Yapısal çelik parçalar, yumuşak ve sert manyetik materyaller, elektrik bağlantı noktaları, yüksek sıcaklık dayanımlı motorlar için oksit dispersiyonla mukavemetlendirilmiş süper alaşımlar, tıbbi uygulamalar için metalik

ve seramik parçalar ile kesici takımlar için semente karbürler bunların bazılarıdır [20].

3.3.1. Spark Plazma Sinterleme (SPS)

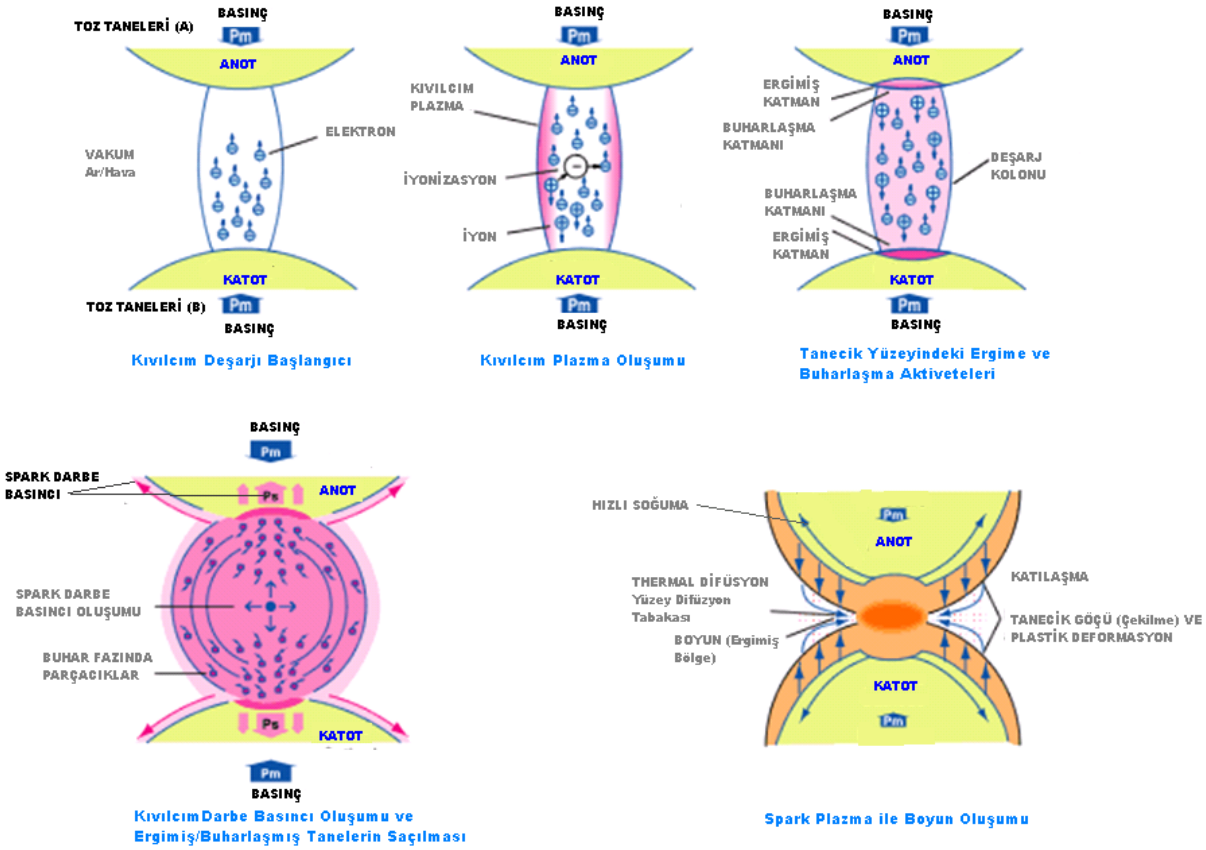
SPS sistemi günümüz teknolojisinde en etkili sinterleme teknolojilerinden bir tanesidir. Sahip olduğu yeniliklerle bir çok sinterleme yöntemini geride bırakmıştır. SPS diğer yöntemlere göre oldukça hızlıdır. Kolay tane sınırı kontrolü ve sıcaklık gradyanlı sinterleme özelliği SPS'i daha etkili kılmaktadır. Benzer ve benzer olmayan malzemelerin sentezlenmesinde bağ oluşturma teknolojisine sahiptir. Polimerlerin katılaştırmaları, tek kristallerin oluşturulması için ve ötektik maddelerin sentezinde de en uygun yöntemdir. Bunlarla beraber deneysel çalışmalarla gelişmiş malzeme üretilmesi hususunda da birçok avantajıyla ilgi çekmektedir.

- Spark plazma sinterleme prosesi; ucuz, kolay, etkili ve ön hazırlık işlemleri gerektirmeyen bir prosestir.
- Geniş aralıkta metal, seramik, polimer ve kompozit malzemelerden, yarı iletken termoelektrik parçalara kadar çok çeşitli ürünün yüksek hızda üretimi sağlanabilir.
- Sıcaklık artma hızı çok yüksek ve bekleme süresi HP ve diğer geleneksel yöntemlere göre 30 kat daha azdır Böylece güç tasarrufu %20, 30'lara çıkmaktadır.

Sistem dikey tek eksenli basınç uygulama sistemi, bunun içerisinde yerleştirilmiş su soğutmalı güç uygulama mekanizması, su soğutmalı bir vakum odası, ortam atmosfer kontrolü, vakumlu egzoz birimi, sinterlemeye özel DC nabız (aralıklı akım uygulaması) jeneratörü ve SPS denetleme konsolundan oluşmaktadır. Toz malzeme kalıp ve punçlar arasında soğuk şekilde sıkıştırılır daha sonra bu şekilde kabindeki elektrotların arasına yerleştirilir. Basınç altında ve aralıklı enerji gönderimi sayesinde sıcaklık kısa bir sürede ortam koşullarının 1000℃~2500℃ üzerine ulaşarak, birkaç dakika içerisinde kaliteli sinterlenmiş kompaktın üretimi sağlanmaktadır. SPS yöntemi Elektrik akımının kıvılcımla deşarjı yöntemine dayanmaktadır; yüksek enerjili, düşük voltajlı nabzın aralıklı aktivasyonu ile partiküller arasında birkaç binden on binlerce derecedeki yüksek lokal sıcaklıklarda operasyon gösterir. Bunun sonucunda optimum termal ve elektrolitik difüzyon gerçekleşir. Düşük sıcaklıklardan 2000℃ sıcaklığın üzerindeki sıcaklara ulaşıp geleneksel sinterleme yöntemlerinden

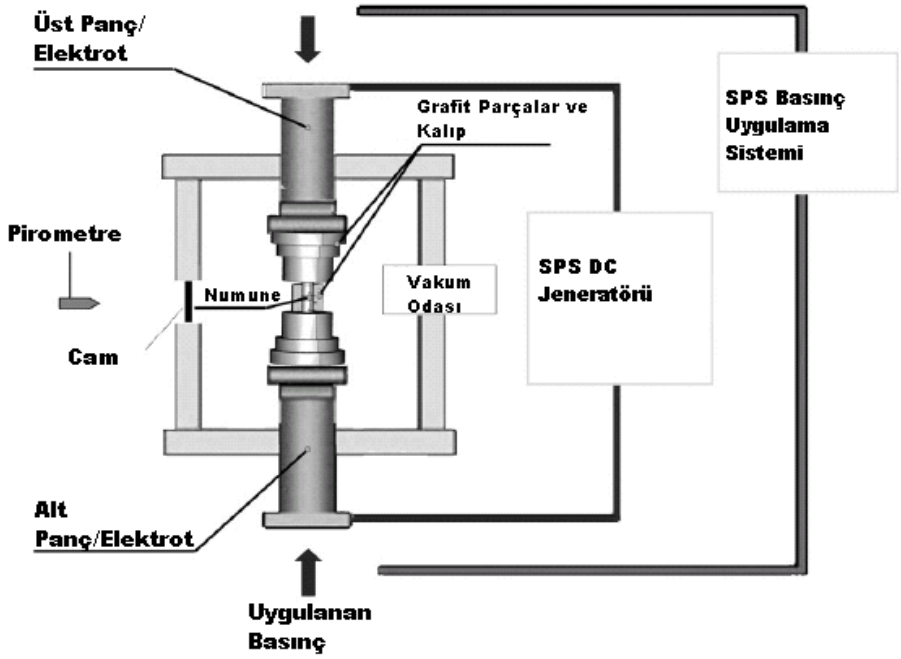
200 - 500°C aşağılarda işlemi tamamlayabilmektedir. Sıcaklık arttırımı ve nihai sıcaklıkta durma zamanları dahil olarak, buharlaşma, ergime ve sinterleme işleminin tümü yaklaşık 5 – 20 dakikalık kısa periyotlarla tamamlanmış olur. Mekanizma işleyişini değerlendirdiğimizde, toz taneleri arasına uygulanan tekrarlı ON/OFF DC akımının meydana getirdiği, kıvılcım deşarj noktası ve joule ısınma noktası tüm numunenin üzerine aktarılır ve yayılır. Homojen olarak devam eden yöntem ve ON seçeneğindeki etkileşim sayesinde düşük enerji tüketimiyle verimli sinterleme sağlanır.

Metalurjik veya seramik malzemelerde %100 teorik yoğunluğa ulaşmak SPS teknolojisi ile mümkündür. Çok yüksek yoğunluklar arandığında, bir miktar tane büyümesi gerekir. Bazı malzemeler eklendiğinde yüksek yoğunluk ve düşük seviyede tane büyümesi sağlayan bağlayıcılara ihtiyaç duyar. Fakat bu koşullar için diğer prosesler çok spesifik ve uniform porozite aramaktadırlar. Zamanlı ve titiz bir basınç ile sıcaklık kontrolü sayesinde, SPS yöntemi basılan malzeme bünyesince güçlü partikül bağları yapılandırırken malzeme porozitesini kontrol edebilir [21,22].



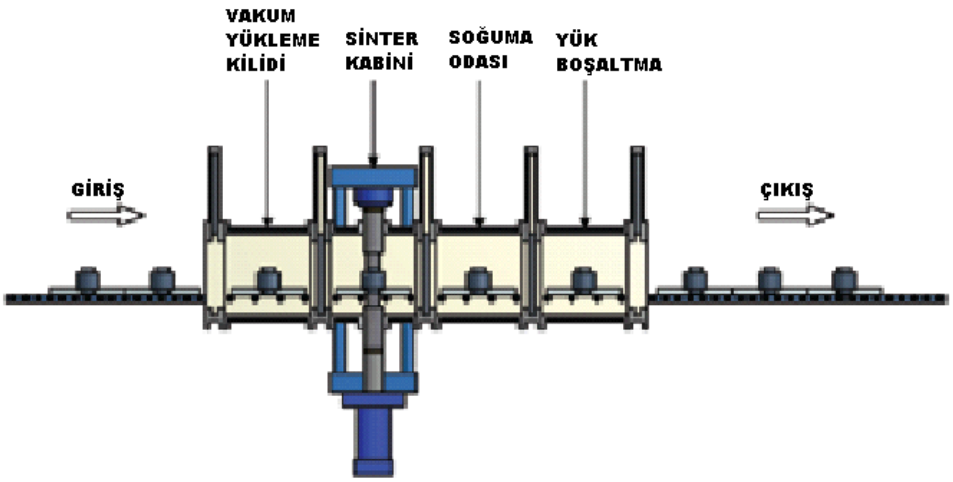
Şekil 3.1: SPS İle Boyun Oluşum Mekanizması [21].

Isı eldesini ve akım alanını SPS sisteminin bir uçtan bir uca olan elektrik direnç mekanizması kontrol etmektedir. Spesifik olarak, bünyesel elektrik direnci sıcaklık ve hacme bağlıdır. Bunlardan ikincisi toz kompaktın sinter esnasında çekilmesine bağlıdır [23].



Şekil 3.2: SPS sistem şeması [23].

SPS diğer proseslerle karşılaştırıldığında %50 – 80 maliyet azlığıyla uygulanabilirdir. Belirli uygulamalarda yöntem konvansiyonel sistemlerle kıyaslandığında 20 kat daha hızlı sinterleme yapabilmektedir. Birçok SPS üretimi, diğer proseslerin saatler sarf ederek tamamladığı çevrimi dakikalar içerisinde nihayete erdirmektedir [22].



Şekil 3.3: Seri Üretim Tipi SPS Modeli [22].

4. ÖRNEK ÇALIŞMALAR

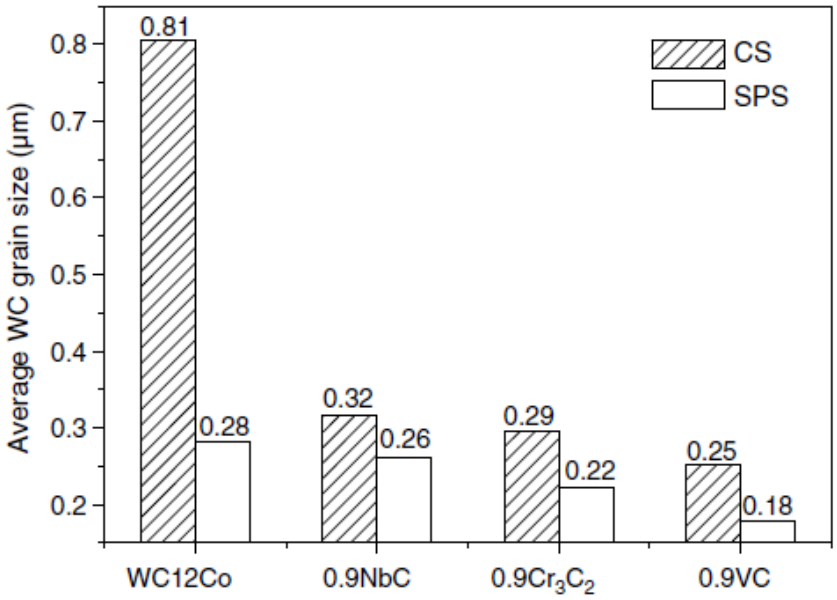
Rafet Emre Özüdoğru'nun yaptığı bir çalışmada WC-Co semente karbür karışımları Sıcak pres ve SPS'de sinterlenmiştir. Co katkısı %5 ve %10 oranlarında kullanılmıştır. Sıcak preste %5 ve %10'luk karışımlar 1350, 1400 ve 1425 ^{o}C'da sinterlenmiştir Sinterleme öncesi tozlara mekanik mukavemet sağlamak için soğuk izostatik preste 150 MPa basınç altında preslenmiştir. Isıtma hızı 20 ^{o}C/dak. olarak uygulanmış olup numuneler istenilen sıcaklıklarda 30 dakika süreyle bekletilmiştir. SPS'de ise karışımlar vakum ortamında 100 ^{o}C/dak. ısıtma hızıyla 1300, 1350 ve 1375 ^{o}C'da 2 dakika bekletme süreleriyle sinterlenmiştir [24].

Hem Sıcak preste hem de SPS de sinterlenen numunelerde sertlik değerleri sıcaklık ile artış gösterirken, Co miktarının artmasıyla düşüş göstermiştir. Sıcak pres numunelerinde en yüksek sertlik değeri 1425 oC'de sinterlenen ve %5 Co içeren numunede 1329 HV olarak, SPS numuneleri içerisinde en yüksek sertlik değeri ise 1375 oC'de sinterlenen %5 Co içeren numunede 2087 HV olarak ölçülmüştür. Elde edilen sertlik değerlerinden de anlaşılacağı gibi SPS numunelerinin sıcak pres numunelerine oranla sertlikleri daha yüksektir [24].

S.G. Huang, L. Li, K. Vanmeensel, O. Van der Biest ve J. Vleugels'in yaptığı başka bir çalışmada tane inceltici malzemeler aynı şartlarda incelenmiş ve etkililikleri gözlemlenmiştir. Bu çalışma için VC, Cr_3C_2 ve NbC tane inceltici katkıları kullanılmıştır. Sinterleme işlemi hem geleneksel yöntemle hem de SPS yöntemiyle uygulanmıştır. Co tüm karışımlarda %12 oranında kullanılmıştır. Tane inceltici tozlar ise her biri %0,9 oranlarında kullanılmıştır. Toz karışımları şu şekildedir:

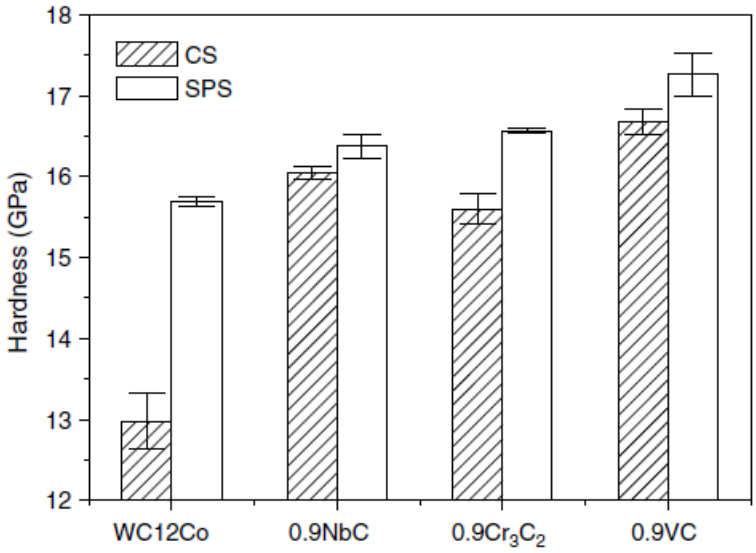
WC-%12Co, WC-%12Co-%0.9VC, WC-%12Co-%0.9NbC, WC-%12Co-%0.9Cr_3C_2
Bu dört ayrı karışım hem SPS'de hem de geleneksel metotla sinterlenmiştir. SPS'de 60 MPa basınç altında 1240 ^{o}C'de 2 dakika beklenerek sinterleme gerçekleşmiştir. Kademeli ısıtma uygulanmış 1050 ^{o}C'e kadar 200 ^{o}C/dak., 1050 ile 1240 arasında ise 100 ^{o}C/dak. ısıtma hızı uygulanmıştır. Geleneksel yöntemde ise karışımlar önce 300 MPa basınç altında preslenerek kompakt hale getirilmiştir.. Daha sonra 1 saat

boyunca 1420 ^{o}C'de vakum altında sinterlemiştir. 20 ^{o}C/dak. 50 ^{o}C/dak. arası hızla soğutulmuştur. Sinterlenen numunelerin tane boyutları ölçülmüştür [25].



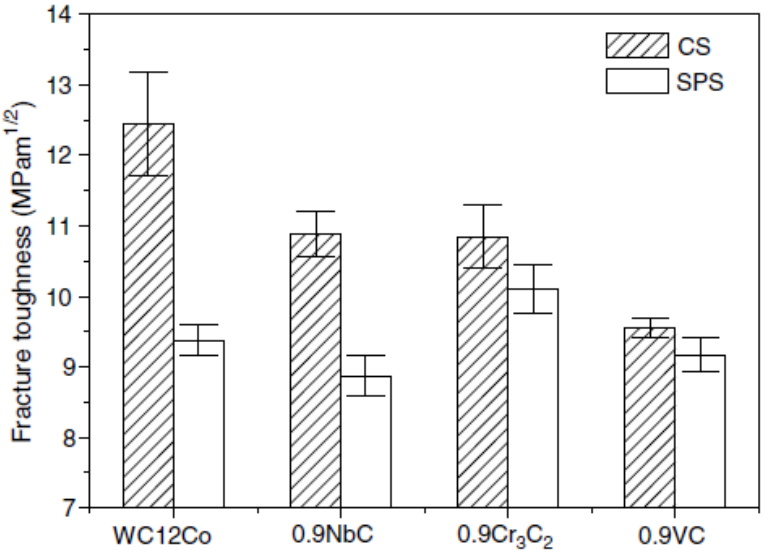
Şekil 4.1: Tüm Numunelere Ait Tane Boyutu Grafiği [25].

Geleneksel yöntemle sinterlenen numunelerin tane boyutları SPS ile sinterlenen numunelere göre çok daha büyük çıkmıştır. SPS ile sinterlemede tane boyu küçülmesi daha çok başarılı olmuştur. Katkılı malzemelerde ise VC katkısı tane boyutunu küçültmede en etkili malzeme olmuştur.



Şekil 4.2: Tüm Numunelere Ait Sertlik Grafiği [25].

Sertlik değerleri de SPS yöntemiyle sinterlenmiş numunelerde daha yüksek çıkmıştır. En yüksek sertlik değerini sağlayan katkı maddesi VC malzemesi olmuştur.



Şekil 4.3: Tüm Numunelere Ait Kırılma Tokluğu Grafiği [25].

Geleneksel yöntemle sinterlenen numunelerde kırılma tokluğu daha yüksek çıkmıştır. SPS yöntemiyle sinterlenen numunelerde VC katkılı numunenin kırılma tokluğu ikinci sıradadır. En yüksek kırılma tokluğu Cr_3C_2 katkılı numuneye aittir [25].

Yine S.G. Huang, L. Li, K. Vanmeensel, O. Van der Biest ve J. Vleugels'e ait bir başka çalışmada ise VC katkı oranı değiştirilerek yapıdaki mekanik özelliklerin değişimi gözlemlenmiştir. VC oranları %1'in altında farklı oranalrda kullanılmıştır. Co oranı yine bu çalışmada da her bir karışımda %12 olarak katılmıştır. Sinterleme işlemi SPS tekniğiyle aynı olan PECS yöntemiyle uygulanmıştır. Toz karışımları şu şekildedir:

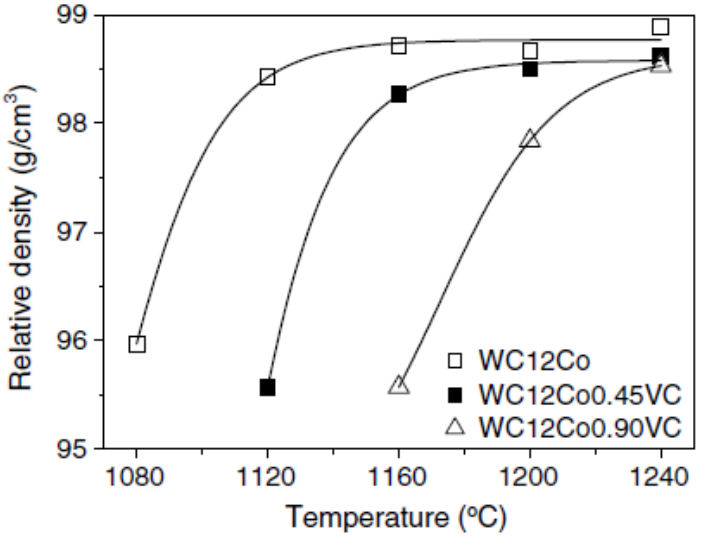
WC-%12Co, WC-%12Co-%0.45VC, WC-%12Co-%0.9VC

Her bir karışım PECS'de 60 MPa basınç altında 1240 ^{o}C'de 2 dakika bekletme süresiyle sinterlenmiştir. Yine bu çalışmada da 1050 ^{o}C'e kadar 200 ^{o}C/dak., 1050 ile 1240 arasında ise 100 ^{o}C/dak. ısıtma hızı uygulanmıştır [12].

Şekil 4.5'de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça teorik yoğunluğa %99 oranlarında yaklaşılmıştır. Teorik yoğunluğa en çok yaklaşılan değer %0.9 VC oranına sahip numunede gözlemlenmiştir.

Sertlik değeri ve kırılma tokluk değerleri en yüksek %0.9 VC katkılı malzemede görülmüştür. %0.9 VC katkılı numunenin sertlik değeri yaklaşık 1730 MPa değerindeyken, %0.4 VC katkılı numunede 1650 MPa, katkısız numunede ise 1600 MPa değerlerindedir. %0.9 VC katkılı numunenin kırılma tokluğu 9,2 MPa

değerlerindedir. Diğer numunelerin kırılma tokluğu değeri ise yaklaşık 9,0 MPa değerlerindedir. Tane boyutları da %0.9, %0.45 katkılı ve katkısız numuneler için sırasıyla 0.28, 0.23 ve 0.18 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler sonucunda ise en uygun numunenin %0.9 VC katkılı numune olduğu belirlenmiştir [12].



Şekil 4.4: Sıcaklık Değişimiyle Rölatif Yoğunluk Değişim Grafiği [12].

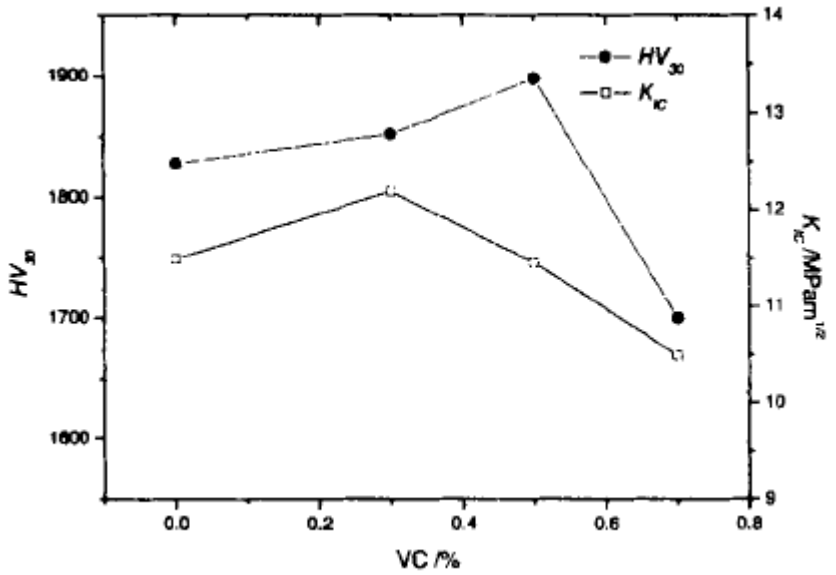
Sun Lan, Jia Cheng-chang, Lin Chen-guang, Cao Rui-jun'a ait bir çalışmada da yine VC oranları %1'in altında farklı oranlarda katılarak SPS tekniğiyle sinterleme gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerdeki Co oranı %11 olarak sabit tutulmuştur ve tüm karışımlar sadece SPS'de sinterlenmiştir. Tüm karışımlar şu şekildedir:

WC-%11Co, WC-%11Co-%0.3VC, WC-%11Co-%0.5VC ve WC-%11Co-%0.7VC

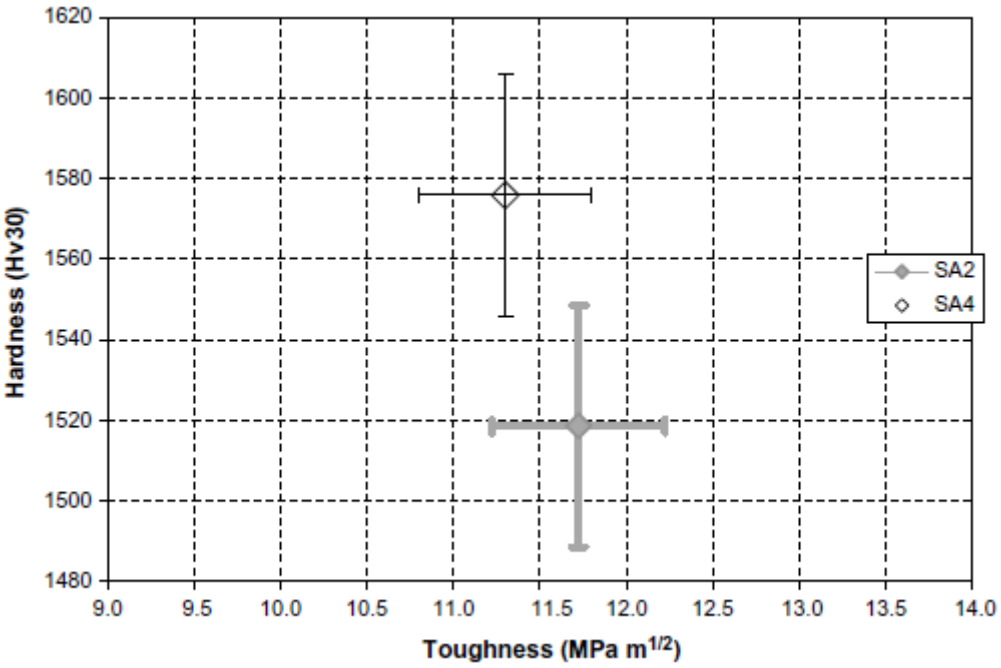
Toz karışımları SPS'de 40 MPa basınç altında vakum ortamında 1250 ^{o}C'de 5 dakika boyunca sinterlenmiştir. Isıtma hızı sabit olup 100 ^{o}C/dak.'dır [26].

Sertlik değeri en yüksek %0.5 VC değerinde elde edilirken, en yüksek kırılma tokluğu dade %0.3 değerinde elde edilmiştir. Oran artımıyla beraber %0.7de kırılma tokluğu ve sertlikte ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir [26].

N.G. Hashe, S. Norgren, H.-O. Andre´n, J.H. Neethling, P.R. Berndt'a ait çalışmada ise %13 Co ve %10 VC oranları kullanılmıştır. Sinterleme geleneksel yöntemlerle 1420 ^{o}C'da 1 saat süreyle hem vakum altında hem de 1000 mbar'lık azot atmosferinde gerçekleştiriliyor [13].



Şekil 4.5: VC Değişimine Göre Sertlik ve Kırılma Tokluğu Grafiği [26].



Şekil 4.6: Azot (SA4) ve Vakum (SA2) ortamında sinterlenmiş numunelere göre sertlik değerleri [13].

Şekil 4.6'da da görüldüğü üzere azotun sertlik ve kırılma tokluğu değeleri üzerinde çok büyük değişikliklere sebep olduğu söylenemez [13].

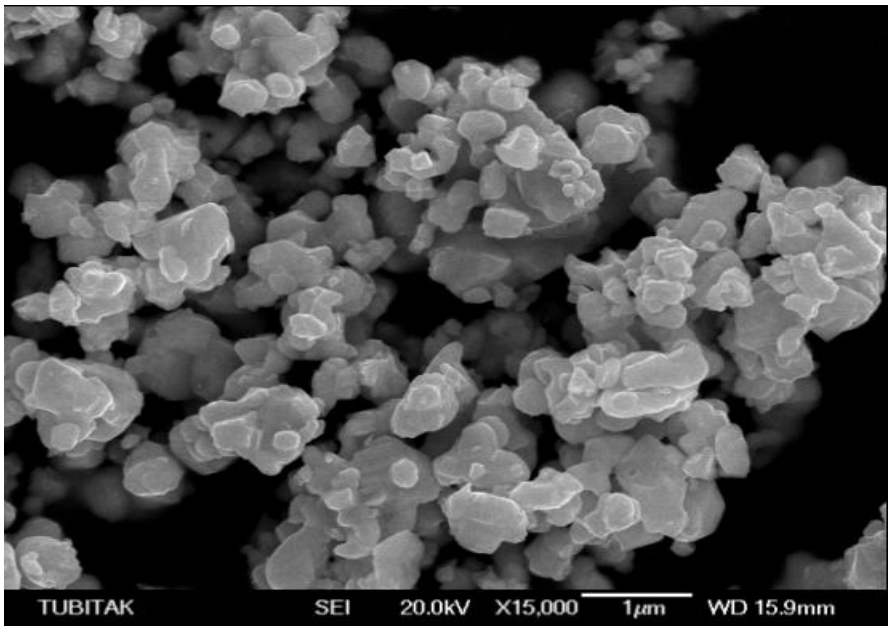
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Hammaddeler

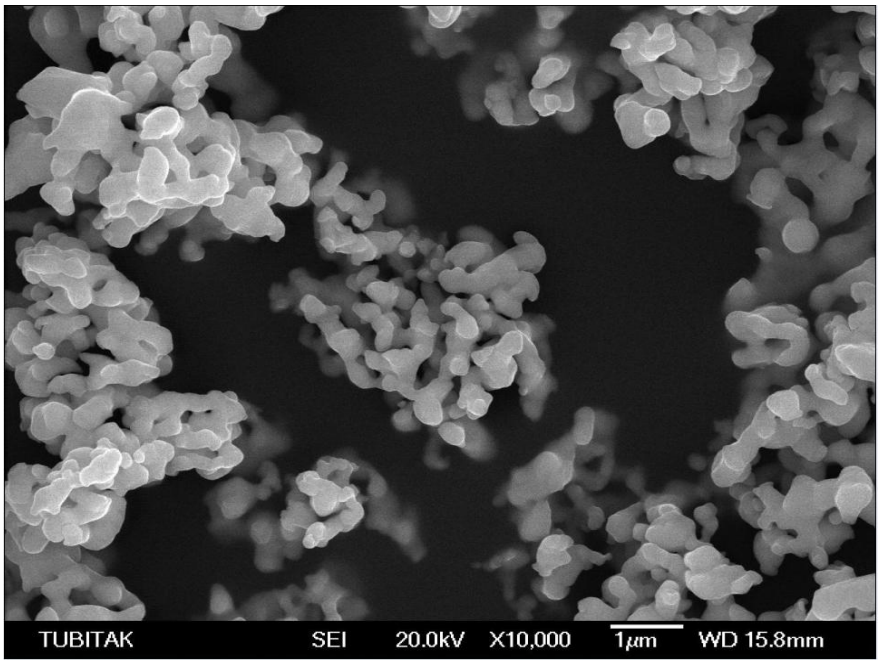
Bu çalışmada başlangıç hammaddesi olarak WC (Inframat), Co tozları (Dr.Fritsch GmbH) ve VC tozu (ABCR GmbH) kullanılmıştır. WC ve Co tozların kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.1.'de, SEM görüntüleri ise Şekil 5.1. ve 5.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1: Kullanılan WC, Co ve VC Tozlarına Ait Özellikler

Toz Malzeme	**Ortalama Tane Boyutu (µm)**	**Saflık**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**İçerdiği Maksimum O_2 Miktarı**
WC	40 – 100 nm	>%99.95	15.8	% 0.6
Co	0.85	>%99.6	8.71	% 0.6
VC	0.8		5.65	



Şekil 5.1: WC Tozuna Ait SEM Görüntüsü (15000X)



Şekil 5.2: Co Tozuna Ait SEM Görüntüsü (10000X)

SEM görüntülerine bakılarak: WC tozlarının köşeli ve keskin kenarlı; Co tozlarının ise daha yuvarlak hatlı, birbirine bağlı kürelerden oluşan bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

5.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Toz karışımları WC-%6Co bilyeler kullanılarak polietilen kaplarda, etanol ile hazırlanmıştır. Toz hazırlama işlemleri için gerekli olan toz miktarları ±0,001g hassasiyete sahip dijital terazide tartılmıştır. Çift eksenli değirmen ile de 24 saat süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi sonrası tozlar etüvde 100ºC' de, 24 saat süre ile kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işleminden sonra tozların granülasyonu için 90 μm elek açıklığına sahip elekler kullanılmıştır. Hazırlanan toz karışımları SPS fırınında (Dr. Sinter marka 7.40MK-V model) belirlenen sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme işlemleri vakum altında gerçekleştirilmiştir. Cihazın uygulayabileceği maksimum yük 1000 kN olup bu yük malzemeye hareketli olan üst panç tarafından uygulanmaktadır. Sinterleme sırasında uygulanacak basınç miktarı malzemeye ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Kullanılacak kalıp sisteminin en dışında grafit gömlek, içerisinde grafit kalıp, en içinde ise numunenin kalıp duvarlarına yapışmasını engelleyen grafit kağıt bulunmaktadır. Kullanılan kalıpların çapı 50 mm'dir. Sinterleme işleminden sonra elde edilen numuneler kumlama cihazı ile kumlama işleminden geçirilmiştir.

Kumlama işleminden sonra metalografik incelemeler için elmas diskli kesme cihazı ile kesme işlemi yapılmıştır.

5.3. Deneylerin Yapılışı ve Karakterizasyon Çalışmaları

İlk etapta farklı oranlardaki toz karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan toz karışımlarının ağırlıkça oranları şu şekildedir:

WC-%6Co, WC-%6Co-%0.3VC, WC-%6Co-%0.6VC, WC-%6Co-%0.9VC, WC-%6Co-%3VC, WC-%6Co-%6VC, WC-%6Co-%9VC

Her bir toz hazırlamanmadan önce bir nceki karışımın sinterlenmesi, mekanik testleri ve metalografik incelemelerin sonuçlanması beklenmiştir. Bütün numuneler SPS'de 60 Mpa basınç altında vakum ortamında sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı her bir numune için 1240 ^{o}C 1320 ^{o}C olup bekleme süresi 5 dk. olarak tayin edilmiştir.

Sinterleme işlemleri maksimum 1000 kN yük ve 10000 A akım kapasiteli SPS cihazında yapılmıştır. Sinterleme işlemlerinde kalıp olarak 50 mm çaplı grafit kalıplar kullanılmıştır. Sinterleme öncesi bütün tozlar 5 mm kalınlıkta, 50 mm çapta olacak şekilde hazırlanmıştır. Grafit kalıba yerleştirilmesi sırasında kalıba yapışma olmaması için karbon kağıtlar kullanılmıştır. Kalıba alınmış numuneler fırına yerleştirilmeden önce yaklaşık 2 MPa basınç uygulanarak kompaktlama işlemine tabi tutulmuştur. Kompaktlanmış numune fırına yerleştirildikten sonra sistem vakum altına alınmıştır. Deneysel çalışmalarda sabit hızlı bir ısıtma uygulanmıştır, ısıtma hızı ortalama olarak 100^{o}C/dak'dır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra sistem kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Ayrıca 1320 ^{o}C'de 1000 mbar'lık azot atmosferinde her bir karışımın sinterlenmesi gerçekleştirilmiştir.
Daha sonra malzemelerin fiziksel, mekanik ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Elde edilen ürünler yoğunluk, sertlik ve mikroyapı analizi çalışmalarıyla karakterize edilmiştir.

SPS yöntemiyle elde edilen numunelere karakterizasyon çalışmaları dahilinde

- Yoğunluk ölçümü
- Sertlik ölçümü
- Kırılma tokluğu ölçümü
- Tane boyutu ölçümü ve Mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.



Resim 5.1: Dr. Sinter 7.40 MK-V Marka SPS Cihazı

5.3.1. Yoğunluk Ölçümleri

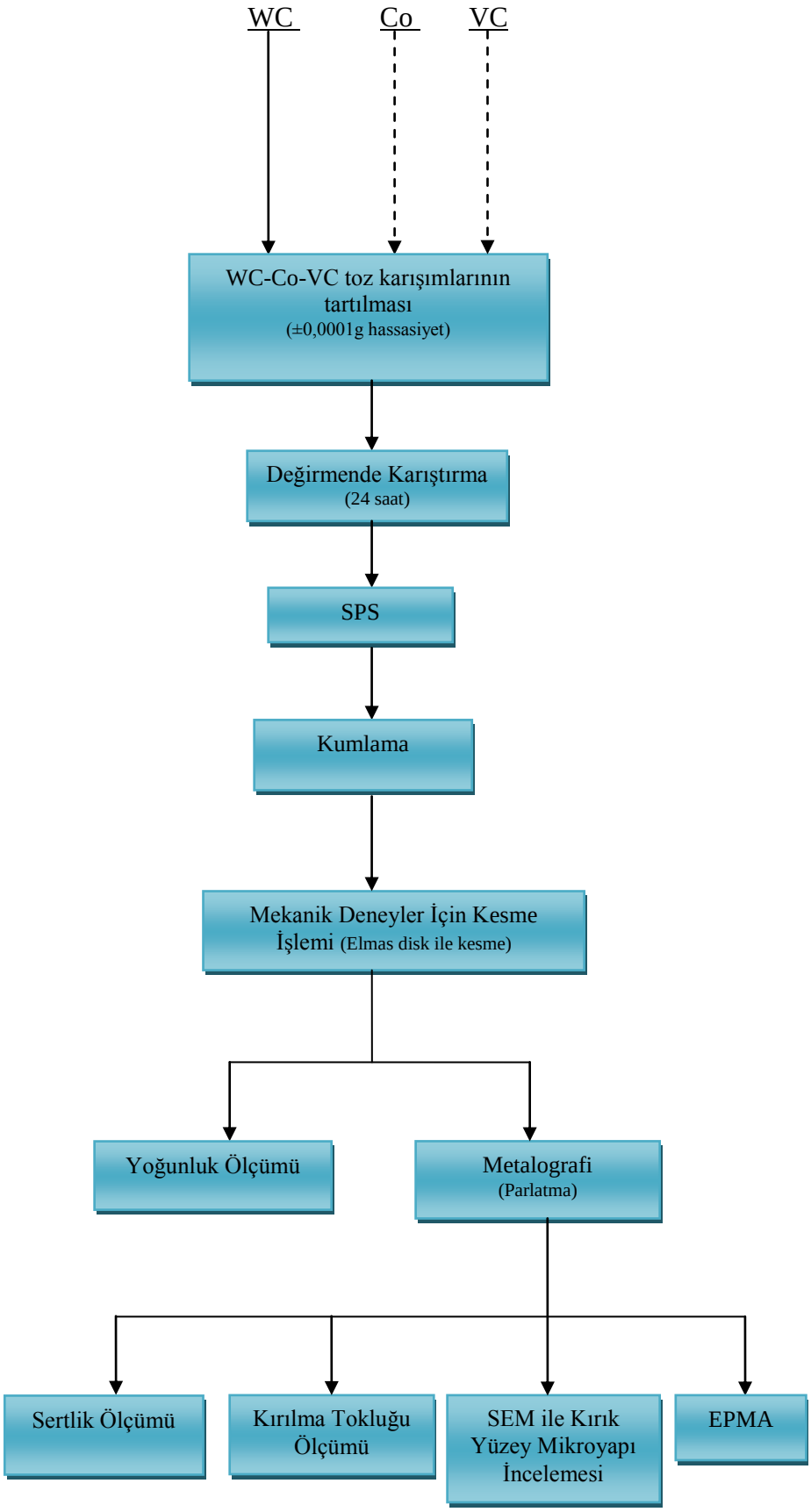
Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümü AND marka 1653 model yoğunluk ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Cihazın çalışma prensibine göre numunelerin önce kuru ağırlıkları tartılır daha sonra sudaki ağırlıkları ölçülerek Denklem 5.1.' deki Archimed Kanunu ile numunelerin yoğunlukları belirlenir.

$$d = \frac{W_A}{(W_A - W_B)} \times d_{su} \qquad \textbf{(5.1)}$$

W_A: Numunenin havadaki ağırlığı

W_B: Numunenin sudaki ağırlığı

d_{su}: Suyun yoğunluğu



Şekil 5.3: Deneysel Çalışmalar Akış Şeması

5.3.2. Sertlik Ölçümleri

Elmas disk ile kesilen numunelerden uygun boyutta parçalar alınarak metalografi işlemlerine tabi tutulmuştur. Parlatma yüzeyi olarak kesim yüzeyleri seçilmiştir. Struers marka parlatma çuhaları kullanılmıştır. Sırasıyla Piano, Allegro, Largo ve Dac çuahalarında parlatma işlemi yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin sertlikleri Struers marka Duramin A300 model mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Uygulanan yöntem Vickers sertlik ölçme yöntemi olup yük 2 kg olarak seçilmiştir. Sertlik ölçme işlemi uygulamalarında her bir sertlik değerine karşı oluşan ortalama çatlak boyları da ölçülmüştür.

5.3.3. Kırılma Tokluğu Ölçümleri

Elde edilen ortalama çatlak boyları değerleri Denklem 5.2.' ye göre hesaplanmıştır.

$$K_C = 0.016\left(\frac{E}{H_v}\right)^{1/2}\left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \qquad \textbf{(5.2)}[27]$$

K_C: Kırılma tokluğu ($MNm^{-3/2}$)

E: Young modülü (GPa)

H_v: Sertlik (N/mm^2)

P: Uygulanan yük (N)

C: Ortalama çatlak boyu (mm)

5.3.4. Tane Boyutu Ölçümleri

Elde edilen SEM görüntüleri sonucunda görüntüler üzerinden yapılan ölçümler sonucunda ortalama alınarak intercept metodu ile ortalama tane boyutu ölçümü yapılmıştır

6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

6.1. Yoğunluk Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri bölüm 5.3.1.'de anlatıldığı şekilde Archimed yöntemiyle ölçülmüştür. Elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 6.1. ve Çizelge 6.2.'de gösterilmiştir.

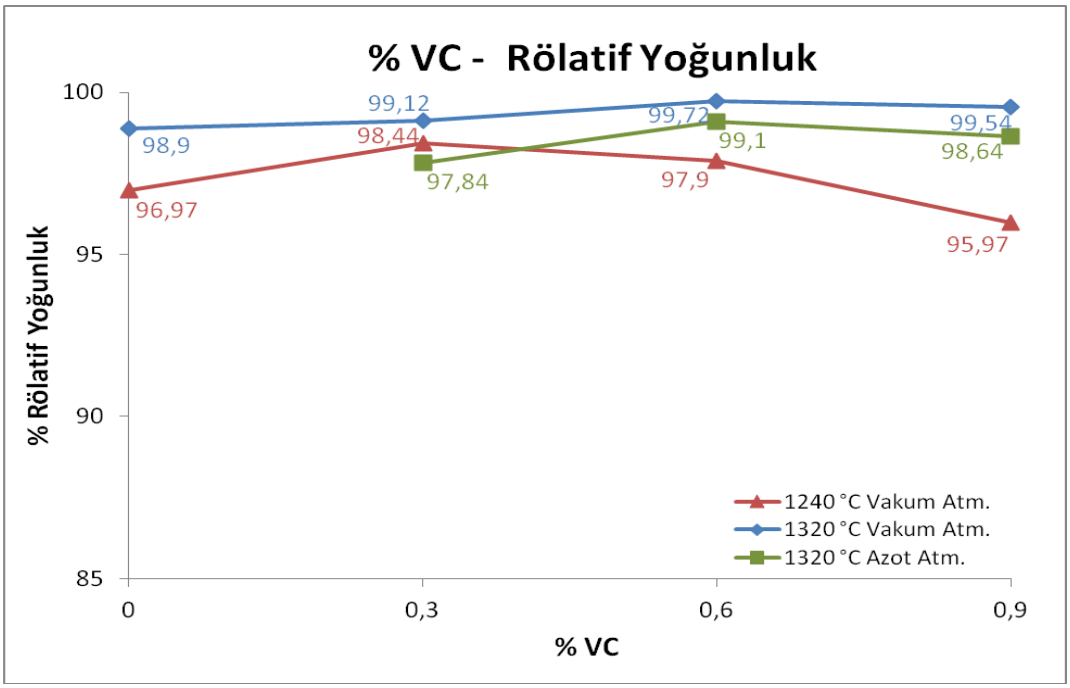
Çizelge 6.1: 1240 ^{o}Cda Sinterlenmiş Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri

Deney No	Numune (% Ağırlıkça)	Sıcaklık ($^{\circ}$C) ve Basınç (MPa)	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Yoğunluk (g/cm^3)	Rölatif Yoğunluk (%)
No 1	WC-%6Co	1240 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,37 g/cm^3	11,60 g/cm^3	% 96,97
No 2	WC-%6Co-%0,3VC	1240 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,34 g/cm^3	15,11 g/cm^3	% 98,44
No 3	WC-%6Co-%0,6VC	1240 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,31 g/cm^3	14,99 g/cm^3	%97,9
No 4	WC-%6Co-%0,9VC	1240 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,28 g/cm^3	14,58 g/cm^3	% 95,37
No 5	WC-%6Co-%3VC	1240 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,07 g/cm^3	13,92 g/cm^3	% 92,35
No 6	WC-%6Co-%6VC	1240 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	14,77 g/cm^3	13,23 g/cm^3	% 89,59
No 7	WC-%6Co-%9VC	1240 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	14,46 g/cm^3	12,66 g/cm^3	%87,52

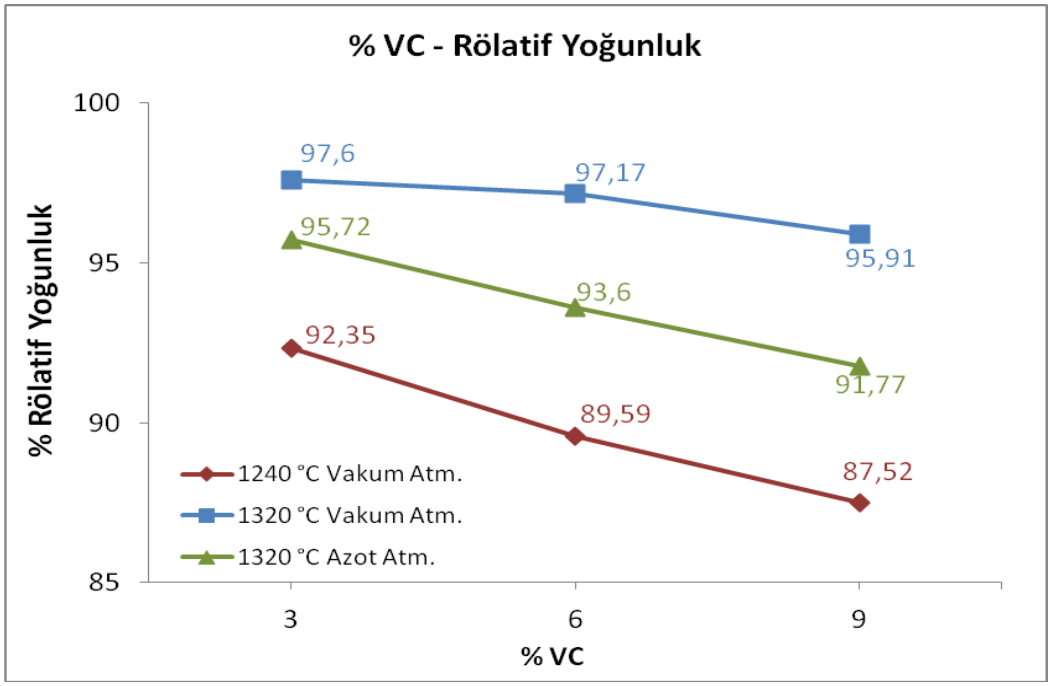
Çizelge 6.2: 1320 ^{o}Cda Vakum Ortamında ve Azot Atmosferinde Sinterlenmiş Numunelere Ait Yoğunluk Değerleri

Deney No	Numune (% Ağırlıkça)	Sıcaklık ($^{\circ}$C) ve Basınç (MPa)	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	Yoğunluk (g/cm^3)	Rölatif Yoğunluk (%)	Rölatif Yoğunluk (Azot Atm.) (%)
No 8	WC-%6Co	1320 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,37 g/cm^3	15,2 g/cm^3	% 98,9	
No 9	WC-%6Co-%0,3VC	1320 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,34 g/cm^3	15,21 g/cm^3	% 99,12	**No 15** % 97,84
No 10	WC-%6Co-%0,6VC	1320 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,31 g/cm^3	15,27 g/cm^3	%99,72	**No 16** % 99,1
No 11	WC-%6Co-%0,9VC	1320 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,28 g/cm^3	15,21 g/cm^3	% 99,54	**No 17** % 98,64
No 12	WC-%6Co-%3VC	1320 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	15,07 g/cm^3	14,71 g/cm^3	% 97,6	**No 18** % 95,72
No 13	WC-%6Co-%6VC	1320 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	14,77 g/cm^3	14,35 g/cm^3	% 97,17	**No 19** % 93,6
No 14	WC-%6Co-%9VC	1320 °C, 60 MPa 100 °C/dk ısıtma	14,46 g/cm^3	13,74 g/cm^3	% 95,11	**No 20** % 90,77

1240 ^{o}C'de sinterlenen numunelerin rölatif yoğunlukları düşük çıkmıştır. Yani yoğunlukları teorik yoğunluktan oldukça farklı çıkmıştır. 2 numaralı numunede (WC-%6Co-%0,3VC) en iyi teorik yoğunluk değeri elde edilmiştir. Rölatif yoğunluğu % 98,44 değerinde çıkmıştır. Bir sonraki en iyi yoğunluk değeri ise %97,9 ile 3 numaralı numunede (WC-%6Co-%0,6VC) gözlemlenmiştir. 1240 ^{o}C'de rölatif yoğunlukların düşük çıkması sebebiyle her bir karışım ayrıca 1320 ^{o}C'de sinterlenmiştir. 1320 ^{o}C'de istenilen rölatif yoğunluklara ulaşılmıştır. En yüksek rölatif yoğunluk değeri %99,72 ile %0,6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. Ona en yakın değer ise %99,54 ile %0,9 VC katkılı numunede görülmüştür.



Şekil 6.1: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Rölatif Yoğunluklarına %1'in Altında VC Katkısının Etkisi



Şekil 6.2: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Rölatif Yoğunluklarına %1'in Üzerinde VC Katkısının Etkisi

Karışımlar ayrıca 1320 ^{o}C'de azot atmosferinde sinterlenmiştir. Azot atmosferinde sinterlenen numunelerin rölatif yoğunlukları vakum ortamında sinterlenen numunelere göre düşük çıkmıştır. Bunun sebebi azot atmosferinin sinterlemeyi

güçleştirdiği söylenebilir. Azot atmosferinde de en yüksek rölatif yoğunluk %99,1 ile %0,6 VC katkılı numunede görülmüştür. Ona en yakın değer ise %98,64 değeri ile %0,9 VC katkılı numunede ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sinterleme atmosferlerinde sinterlenen numunelerde, görüldüğü üzere, en iyi sonuçlar %0,6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir.

Değişen sıcaklık ve sinterleme atmosferlerine karşın, VC oranı %1'in üstüne çıkıldıkça rölatif yoğunluklarda düşüşler gözlemlenmiştir. Bunun bir sebebi yapıda meydana gelen farklı W ve V oranına sahip ve farklı kafes parametrelerine sahip $(W,V)C_x$ yapılarının meydana gelmesidir. Bu yapıların farklılığı ve fazlalığı sebebiyle VC miktarı arttıkça teorik yoğunluktan uzaklaşılmıştır. VC oranının artmasıyla $(W,V)C_x$ taneleri de artmakta ve yapıları büyümektedir. Farklı kafes parametrelerine sahip bu yapılar arasında kontrolsüz dislokasyonlar meydana gelmiş ve bu dislokasyonlar sebebiyle de rölatif yoğunluk VC oranı arttıkça düşüş göstermiştir. Kafes parametrelerinin her tanede değişiklik göstermesiyle beraber yoğunluk saptaması sağlıksız bir hal almaya başlamıştır.

6.2. Sertlik Ölçüm Değerlerinin ve Kırılma Tokluk Değerlerinin İrdelenmesi

Elmas diskli kesme cihazı ile kesilen numunelerden uygun boyutlarda parçalar alınarak sıcak bakalite alınmıştır. Daha sonra bu bakalitler Piano, Allegro, Largo ve Dac parlatmalarına tabi tutulmuştur. Parlatma sırasında Allegro ve Largo için 0,9 μm, Dac 0,3 μm elmas solüsyon sıvısı kullanılmıştır. Nihai parlatmaya ulaşan numunelerin mikrosertlik cihazında vickers sertlik değerleri ölçülmüştür.

Mikrosertlik cihazında yapılan sertlik ölçüm işlemleri sırasında elde edilen çatlak boylarına bağlı olarak 5.3.3.' te anlatıldığı şekilde numunelerin kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

Numunelere ait sertlik değerleri ve kırılma toklukları Çizelge 6.3. ve Çizelge 6.4.'de gösterilmiştir.

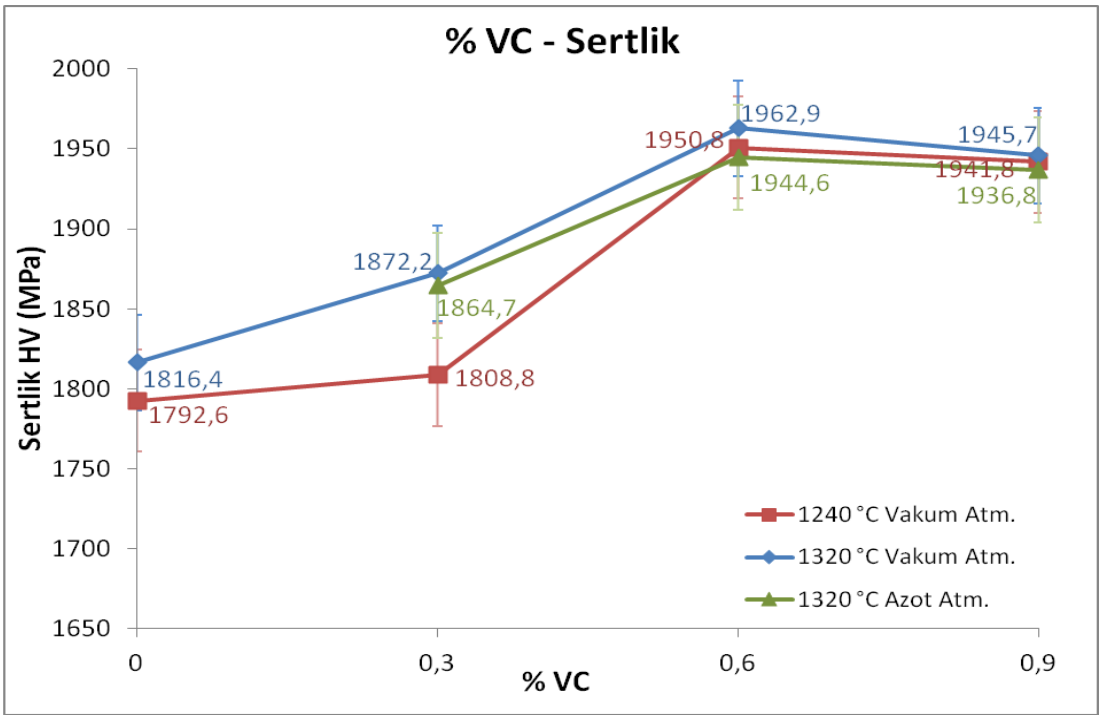
1240 ^{o}C'da yüksek rölatif yoğunluklara ulaşılamaması sebebiyle sertlik değerleri de 1320 ^{o}C'da sinterlenmiş numunelere göre bir miktar düşük çıkmıştır.1240 ^{o}C'da sinterlenmiş numuneler arasında en yüksek sertlik değeri 1950,8 MPa ile %0,6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. En yakın değer %0,9 VC katkılı numunede 1941,8 MPa olarak ölçülmüştür.

Çizelge 6.3: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş Numunelere ait Sertlik ve Kırılma Tokluğu Değerleri

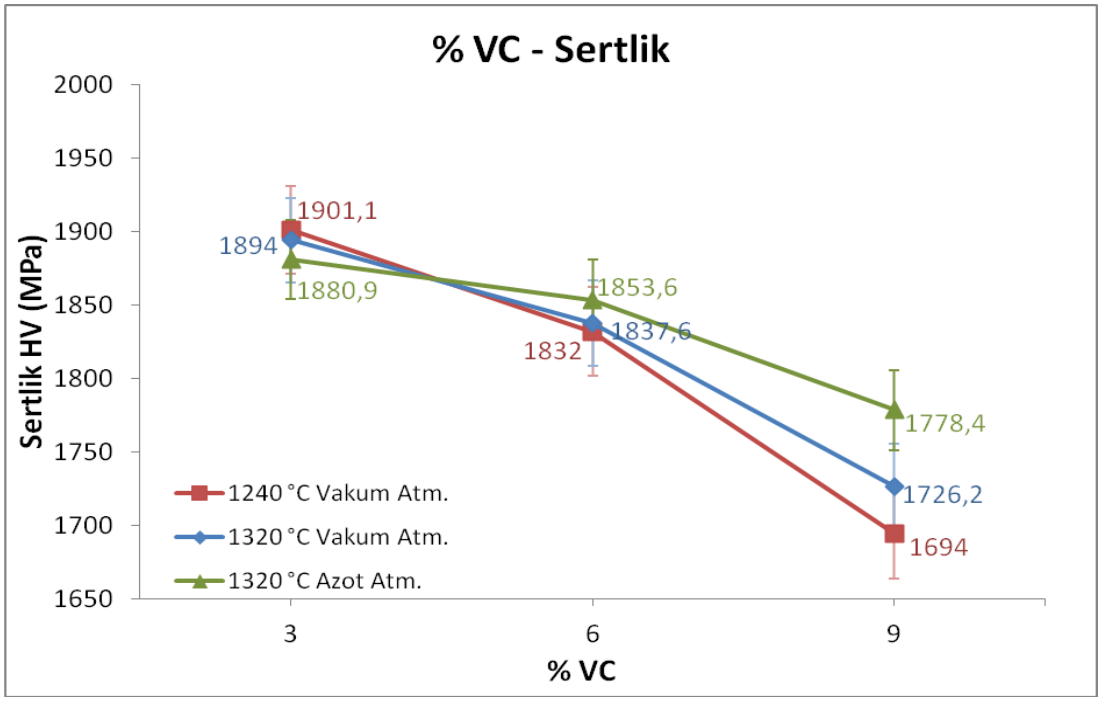
	Numune 1240 °C	Kırılma Tokluğu (MPa)	Sertlik HV (MPa)
No 1	WC-%6Co	11,53	1792,9
No 2	WC-%6Co-%0,3VC	12,22	1808,8
No 3	WC-%6Co-%0,6VC	11,81	1950,8
No 5	WC-%6Co-%0,9VC	11,69	1941,8
No 6	WC-%6Co-%3VC	9,1	1901,1
No 4	WC-%6Co-%6VC	9,1	1832
No 7	WC-%6Co-%9VC	8,02	1694

Çizelge 6.4: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde ve Azot Atmosferinde Sinterlenmiş Numunelere ait Sertlik ve Kırılma Tokluğu Değerleri

		Kırılma Tokluğu (MPa)		Sertlik HV (MPa)	
	Numune 1320 °C	Vakum ort.	Azot ort.	Vakum ort.	Azot ort.
No 8	WC-%6Co	12,32	-	1816,4	-
No 9 - 15	WC-%6Co-%0,3VC	13,05	13,07	1872,2	1864,7
No 10 - 16	WC-%6Co-%0,6VC	13,04	12,99	1962,9	1944,6
No 11 - 17	WC-%6Co-%0,9VC	11,6	12,71	1945,7	1936,8
No 12 - 18	WC-%6Co-%3VC	8,38	9,9	1894	1880,9
No 13 - 19	WC-%6Co-%6VC	9,2	10,11	1837,6	1853,6
No 14 - 20	WC-%6Co-%9VC	8,27	9,6	1726,2	1778,4



Şekil 6.3: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Sertliklerine %1'in Altında VC Katkısının Etkisi



Şekil 6.4: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Sertliklerine %1'in Üzerinde VC Katkısının Etkisi

1320 ^{o}C'de sinterlenen numunelerin sertlik değerleri 1240 ^{o}C'de sinterlenen numunelere göre daha yüksektir. Fakat değerler birbirine çok yakın çıkmıştır. En yüksek sertlik değeri 1962,9 MPa ile %0,6 VC katkılı numuneye aittir. En yakın

değer ise 1945,7 MPa değeri ile %0,9 VC katkılı numuneye aittir. 1320 ^{o}C'de karışımlar ayrıca vakum atmosferi dışında azot atmosferinde de sinterlenmiştir. Azot atmosferinde sinterlenen numunelerin sertlik değerleri vakum ortamında sinterlenen karışımların sertliklerine yakın çıkmıştır. En yüksek değer 1944,6 MPa değeri ile %0,6 VC katkılı numunede ve ikinci değer olarak da 1936,8 MPa değeri ile %0,9 MPa değerinde görülmüştür.

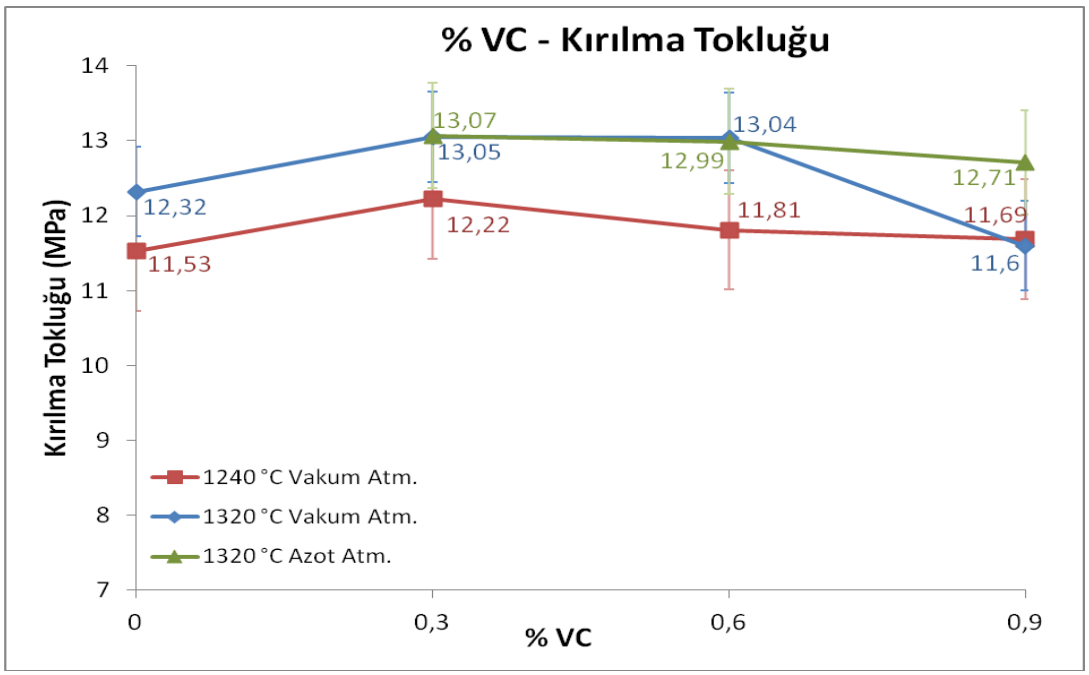
Elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı üzere en yüksek sertlik değerleri %0,6 VC katkılı numunelerde görülmüştür. En yakın değerler de %0,9 VC katkılı numunelerde gözlemlenmiştir. Bu en etkili değerler dikkate alındığında en yüksek değerler 1320 ^{o}C vakum atmosferinde sinterlemelerinde ölçülmüştür. 1320 ^{o}C azot atmosferinde sinterlenenler ise 1240 ^{o}C vakum atmosferinde sinterlemelerine göre daha düşük çıkmıştır. Fakat değerler birbirine çok yakındır. Sertlik grafiklerinde de görüldüğü gibi ölçülen değerlerin standart sapmaları birbirlerine den konumdadır ve iç içedir. Bu sebeplerden dolayı bu farklılıkların göz önünde bulundurulması sağlıklı değildir.

Yüksek VC katkılı karışımlarda %1'in üzerinde %3, %6 ve %9 VC katkılı numunelerde sertlik ciddi bir düşüş göstermiştir. Bu oranlarda 1240 ^{o}C ve 1320 ^{o}C'da vakum altında sinterlenen ve 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenen numunelerin aynı VC oranlarında, %1'in altındaki numunelerde olduğu gibi birbirine yakın çıkmıştır. Ayrıca standart sapmaları iç içe olduğundan sertlik değerlerinin birbiri arasında pek bir farklılık olmadığı söylenebilir.

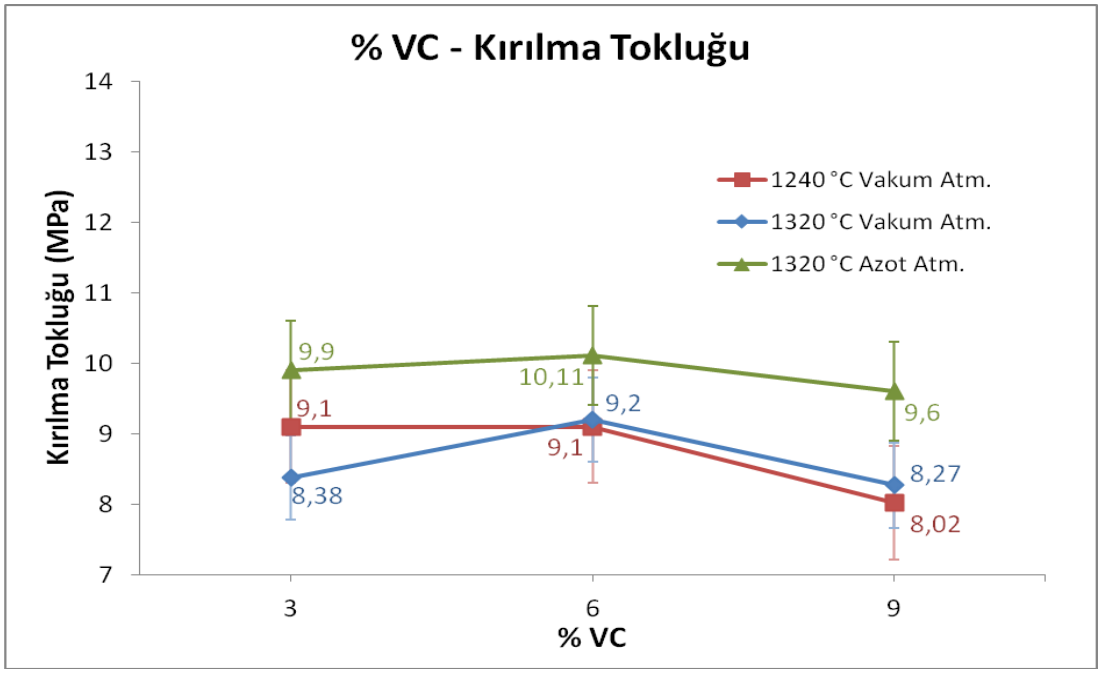
Şekil 6.5.'de görüldüğü üzere en 1240 ^{o}C'da kırılma toklukları 1320 ^{o}C'da vakum altında sinterlenen ve azot atmosferinde sinterlenen numunelere göre düşük çıkmıştır. Fakat bu farklar çok azdır. Ayrıca standart sapma değerleri göz önüne alındığında, sapmalar birbirine çok yakındır. Bunun yanında 1240 ^{o}C'da sinterlenen numunelerde kırılma tokluğunun düşük çıkmasını, rölatif yoğunlukların düşük çıkmasına yani iyi bir sinterleme süreci geçirmemiş olmalarına bağlayabiliriz.

1240 ^{o}C'da en yüksek kırılma tokluğu değeri 12,22 MPa ile %0,3 VC katkılı numunede ve ona en yakın değer ise 11,81 MPa değeri ile %0,6 VC katkılı numunede gözlenmiştir. 1320 ^{o}C'da vakum atmosferinde sinterlenen numunelerde ise en yüksek değer, 13,05 MPa ile %0,3 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. İkinci en yüksek değer ise ona çok yakın değerde olan %0,6 VC katkılı numunedir ve tokluğu 13,04 MPa'dır. 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenen numunelerde ise en

yüksek kırılma tokluğu değeri 13,07 MPa ile %0,3 VC katkılı numunede, bir sonraki en yüksek değer ise 12,99 MPa ile %0,6 VC katkılı numunede gözlemlenmiştir.



Şekil 6.5: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Kırılma Tokluklarına %1'in Altında VC Katkısının Etkisi



Şekil 6.6: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Kırılma Tokluklarına %1'in Üzerinde VC Katkısının Etkisi

Genel itibariyle en yüksek kırılma tokluğu değerleri %0,3 VC katkılı numunelerde görülmüştür. En yakın değerler ise %0,6 VC katkılı numunelerde gözlemlenmiştir.

En yüksek değerler ise 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenen numunelerde görülmüştür. Fakat aynı sıcaklıkta vakum atmosferinde sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu değerleriyle birbirlerine çok yakındırlar. %1'in üzerinde %3, %6 ve %9 VC katkılı numunelerde ise kırılma tokluğu her bir sıcaklık ve atmosferde düşüş göstermiştir.

Yüksek VC katkılı numunelerde (%3,%6 ve %9) setliğin ve kırılma tokluğunun düşüş göstermesinin sebebi, VC katkısının bu oranlarda tane küçültme etkisini kaybetmesi olarak gösterilebilir. Bu oranlarda bir kısım VC, WC taneleri ile beraber $(W,V)C_x$ tanelerini oluşturmuştur. Bu taneler çok büyük yapılardadır. Yapı içerisinde orantısız tane büyüklükleri oluşmuştur. Ayrıca oluşan bu $(W,V)C_x$ taneleri farklı kafes parametrelerine sahip olduğundan dolayı, kafes parametreleri arasında çekirdek çember yapısı dediğimiz dislokasyonlar meydana gelmiştir. Bu sebeplerden dolayı ve tane küçültme etkisinin ters yönde ilerlemesi sonucu bu oranlarda sertlik ve kırılma tokluğu büyük bir düşüş göstermiştir.

$(W,V)C_x$ tanelerinin gittikçe büyümesidir. Bu durum da sertliği çok fazla düşürmüştür.

6.3. EPMA Ölçümlerinin İrdelenmesi

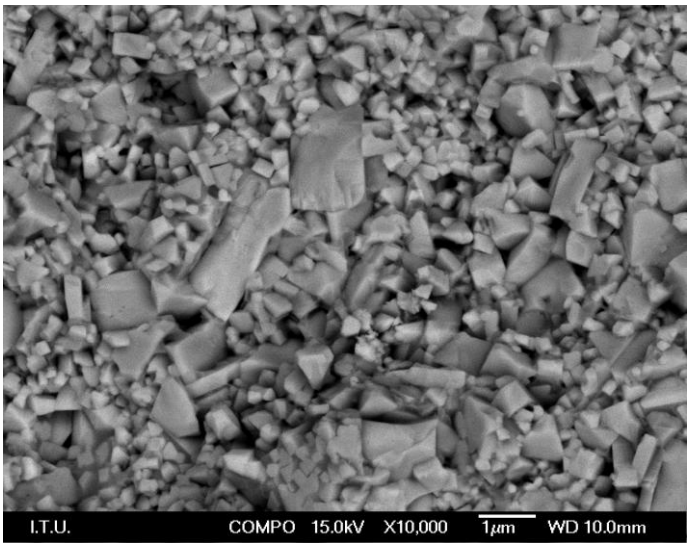
EPMA analizör cihazında 1320 ^{o}C'da vakum atmosferinde sinterlenen %0,6 VC katkılı numune, 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenen %0,6 ve %0,9 VC katkılı numunelere konsantrasyon ölçümü yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.5.'de görülmektedir. EPMA sonuçlarında karbon oranlarının hesaplananlardan yüksek çıkması üzerine karbon analizi yapılmıştır. Karbon analizi sonucu vakum atmosferinde sinterlenmiş %0,6 VC katkılı numune için karbon oranı %5,87, azot atmosferinde sinterlenmiş %0,6 VC katkılı numune için ise bu oran %5,92 olarak bulunmuştur ve bu oranlar hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Çizelge 6.5: EPMA Elementsel Konsantrasyon Ölçümleri

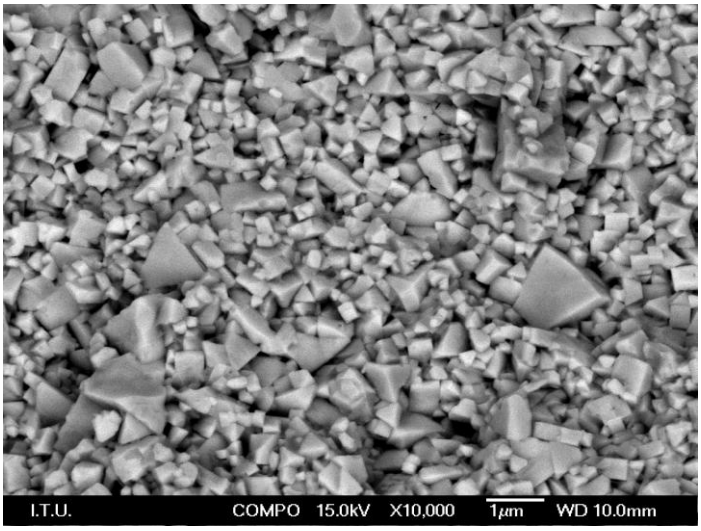
	1320 ^{o}C, %6 VC (Vakum Atm.)		1320 ^{o}C, %6 VC (Azot Atm.)	1320 ^{o}C, %9 VC (Azot Atm.)
% C	10,12	%C	13,81	9,95
%V	5,24	%V	6,17	2,95
%Co	5,18	%Co	5,41	6,05
%W	79,45	%W	74,6	81,03
		%N	0	0

EPMA ölçüm sonuçlarına göre, dikkat edilecek en önemli nokta azot atmosferinde sinterlenen numunelerde azot bulunamamasıdır. Azot atmosferinde sinterleme yapmamızın en önemli amacı yüksek VC oranlarında oluşan iri taneli $(W,V)C_x$ yapılarını daha küçük yapılarda olan $(W,V)C_x,N_y$ yapılarına dönüştürmekti. Böylece VC'nin tersine yaratmış olduğu olumsuz durum düzeltilecekti. Fakat yapıda azota rastlanmamıştır. Bu sebeplerle vakum ortamında yapılan sinterlemelerle azot ortamında yapılan sinterlemelerin kırılma tokluğu ve sertlik değerleri birbirine çok yakın ve hatta hemen hemen birbirinin aynısı çıkmıştır.

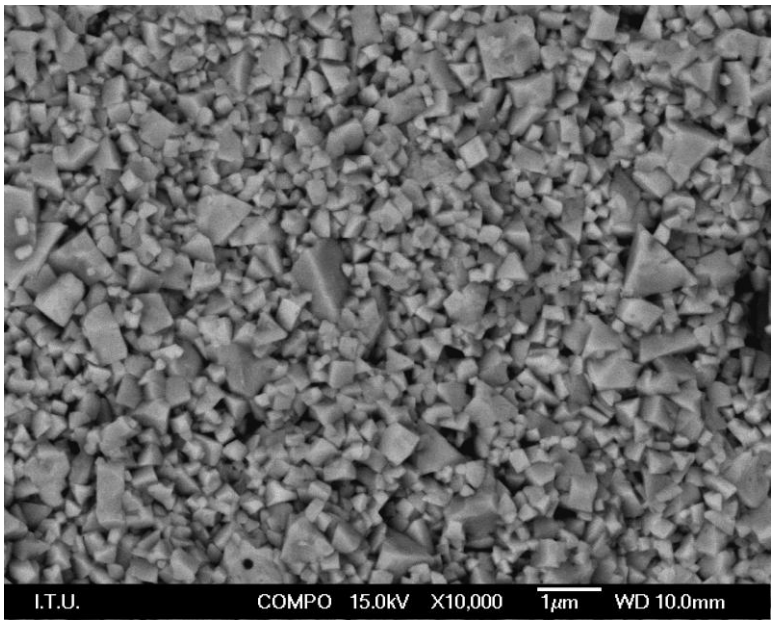
6.4. SEM Analizlerinin İrdelenmesi



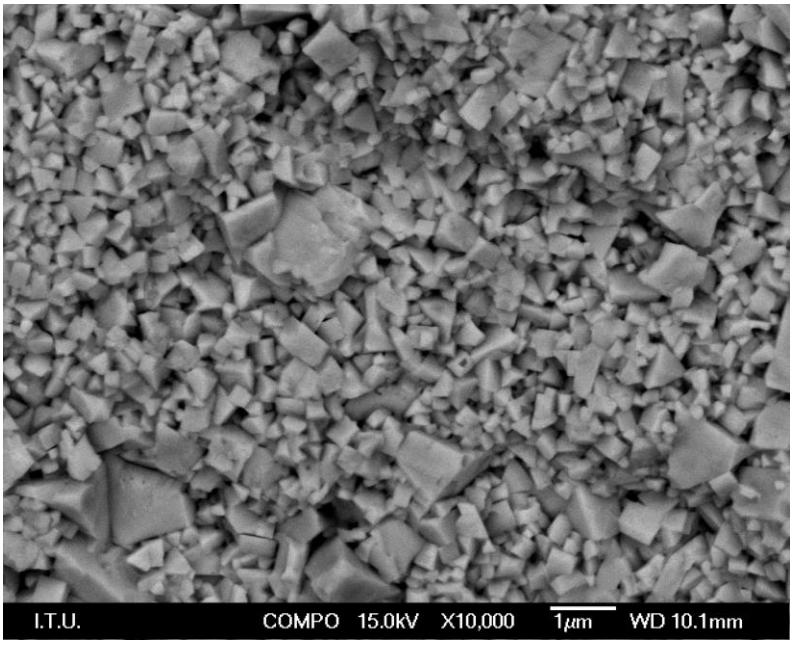
Şekil 6.7: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş VC Katkısız Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü



Şekil 6.8: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş %0,3 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü



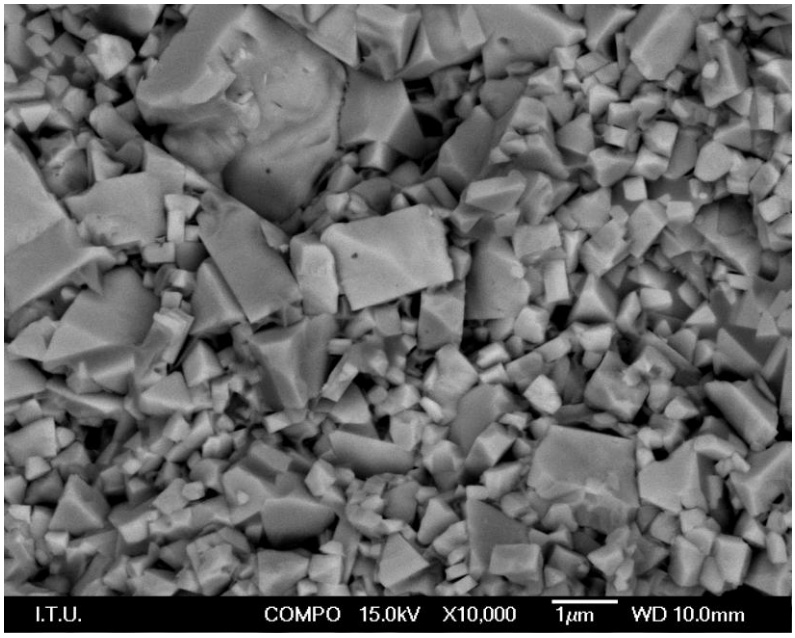
Şekil 6.9: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş %0,6 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü



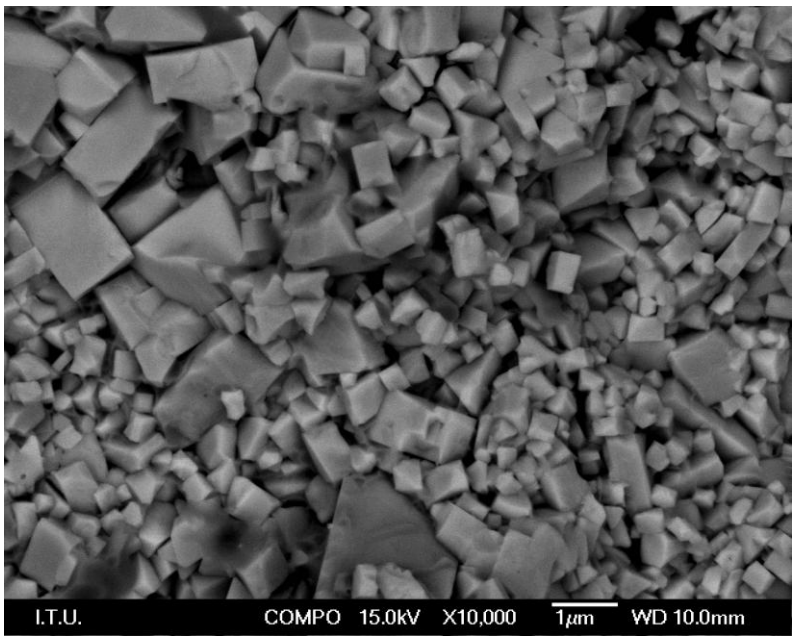
Şekil 6.10: 1240 ^{o}C'da Sinterlenmiş %0,9 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü

Bütün numuneler kırılarak her birinden kırık yüzey mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir. 1240 ^{o}C'da sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey görüntülerinden görüleceği üzere tane boyutları %0,6VC yapısında gittikçe daha da küçülmüştür. %0,9 VC katkısına geçildiğinde tekrar bir önceki haline geçtiği gözlemlenmiştir. 1320 ^{o}C'da vakum altında sinterlenen numunelerde de %0,6 VC katkılı numunenin kırık yüzey görüntülerinde taneler, VC katkısız numunenin kırık yüzey görüntülerine göre daha küçük çıkmıştır. Bu bilgiler ışında tane küçülmesi olduğu söylenebilir.

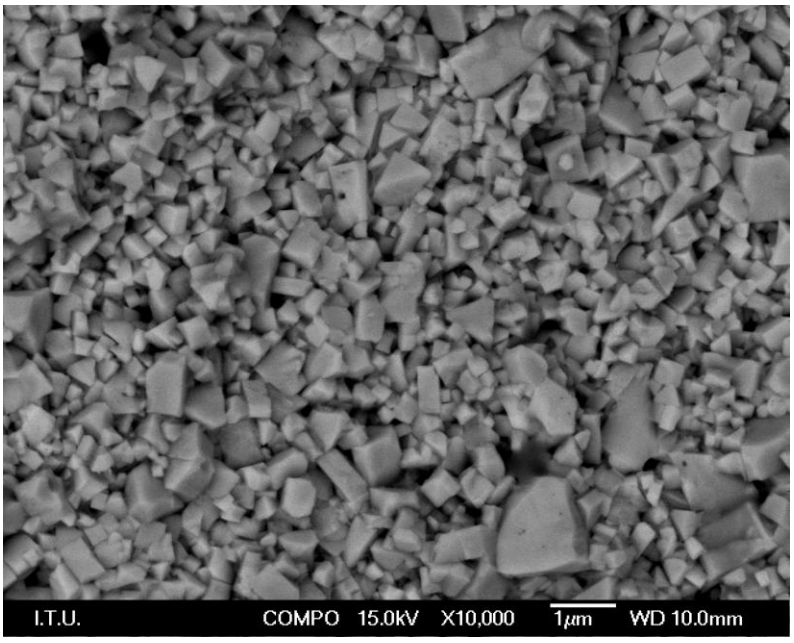
Fakat %0,9 VC katkılı numunede yine tane büyümesi meydana gelmiştir. İşte bu noktada şunu söyleyebiliriz ki %0,6 VC katkılı numunelerde her bir sıcaklıkta tane küçülmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



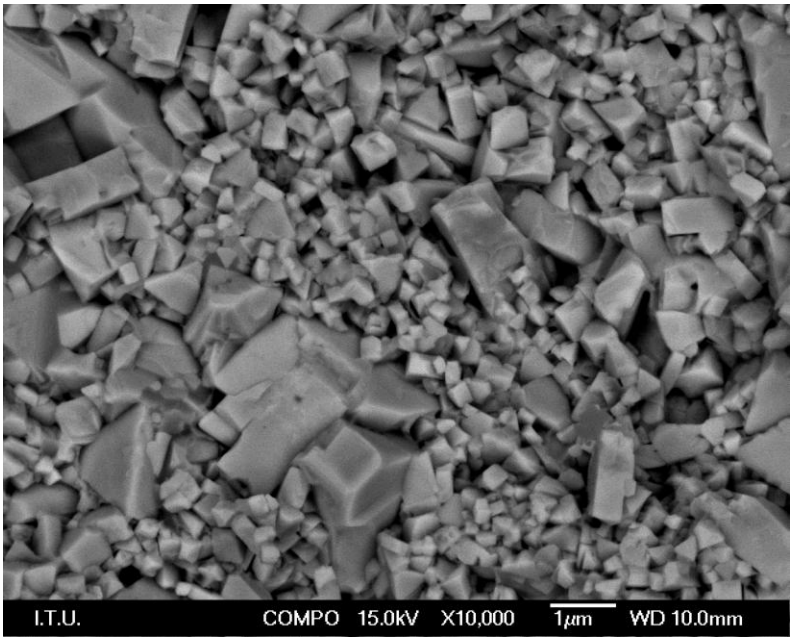
Şekil 6.11: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş VC Katkısız Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü



Şekil 6.12: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş % 0,3 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü



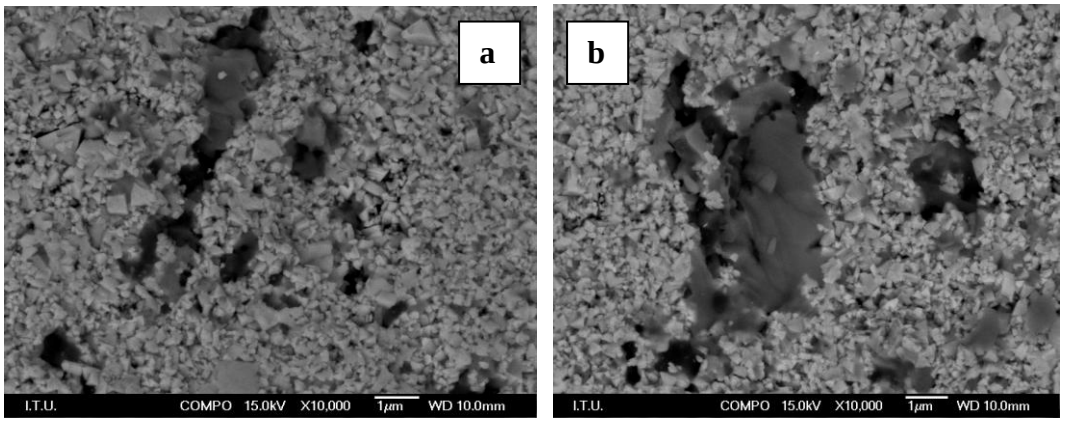
Şekil 6.13: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş % 0,6 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü



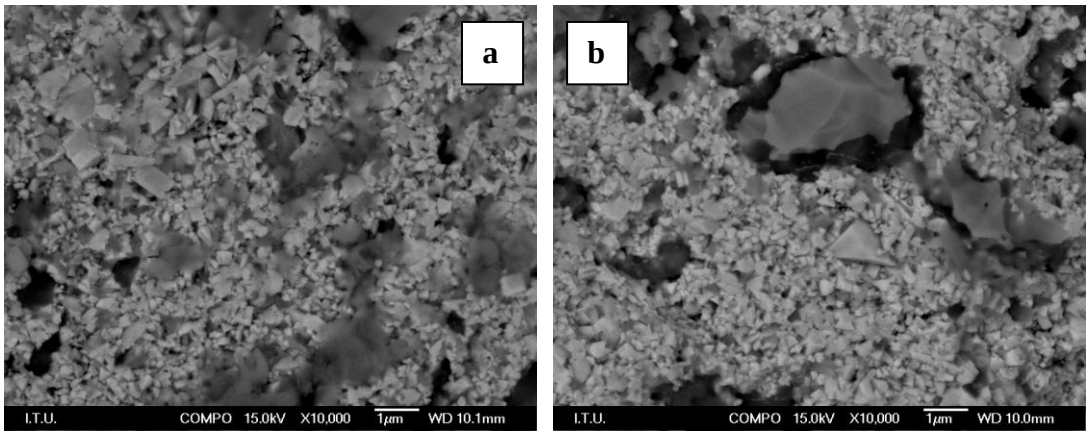
Şekil 6.14: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş % 0,9 VC Katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü

Şekil 6.15'de görüldüğü üzere %1'in üstünde VC katkılarında iri taneli $(W,V)C_x$ taneleri oluşmuştur. Şekilde %6 ve %9 VC katkılı numuneler yer almaktadır. Yapılarda görülen büyük iri taneli gri bölgeler bu yapılara aittir. Diğer bölgelerdeki açık renkli taneler bir hayli küçülmesine rağmen iri taneler yapıdaki tane büyüklükleri arasında dengesizliğe sebep olmuştur. Ayrıca $(W,V)C_x$ taneleri farklı

kafes parametrelerinde olduğu için yapıda dislokasyonlar meydana gelmiştir. Yüksek VC katkılı bu numunelerde sertlik ve kırılma tokluğu düşüş göstermiştir.



Şekil 6.15: 1320 ^{o}C'da Vakum Atmosferinde Sinterlenmiş a) % 6 VC Katkılı ve b) %9 VC katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü

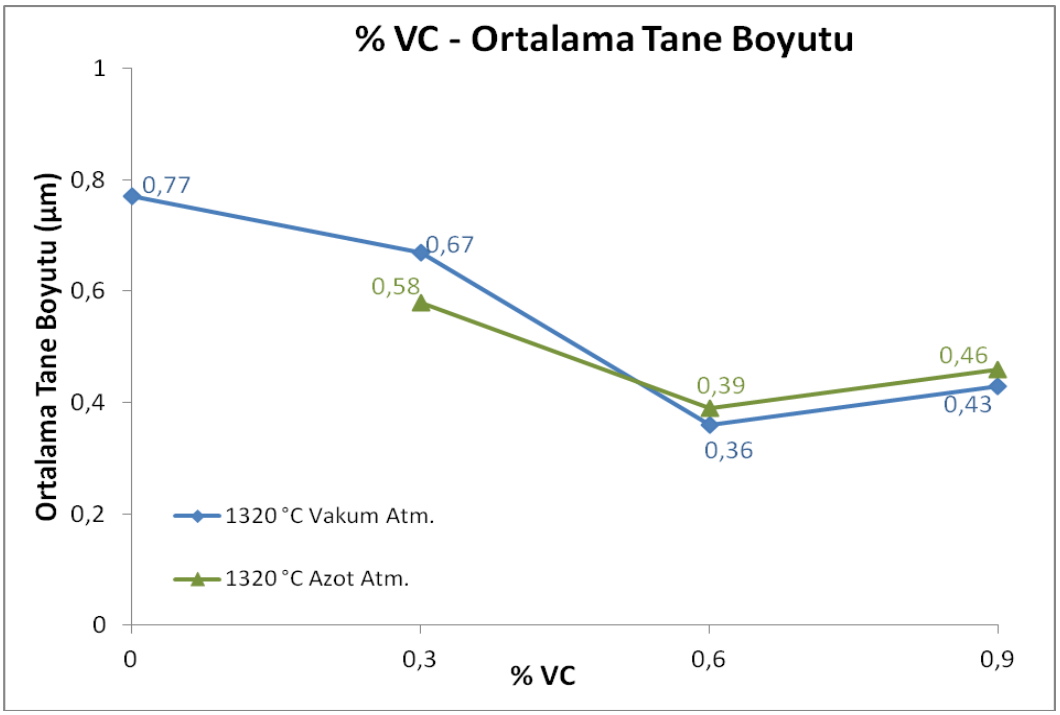


Şekil 6.16: 1320 ^{o}C'da Azot Atmosferinde Sinterlenmiş a) % 6 VC Katkılı ve b) %9 VC katkılı Numunenin SEM Kırık Yüzey Görüntüsü

Şekil 6.16'da ise 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenmiş numunelerin kırık yüzey yapıları görülmektedir. Şekilde %1'in üzerinde %6 ve %9 VC katkılı numuneler yer almaktadır. Gri bölgelerde herhangi bir değişiklik söz konusu olmamıştır. Azot atmosferinde sinterlenmiş numunelerde de iri taneli bir yapıda yer almaktadırlar. Azot atmosferinde sinterlenmeyle beraber yapıdaki $(W,V)C_x$ tanelerinin $(W,V)C_x,N_y$ yapılarına dönüşmesi beklenmiştir. Bu sayede yapıdaki bu iri taneler daha da küçülecektir. Mekanik özellikler yeniden iyileşme gösterecektir. Fakat EPMA ölçümleri sonucunda yapıda azot bulunamamıştır. Bu sebeple iri hallerini korumuş olan bu yapılar azot atmosferinde sinterlenmiş yüksek VC katkılı numunelerde de $(W,V)C_x$ yapısında yer almaktadır.

6.5. Tane Boyutu Ölçümlerinin İrdelenmesi

SEM kırık yüzey fotoğrafları üzerinden intercept medotu ile ortalama tane boyutları ölçüldü. Ortalama tane boyutlarını Şekil 6.17.'deki grafikte görebiliriz.



Şekil 6.17: Farklı Sinterleme Şartlarında SPS ile Sinterlenmiş WC-Co Kompozitlerinin Ortalama Tane Boyutuna %1'in Altında VC Katkısının Etkisi

Şekilde 1320 ^{o}C'da vakum atmosferinde ve azot atmosferinde sinterlenmiş %1'in altında VC katkılı numunelerin ortalama tane boyutları yer almaktadır. 1320 ^{o}C'da vakum atmosferinde sinterlenen VC katkısız numunede ortalama tane boyutu 0,77 µm olarak ölçülürken bu değer en iyi sertlik kırılma tokluğu dengesi sağladığımız ve en yüksek rölatif yoğunluk değerleri elde ettiğimiz %0,6 VC katkılı numunede 0,36 µm değerlerine kadar inmiştir. Bu değer başlangıçtaki değerin yaklaşık yarısına eşittir. Yani başlangıçtaki ortalama tane boyutumuz yaklaşık olarak yarıya kadar düşmüştür. Tane boyutu küçülmesinde önemli bir başarı elde edilmiştir. Bu oranlar %0,9 VC katkılı numunede bir miktar daha yükselmiştir. 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenen numunelerin ortalama tane boyutları da vakum atmosferinde sinterlenen numunelere kıyasla yakın değerlerde ölçülmüştür. Bunun sebebi daha önceki bölümlerde belirttiğimiz gibi yapıda azot bulunmaması ve bu sebeple vakum atmosferinde sinterlenen numunelerle yaklaşık değerler elde edilmiştir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada farklı oranlardaki tane inceltici VC katkılı toz karışımları 1240 ^{o}C vakum atmosferinde, 1320 ^{o}C vakum atmosferinde ve 1320 ^{o}C azot atmosferinde 60 MPa basınç altında sinterlenmiştir. Karışımlar %0, %0.3, %0.6, %0,9, %3, %6 ve %9 VC katkılı olarak 7 şekilde hazırlanmıştır. Sinterleme koşulları olarak 100 ^{o}C/dak. sinterleme hızı kullanılmıştır. Karışımlar istenilen sıcaklıkta 2 dakikalık bekletme süresine tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerin sertlik, kırılma tokluğu ve rölatif yoğunlukları ölçülmüştür. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında EPMA'da elementsel konsantrasyon ölçümü yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) kırık yüzey mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. SEM'de elde edilen kırık yüzey mikroyapı fotoğrafları üzerinden intercept metodu ile ortalama tane boyutu ölçümü yapılmıştır.

7.1. Sonuçlar

1240 ^{o}C'da vakum altında sinterlenen numunelerin rölatif yoğunlukları düşük çıkmıştır. En yüksek rölatif yoğunluk değeri %0,3 VC katkılı numunede %98,44 değeri ile elde edilmiştir. Bu değer bile %99'un altında kalmış ve istenilen rölatif yoğunluklara erişilememiştir. Bu sonuçla sinterleme sıcaklığının düşük kaldığı belirlenmiş olup 1320 ^{o}C vakum altında sinterlemeler yapılmıştır. Bu sıcaklıkta en yüksek rölatif yoğunluk değerine %0,6 VC katkılı numunede %99,72 değeri ile ulaşılmıştır. 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenen numunelerde ise en yüksek değere yine %0,6 VC katkılı numunede %99,1 değeri ile ulaşılmıştır. Genel itibariyle azot atmosferinde sinterlenen numunelerin rölatif yoğunlukları vakum altında sinterlenen numunelere kıyasla bir miktar düşük çıkmıştır. Bunun sebebi azot atmosferinde sinterlemenin daha zorlu olduğu anlaşılmaktadır. %1'in üzerindeki numunelerde ise rölatif yoğunluk değerleri düşüş göstermiştir. Bunun sebebi olarak yapıda oluşan dislokasyonlar gösterilebilir.

Sertlik değerleri genel itibariyle her sıcaklıkta ve atmosfer koşulunda birbirine yakın değerlerde çıkmıştır. En iyi sertlik değeri 1320 ^{o}C'da vakum altında sinterlenen %0,6

VC katkılı numunede gözlemlenmiştir. Bu değer 1962,9 MPa olarak ölçülmüştür. 1320 ^{o}C vakum altında sinterlenen numunelerin sertlikleri genel itibariyle diğerlerine göre daha iyi sonuç vermiştir. 1240 ^{o}Cda vakum altında sinterlenen numunelerde ise yine en iyi değer %0,6 VC katkılı numunede 1950,8 MPa olarak ölçülmüştür. Yine 1320 ^{o}C azot atmosferinde sinterlenen numunelerde de en yüksek değer 1944,6 MPa değeri ile %0,6 VC katkılı numuneye aittir. 3 ayrı koşulda sinterlenen karışımların standart sapmaları esas alındığında birbiriyle iç içe değerler elde edilmektedir. Bu sebeple sertlik değerlerinin aynı oranlar üzerinde birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. VC oranlarına göre ise en iyi değerin %0,6 VC katkılı numunede olduğu gözlemlenmiştir.

Kırılma toklukları da yine aynı şekilde üç ayrı sıcaklık ve atmosfer koşullarına göre birbirine yakın değerlerde çıkmıştır. Genel itibariyle 1320 ^{o}C'da vakum altında ve azot atmosferinde sinterlenen numunelerin aynı oranlarda kırılma toklukları, 1240 ^{o}C'da sinterlenen numunelere göre bir miktar daha yakın çıkmıştır. En yüksek kırılma tokluğu değeri 1320 ^{o}C'da azot atmosferinde sinterlenen %0,3 VC katkılı numunede 13,07 MPa değeri ile elde edilmiştir. Buna en yakın değer ise 1320 ^{o}C' vakum altında sinterlenmiş numunelerde 13,05 MPa değeri ile %0,3 VC katkılı numune ve 13,04 MPa ile %0,6 VC katkılı numunelerde gözlemlenmiştir. Değerler birbirine çok yakın olup standart sapmaları da göz önüne alındığında birbirleriyle aynı değerlerdedir.

SEM kırık yüzey fotoğraflarıyla elde ettiğimiz ortalama tane boyutu ölçümlerine göre ise tane incelmesindeki en büyük başarı 0,36 μm ile 1320 ^{o}C'da vakum altında sinterlenmiş %0,6 VC katkılı numuneye aittir. VC katkısız numunenin ortalama tane boyutunun 0,77 μm olduğu düşünüldüğünde tane boyutunun yarı yarıya düştüğü gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar ışığında en iyi rölatif yoğunluk değeri ve en iyi sertlik kırılma tokluğu dengesi 1320 ^{o}C'da vakum altında sinterlenmiş olan %0,6 VC katkılı numune bize en başarılı sonucu vermiştir. Bu numunede tane boyutu incelmesi başarıyla sağlanmıştır. VC tane inceltme görevini en iyi %0,6 oranlarında sağlamış ve mekanik özellikleri en iyi bu oranlarda göstermiştir.

Genel itibariyle 1320 ^{o}C'da vakum atmosferinde ve azot atmosferinde sinterlenen numunelerin mekanik özellikleri birbirine yakın çıkmıştır. EPMA konsantrasyon ölçümlerinde azot atmosferinde sinterlenen numunelerin içeriğinde azota rastlanmaması bu duruma net bir ışık tutmuştur. Bu sebeple özellikleri birbirine çok

yakın çıkmıştır. Rölatif yoğunluklar ise azot atmosferinde sinterleme güçlüğünden dolayı daha düşük çıkmıştır.

%1'in üzerinde yüksek VC oranlı numunelerde kırılma tokluğu ve sertlik gittikçe düşüş göstermiştir. Yüksek oranlarda VC katıldığında bir miktar VC, WC ile beraber iri taneli $(W,V)C_x$ yapılarını oluşturmuştur. Bu yapıların farklı bileşimlerde oluşması sebebiyle bu yapılar arasında dislokasyonlar meydana gelmiştir. Bu sebeplerden dolayı tekrar yapıda tanelerin irileşmesi sebebiyle sertlikte ve kırılma tokluğunda düşüşler gözlemlenmiştir. Azot katkısıyla beraber yapıdaki $(W,V)C_x$ tanelerinin $(W,V)C_xN_y$ ince taneli yapılara dönüşerek küçülmesi arzulanmış fakat yapıya azot difüze olmadığı için bu sonuca ulaşılamamıştır. Azot atmosferinde sinterlenen numunelerde de aynı iri taneler gözlemlenmiştir.

S.G. Huang, L. Li, K. Vanmeensel, O. Van der Biest ve J. Vleugels'e ait çalışmada her bir numunede %12 Co kullanılmıştır. En iyi sertlik değeri %0,9 VC katkılı numunede 1730 MPa değeri olarak ölçülmüştür. Fakat yaptığımız çalışmada 1320 ^oC'da vakum altında sinterlenen %0,6 VC katkılı numunede bu oran 1962,9 MPa olarak ölçülmüş olup bu değerin üstüne çıkılmıştır. Bu sonucun elbette kobalt oranının yaptığımız çalışmada daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Fakat yaptığımız çalışmada kırılma tokluğu değerleri de daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi sinterleme koşulları olarak gösterilebilir. Örnek çalışmada sinterleme SPS ile aynı çalışma prensibine sahip PECS (Pulse Electric Current Sintering) isimli cihazda yapılmıştır. Sinterleme sıcaklığı olarak 1240 ^oC seçilmiştir. Yaptığımız çalışmada da farkına varıldığı üzere bu sıcaklık değeri istenilen mekanik özellikleri elde etmede yeterli olmamıştır. Bu değerler üzerindeki farkın sıcaklık parametresinden kaynaklandığı söylenilebilir.

7.1. Öneriler

Azot atmoferinde sinterlenen numınelerde yapıda azota rastlanılmadığından %1in üzerinde VC katkılı numunelerde arzuladığımız tane inceltmesine ulaşılamadı. Bu sebeplerle sinterleme koşulları değiştirelerek yapıya azot geçmesi sağlanabilir. Böylece yüksek VC katkılı numunelerde rastladığımız iri taneli $(W,V)C_x$ yapıları ince taneli $(W,V)C_xN_y$ yapılarına dönüşerek tekrar tane incelmesi sağlanabilir ve bu oranlarda da mekanik özelliklerde iyileşme sağlanabilir.

Tane inceltici olarak seçtiğimiz VC malzemesi, tane incelticiler arasında en etkili olduğu önceki çalışamlarda ispatlanmıştır. VC yerine başka bir inceltici malzeme ile çalışılabilir. O inceltici üzerinde farklı sinterleme koşulları uygulanabilir. Özellikle SPS tekniğinin ne gibi avantajlar sağladığı gözlemlenebilir.

Tane inceltici VC miktarındaki değişimlere paralel olarak genişletilmiş bir çalışmada çeşitli sinterleme koşulları ve bağlayıcı Co miktarındaki değişimler de uygulanarak daha kapsamlı sonuçlar elde edilebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Url-1** < *http://www.allaboutcementedcarbide.com/*>, alındığı tarih: 10.11.2011

[2] **Karayazgan, N.** (2005). WC-Co Esaslı Kesici Takım Uçlarının Elektrolitik Geri Kazanımı

[3] **Url-2** < *www.jmo.org.tr/resimler/ekler/134ac57b5b1d38b_ek.doc*>, alındığı tarih: 12.11.2011

[4] **Yao, Z., Jacob, J.S., Sudarshan, T. S.** (2002). Nano-Grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co)

[5] **Pierson, H.O.** (1996). Handbook of Refractory Crbides and Nitrides, Properties, Characterictics, Processing and Applications.

[6] **Url-3** < http://www.matport.com>, alındığı tarih: 13.11.2011

[7] **Sarıtaş S.** (1996). 1. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı

[8] **Alper, A. M.** (1995). Phase Diagrams in Advanced Ceramics, Towanda, Pennsylvania

[9] **Hashe, N.G., Neethling, J.H., Berndt, P.R., Andrén, H., Norgren, S.** (2006). A comparison of the microstructures of WC–VC–TiC–Co and WC–VC–Co cemented carbides

[10] **Morton, C.W., Wills, D.J., Stjernberg, K.** (2005). The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC–Co alloys

[11] **Ma, J., Wu, M., Du, Y., Chen, S., Ye, J., Jin, L.** (2009). Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC)

[12] **Huang, S.G., Vanmeensel, K., Li, L., Van der Biest, O., Vleugels, J.** (2007). Tailored sintering of VC-doped WC–Co cemented carbides by pulsed electric current sintering

[13] **Hashe, N.G., Neethling, J.H., Berndt, P.R., Andrén, H., Norgren, S.** (2008). Reduction of carbide grain growth in WC–VC–Co by sintering in a nitrogen atmosphere

[14] **Demirkesen E.** (2007). Üretim Yöntemleri Dersi,Toz Metalurjisi Ders Notları,

[15] **Upadhyaya, G. S.** (2000). Sintered Metallic and Ceramic Materials, Preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons, Inc., New

[16]**Upadhyaya, G. S.** (1998). Cemented Tungsten Carbide; Production, Propertiesand Testing, Noyes Publication, New Jersey.

[17] **Groza, J. R., Shackelford, J. F., Lavernia E. J., Powers M. T.** (2007). Section 5 Macroprocesses, 25 Powder Processing.

[18] **Balluffi, R. W., Allen, S. M., Carter, W. C.** (2005). Kinetics of Materials.

[19] **Kang, S. L.** (2005). Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure.

[20] **Haasen, P., Cahn, R. W.,** Physical Metallurgy, Forth, revised and enhanced edition.

[21] **Url-4** < *http://www.scm-sps.com/e_htm/whatsps_e_htm/whatsps1_e.htm*>, alındığı tarih: 14.12.2011

[22] **Aalund, R.** (2008). Spark Plasma Sintering, Robert Aalund,

[23] **Maizza, G., Grasso, S., Sakka, Y., Noda, T., Ohashi, O.** (2007). Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultra fine WC powder.

[24] **Özüdoğru, R. E.** (2007). WC-Co Semente Karbürlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

[25] **Huang, S.G., Vanmeensel, K., Li, L., Van der Biest, O., Vleugels, J.** (2006). VC, Cr3C2 and NbC doped WC–Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering

[26] **Lan, S., Cheng-chang, J., Chen-guang, L.,Rui-jun, C.** (2007). VC Addition Prepared Ultrafine WC-11Co Composites by Spark Plasma Sintering

[27] **Sergejev, F., Antonov, M.** (2006). Comparative Study on Indentation Fracture Toughness Measurements of Cemented Carbides, Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., 12, 4, 388-398

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Emrah Arslankara

Doğum Yeri ve Tarihi: Fatih 20.03.1986

Adres: Denizköşkler Mh. Çavuşoğlu Sk. No: 2 D: 2 Avcılar/İSTANBUL

E-Posta: emrah_arslankara@hotmail.com

Lisans: İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği