KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALUMİNYUM BRONZLARINDA DERİVATİF DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZLER İLE KATILAŞMANIN MODELLENMESİ

ZELİHA EZEL DOĞAN

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALUMİNYUM BRONZLARINDA DERİVATİF DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZLER İLE KATILAŞMANIN MODELLENMESİ

ZELİHA EZEL DOĞAN

Doç. Dr. Ş. Hakan ATAPEK
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Ş. Enbiya TÜREDİ,
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Kerem Altuğ GÜLER
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 06.07.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda desteğini esirgemeyen, çalışmalarıma yön veren, bana güvenen ve yüreklendiren danışmanım Doç. Dr. Ş. Hakan Atapek'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmamın tüm aşamalarında bilgi, desteklerini ve zamanlarını esirgemeyen Arş. Grv. Y. Müh. Gülşah Aktaş Çelik ve Arş. Grv. Dr. Müh. Fulya Kahrıman'a ve tezime destek veren Lodz Teknoloji Üniversitesi öğretim üyesi Dr. Boguslaw Pisarek'e teşekkür ederim. Bu yüksek lisans çalışmam verdiği destek ve güven için Sait Arda Suna'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana güç veren en büyük destekçilerim, her aşamada sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan sevgili aileme teşekkürlerimi borç bilirim.

Temmuz 2018 Zeliha Ezel DOĞAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. BRONZ ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ VE SINIFLANDIRILMASI 2
1.1. Bronzların Kullanım Alanları ve Özellikleri 4
1.2. Bronzların Sınıflandırılması 6
1.2.1. Kalay Bronzu 6
1.2.2. Silisyum Bronzu 10
1.2.3. Nikel Bronzu 11
1.2.4. Mangan Bronzu 14
1.2.5. Berilyum Bronzu 15
1.2.6. Aluminyum Bronzu 17
2. ALUMİNYUM BRONZLARININ FİZİKSEL METALURJİSİ 19
2.1. Alaşım Elementi Etkisi 19
2.2. Katılaşma ve Isıl İşlem Süreçlerinde Metalurjik Oluşumlar 20
2.3. Mikroyapısal Unsurların Özelliklere Etkisi 26
3. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ VE ALUMİNYUM BRONZLARINDA KATILAŞMANIN MODELLENMESİ 36
3.1. Termogravimetrik Analiz 36
3.2. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz 37
3.3. Diferansiyel Termal Analiz 38
3.4. Derivatif Termal Analiz 41
3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analiz 46
4. MALZEME VE YÖNTEM 49
4.1. Malzeme Seçimi 49
4.2. Termal Analiz Süreçleri 50
4.3. Yeniden Ergitme ve Derivatif Diferansiyel Termal Analiz Çalışmaları 50
4.3. Mikroyapısal ve Mekanik Karakterizasyon 52
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 53
5.1. Tedarik Edilen Alaşımların Mikroyapısal Karakterizasyonu 53
5.2. Tedarik Edilen Alaşımların Diferansiyel Termal Analiz Verileri 56
5.3. Termal Derivatif Analizler Sonrasında Katılaşmanın Karakterizasyonu ve Modellenmesi 58
5.4. Alaşımların Sertlik Verileri 66
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67
KAYNAKLAR 68

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 74
ÖZGEÇMİŞ 75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elementel bakırın yüzey merkezli kübik yapısı. 2
Şekil 1.2. Cu-Sn ikili denge faz diyagramı.....8
Şekil 1.3. CuSn10 alaşımlarının parlatılmış konumlarına ait mikroyapılar; (a) kum kalıba döküm ve (b) hassas döküm ile üretilmiş. 9
Şekil 1.4. Kum kalıba dökülerek üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumunda dendritik katılaşma yapısını gösteren mikroyapılar; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) polarize kontraslama. 9
Şekil 1.5. Kum kalıba dökülerek üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumunda ötektoid bileşenlerini gösteren mikroyapılar; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) polarize kontraslama.....9
Şekil 1.6. Hassas döküm ile üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumunda dendritik katılaşma yapısını gösteren mikroyapılar; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) polarize kontraslama. 10
Şekil 1.7. Hassas döküm ile üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumuna ait mikroyapılar; (a) kaba dendritik yapı ve (b) tane sınırlarında var olan intermetalikler 10
Şekil 1.8. Cu-9Al-5Ni döküm alaşımına ait bileşenlerin tanıtımı; (a) ışık mikroskop görüntüsü ve (b) mikroyapıda bulunan fazları işaret eden XRD datası.....13
Şekil 1.9. Cu-9,5Al-4Fe-4,2Ni-1,2Mn alaşımına ait mikroyapı.....14
Şekil 1.10. UNS C95700 mangan bronzuna ait mikroyapılar; (a) optik mikroskop ve (b) taramalı elektron mikroskop görüntüsü. 15
Şekil 1.11. C17200 berilyum alaşıma ait mikroyapı görüntüsü. 16
Şekil 1.12. CuCoNiBe alaşımında birincil ve ikincil berilit yapılarını içeren α-Cu matriksine ait mikroyapılar; (a) optik mikroskop ve (b) taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....17
Şekil 1.13. Farklı aluminyum bronzlarına ait mikroyapı örnekleri; (a) Cu–12.5Al–4Fe–Mn–Co ve (b) Cu–14.5Al–4Fe–Mn–Co alaşımı.....18
Şekil 1.14. Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn yapısına ait mikroyapı görüntüsü.....18
Şekil 2.1. Cu-Al sisteminin% 5 Fe oranında dikey kesit görüntüsü.....21
Şekil 2.2 Kalıcı kalıp döküm Al-bronz Cu-14.5Al–4Fe –Mn–Co'nun yapısı; (a) tane sınırlarında γ_2 ve $\alpha+\gamma_2$ fazları ve (b) β matriks içerisinde κ fazları 23
Şekil 2.3. Sprey üretim yöntemiyle Al-bronz Cu-14.5Al-4Fe-Mn-Co'nun yapısı; (a) döküm yapısına göre nispeten daha ince bir yapı ve (b) yapı içerisinde işaretlenmiş γ_2, $\alpha+\gamma_2$ ve κ fazları.....23
Şekil 2.4. Dökülmüş ve sıcak dövülmüş aluminyum bronzlarına ait mikroyapılar; (a) Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn ve Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn 24
Şekil 2.5. Dökülmüş ve sıcak dövülmüş aluminyum bronzlarına ait taramalı elektron mikroskop görselleri; (a) Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn ve Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn 24

Şekil 2.6. Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn alaşım matriksine ait örnek bir mikroyapı (a) ve yapı içerisinde elementel dağılımı gösteren analizör verileri (b-e).....25
Şekil 2.7. Farklı nikel içeriğine sahip NAB alaşımlarının mikrapıları; (a)NAB-4.5Ni, (b) NAB-6Ni, (c) NAB-8Ni ve (d) NAB-10Ni..... 27
Şekil 2.8. NAB-4.5Ni alaşımına ait SEM mikroyapıları; (a) ikincil elektron görüntüleme ve (b) seçili A bölgesine ait yüksek büyütmeli bir mikrograf.....28
Şekil 2.9. NAB-4.5Ni alaşımına ait TEM mikroyapıları; (a) κ_{II} çökeltisi için seçilmiş alan difraksiyon paterni içeren ve aydınlık alan kontrastlama ile elde edilen TEM görüntüsü, (b) κ_{II}/α arayüzeyini gösteren bir mikrograf, (c) κ_{III} çökeltisi için seçilmiş alan kontrastlama ile elde edilen TEM görüntüsü, (d) κ_{III}/α arayüzeyini gösteren bir mikrograf.....29
Şekil 2.10. Farklı nikel içeriğine sahip alaşımlara ait faz fraksiyonları 30
Şekil 2.11. Farklı nikel içeriğine sahip NAB alaşımlarının tuzlu su ortamında zamana bağlı ağırlık kaybı ve korozyon hızı değişim grafiği 31
Şekil 2.12. NAB alaşımlarına ait farklı mikroyapılar; (a) döküm, (b) 675 °C'de ve (c) 920 °C'de normalizasyon 32
Şekil 2.13. (a) Çekme testleri sonrası NAB alaşımlar için gerilme-gerinme diyagramı ve (b) eğrinin elastik alanına ait değişim 33
Şekil 2.14. NAB alaşımları için gerilme şiddet faktörüne bağlı çatlak ilerleme hız grafiği 33
Şekil 2.15. Yorulma testi sonrası NAB alaşımların çatlak ilerleme bölgelerine ait kırık yüzey görüntüleri; (a) döküm, (b) tavlanmış ve (c ve d) normalize edilmiş. Çatlak ilerleme doğrultusu yukarıdan aşağıya doğrudur 34
Şekil 2.16. NAB alaşımlarında yorulma çatlak ilerlemesini gösteren fraktograflar; (a ve b) döküm, (c ve d) tavlanmış ve (e ve f) normalize edilmiş 35
Şekil 3.1. Tipik bir TGA eğrisi.....37
Şekil 3.2. Değişen sıcaklığa veya zamana bağlı olarak kütle kaybını gösteren tipik bir termal bozunma eğrisi.....38
Şekil 3.3. Diferansiyel termal analizi için test koşullarını gösteren şematik bir çizim.....39
Şekil 3.4. Tipik bir DTA eğrisinde ekzotermik ve endotermik reaksiyonların varlığını gösteren şematik bir çizim. 40
Şekil 3.5. Tipik bir DTA eğrisi.....40
Şekil 3.6. Kristallenme oranının hesabında kullanılan zamana bağlı sıcaklık farkı diyagramı. 40
Şekil 3.7. Farklı aluminyum bronzlarına ait DTA verileri. 41
Şekil 3.8. Diferansiyel termal eğrisi (B); (, 4) aynı örnek için ilk türevi veya türetilmiş diferansiyel termal eğriyi gösterir. 42
Şekil 3.9. Cu-11Al-5Fe-6Ni alaşımına ait tipik TDA eğrisi. 43
Şekil 3.10. Cu-11Al-5Fe-6Ni alaşımına ait mikroyapılar; (a) ışık mikroskop ve (b) taramalı elektron mikroskop görüntüsü. 44
Şekil 3.11. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımınında TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) birinci aşama ve (b) ikinci aşama. 45

Şekil 3.12. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımının da TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) üçüncü aşama ve (b) dördüncü aşama. 45
Şekil 3.13. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımının da TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesinde beşinci aşama; (a) α fazının çökelmesi ve (b) bir miktar β fazının yapıda kararlı olabilmesi. 45
Şekil 3.14. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımında TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) altıncı aşama ve (b) yedinci aşama. 46
Şekil 3.15. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımında TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) sekizinci aşama ve (b) nihai mikroyapı. 46
Şekil 3.16. Diferansiyel taramalı kalorimetrede numune ve referansın eş değer koşullarda ısıya maruz kaldığını gösteren şematik bir çizim. 47
Şekil 3.17. Tipik bir DSC diyagramı. 48
Şekil 3.18. Farklı aluminyum bronzlarına ait DSC verileri.....48
Şekil 4.1. Ergitme, katılaşma ve TDA düzeneğini gösteren şematik bir çizimi 51
Şekil 4.2. Alçı kalıplara uygulanan ısıl işlem süreçleri 51
Şekil 5.1. T1 alaşımının dağlanmış konumuna ait IM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) α-Cu matriksi içerisinde β faz alanları ve kappa çökeltileri 54
Şekil 5.2. T2 alaşımının dağlanmış konumuna ait IM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) değişik morfolojilerde kappa çökeltileri 55
Şekil 5.3. Tedarik edilen T1 ve T2 alaşımlarına ait XRD spektrumları.....56
Şekil 5.4. Tedarik edilen T1 alaşımına ait DTA termogramı 57
Şekil 5.5. Tedarik edilen T2 alaşımına ait DTA termogramı 58
Şekil 5.6. TDA analizleri sonrası aluminyum bronzlarına ait IM görüntüleri; (a) P1 ve (b) P2 alaşımı 59
Şekil 5.7. P1 alaşımının mikroyapısını gösteren SEM görüntüleri; (a) topografik kontrastlama ve (b) materyal kontrastlama 60
Şekil 5.8. P1 alaşım matriksinde yer alan fazlar ve sahip oldukları kompozisyonlar 61
Şekil 5.9. P2 alaşımının mikroyapısını gösteren SEM görüntüleri; (a) topografik kontrastlama ve (b) materyal kontrastlama 62
Şekil 5.10. P2 alaşım matriksinde yer alan fazlar ve sahip oldukları kompozisyonlar 63
Şekil 5.11. P1 ve P2 alaşımlarına ait XRD spektrumları 63
Şekil 5.12. P1 alaşımı için kristalizasyonları gösteren sıcaklık-zaman eğrileri 64
Şekil 5.13. P2 alaşımı için kristalizasyonları gösteren sıcaklık-zaman eğrileri 65

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Döküm ve işlenmiş nikel aluminyum bronz ürünlerde bulunan fazlar. 13
Tablo 2.1. NAB alaşımlarına ait mekanik özellikler. 30
Tablo 2.2. Döküm, tavlanmış ve normalize edilmiş konumlarda NAB alaşımına ait faz bileşenlerinin hacimsel.....32
Tablo 4.1. Tedarik edilen alaşımlara ait kimyasal kompozisyonlar 49
Tablo 4.2. Prob malzemesi olarak üretilen alaşımlara ait kimyasal kompozisyonlar 52
Tablo 5. 1. P1 alaşımında gözlenen kristalizasyonlar için TDA verileri.....64
Tablo 5. 2. P2 alaşımında gözlenen kristalizasyonlar için TDA veriler.....65
Tablo 5. 3. Çalışılan alaşımların ortalama sertlik değerleri.....66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α : Alfa
β : Beta
δ : Delta
ε : Epsilon
κ : Kappa
$\sigma_{0.2}$: Akma Mukavemeti
σ_{UTS} : Çekme Mukavemeti
ΔH : Entalpi Değişimi
ΔK : Gerilme Şiddet Faktörü
ΔT : Sıcaklık Değişimi
C_p : Isı Kapasitesi
C_R : Korozyon Hızı
M_L : Ağırlık Kaybı
T_c : Lükidüs Sıcaklığı
T_F : Son Sıcaklık
T_h : Solidüs Sıcaklığı
T_i : Başlangıç Sıcaklığı
T_k : α Fazı Kristallenmesi için Belirlenen Sıcaklık
T_N : Ötektoid Dönüşüm Sıcaklığı
T_T : κ_{III} Çökelmesinin Başladığı Sıcaklık
T_V : κ_{IV} Çökelmesinin Başladığı Sıcaklık
T_Q : κ_{II} Çökelmesinin Başladığı Sıcaklık

Kısaltmalar

ASTM : American Society for Testing and Materials (Uluslararası Amerikan Test ve Malzemeleri Topluluğu)
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetresi)
DTG : Differential Thermal Gravimetric Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
DTA : Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Enerji Dağılımlı (X-ışın Spektrometresi)
HB : Hardness of Brinell (Brinell Sertlik)
HV : Hardness of Vickers (Vickers Sertliği)
IM : Işık Mikroskobu
NAB : Nikel Aluminyum Bronzu (Nickel Aluminium Bronze)
OES : Optical Emission Spectrometer (Optik Emisyon Spektrometresi)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM : Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermal Gravimetric Analysis (Termal Termogravimetrik Analizi)
XRD : X-ışını Difraktometresi (X-ray Diffractometer)

ALUMİNYUM BRONZLARINDA DERİVATİF DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZLER İLE KATILAŞMANIN MODELLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, Cu-7,71Al-4.19Fe-0.59Mn-1,51Ni-0.32Cr-0.27Si ve Cu-13,31Al-5.46Fe-2,32Mn-0.41Ni-0.15Cr-0.13Si alaşımlarının katılaşma karakteristiklerini incelemektedir. Çalışmanın birinci kademesinde, ticari döküm alaşımların hem mikroyapısal hem de termal karakterizasyonu mikroyapısal özelliklerini (katılaşma yapısı, matriks ve ikincil fazlar) ve ergitme noktasına kadar ısıtılmış alaşımlarda soğutmada tüm faz dönüşümleri açığa çıkarılmıştır. Çalışmanın ikinci kademesinde ise, benzer kompozisyonlarda alaşımlar yeniden ergitilmiş ve katılaşmaları derivatif termal analizler ile simüle edilmiştir. Katılaşma boyunca kappa fazlarının oluşumu sadece derivatif termal analizler ile incelenebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aluminyum Bronzları, Kristalizasyon, Modelleme.

MODELING OF PARTICIPATION WITH DERIVATIVE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS IN ALUMINUM BRONZE

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the solidification characteristics of Cu-7,71Al-4.19Fe-0.59Mn-1,51Ni-0.32Cr-0.27Si and Cu-13,31Al-5.46Fe-2,32Mn-0.41Ni-0.15Cr-0.13Si alloys. In the first stage of the study, both microstructural and thermal characterization of the commercial cast alloys were done in order to reveal the microstructural features (solidification structure, matrix and secondary phases) and sequence of all phase transformations of the alloys heated to melting point under cooling. In the second stage, the alloys having similar compositions were re-melted and their solidifications were simulated by thermal derivative analysis. It was concluded that the formation of kappa phases during solidification could be only examined by thermal derivative analysis.

Keywords: Aluminium Bronzes, Crystallization, Modelling.

GİRİŞ

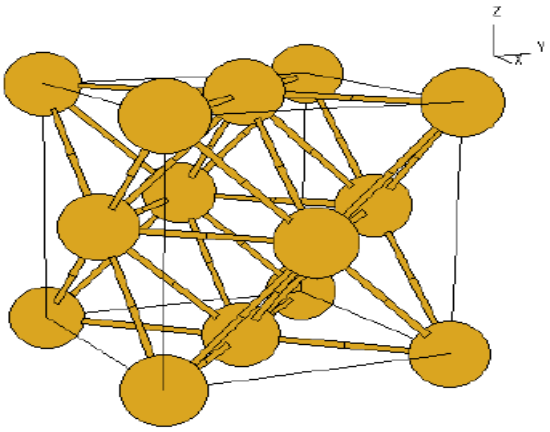
Günümüzde aluminyum bronzları sadece döküm konumlarında değil ısıl işlemler sonrasında da birçok endüstriyel uygulamada kullanılabilmektedir. Sahip oldukları karmaşık faz yapıları ve değişken sert çökeltiler aşınma dirençleri başta olmak üzere malzemenin yüksek sertlik, mukavemet ve korozyon özellikte olmasına katkı vermektedir.

Bu alaşımların katılaşma yapısında, alaşım kompozisyonuna bağlı olarak sıvı fazdan oda sıcaklığına kadar soğutmada metalurjik bir çok reaksiyon gerçekleşmekte olup mikroyapılarında değişken fazlar gözlenebilmektedir. Her bir reaksiyonun anlaşılması endüstriyel uygulamada yaygın kullanım alanı bulan bu alaşımların gerek üretilebilirlikleri, daha üstün özellikte modifiye edilebilirlikleri açısından önem arz etmektedir.

Bu çalışma kapsamında, farklı aluminyum içeriğine sahip ticari döküm bronz alaşımları tedarik edilmiş olup başlangıçta katılaşma yapıları mikroyapısal olarak incelenmiştir. Diferansiyel termal analiz süreçleri ile alaşımlar oda sıcaklığından ergitme noktalarına kadar önce ısıtılmış, tam ergitme sağlandıktan sonra kademeli olarak soğutulmuştur. Böylece sıvı-katı ve katı-katı dönüşüm reaksiyonları izlenmiştir. Daha sonrasında ticari kompozisyona yakın kompozisyonlarda döküm şarjları oluşturulmuş ve derivatif termal analizler eşliğinde katılaşmaya bırakılan alaşımlarda tüm faz dönüşümleri yüksek termal hassasiyette takip edilip modellenmiştir. Yapılan çalışmalarda özellikle yeniden ergitilmiş alaşımların derivatif termal analizler ile katılaşma sürecinde tüm faz dönüşümleri literatür çıktılarına uyum sağlayacak şekilde irdelenmiştir.

1. BRONZ ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ VE SINIFLANDIRILMASI

Bakır, yüzey merkezli kübik kafesli polimorf olmayan bir metaldir (Şekil 1.1). Saf bakır kırmızımsı bir renktedir. Yapıya çinko ilavesi sarı bir renk oluştururken, nikel ilavesi yapıyı gümüş rengini verir. Ergime sıcaklığı 1083 °C ve yoğunluğu 8,9 gr/cm^3'tür [1, 2]. Bakır, birçok metale kıyasla yüksek çekme dayanımına sahip olmamakla birlikte yeteri bir kırılma dayanımına sahiptir ve kolayca soğuk şekillendirilebilir. Geçmişten günümüze bakır, yumuşak bir metal olmasından, deformasyon ile sertleştirebilir olmasından ve kolaylıkla şekillendirilmesinden dolayı endüstride yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Dövme ile oldukça ince kalınlıkta (~ 2,6 μm) bile yassı malzeme olarak üretilebilir. Tüm bunların dışında, kalınlığı 0,3 mm gibi bir seviyede tel olarak da üretilebilir. Bakırın bir başka özelliği ise ısı ve elektriği çok iyi iletebilmesidir. Bu nedenle bakır elektrik ve elektronik endüstrisin de vazgeçilmez bir metali olmuştur [3].



Şekil 1.1. Elementel bakırın yüzey merkezli kübik yapısı [2].

Tarihte bilinen en eski malzemelerden biri de bronz alaşımlarıdır. Bronz alaşımları, ilk Ortadoğu'da kullanılmaya başlanmıştır. Bu devirlerde bronzlar, silah ve alet yapımında özellikle bıçaklar, makaslar, çekiçler gibi el aletleri yapımında, bunun yanında sanat eserlerin de ve süslemelerinde sıkça kullanılmıştır. Bronz terimi, modern kullanımda bakırın bakır-nikel (Cu-Ni), bakır-berilyum (Cu-Be) ve bakır-çinko (Cu-Zn) alaşımı dışındaki bütün alaşımları için kullanılmaktadır. Bakırın çinko ile beraber yaptığı alaşım pirinç olarak adlandırılır ve ticari pirinç ağırlıkça % 10 Zn içermektedir. Bronz alaşımları bakırdan daha sert, kolay ergiyebilen ve daha kolay şekil verilebilen alaşımlardır. Bazı bronz alaşımları demir esaslı malzemelere rağbet edecek sertlikte olabilir. Bu tür bronzlar, silah namlusu yapımında ve makina yataklarının imalatında sıkça tercih edilir. Demirin bakır ve kalaya oranla doğada daha bol bulunmasından dolayı alet ve silahlarda demir alaşımları daha çok kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yeni bronz alaşımları, özel uygulamalar için üstün özelliklere sahip ve giderek artan ölçüde geliştirilmektedir. Daha yüksek dayanımın yanı sıra, bu alaşımlar ayrıca geleneksel bronz alaşımlardan daha düşük termal iletkenlik sergiler. Bu, gelişmiş yüksek sıcaklık mukavemetine ve aşınmanın azaltılmasına yol açar [1].

Bakırın içinde bazı metallerin çözünebilme oranları değişkenlik göstermektedir. Örneğin, berilyum (Be) ağırlıkça % 2 oranında, silisyum (Si) ağırlıkça % 5 oranında, kalay (Sn) ağırlıkça % 15 oranında ve çinko ağırlıkça % 38 oranında çözünebilir. Bir metalin çözünme miktarı sınırının üzerinde olduğu zaman alaşım homojen olmamaktadır. Bunun yanında nikel (Ni) ve aluminyum (Al) gibi bakır içerisinde sınırsız olarak karışabilen metaller de vardır. Bronz alaşımlarında en fazla bulunan elementler Si, Al ve Sn olup bu elementlerin miktarları arttıkça alaşımın mukavemeti artabilmekte, ancak parlaklığı azalmaktadır. Bronz esaslı alaşımlarda az miktarda bulunabilen diğer önemli elementler ise mangan (Mn), demir (Fe), kurşun (Pb) ve fosfor (P)'dur. Fosfor bronzu, pompaların, vanaların ve burçların yapımında kullanılır [1, 2]. Bronz alaşımlarının sıkça kullanıldığı alanlardan biri de metal para imalatıdır. Farklı derecelerde bronzlar, bakır-kalay alaşımı bronzları, haddehane rulmanları, muylu rulmanlar, dişliler için burçlar gibi yüksek yük düşük hızda çalışma koşulları için potansiyel adaylar olarak kabul edilir. Bakır-kalay bronzları, çok iyi yapısal özelliklere ve yüksek yük taşıma kapasitesine sahiptir [4]. Bronz yüzey merkezli kübik

yapısı sayesinde yüksek sünekliğe sahiptir ve malzeme diğer yatak malzemelerine göre nispeten daha yumuşaktır. Bir bronz alaşımın mukavemetini arttırmak için metalik matriks, çeşitli fazlar (partikül, sürekli veya süreksiz fiberler vb) ile de takviyelendirilir [5, 6]. Bronz üretimi, dünya çapındaki arkeolojik kayıtlardaki en büyük teknolojik geçişlerden biri olarak işaretlenmiştir. Çeşitli arkeolojik kültürler için arsenik, kalay ve kurşunlu bronz gibi farklı bakır alaşımlarının kullanımında büyük çaplı diyakronik eğilimler haritalanmış olsa da, bu alaşımların temel üretim teknolojisi çok fazla ilgi görmemiştir [7, 8].

1.1. Bronzların Kullanım Alanları ve Özellikleri

Bakır ve alaşımları genellikle elektrik ve ısı iletkenliğinin istendiği uygulama alanlarında kullanılırlar. İyi yorulma direnci ve dayanımına sahip bakır ve alaşımları, üretimi kolay ve korozyon direnci üstün özellikte olan bir malzemedir. Genellikle manyetik değildirler. Saf bakır genellikle elektrik kontakları, kablo-tel ve elektrik akım şebekelerinde kullanılırlar. Bakır ve bazı alaşımları (pirinçler, bronzlar ve Cu-Ni alaşımları) otomobil radyatörleri, ısı dönüştürücü sistemler, ev ısı sistemleri, güneş enerjisi panelleri ve çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bakır ve alaşımları özellikle elektrik uygulamalarında, sert lehimleme işlemlerinde, çeşitli gaz kaynaklarında, ark ve direnç kaynaklarında kullanılabilir. Bu alaşımlarda yapıda ve yüzeyde hiç istenmeyen kalıcı şekil değişimleri oluşabilir. Bakır ve alaşımları başka şekillerde, yüzeylerde farklı kalınlıkta, renkli kimyasal organik maddelerle veya metallerle kaplanabilir. Ayrıca süsleme amaçlı olarak da kullanılabilir [9]. Bakırın çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bakırın en yaygın kullanım alanlarından biri de diğer elementler ile yaptığı pirinç, bronz gibi alaşımlarıdır. Metal piyasasında büyük bir ihtiyacı karşılayan bu alaşımlar endüstrinin hemen hemen her alanında aranılmakta ve kullanılmaktadır. Alaşımlar arasında belirli oranda Sn ve Zn içerenler en önemlileridir.

Eski zamanlarda kalay ile yapılan alaşımlar bronz olarak isimlendirilmiş ve tarihte bronz devri olarak bilinen bir dönemi de belirlemiştir. Bronz saf bakıra nazaran sertliği, dayanıklılığı ve kolay döküm özellikleri ile önem kazanmıştır. Göze daha hoş görünen bronz rengi bazı hallerde kırmızı bakır rengine tercih edilir. Kalayın yüksek fiyatı nedeni ile bronz, bakıra nazaran daha pahalıdır [10]. Bakır alaşımlarının

elektrokimyasal süreçlerde gösterdiği yüksek bir kimyasal kararlılıkta söz konusudur. Özellikle gerilmeli korozyon çatlaması ve çukur korozyonuna karşı direnci kullanım alanını daha da arttırmıştır [11].

Bu bölümde, birçok bronzun kullanım alanları detaylıca işlenecek olup bir sonraki bölümde ağırlıklı olarak metalurjisi üzerinde durulacaktır. Kalay bronzları, karmaşık şekillerde buhar türbini, çark, yatak ve gemi parçaları başta olmak üzere birçok döküm parçası halinde üretilebilir. Kalay bronzları çoğunlukla ağırlıkça % 90 Cu ve % 10 Sn içermekte olup birçok uygulamada taşıyıcı malzeme olarak tercih edilir. Kalay bronzları, yüksek süneklik, yüksek mukavemet ve iyi aşınma direnci nedeniyle havacılık, navigasyon ve otomobil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [12, 13].

Fosfor bronzları, iyi yorulma mukavemeti, mükemmel işlenebilirlik ve lehimlenebilirliği nedeniyle endüstride kullanılmaktadır [14]. Buna ek olarak, bu alaşım aşındırıcı koşullarda, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek yükler altında mükemmel aşınma özellikleri nedeniyle uygun bir yatak malzemesidir. Cu-6Sn fosfor bronzu, mükemmel mekanik özellikler, yüksek aşınma ve korozyon direnci, düşük sıcaklık dayanımı, darbe altında bir elektrik kıvılcımı üretememesi ve iyi kaynaklanabilirlik özelliği açısından tipiktir ve genellikle konvektör ve pim parçaları gibi metal parçalar üretmek için kullanılır [15].

Berilyum bronzu, berilyumun yüksek fiyatı nedeni ile aşınmaya dayanıklı dişli, civata ve kıvılcım çıkarmayan atölye malzemelerinin imali gibi özel amaçlarda kullanılır. Sıcağa karşı büyük mukavemet gösteren mangan bronzu ağırlıkça % 15 mangan ihtiva ettiği takdirde deniz suyuna karışı dayanıklı olup, başta gemi yapımı olmak üzere korozyon ve ısıya dayanıklı makina parçalarının imalinde tercihen kullanılır [16]. Kurşunlu bronz alaşımları aşınmaya da yüksek dayanımları dolayısı ile havacılık ve otomotiv endüstrisin de geniş ölçüde kullanılır. Silisyum bronzların çekme dayanımları ve mekanik özellikleri iyidir. Pompa gövdeleri, yatak, kimyasal etkilere (hidroklorik asit - demir klorür - sülfürik asit gibi) dayanım isteyen parçaların üretiminde tercih edilir.

Günümüzde yaygın olarak aluminyum bronzları, çok yüksek yük ve gerilmeler altında çalışan parçalarda yaygın olarak kullanılır. Asitlere karşı yüksek direnç göstermesinin yanı sıra deniz sularına karşı da yüksek korozyon dayanımı sergilemektedir. Tüm bunların dışında kaynaklanabilme özelliği de yüksektir. Malzemenin kimyasal kompozisyonu, ergitme yöntemi ve uygulanan ısıl işlemler aluminyum bronzlarında yüksek performans alabilmek için önemlidir. İçerdiği alaşım elementi ve miktarına bağlı olarak bu bronzların mekanik özellikleri önemli ölçüde modifiye edilebilir [7, 17].

1.2. Bronzların Sınıflandırılması

Bu bölümde, bronzlar içerdikleri başlıca alaşım elementi göz önüne tutularak altı alt başlıkta tanıtılmış olup çoğunlukla metalurjik olarak irdelenmiştir.

1.2.1. Kalay Bronzu

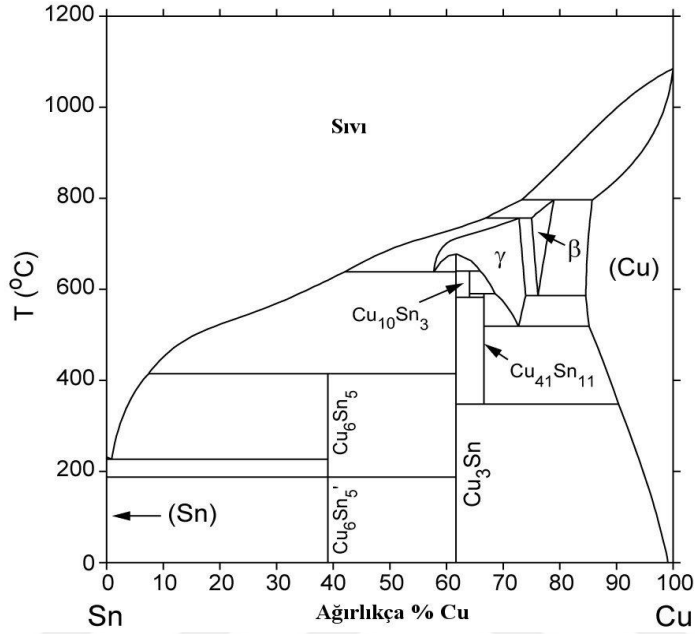
Esas olarak Cu ve Sn elementleri de dâhil olmak üzere kalay bronzları, insanlar tarafından bilinen en eski geleneksel alaşımlardan biridir [18]. Kalay bronzlarının en önemli özellikleri arasında yüksek mukavemette ve birçok ortamda korozyona karşı dayanıklı olmaları gelir. Özellikle yüksek kimyasal dayanımları sayesinde kimya endüstrisinde sıkça tercih edilir [19]. Kalay bronzunun özelliklerindeki çeşitliliği sahip olduğu ağırlıkça %-Sn içeriği belirler [20, 21]. Genel olarak, düşük seviyede Sn (ağırlıkça % 5'den az) içeren kalay bronzları, yüksek hassasiyetli yayların yanı sıra basınçölçer ve elektrik konvektörlerinin hassas elemanları gibi elektrikli ve elektronik endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalay içeriğinin artmasıyla kalay bronzun mekanik özellikleri de arttırılabilir [22]. Kalay miktarı ağırlıkça % 10'dan fazla olmaması şartıyla iyi şekil değiştirme kabiliyetine sahiptir. Ancak kalay içeriği ağırlıkça % 10'dan daha büyük olduğunda, yüksek kalaylı bronzlar mükemmel mekanik özellikler ve aşınma direnci ile korozyon direncini sergilemekte ve bu nedenle denizcilik uygulamalarında, rulmanlarda ve makine endüstrilerinde sıkça tercih edilir [23, 24]. Ağırlıkça % 8 seviyesine kadar kalay içeren alaşımlar, sac, levha ve tel formunda rahatlıkla üretilebilir.

Ağırlıkça % 8-12 arasında kalaylı bronzlar; başlıca dişli çarkları, makine parçaları, ağır yük yatakları, deniz suyuna dayanıklı parça imalatında kullanılır. Büyük ölçüde yatak imalinde kullanılan ağırlıkça % 12-20 arasında kalaylı alaşımlar da vardır. Ağırlıkça % 20-25 arasında kalay içeren alaşımlar, çok sert ve nispeten gevrek olup genelde döküm malzemesi halinde kullanılırlar [7, 18].

Mekanik özellikler güçlü bir şekilde bronzun bileşimine ve kalay miktarına bağlıdır. Yüksek kalaylı bronzlar için kırılgan delta (δ) fazın var olması bronzun yüksek seviyede plastik deformasyonu için bir sınır teşkil eder. Bundan dolayı döküm bu tür alaşımlar için öncelikle tercih edilen bir üretim tekniğidir [20]. Ancak, geleneksel döküm ile üretilen yüksek kalaylı bronz parçalar, düşük yoğunlaşma, büzülme-boşluk ve mikro çatlak gibi çok sayıda yetersizliğe de sahiptir [25]. Bu nedenle, endüstriyel uygulama aralığını genişletmek amacıyla, mekanik özellikleri geliştirmek ve bronz kusurlarını azaltmak için bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler esas olarak ileri döküm teknolojilerini içermektedir [26-28].

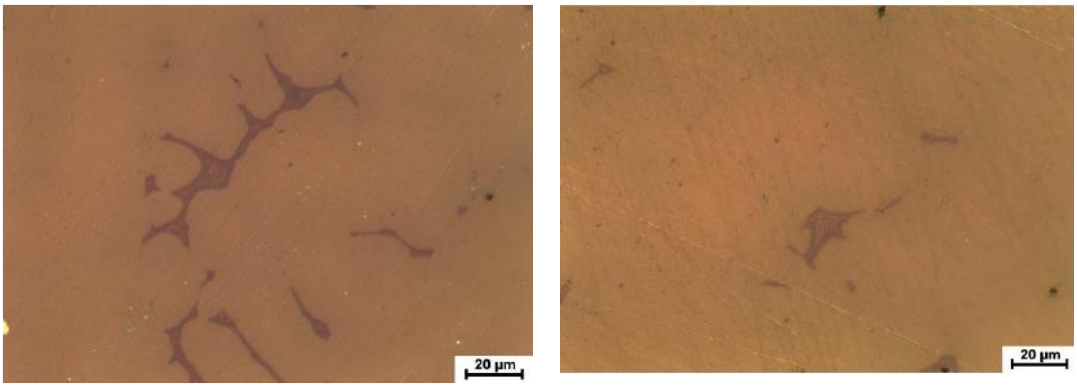
Bakırla kalayın birbirleri içindeki difüzyonu oldukça düşüktür. Bu nedenle, bu düşük difüzyonel süreç solidus ile likidus arasında her sıcaklıkta geniş bir aralıkta gözlenir. Soğuma sürecinde yüksek sayıda çekirdeklenme yörelerinin var olduğu da tespit edilmiştir. Bunun dışında yaklaşık 400 °C sıcaklığın altında yapısal değişimler, Cu-Sn alaşımlarında oldukça yavaş gözlenmektedir. Bundan dolayı, oda sıcaklığına soğutulan bir dökme bronz için denge diyagramının işaret ettiği fazların dışında fazlar var olabilmektedir. Cu-Sn ikili denge diyagramı göz önüne alınacak olunursa (Şekil 1.2), artan Sn içeriğine bağlı olarak 789 °C sıcaklıkta ilk peritektik reaksiyonun ve 520-586 °C sıcaklık aralığında ise ilk ötektoid dönüşümün gerçekleşmesi beklenmektedir. Azalan sıcaklıklarda gerçekleşmesi beklenen ikincil bir ötektoid dönüşüm (350 °C sıcaklığında) endüstriyel pratikte ancak yavaş soğuma koşullarında meydana gelecektir. Bu nedenle Cu_3Sn fazına ağırlıkça % 11'den fazla Sn içeren bir dökme bronzun yapısında rastlanmaz. Bunun dışında, 350 °C sıcaklığın altında bakır ve kalay atomlarının yavaş difüzyonundan dolayı ağırlıkça % 11'den az kalay içeren alaşımlarda faz sınırına uygun olarak α-Cu fazından bir epsilon (ε) çökelmesi gerçekleşir. Gerçekten homojen alfa (α) fazı ağırlıkça % 16 kalay sınırları içinde bulunmaktadır. Daha yüksek kalay oranlarında sert Cu_3Sn bileşiği yapıda oluşup sünekliği önemli ölçüde azaltır. Kalay bronzlarında bundan dolayı ağırlıkça % 20 Sn

içeriğinin altında kompozisyonlar oluşturulur. Yavaş difüzyonu ve yüksek çekirdeklenme potansiyelinden dolayı ağırlıkça % 6 kadar az kalay içeren dökme alaşımları α-Cu matriksi içerisinde çoğunlukla sınırlarında δ fazı içerecek şekilde kristallenir [7, 28-30].



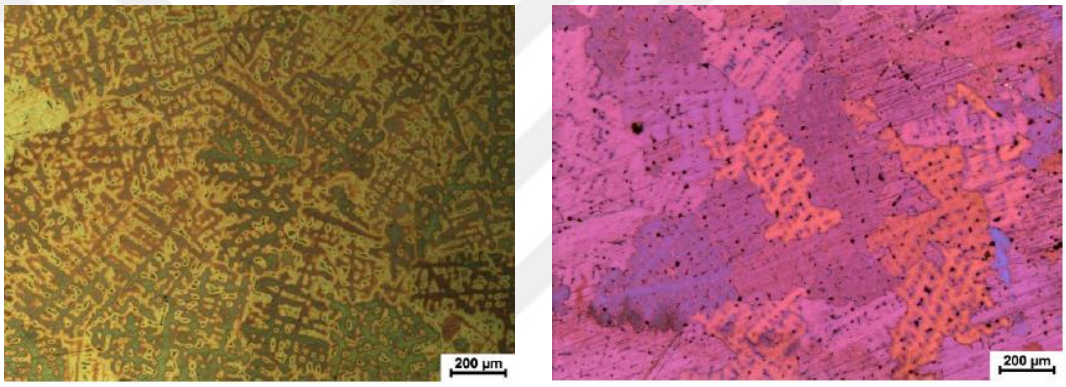
Şekil 1.2. Cu-Sn ikili denge faz diyagramı [30].

Bu bölümde, Cu-Sn alaşımlarına ait mikroyapı örnekleri verilerek farklı döküm yöntemleri ile üretilebilirliği ve sahip oldukları metalurjik yapıları da işlenmiştir. Şekil 1.3'de kum kalıba döküm ve hassas döküm ile üretilmiş CuSn10 alaşımlarına ait mikroyapı örnekleri verilmiştir. Polarizasyon kontrastlama ile görüntülenen parlatılmış alaşımlarda delta fazları gözlenmektedir. Kum kalıba döküm ile üretilmiş alaşım içerisinde bu delta fazları segregasyonun yüksek olmasından dolayı bir ağ yapısı görünümündedir (Şekil 1.3a ve b). Farklı dağlayıcılar ile dağlama işlemi sonrası kum kalıba dökülmüş alaşımda yapılan incelemeler Şekil 1.4 ve Şekil 1.5' de verildiği üzere katılaşma yapısı olan dendritik yapının yanı sıra ötektoid yapıyı (α-Cu+δ) da açığa çıkarmıştır. Hassas döküm ile üretilmiş alaşımda nispeten daha kaba bir dendritik yapı izlenmiştir (Şekil 1.6a ve b). Polarize kontraslama ile bu kaba yapı daha da belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 1.7a). Tüm bunların dışında döküm yapısında $Cu_{31}Sn_8$ esaslı intermetaliklerde koyu kontraslarda ve özellikle tane sınırlarında gözlenmiştir (Şekil 1.7b) [31].



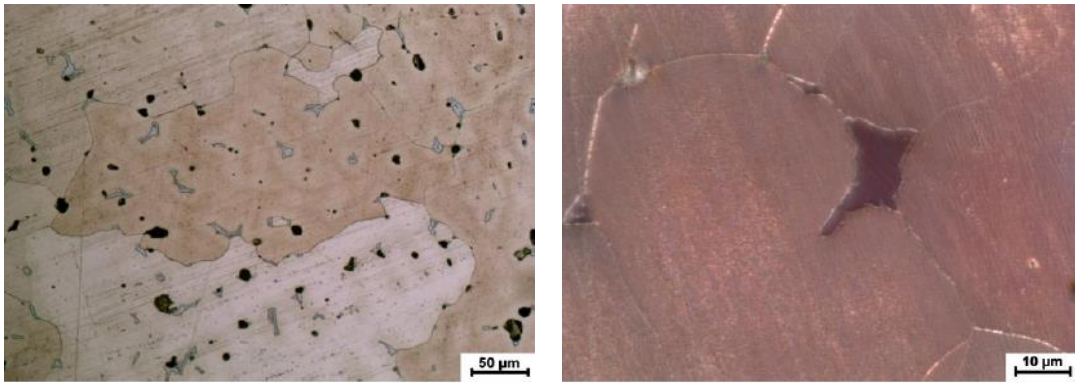
(a) (b)

Şekil 1.3. CuSn10 alaşımlarının parlatılmış konumlarına ait mikroyapılar; (a) kum kalıba döküm ve (b) hassas döküm ile üretilmiş [31].



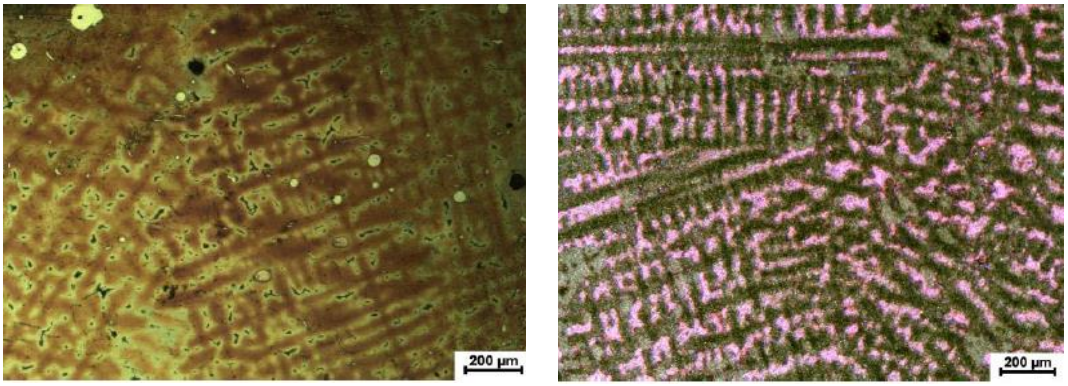
(a) (b)

Şekil 1.4. Kum kalıba dökülerek üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumunda dendritik katılaşma yapısını gösteren mikroyapılar; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) polarize kontraslama [31].



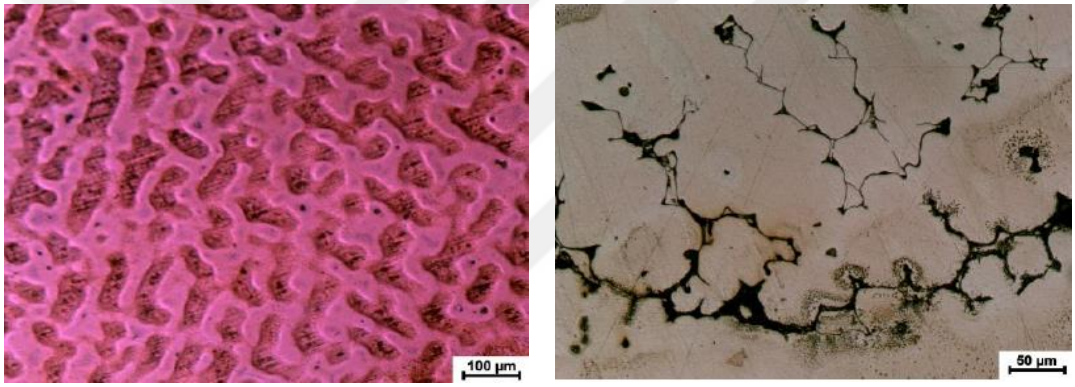
(a) (b)

Şekil 1.5. Kum kalıba dökülerek üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumunda ötektoid bileşenlerini gösteren mikroyapılar; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) polarize kontraslama [31].



(a) (b)

Şekil 1.6. Hassas döküm ile üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumunda dendritik katılaşma yapısını gösteren mikroyapılar; (a) aydınlık alan kontrastlama ve (b) polarize kontraslama [31].



(a) (b)

Şekil 1.7. Hassas döküm ile üretilen CuSn10 alaşımının dağlanmış konumuna ait mikroyapılar; (a) kaba dendritik yapı ve (b) tane sınırlarında var olan intermetalikler [31].

1.2.2. Silisyum Bronzu

Bu tür alaşımlarda silisyum içeriği ağırlıkça % 0,9-3,5 arasında değişebilmektedir. Yüksek elektrik iletkenliği gerektiğinde Si içeriği ağırlıkça % 1 seviyesini geçmemelidir. Silisyum bronzları, daha çok karmaşık alaşımları şeklinde olup Cu-Si-Ni-Mn-Zn-Pb kompozisyonunda üretilir. İkili alaşımlar Cu-Si nadiren kullanılır. Silisyum bronzları, iyi soğuk ve sıcak şekillendirme özelliklerine sahiptir ve ayrıca döküm ile üretimleri kolaydır. Sülfürik asit, hidroklorik asit ve bazı alkalilere karşı dayanıklıdır. İyi mekanik, kimyasal ve aşınma özelliklerinden dolayı, kalay bronzlarının yerine silisyum bronzları kullanılır. Daha yüksek mukavemet ve daha yüksek çalışma sıcaklık aralığı ile kalay bronzlardan daha iyi performans gösterirler

[32]. Silisyum normal bronzlara oksit giderici olarak ilave edilir. Silisyum alaşıma ağırlıkça % 10 seviyesinde ilave edilir [7, 18].

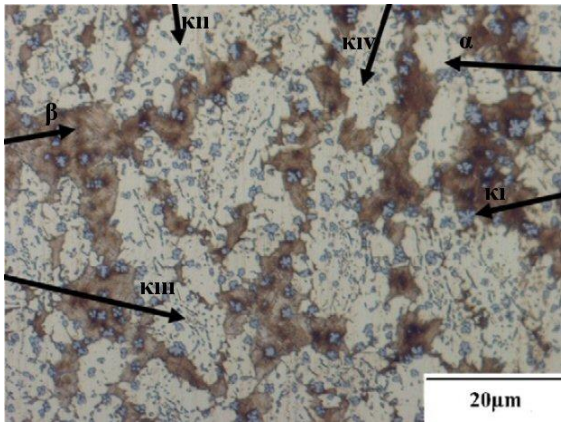
1.2.3. Nikel Bronzu

Nikel bronzları, geleneksel bakır alaşımlarının dışında kalan ve yüksek oranda Ni ve Al içeren bir dizi bakır alaşımına verilmiş olan genel bir ifadedir. Nikel-aluminyum bronzlarında, ağırlıkça % 8-13 Al, % 3-5 Ni, % 3-5 Fe ve % 0 - 3 Mn bulunur. Bu alaşımlarda, ikinci derece öneme sahip olan Sn, Zn ve Si elementleri de yer alabilir. Hem Sn hem de Zn kompozisyonda ağırlıkça % 0,2 seviyesinden daha yüksek oranda yer alabilmekte olup Si çoğunlukla ağırlıkça % 1,0 seviyesinin üzerindedir. Bu alaşımların kompozisyonlarına özellikle sertlik geliştirici olarak Sb, As, Cd, In, P, Ti, V ve Zr gibi elementler, gerilmeli korozyon çatlamasına karşı direnci geliştirici olarak da yine Cd, As ve Zr eklenebilir.

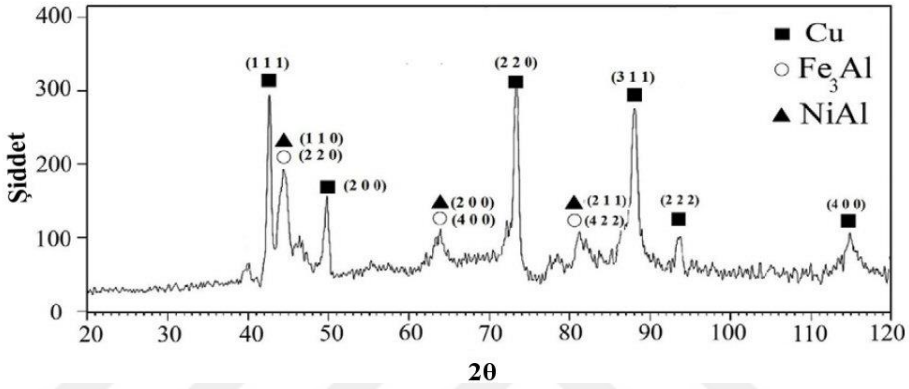
Bakır ve nikel, sıvı ve katı halde birbiri içerisinde çözünebilir ve ikili alaşımları çoğunlukla minimum alaşım elementleri içeriğinde üretilir. Bakır-nikel alaşımlarının kompleks bir alaşım tasarımına getirilmesi halinde bu alaşımlar sertleştirmeye uygun hale kavuşur. Nikel bronzları değişken sıcaklıklarda yüksek mukavemete sahiptir. Yüksek yorulma sınırına sahip olmakla birlikte korozyona ve aşınmaya karşı dayanıklıdırlar. İkili alaşımların çoğu düşük Ni içeriğine (ağırlıkça % 10) sahiptir. Nikel içeriğinin ağırlıkça % 15-30 aralığında olması alaşıma şekillendirilebilme ve yüksek korozyon dayanımı sağlamaktadır. Derin çekme için ağırlıkça % 15-20 Ni içeren alaşımlar da kullanılır. Madeni para üretimi için ağırlıkça % 25 Ni içeren alaşımlar ve kimyasal ve gıda endüstrisinde ise ağırlıkça % 30 Ni içeren alaşımlar kullanılmaktadır. Ağırlıkça % 27-30 arasında Ni içeriği ile CuNi30Mn alaşımı kompozisyonunda ağırlıkça % 2-3 ve % 0,6 safsızlık içermekte olup çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda korozyona dirençli olmasından dolayı tercih edilir. Yüksek elektriksel direncinden dolayı bu alaşım 400 °C sıcaklığa kadar kullanılabilir. Cu-Ni alaşımları sahip oldukları yüksek elektriksel direnç nedeni ile termal eleman malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır. Bir diğer yaygın kullanılan alaşım ise Cu-Ni-Fe-Mn alaşımlarıdır. Demir ve mangan ilavesi, özellikle deniz suyu ve aşırı ısınmış su buharında belirgin bir şekilde korozyon özelliklerini iyileştirir [32, 33].

Nikel birçok bronz malzemesi için tercih edilen bir alaşım elementidir. Bakıra ilave edilmesi halinde sertliği arttırabilmekte ve soğuk haddelenebilmektedir. Nikel aluminyum bronz alaşımları, iyi mekanik özellikleri ve erozyona karşı mükemmel direnci nedeniyle gemi pervaneleri için en yaygın olarak kullanılan Cu esaslı alaşımlardan biridir. Nikel aluminyum bronz çekici ve korozyon direncinin çekici bir kombinasyonunu seçerken, korozyonuna ve erozyon-korozyona karşı hassastır. Cu-Al alaşımlarına Fe ve Ni ilavesi α faz sahasını genişletmekte ve daha yüksek Al ilavesinde bile gama (γ) fazı oluşumunu geciktirmektedir. Bronz kompozisyonunda Ni ve Fe ilavesi ile alfa (α) ve beta (β) fazlarının yanı sıra çeşitli kappa (κ) fazlarının oluşması da mümkündür. Bu çökeltiler esasta nikel aluminyum bronzlarının mekanik özelliklerini doğrudan belirler [34-42].

Döküm nikel aluminyum bronzlarının mikroyapısı α-Cu fazı, dönüşmemiş β fazı ve Fe-Al ve Ni-Al esaslı κ fazı olarak adlandırılan çeşitli çökeltileri içermektedir (Şekil 1.8a). Bu fazlara ait bir XRD datası da Şekil 1.8b'de verilmiştir. Yüzey merkezli kübik olarak kristallenen α-Cu fazı ortalama ağırlıkça % 7 Cu, % 3 Al ve % 3 Ni bileşimine sahiptir. Diğer taraftan, matriks içerisinde bulunabilen β fazı nikel aluminyum bronzlarında yüksek sıcaklık katı ergiyik fazı olup hacim merkezli kübik yapıya sahiptir. Katılaşan bir bronz yapısında soğutmaya bağlı olarak β fazından farklı morfolojide ve içerikte (kimyasal bileşimde) fazların oluşumu söz konusudur. Hızlı soğuma ile birlikte oldukça sert ve kırılgan bir karakteristikte olan martenzitik bir dönüşüm gözlenmekte olup yapıda dönüşmemiş β fazı da bulunabilir. Yapıda bulunan bu dönüşmemiş yapı çoğunlukla matriks içerisinde heterojen bir mikroyapısal bileşen olarak davranır. Herhangi bir yüklenme altında bu dönüşmemiş yapı martenzite göre daha plastik davranış gösterip malzemeden beklenen yüksek mekanik özellikleri azaltabilir. Tüm bunların dışında bu fazdan doğrudan Ni-Al esaslı çökeltileri de oluşabilmektedir. Bilindiği üzere, martenzit yapısı birçok metalürjik yapıya göre kristal yapısının bir sonucu olarak plastik davranış sergilemeyen bir yapıdır. Tüm bunlar söz konusu iken anlaşılacağı üzere katılaşan bronzlarda oda sıcaklığı yapısı oldukça karmaşık bir yapıda olabilir [43].



(a)



(b)

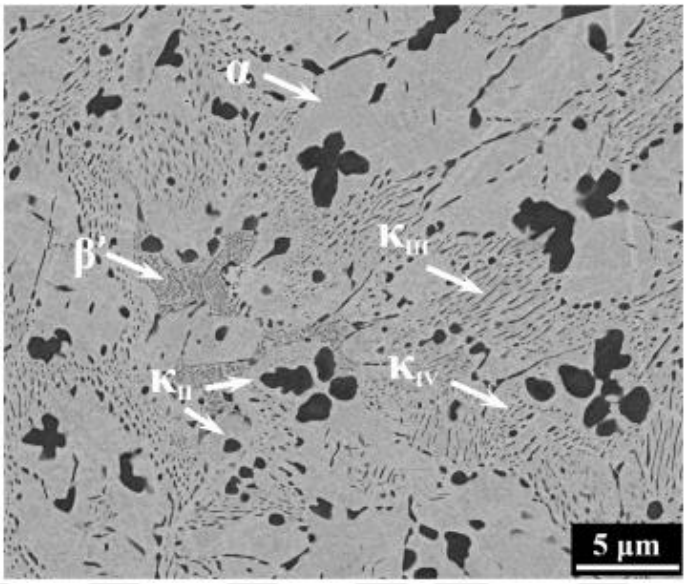
Şekil 1.8. Cu-9Al-5Ni döküm alaşımına ait bileşenlerin tanıtımı; (a) ışık mikroskop görüntüsü ve (b) mikroyapıda bulunan fazları işaret eden XRD datası [43].

Tablo 1.1'de nikel aluminyum bronzlarında gözlenen fazlar tanıtılmıştır. Aluminyum bronzlarında bakırca zengin yapı α katı ergiyi olup kristal yapısı yüzey merkezli kübiktir. Bu alaşımlarda demirce zengin β katı ergiyi hacim merkezli kübik sistemde kristallenir. κ_I fazı demirce zengin olup bu çökeltinin kristalografik yapısı hacim merkezli kübiktir. Nikelce zengin κ_{II} fazı ise $D0_3$ kristalografik yapısındadır. κ_{III} fazı, demirce zengindir ve B_2 kristalografik yapısındadır. Demirce zengin olan κ_{IV} fazı ise $D0_3$ kristalografik yapısına sahiptir [44].

Tablo 1.1. Döküm ve işlenmiş nikel aluminyum bronz ürünlerde bulunan fazlar [44].

Gösterim	Tanımlama	Kristalografik Yapı	
α	Bakırca zengin katı ergiyik	ymk	
β	Yüksek sıcaklık katı ergiyik	hmk	
κ_I	Demirce zengin çökelti	Demirce zengin hmk	
κ_{II}	Demirce zengin çökelti	BiF_3	$D0_3$
κ_{III}	Nikelce zengin çökelti	CsCl	B_2
κ_{IV}	Demirce zengin ince çökelti	BiF_3	$D0_3$

Şekil 1.9'da bakır bakımından zengin α fazı, bir martenzitik yapıya (β ′ faz) sahip β fazı ve bir dizi ara metalik fazdan (κ_{II}, κ_{III} ve κ_{IV} fazları) oluşan tavlanmış nikel aluminyum bronz alaşımının mikroyapısı verilmiştir. Çubuksu yapıların κ_{III} olduğu görülmüştür [45].



Şekil 1.9. Cu-9,5Al-4Fe-4,2Ni-1,2Mn alaşımına ait mikroyapı [45].

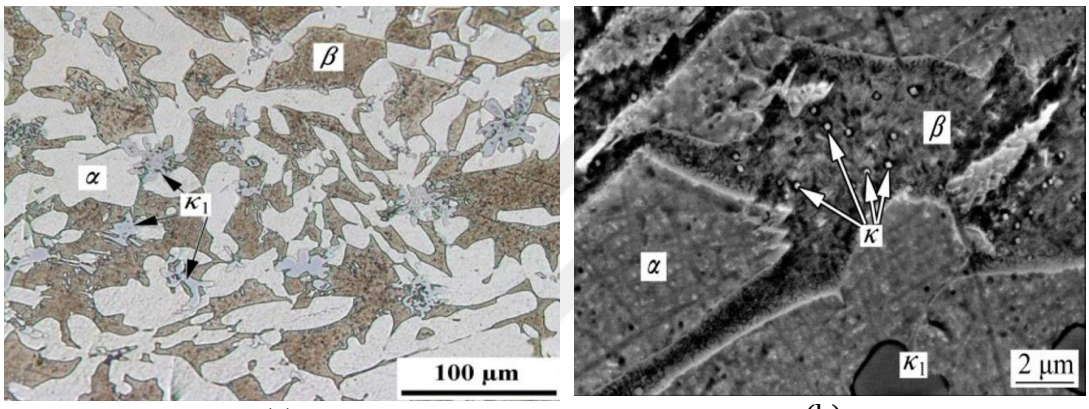
1.2.4. Mangan Bronzu

Mangan-aluminyum ve nikel-aluminyum bronzları, yüksek mekanik özelliklere ve deniz suyunda erozyon-korozyon direncine sahiptir. Bu alaşımlar genellikle deniz endüstrilerinde kullanılmaktadır. Deniz pervaneleri için CuMn8Al8 ve CuMn13Al8Fe3Ni3 alaşımları çoğunlukla kullanılır. Mangan ve nikel bronzları birçok özellikte benzer olmasına rağmen, mangan bronzları genellikle daha iyi mekanik özelliklere ve daha düşük yoğunluğa sahiptir. Nikel bronzları, özellikle tavlama sonrasında mangan bronzlardan daha iyi bir korozyon direncine sahiptir. Ayrıca bir gevrek sıcaklık aralığı göstermez ve daha düşük ergime noktasına sahip olması kaynaklanabilmeleri için bir avantaj sunmaktadır [43-45].

Mangan bronzunun mikroyapısı, α ve β fazlarını içeren çift faz yapısında olup matriks ve κ çökeltileri de içerebilir. Yapıda bulunan β fazı, 400 °C gibi bir sıcaklığın altına hızlı bir şekilde soğutulursa β_1 fazı olarak bilinen martenzitik bir yapıya dönüşmektedir. Çift faz yapısı korozyona olan dirençleri açısından kıyaslanacak

olunursa, α fazı β fazına kıyasla daha çok anodik davranış sergilemektedir. Bu durum, α faz yapısında Al ve Mn içeriğinin yüksek olup Cu içeriğinin daha düşük seviyede olması neticesinde α ve β faz sınırları boyunca mikro galvanik hücrelerin var olması ile açıklanır [46-50].

Şekil 1.10a'da UNS C95700 mangan bronzuna ait bir optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Yapıda hem α hem de β fazı gösterilmiş olup κ_I çökeltileri de gösterilmiştir. Şekil1.10b'de verilen taramalı elektron mikroskop görüntüsünde ise bu fazlar yeniden işaretlenmiş olup özellikle β faz bölgesinde mikron altı boyutta kappa çökeltileri de görülmektedir [46].



(a) (b)

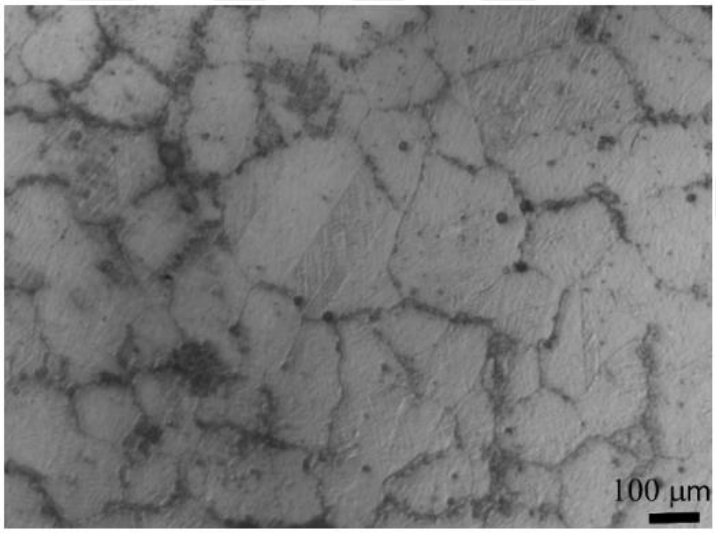
Şekil 1.10. UNS C95700 mangan bronzuna ait mikroyapılar; (a) optik mikroskop ve (b) taramalı elektron mikroskop görüntüsü [46].

1.2.5. Berilyum Bronzu

Bakır-berilyum alaşımları en güçlü bakır alaşımları arasında olup bu alaşımlar diğer bakır alaşımları gibi kırılgan hale gelmedikleri için kritik sıcaklıklarda yaygın olarak kullanılırlar. Genellikle kolayca işlenebilirler ve lehimleme ile kolayca birleştirilebilirler. İki tür bakır-berilyum alaşımı (CuBe2 ve CuCoNiBe) ticari olarak yaygın kullanımda olup yüksek mukavemet ve yüksek iletkenliklikleri nedeni ile tercih edilir. Berilyum içeriği arttıkça, mukavemet artar, elektriksel ve termal iletkenlik azalır. Berilyum bakırda maksimum ağırlıkça % 2,7 çözünür ve katı halde oda sıcaklığında sadece ağırlıkça % 0,2 seviyesinde çözünürlük gösterir. Düşük berilyum içeriği olan ikili alaşımlar ağırlıkça % 0,25-0,7 oranlarında nadiren iyi bir elektriksel sahiptir. Daha yüksek berilyum içerikli ve Ni, Co, Mn ve Ti gibi diğer alaşım elementleri içeren alaşımları daha yaygın bir üretime sahiptir. Co ağırlıkça %

0,2-0,3 seviyesinde olabilir ve alaşımın hem ısıl direncini hem de sürünme özelliklerini iyileştirir. Nikel, alaşımın tokluğunu artırırken titanyum metalurjik olarak daha çok bir tane inceltici gibi davranır. Bakır-berilyum alaşım ailesinin en iyi bilineni ağırlıkça % 2 oranında berilyum içerikli berilyum bronzları olup bu bronzlar çökelti sertleştirilebilir. Bu bronzlar, 700-800 °C sıcaklıkta yaklaşık 1 saat çözeltiye alınıp, su verilip ve sonrasında 280-300 °C sıcaklık aralığında yaşlandırılması halinde mukavemetleri 1200 MPa ve sertlikleri 400 HB değerine ulaşabilir. Çözeltiye alma ve su vermeyi takiben yapılacak olan bir soğuk şekillendirme ve sonrasında yaşlandırma ile alaşımın mukavemeti daha da arttırılabilir [12, 30].

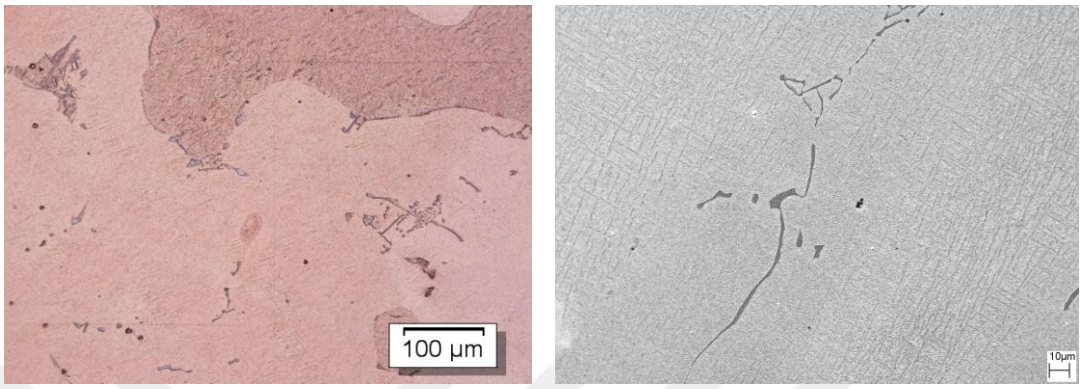
Şekil 1.11'de C17200 berilyum alaşımının çözeltiye alınması sonrası mikroyapısı verilmiştir. Soğutma sonrası yapıda kabaca eş merkezli α-Cu taneleri ve tane sınırlarında çözeltiye alma işlemine rağmen çözünmemiş çökeltiler gözlenmiştir [16].



Şekil 1.11. C17200 berilyum alaşıma ait mikroyapı görüntüsü [16].

CuBe ve CuCoNiBe esaslı alaşımlarda çökelti sertleşmesi ile mukavemet artışına berilit olarak bilinen ve çoğunlukla Ni ve Co gibi elementlerin berilyum ile birlikte oluşturduğu çökeltiler katkı verir. Şekil 1.12'de verilen mikroyapıda CuCoNiBe esaslı bir alaşımda birincil ve ikincil berilit yapıları örneklenmiştir. Çin yazısı benzeri görünümleri ile matriks içerisinde kolayca gözlenebilen birincil berilitler sıvıdan doğrudan kristallenebilen ve kaba iğnesel bir morfolojide matriks içerisinde yer alır (Şekil 1.12a). Bu tür kaba berilit yapısı her ne kadar sert olsa da gevrektir ve çökelti

sertleşmesi mekanizmasına yüksek seviyede katkı vermez. Ancak matriks içerisinde ötektoid dönüşüm ürünü olarak bulunan ikincil berilit yapıları matriksin çökeltilerce daha mukavim olması sürecinde aktif rol oynar (Şekil 1.12b) [51].



(a) (b)

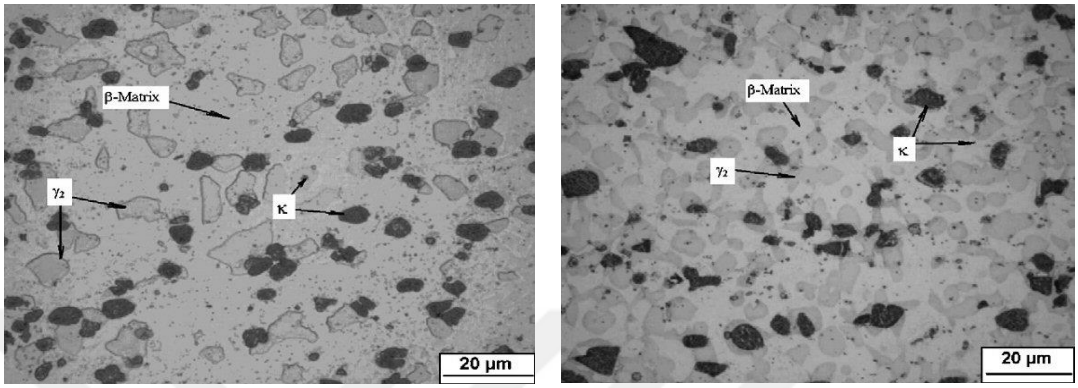
Şekil 1.12. CuCoNiBe alaşımında birincil ve ikincil berilit yapılarını içeren α-Cu matriksine ait mikroyapılar; (a) optik mikroskop ve (b) taramalı elektron mikroskop görüntüsü [51].

1.2.6. Aluminyum Bronzu

Bakırın aluminyumla yaptığı alaşımlara aluminyum bronzları adı verilir ve bakır içerisine ağırlıkça % 4-12 seviyesine kadar Al ile alaşımlandırma yapılabilir. Bu alaşımlarda, farklı özelliklere sahip olabilmek için kompozisyona genellikle Fe, Ni, Mn ve Si ilavesi vardır. Bahsi geçen alaşım elementleri ile mekanik özellikleri daha da arttırılır. Bu alaşımların en karakteristik özelliği, malzemenin ısıtılması halinde yüzeyinde koruyucu bir aluminyum oksit tabakasının meydana gelmesidir. Buna bağlı olarak aluminyum bronzları, orta yüksekliklerdeki sıcaklıklarda kullanılan bakır esaslı alaşımlar içerisinde en iyi olanıdır. Alaşımlar ayrıca aşınmaya karşı oldukça dirençlidir ve 400 °C gibi bir sıcaklığa kadar dayanımlarını koruyabilir [52]. Aluminyum bronzları, deniz suyuna, sülfürik aside ve tuz çözeltilerine karşı da dirençlidir. Diğer bronz alaşımlarına göre hafifliğinden dolayı uzay teknolojisinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Uçakların çoğu parçası aluminyum bronzundan yapılmaktadır [9]. Bu alaşımların işlenebilir özelliği önemli kullanım alanının yaygınlaşmasına katkı vermektedir.

Aluminyum bronzlarının fiziksel metalurjisi karmaşıktır ve ısıl süreçlere bağlı olarak soğutma sırasında çok çeşitli dönüşüm ürünleri oluşur [53-55]. Şekil 1.13'de farklı

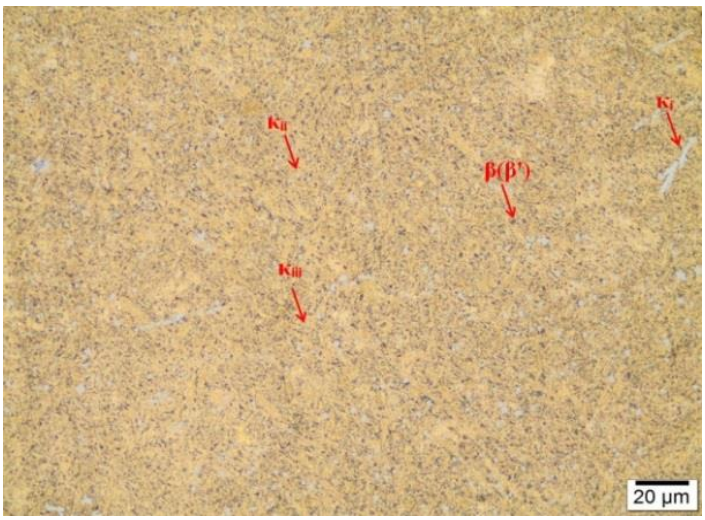
aluminyum bronzlarına ait mikroyapı örnekleri verilmiştir. Yapı içerisinde β, κ ve γ_2 fazları yer almaktadır. β fazı yapıda geniş yer kaplamaktadır. Yapıda globular yapılar κ fazlarını gösterirken, poligonal benzeri yapılar γ_2 fazını göstermektedir. Büyük çiçeksi yapılar ise κ fazıdır [13].



(a) (b)

Şekil 1.13. Farklı aluminyum bronzlarına ait mikroyapı örnekleri; (a) Cu-12.5Al-4Fe-Mn-Co ve (b) Cu-14.5Al-4Fe-Mn-Co alaşımı [13].

Şekil 1.14'de Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn alaşımına ait bir mikroyapı verilmiştir. Genel olarak mikroyapı, α fazı (ymk bakır açısından zengin katı ergiyik), β' fazı (martenzitik yapıya sahip katı ergiyik) ve intermetalik κ fazlarından oluşmaktadır. κ_I fazları rozet benzeri çökeltiler olarak ortaya çıkar ve bu çökeltiler Fe_3Al esaslıdır. Dendritik şekilli çökeltiler ise κ_{II} fazlarıdır. Bu tür çökeltiler hem α / β sınırlarında hem de matriks içerisinde yer alabilir. Matriks aynı zamanda lamellar veya globular morfolojiye sahip nikelce zengin κ_{III} fazları (NiAl) da içerebilir [56].



Şekil 1.14. Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn yapısına ait mikroyapı görüntüsü [56].

2. ALUMİNYUM BRONZLARININ FİZİKSEL METALURJİSİ

Yumuşama sıcaklığının altında yüksek mekanik kararlılığını koruyabilmesi, korozyon ve aşınmaya karşı yüksek direnç sergileyebilmesi açısından aluminyum bronzlarında mikroyapısal tasarım günümüz çalışma konuları arasındadır. Bu tür bronzların üretiminde döküm, deformasyon ve ısıl işlem süreçleri nihai özellikler açısından büyük bir öneme sahiptir. Mikroyapısal tasarım açısından bu süreçlerin her biri ayrı bir etki faktörüne sahiptir. Bu bölümde, başlangıçta aluminyum bronzları üzerine alaşım elementlerinin etkisi, katılaşma ve ısıl işlemler boyunca tipik dönüşümler fiziksel metalurjik olarak irdelenecektir. Daha sonrasında ise aluminyum bronzları için mikroyapıya bağlı çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerde değişimler nedenleri ile işlenecektir.

2.1. Alaşım Elementi Etkisi

Bronz esaslı alaşımlarda, aluminyumun bir alaşım elementi olarak yer alması alaşımın mekanik özelliklerini ve aşınma direncini arttırmaktadır. Aluminyum miktarı ağırlıkça % 10 seviyesinin üzerinde olması halinde ise alaşımın sünekliliği önemli oranda azalır. Esasta aluminyum, bronzlara tek başına bir alaşım elementi olarak ilave edilmez. Çoğunlukla demirle birlikte tane inceltici olarak eklenir. Demir ve nikel birlikte ilave edilirse tane yapısı daha da incelir. Ağırlıkça % 0,5-5 seviyesinde demir ilavesi aluminyum bronzlarınada tane incelmesine neden olur. Tane yapısındaki bu incelme alaşımın dayanım ve sertliğini önemli ölçüde arttırır. Metalurjik olarak demirin eklenmesiyle ötektoid sıcaklığında yükselir [57].

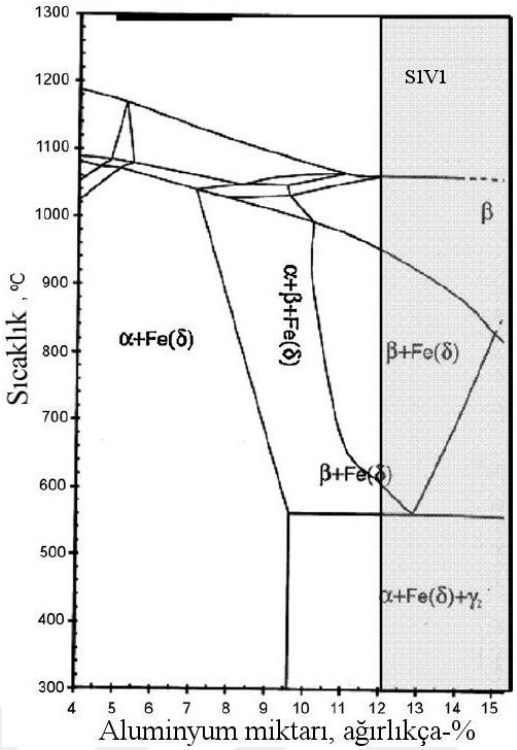
Aluminyum bronzlarının kimyasal kompozisyonunda yer alan bir diğer alaşım elementi mangan olup kompozisyona dâhil olması halinde alaşımın özellikle korozyon dayanımını arttırır. Bunun dışında mukavemeti de gelişir. Metalurjik olarak bakır alaşımlarında manganın kompozisyonda yer alması oksijen ve kükürt gibi katkıların giderilmesine de katkı verir. Kompozisyona deoksidasyon amaçlı manganın yaklaşık olarak ağırlıkça % 0,2 civarında ilavesi söz konusudur. Ağırlıkça % 1-5 oranında mangan ilavesi mukavemetin artışına neden olur.

Aluminyum bronzlarına, nikel demire oranla nispeten daha az oranda ilave edilir. Nikel ilavesi ile birlikte bronzlarda mukavemet, sertlik ve aşınma direnci arttırılır. Kompozisyona ağırlıkça % 5 seviyesine kadar ilave edilmesi tane incelmesi etkisi yapabilmektedir. Aluminyum bronzlarına yüksek miktarda nikel ilavesi (ağırlıkça % 5 seviyesinin üzeri) ötektoid dönüşüm sıcaklığını yükseltir. Daha fazla ilavesi metaller arasında bileşik oluşturmakta ve alaşımın sünekliğini önemli oranda azaltmaktadır.

Aluminyum bronzlarının kompozisyonunda aynı zamanda silisyum ve kurşunda bulunabilir. Esasta silisyum elementi yapının mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Ancak bu element dökülebilirliği ve talaşlı işlenebilirliği arttırmasından dolayı kompozisyonda ağırlıkça % 1 seviyesinde olabilir. Kurşun ise aluminyum bronzlarının hem çekme mukavemetini hem de sünekliliğini azaltmasına rağmen alaşımın talaş kaldırma kabiliyetini iyileştirmesinden dolayı kompozisyonda maksimum ağırlıkça % 0,03 seviyesinde bulunur. Aynı zamanda bakır içerisinde çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı mikroyapı içerisinde yumuşak ve ayrı bir faz olarak yer alıp tribolojik olarak yağlayıcılık da sağlar [17, 58].

2.2. Katılaşma ve Isıl İşlem Süreçlerinde Metalurjik Oluşumlar

Cu-Al esaslı alaşımlarında birçok alaşım elementi yer alabilir. Bu alaşım elementleri arasında demir içeriği önemli olup bronzun fiziksel ve kimyasal özelliği üzerine bu içeriğin doğrudan etkisi vardır. Özellikle % Cu-Al-Fe içeren alaşımlar üç ayrı seride değerlendirilir (Şekil 2.1). Birbirine göre nispeten farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösteren bu seriler metalurjik olarak α, α + β ve α + γ_2 yapısındadır. Bahsi geçen fazlardan α fazı bakırca zengin bir katı ergiyiktir. Bir ötektik ürün olan α + β fazı sıvı fazdan kristallenme ile oluşur. Diğer taraftan azalan sıcaklıkla birlikte bir katı-katı dönüşümü ile α + γ_2 ötektoid yapısı da oluşur. Esasta bu yapıları belirleyen unsurlar alaşım elementi içeriği ve ısıl işlem süreçleridir. Alaşım elementi içeriği açısından ağırlıkça %-Al miktarı en belirleyici olanıdır. Katılaşma ve ısıl işlem süreçlerinde ise tüm ısıtma ve soğutma koşulları belirleyici olabilmektedir. [13].



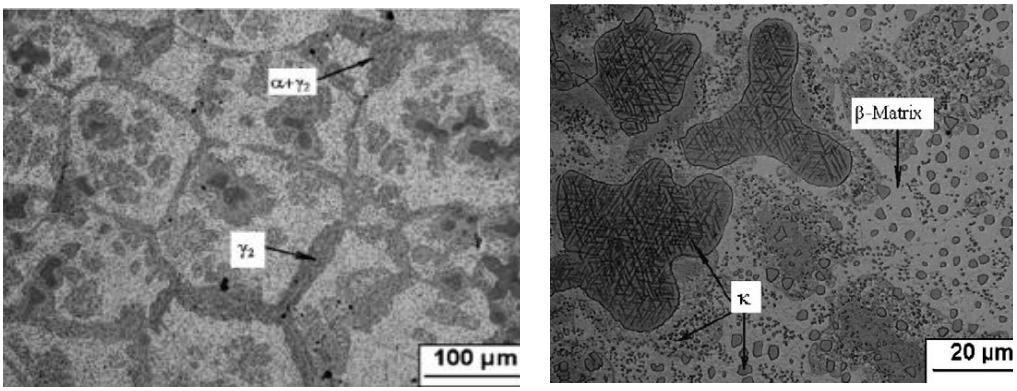
Şekil 2.1. Cu-Al sisteminin% 5 Fe oranında dikey kesit görüntüsü [13].

Ağırlıkça % 9,4 Al içeren aluminyum bronzlarının döküm formunda yavaş soğutma koşullarında katı ergiyik yapısında α aluminyum bronzu elde edilir. Tek fazlı aluminyum bronzlarının, korozyona dayanımı yüksek olup yüksek gerilim altında ve özellikle soğuk çalışma koşullarında yeterlilikleri vardır. Tek fazlı aluminyum bronzlar bundan dolayı deniz suyuna maruz kalan parçalarının yapımında, cıvata, somun yapımında, korozyona karşı direnç isteyen parça yapımında sıkça kullanılır. Ağırlıkça % 9-9,4 aluminyum bileşim aralığında alaşım katılaşırken, önce β fazı oluşmakta ve 1035 °C sıcaklık altında α + β ötektik fazı oluşabilmektedir. Bu α + β fazı daha sonrasında tamamen α katı ergiyik yapısına dönüşür**.** Ancak ağırlıkça % 7,4 Al içeriğinde ve normal soğutma koşullarında bile sert β yapısının oluşumundan kaçınmak oldukça zordur. Şekil 2.1'de verilen diyagramdan da görüleceği üzere, β yapısı sadece yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve 565 ºC gibi bir sıcaklıkta α + γ_2 yapısına dönüşür. Ancak normal soğutma koşullarında katılaşan bir döküm hacminde yapı tamamen bahsi geçen dönüşümü gösterememiş de olabilir. Bu yapı soğutma seviyesine bağlı olarak daha düşük uzama karakteristiğine sahip martenzitik bir yapıda β′ yapısına da dönüşebilir. Matriksin α/β alaşım yapısında olması mukavemet ve korozyon direnci açısından tercih edilen bir kombinasyondadır. Nispeten daha düşük

elektrokimyasal potansiyele sahip olan ötektoid yapı ($\alpha + \gamma_2$) yüksek hızlarda korozyona uğramakta ve bundan dolayı oluşumundan birçok kez kaçınılmak istenir. Yapıda β fazından $\alpha + \gamma_2$ yapısına olan bozunum oldukça yavaş soğutmada veya ısıtmada 550 ºC ile 350 ºC sıcaklık aralığında gerçekleşebilmektedir. Bundan dolayıdır ki özellikle soğutma koşulları alaşımın mikroyapısal tasarımında önemli bir rol oynar [19, 56-59].

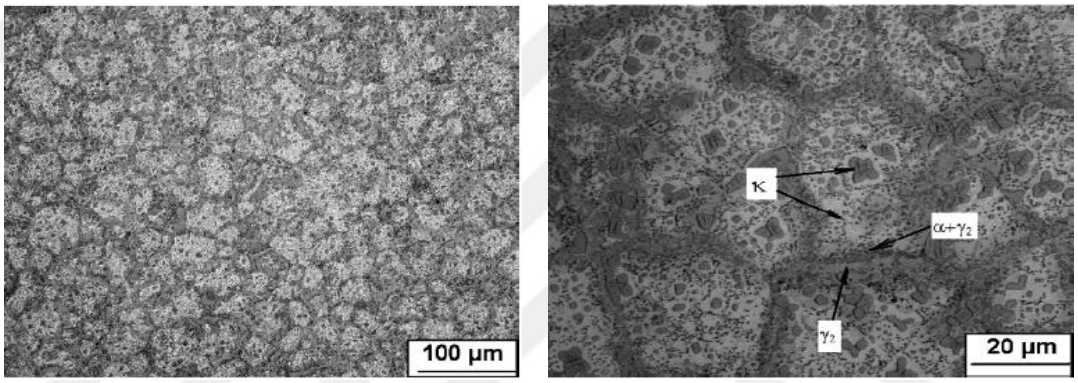
Aluminyum bronzlarının en önemli özellikleri arasında ısıl işlemler ile mukavemetlendirilmesi gelmektedir. Kompozisyonunda ağırlıkça % 10 Al içeren aluminyum bronzları 800 ºC gibi bir sıcaklıkta tavlandıktan sonra oldukça yavaş soğutulursa sünekliği önemli ölçüde arttırabilir. Tüm bunların dışında aluminyum bronz matriksinde birçok kappa fazları (κ_I, κ_{II}, κ_{III} ve κ_{IV}) da bulunabilmekte ve bu fazların her biri alaşıma farklı fiziksel ve kimyasal özellik kazandırmaktadır. Ağırlıkça % 5 Fe ile bakır aluminyum demir sisteminin dikey kesiti, ağırlıkça % 12-15 Al içeren aluminyum bronzların çok az ya da hiç faza sahip olmadığını ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda tane büyümesine karşı çok hassas olduklarını göstermektedir [59].

Şekil 2.2 ve 2.3'de sırası ile döküm ve sprey püskürtme yöntemi ile üretilmiş Cu-14,5Al-4Fe-Mn-Co alaşımlarınaa ait mikroyapı örnekleri verilmiştir. Döküm ile üretilmiş olan alaşımda tane sınırları boyunca hem γ_2 (Cu_9Al_4) hem de ötektoid dönüşüm ile oluşmuş $\alpha + \gamma_2$ fazları yer almaktadır (Şekil 2.2a). Şekil 2.2b'den de görüleceği üzere matriks içerisinde β ve κ fazları da bulunabilir. Sprey püskürtme yöntemi ile üretilmiş aynı alaşımda hızlı katılaşma nedeni ile daha ince bir katılaşma yapısı gözlenmiş olup γ_2 ve $\alpha + \gamma_2$ fazlarının ağsı bir yapıda çoğunlukla sınırlarda oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.3a). Cu-14.5Al-4.5Fe-Mn-Co yöntemi ile üretim sonrası inceltilen katılaşma yapısı aynı zamanda segregasyonun azaltılmasının bir sonucu olarak nispeten daha düşük β fazı içermektedir (Şekil 2.3b). Segregasyonun azaltılması, daha ince bir katılaşma yapısında olması sprey püskürtme ile üretilmiş bronzun döküm ile üretilene kıyasla daha yüksek sertlikte olmasına da neden olmuştur [13].



(a) (b)

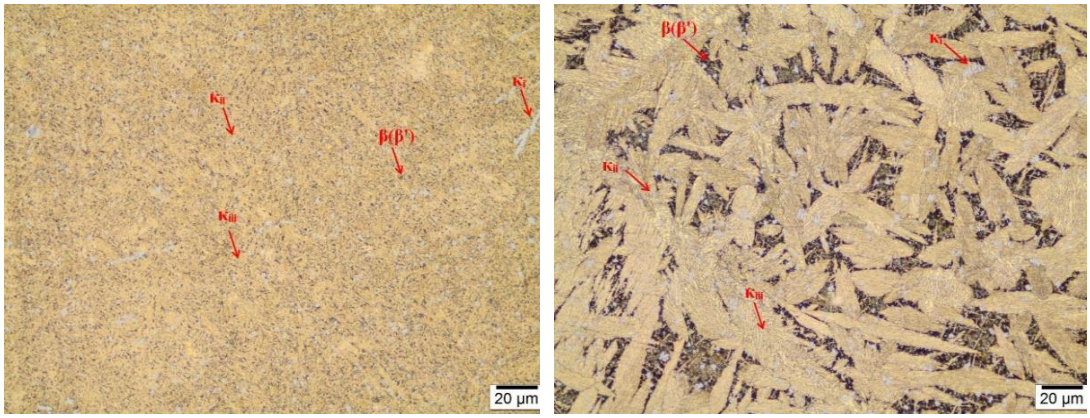
Şekil 2.2. Kalıcı kalıp döküm Al-bronz Cu-14.5Al-4Fe-Mn-Co'nun yapısı; (a) tane sınırlarında γ_2 ve $\alpha+\gamma_2$ fazları ve (b) β matriks içerisinde κ fazları [13].



(a) (b)

Şekil 2.3. Sprey üretim yöntemiyle Al-bronz Cu-14.5Al-4Fe-Mn-Co'nun yapısı; (a) döküm yapısına göre nispeten daha ince bir yapı ve (b) yapı içerisinde işaretlenmiş γ_2, $\alpha+\gamma_2$ ve κ fazları [13].

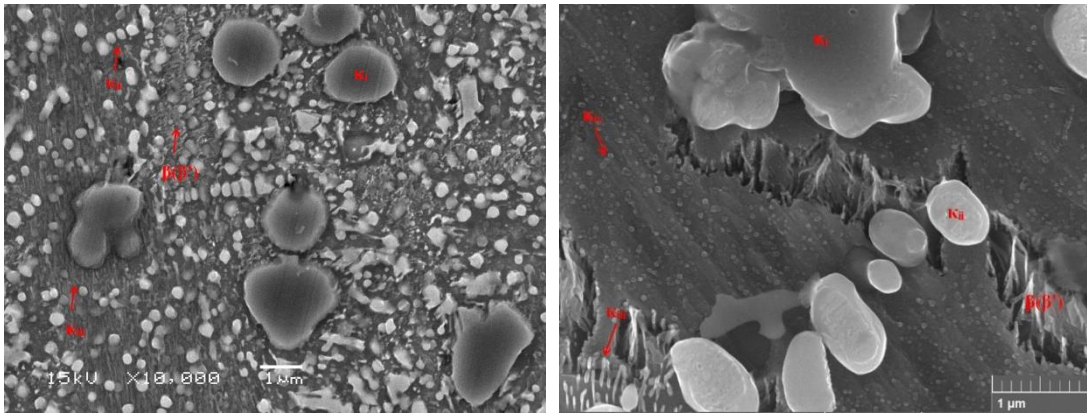
Şekil 2.4'de dökülmüş ve sonrasında sıcak dövülmüş Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn ve Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn alaşımlarına ait mikroyapı örnekleri verilmiştir. Yapılar genel olarak bakırca zengin α-Cu fazı içerisinde küçük bir oranda da olsa martenzitik karakterde β(β′) fazının yanı sıra intermetalik κ fazları içermektedir. Bu tür alaşım kompozisyonlarında κ_I fazları rozet benzeri bir görünüme sahip olup Fe_3Al bileşimindedir. κ_I fazlarına kıyasla daha küçük boyutta olan ve dendritik şekilli κ_{II} çökeltileri çoğunlukla α/β sınırlarında ve ana matriks içerisinde bulunur. Matriks içerisinde ötektoid ayrışma ile oluşan ve çoğunlukla lamellar veya globular görünümlü κ_{III} fazları da yer alır. Demirce zengin κ_{IV} fazları ise oldukça ince çökeltiler olup ancak daha yüksek ayırma gücüne sahip taramalı elektron mikroskoplar ile gözlemlenebilir.



(a) (b)

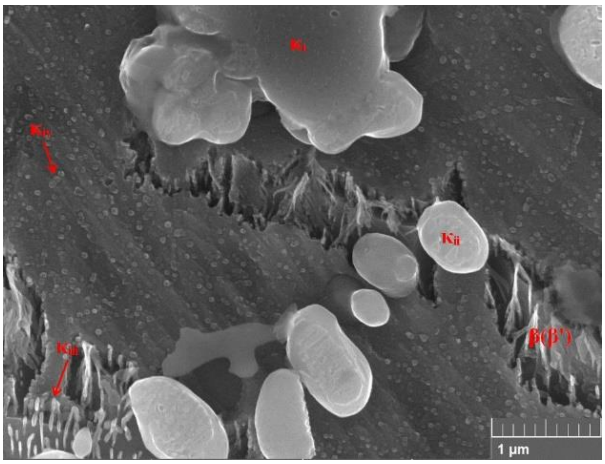
Şekil 2.4. Dökülmüş ve sıcak dövülmüş aluminyum bronzlarına ait mikroyapılar; (a) Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn ve Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn [56].

Şekil 2.5'de bahsi geçen fazlar işaretlenerek tanıtılmıştır. Şekil 2.6'da verilen mikroyapı söz konusu iken matriks üzerine yapılan elementel dağılım çalışmaları κ fazlarının Al, Fe ve Ni içeren çökeltiler olduğunu ortaya koymuştur. Daha önceden de belirtildiği üzere kappa fazları AlNi, Fe_3Al ve Ni_3Al bileşiminde olabilen matriksine daha sert karakteristikte olan çökeltilerdir. Bronzların mekanik ve kimyasal özellikleri üzerine bu çökeltilerin türünün, miktarının, morfolojisinin ve dağılımının etkisi oldukça yüksektir [56].

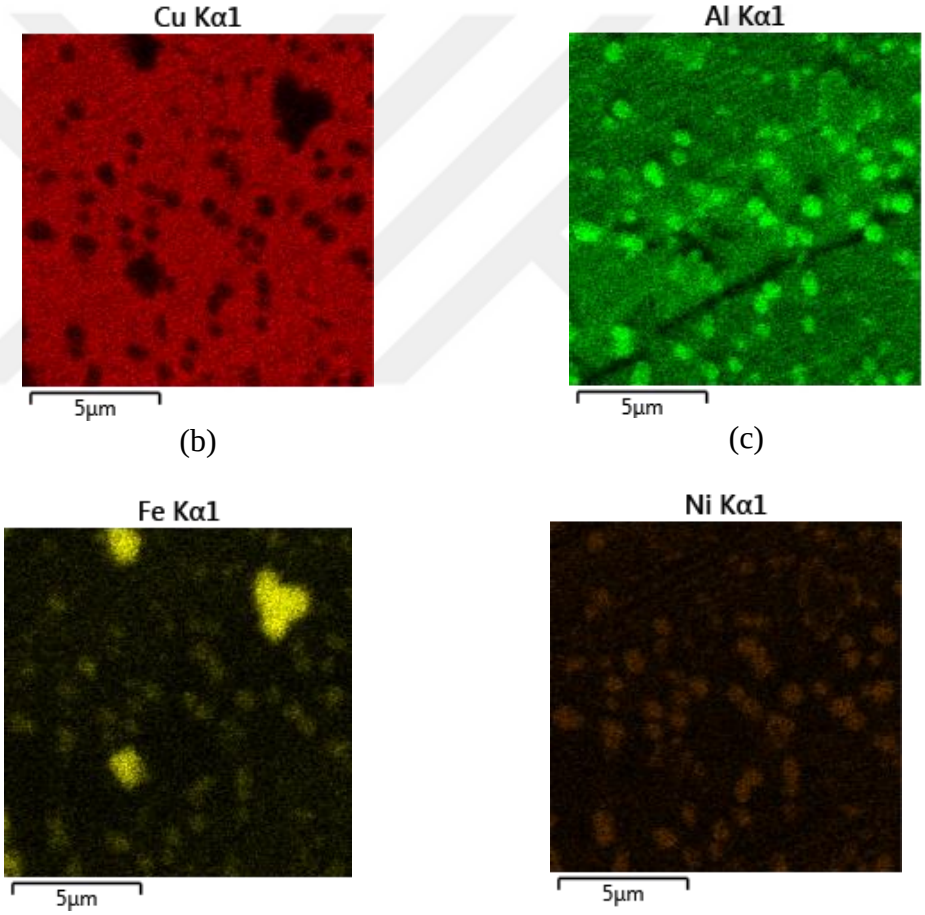


(a) (b)

Şekil 2.5. Dökülmüş ve sıcak dövülmüş aluminyum bronzlarına ait taramalı elektron mikroskop görselleri; (a) Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn ve Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn [56].



(a)



(b) (c)

(d) (e)

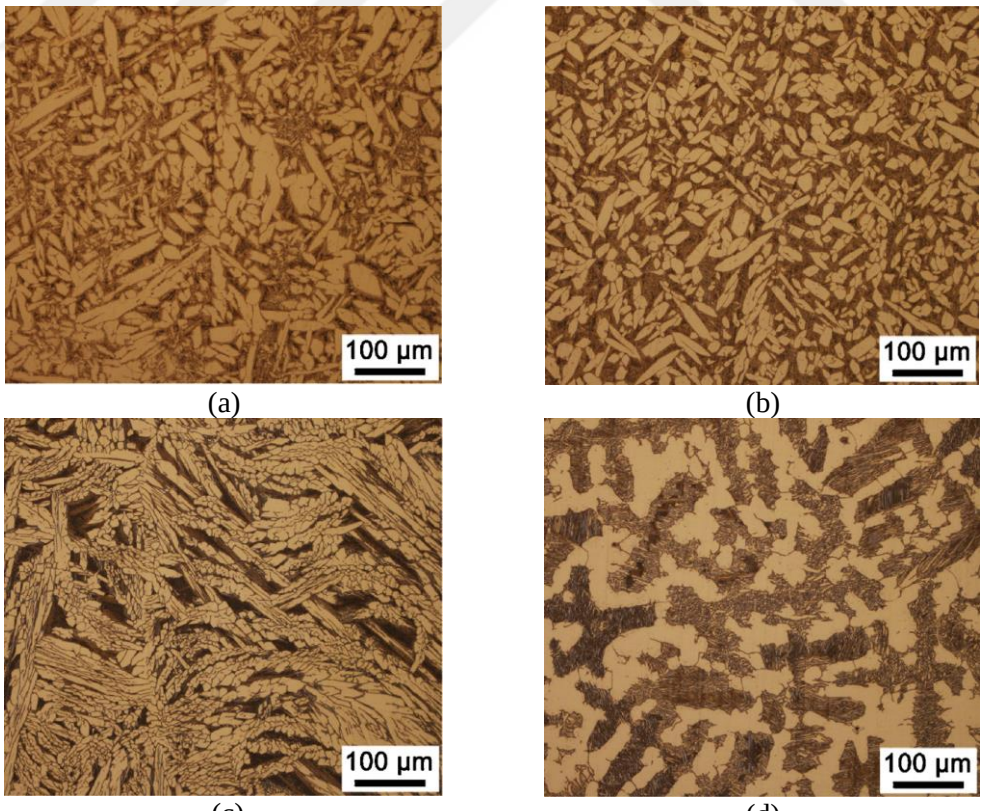
Şekil 2.6. Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn alaşım matriksine ait örnek bir mikroyapı (a) ve yapı içerisinde elementel dağılımı gösteren analizör verileri (b-e) [56].

2.3. Mikroyapısal Unsurların Özelliklere Etkisi

Aluminyum bronzların mekanik özellikleri, başta aluminyum olmak üzere alaşım elementlerinin türüne ve miktarına bağlıdır. Döküm aluminyum bronzlarının çekme mukavemetinin en az 35-60 kg\mm² sertliğinin ise 80-150 HV olması istenir. Bileşiminde ağırlıkça % 9-11 Al içeren bronzların genel olarak çekme mukavemeti 45-50 kg\mm² gibi bir yüksek değere ulaşır. Bununla birlikte uzama, yaklaşık % 5 Al miktarına kadar artar ve ağırlıkça % 5-7,5 Al aralığında sabit kalır. Ağırlıkça % 6-8 Al içeren bronzlarda uzama % 75'e yakın olup aluminyum miktarı artarken çekme mukavemeti de artar. Fakat yüzde uzama miktarı hızlı düşer. Ağırlıkça % 9-12 oranında Al içeren ve her biri ağırlıkça % 6 seviyesinde kadar olan Fe ve Ni içeren alaşımlar ise büyük bir ticari dövme aluminyum bronz grubunu temsil eder. Ağırlıkça % 12-15 Al içeren Cu-Al-Fe alaşımları, 300-400 HB aralığında olup düşük sünekliğe sahiptir.

Aluminyum bronzlarının mekanik özelliklerini etkileyen unsurların başında gelen diğer unsurlar ısıl işlemler ve kontrol edilebilen soğuma hızıdır. Aluminyum bronzundan üretilmiş döküm parçalarının mekanik özelliklerini geliştirmek için parçalarının yavaş soğutulması gerekmektedir. Fakat yavaş soğutma işlemi demir içermeyen aluminyum bronzlara uygulanmaz. Çünkü yavaş soğutma ile yapıda bulunan β fazı α + γ_2 fazlarına dönüşerek yapının gevrek olmasına neden olur. Demir içeren aluminyum bronzlarında ise bu durum çoğunlukla gözlenmez. Aluminyum bronzlarında demirin bulunması ötektoid noktada β fazının dönüşümünü engeller. Isıl işlemler ile alaşımın mikroyapısında bulunan ve fiziksel/kimyasal özellikleri azaltan bileşenler giderilebilir veya azaltılabilir. Daha önceden de bahsedildiği üzere, aluminyum bronzlarının yapısında genellikle üç faz (α, β ve γ_2) bulunur. Bu fazlar tek başına bulunabileceği gibi yapıda ikili ve üçlü bileşen olarak da yer alabilir. Matriksde yer alan α fazı yumuşak olup süneklik ve yüksek korozyona dayanımı sağlar. Yapısında bulunan β fazı ise orta sertlik, süneklik ve korozyona dayanımını alaşıma kazandırır. Bir diğer önemli bileşen ise γ_2 fazı olup bahsi geçen diğer fazlara göre nispeten daha sert ve gevrek karakterdedir. Bu faz aynı zamanda korozyona orta derecede dayanım gösterir [17, 56-61].

Literatürde aluminyum bronzlarının mikroyapısal bileşenlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisini irdeleyen birçok çalışma vardır. Yang ve diğerleri nikel-aluminyum bronzlarının (NAB) mekanik özellikleri ve özellikle ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisine karşı korozyon davranışı üzerine nikelin etkisini irdelemiştir. Bu çalışmada, oluşturulan tüm alaşım kompozisyonlarında yüksek saflıkta elementel Cu, Al, Ni, Fe ve Mn kullanılmış olup alaşımlar ergitme teknolojisi kullanılarak üretilmiştir. Alaşımlar Cu-9Al-xNi-4Fe-1.2Mn (x = 4.5,6, 8 ve 10) notasyonunda kodlanmış olup farklı nikel içeriğinde üretilmiştir. Şekil 2.7'de bu alaşımların döküm konumlarına ait sahip oldukları mikroyapılar verilmiştir. NAB-4.5Ni alaşımında aydınlık kontrastlı bölgeler α faz bölgeleri olup nispeten daha koyu kontrastlı bölgeler β/β' fazlarıdır ve birçok intermetalik (κ fazları) yapıda bulunmaktadır (Şekil 2.7a). Artan nikel içeriği ile birlikte mikroyapılarda α faz morfolojisi değişmektedir (Şekil 2.7a-d). NAB-4.5Ni ve NAB-6Ni alaşımlarında Widmanstätten α faz yapıları da gözlenmiştir. Ancak nikel içeriğinin ağırlıkça % 8 ve üzerinde olması halinde α faz morfolojisi daha da değişmekte olup kaba bloksu yapılara dönüşmüştür (Şekil 2.7c ve d).

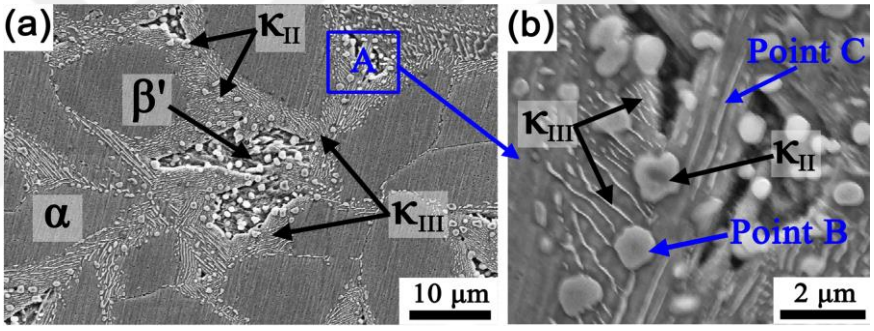


(a) (b)

(c) (d)

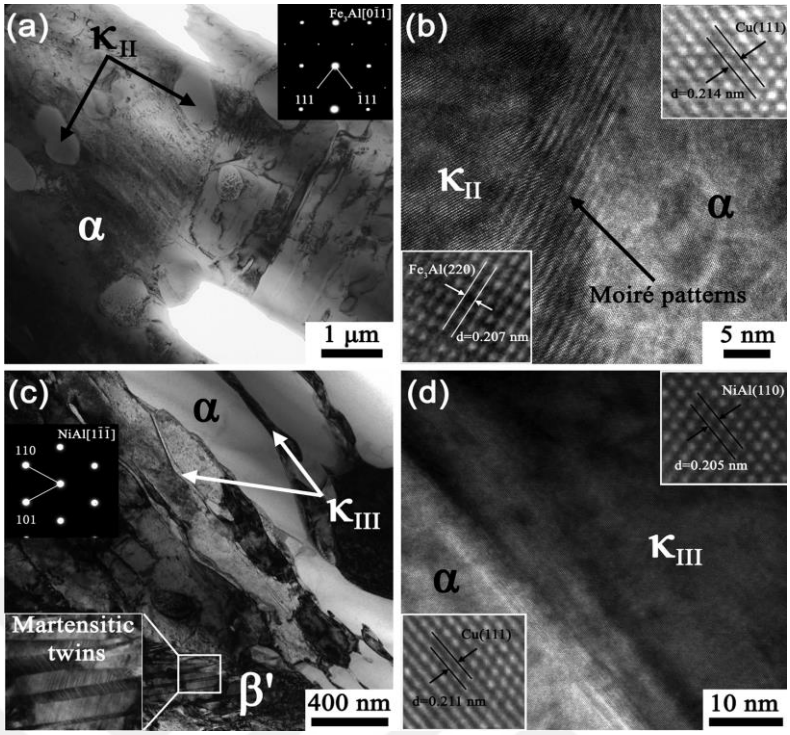
Şekil 2.7. Farklı nikel içeriğine sahip NAB alaşımlarının mikroyapıları; (a) NAB-4.5Ni, (b) NAB-6Ni, (c) NAB-8Ni ve (d) NAB-10Ni [40].

Alaşımların yapısı aynı zamanda taramalı ve geçirimli elektron mikroskopları (SEM ve TEM) ile de incelenmiş olup Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da elde edilen görseller verilmiştir. Şekil 2.8'de sadece NAB-4.5Ni alaşımına ait mikroyapı örnekleri verilmiştir. Mikroyapılardan da görüleceği üzere matrikse ait mikroyapısal bileşenler α ve β' fazlarının yanı sıra κ_{II} ve κ_{III} intermetalikleridir (Şekil 2.8a). Yapıda bulunan ve çoğunlukla tane sınırlarında küresel yakın formda yer alan κ_{II} çökeltilerine ait enerji dağılımlı enerji dağılımı x-ışın spektrometrik (EDS) analizi (B noktası) bu çökelti kompozisyonunun ağırlıkça % 16.34 Al, 1.63Mn, 28.09Fe ve 14.93Ni içerdiğini göstermiştir (Şekil 2.8b). Alaşım mikroyapısında ötektoid dönüşüm ürünü olan κ_{III} fazları üzerine yapılan EDS analizi (C noktası) ise bu çökelti kompozisyonunun ağırlıkça % 12.81 Al, 1.91Mn, 6.99Fe ve 6.52Ni içerdiğini göstermiştir (Şekil 2.8b). Bu çökelti, κ_{II} çökeltisine göre nispeten daha düşük Al, Fe, Ni ve daha yüksek Mn içermektedir.



Şekil 2.8. NAB-4.5Ni alaşımına ait SEM mikroyapıları; (a) ikincil elektron görüntüleme ve (b) seçili A bölgesine ait yüksek büyütmeli bir mikrograf [40].

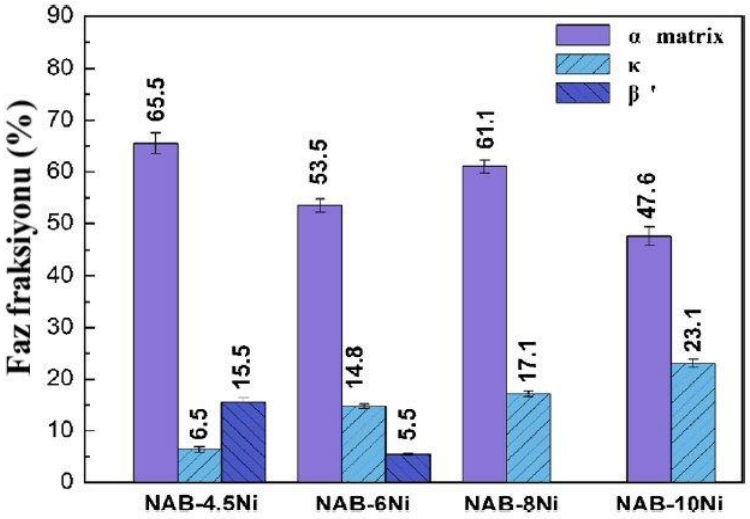
Şekil 2.9'da verilen TEM görüntüleri de daha yüksek çözünürlükte matriks bileşenlerini tanıtmaktadır. Mikroyapıda bulunan küresele benzer görünümlü κ_{II} çökeltileri (Fe_3Al) yaklaşık 1 µm boyutundadır (Şekil 2.9a). Şekil 2.9b'de matriks içerisinde iyi tanımlanabilen Moiré paternleri de gözlenmiştir (Şekil 2.9b). Bu tür bir patern yapısı esasta çökelti matriks (κ_{II} ve α) arası güçlü bir bağlantının oluştuğunu işaret eder. Matriks içerisinde bulunan martenzitik yapı ikizler içermekte olup ikizler yaklaşık 40 nm kalınlığındadır (Şekil 2.9c). Ötektoid κ_{III} çökeltileri (NiAl) ise yaklaşık 10-70 nm kalınlıktadır (Şekil 2.9d) [40].



Şekil 2.9. NAB-4.5Ni alaşımına ait TEM mikroyapıları; (a) κ_{II} çökeltisi için seçilmiş alan difraksiyon paterni içeren ve aydınlık alan kontrastlama ile elde edilen TEM görüntüsü, (b) κ_{II}/α arayüzeyini gösteren bir mikrograf, (c) κ_{III} çökeltisi için seçilmiş alan kontrastlama ile elde edilen TEM görüntüsü, (d) κ_{III}/α arayüzeyini gösteren bir mikrograf [40].

Bu çalışma kapsamında aynı zamanda bahsi geçen fazların (α, β' ve κ) matriks içerisinde yüzdesel dağılımları da belirlenmiş olup elde edilen veriler Şekil 2.10'da verilmiştir. Şekil 2.10'dan da görüleceği üzere NAB alaşımları nikel içeriği arttıkça daha yumuşak α fazına karşılık daha yüksek sertlikte κ fazları içermektedir. Nikel içeriğinin artması NAB alaşımlarında α katı ergiyiğinde bir sertlik ve mukavemet artışına neden olacaktır. Üzerinde durulan NAB alaşımlarında homojen ve ince mikroyapısı ile NAB-6Ni alaşımı en yüksek sertlik (208.5 HV) değerine sahiptir. Farklı nikel içeriğinden dolayı farklı matriks bileşenlerine sahip alaşımlarda yapılan bir diğer mekanik test ise oda sıcaklığı çekme testleridir ve elde edilen bulgular Tablo 2.1'de verilmiştir. Nikel içeriğinin artması ile birlikte NAB alaşımlarının akma mukavemetleri ($\sigma_{0.2}$) ve sertlikleri artmaktadır. Ancak en yüksek çekme mukavemeti (σ_{UTS}) ve uzama terine bir eğilim göstermektedir. Bilindiği üzere, mekanik özelliklerdeki değişim gerek alaşımın kimyasal kompozisyonuna gerekse de mikroyapısına bağlı olarak farklılaşma gösterebilir. Döküm konumunda NAB alaşımı sahip olduğu yumuşak ve bakırca zengin α fazı nedeni ile en yüksek sünekliğe sahiptir.

Yapısında bulunan martenzitik faz ve intermetalikler bu alaşıma bir miktar sertlik kazandıracaktır. Matriks içerisinde lamellar yapıda bulunan sert intermetalikler sünekliği önemli ölçüde azaltabilmektedir. Matriks içerisinde bu tür bileşenlerin varlığı aynı zamanda kimyasal özellikleri de etkileyebilmektedir.



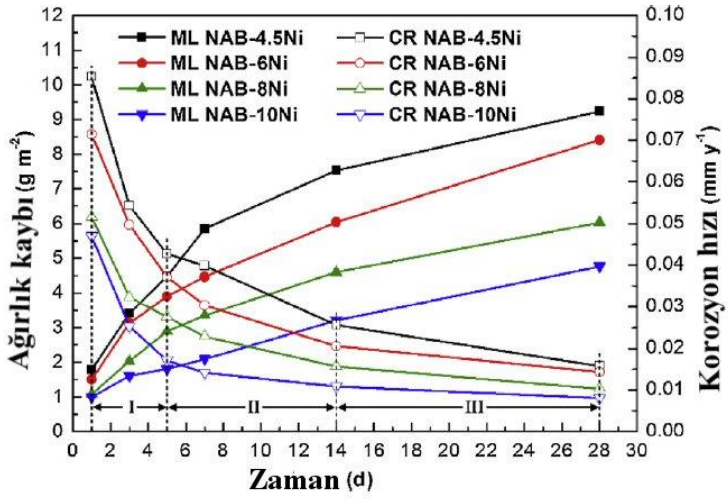
Şekil 2.10. Farklı nikel içeriğine sahip alaşımlara ait faz fraksiyonları [40].

Tablo 2.1. NAB alaşımlarına ait mekanik özellikler [40].

Alaşım	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	Uzama (%)	Sertlik (HV)
NAB-4.5Ni	288 ± 8	696 ± 14	31.2 ± 1.5	185.3 ± 11.5
NAB-6Ni	320 ± 2	656 ± 25	20.7 ± 2.5	208.5 ± 18.8
NAB-8Ni	322 ± 6	590 ± 10	11.6 ± 0.4	192.4 ± 10.5
NAB-10Ni	312 ± 8	589 ± 6	14.0 ± 1.6	192.5 ± 27.6

Yang ve diğerleri farklı nikel içeriğine sahip NAB alaşımlarının tuzlu su ortamında korozyon davranışlarını da incelemiş olup Şekil 2.11'de bu alaşımların zamana bağlı ağırlık kaybı (M_L) ve korozyon hız (C_R) değişim grafiği verilmiştir. Şekil 2.11'de verilen bu grafik artan zaman ile birlikte tüm alaşımlarda ağırlık kaybında önemli bir artışın olduğunu göstermiştir. Ancak NAB-10Ni alaşımı diğer üç alaşıma kıyasla nispeten zamanla daha az bir ağırlık kaybı eğilimindedir. Bu ise en yüksek nikel içeriğinde nispeten daha iyi bir korozyon direncinin olacağını işaret etmektedir. Grafikte verilen zamana bağlı korozyon hızı değişimi irdelenecek olunursa esasta üç karakteristik prosesin olduğu sonucuna varılmıştır. İlk beş gün içerisinde, korozyon hızı önemli bir ölçüde azalmıştır. Sonraki dokuz gün içerisinde korozyon hızında ki düşüş daha düşük seviyededir ve on dördüncü gün itibari ile bu düşüş oldukça düşük

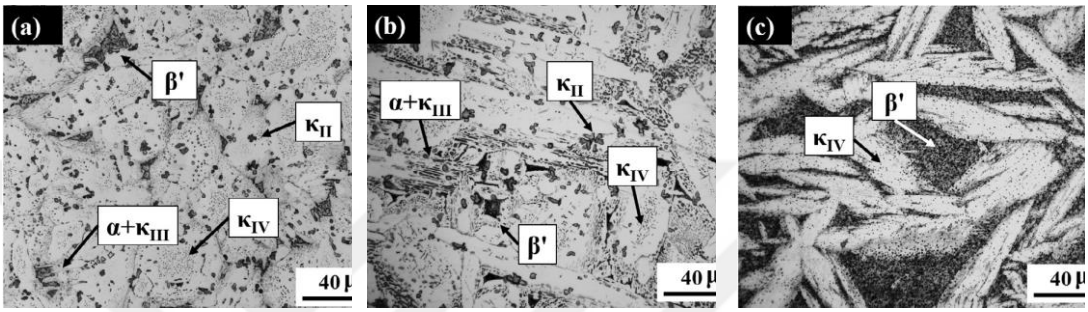
seviyededir. Artan zamanla birlikte korozyon hızı azalan bir eğilimdedir. Daha önceden de bahseldiği üzere artan nikel içeriği ile birlikte mikroyapıda bir takım değişimler gözlenmiştir. Bu tür değişimler alaşımların korozyon davranışında da etken bir rol oynamıştır. Korozyon eğilimi olan β' fazın artan nikel içeriği ile birlikte azalması, daha yüksek nikel içeriği ile birlikte NAB alaşımlarının yüzeylerinde koruyucu oksit tabakasının oluşması ve α katı ergiyi içerisinde çözünmüş nikelin α faz potansiyelini arttırarak NAB alaşımlarının mikrogalvanik korozyonu için itici gücü açığa çıkarması elektrokimyasal davranıştaki değişimlerin nedenleri olarak sıralanabilir [40].



Şekil 2.11. Farklı nikel içeriğine sahip NAB alaşımlarının tuzlu su ortamında zamana bağlı ağırlık kaybı ve korozyon hızı değişim grafiği [40].

Xu ve diğerleri tarafından yapılan ve NAB alaşımında (Cu-9.85Al-3.86Fe-3.76Ni-1.03Mn) farklı morfolojiye sahip fazların mekanik özelliklere ve özellikle yorulma çatlağı büyümesine olan katkılarını irdeledikleri çalışmalarda mikroyapısal unsurların özellik değişimine olan etkilerinin anlaşılmasına önemli bir fayda sağlamıştır. Bu çalışmada, 675 °C'de 2 saat tavlama ve 920 °C'de 1 saat yapılan normalizasyon işlemleri sonrası farklı morfolojide ve fraksiyonda ikincil fazların bakırca zengin matriks içerisinde dağılımları sağlanmış olup elde edilen mikroyapılar Şekil 2.12'de tanıtılmıştır. Hem döküm hem de tavlanmış konumda alaşım mikroyapısında α, β' ve çeşitli intermetalik fazlar (κ_{II}, κ_{III} ve κ_{IV}) gözlenmiştir (Şekil 2.12a ve b). Ancak normalize edilmiş konumda α fazı içerisine daha geniş alanlarda β' fazına ek olarak sadece κ_{IV} intermetaliği tespit edilmiştir (Şekil 2.12b). Tablo 2.2'de ise bu

mikroyapılara ait fazların hacimsel fraksiyonları verilmiştir. Döküm konumunda en yüksek oranda α faz yapısı varken tavlama işlemleri ile birlikte bu fazın hacimsel miktarı azaltılmıştır. Döküm konumunda yapıda bulunabilen β' fazı ise tavlama ile azaltılmasına rağmen özellikle normalizasyon işlemini takiben soğutma koşullarında matriks içerisinde en yüksek oranda elde edilmiştir. Benzer hacimsel değişimler kappa fazlarında da belirlenmiş olup normalizasyon işlemi ile birlikte toplam kappa faz miktarı en düşük seviyeye getirilmiştir [60].



(a) (b) (c)

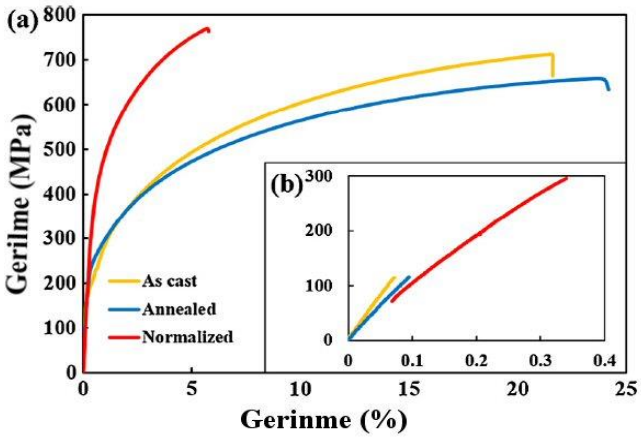
Şekil 2.12. NAB alaşımlarına ait farklı mikroyapılar; (a) döküm, (b) 675 °C'de ve (c) 920 °C'de normalizasyon [60].

Tablo 2.2. Döküm, tavlanmış ve normalize edilmiş konumlarda NAB alaşımına ait faz bileşenlerinin hacimsel fraksiyonu [60].

Malzeme	α	β'	κ_{II}	κ_{III}	κ_{IV}	Toplam κ
Döküm	73.9 ± 0.1	3.4 ± 0.4	7.5 ± 0.3	5.5 ± 0.1	9.6 ± 0.1	22.6 ± 0.3
Tavlanmış	67 ± 1.0	1.1 ± 0.1	6.8 ± 0.3	18.6 ± 0.8	6.6 ± 0.4	31.9 ± 0.7
Normalize edilmiş	63 ± 2.0	21.6 ± 0.7	-	-	15.4 ± 1.4	15.4 ± 1.4

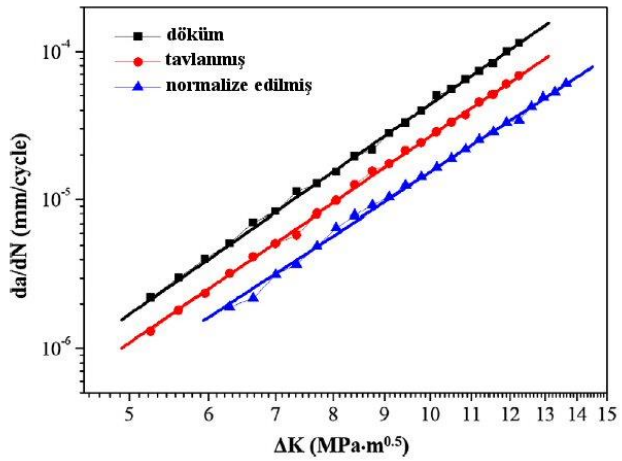
Bilindiği üzere, α fazı yumuşak bir faz iken yapıda bulunan kappa fazları oldukça sert mikroyapı bileşenleridir. Çalışma kapsamında yapılan çekme testleri sonrası elde edilen gerilme-gerinme diyagramı Şekil 2.13'de verilmiş olup döküm ve tavlanmış konumda NAB alaşımı benzer bir akma mukavemeti ve uzama göstermiştir. Döküm konumda alaşımın sahip olduğu akma mukavemet değeri 259 ± 12 MPa iken uzama değeri % 20.7 ± 0.5 seviyesindedir. Tavlanmış konumda elde edilen datalar ise mukavemet ve uzama için sırası ile 270 ± 30 ve % 23.4 ± 0.5 değerindedir. Normalize edilmiş alaşım ise nispeten daha yüksek çekme mukavemet değerine (432 ± 18 MPa) sahipken uzama değeri (% 6.9 ± 1.6) oldukça düşüktür (Şekil 2.13a). Şekil 2.13b'de gerilme-gerinme eğrisinin elastik bölgesi diyagramize edilmiş olup normalize edilen

alaşımın döküm (141 ± 16 GPa) ve tavlanmış (139 ± 24) konumuna göre en düşük bir modül değerine (80 ± 11 GPa) sahip olduğu ölçülmüştür [60].



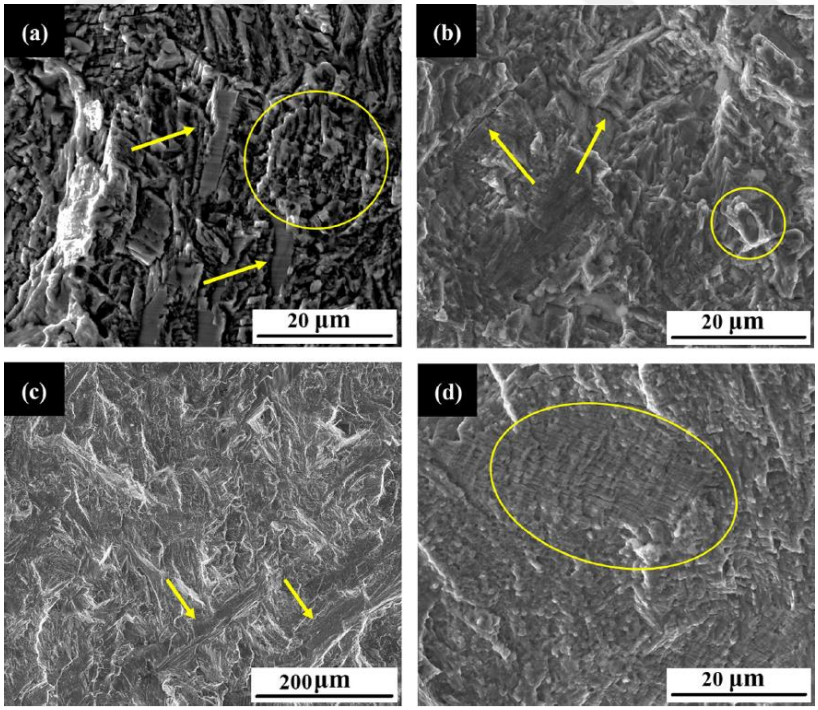
Şekil 2.13. (a) Çekme testleri sonrası NAB alaşımlar için gerilme-gerinme diyagramı ve (b) eğrinin elastik alanına ait değişim [60].

Çalışma kapsamında bu alaşımların aynı zamanda yorulma davranışı ve özellikle ikincil fazların çatlak çekirdeklenmesine olan etkileri ile de çalışılmış olup yorulma testleri ASTM E647 standardına uygun olarak R = 0.3 gerilme oranında ve 1 Hz yükleme frekansında oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası elde edilen gerilme şiddet faktörüne (ΔK) bağlı çatlak ilerleme (büyüme) hız (da/dN) grafiği Şekil 2.14'de verilmiştir. Döküm NAB alaşımında çatlak ilerleme hızı tavlanmış konumuna göre daha yüksektir. Normalize edilmiş alaşımda bu hız değeri en düşük seviyededir [60].



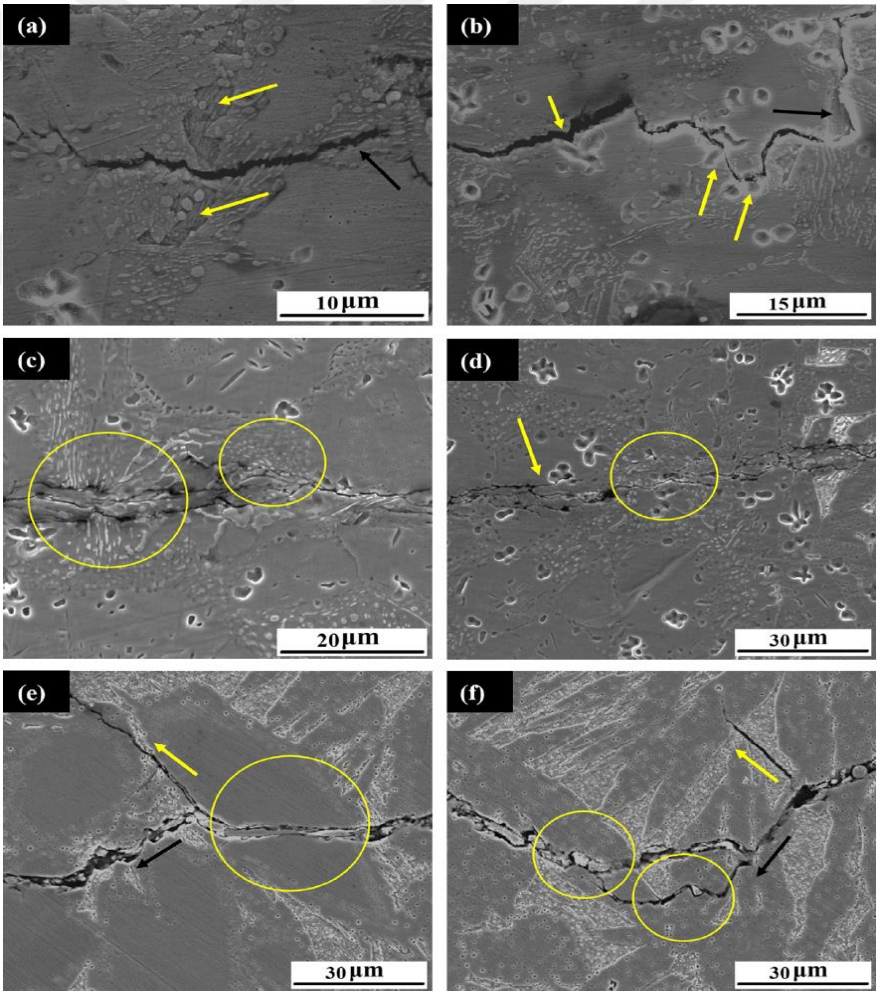
Şekil 2.14. NAB alaşımları için gerilme şiddet faktörüne bağlı çatlak ilerleme hız grafiği [60].

Testler sonrası kırık yüzeyler fraktografik etüdler yapılarak incelenmiş olup Şekil 2.15'de fraktograflar verilmiştir. Şekil 2.15a'da görüleceği üzere, fasetli tanelerin var olması sınırlı plastisite nedeni ile tipik klivaj kırılmasını işaret etmektedir. Yorulma çatlağı, ötektoid $\alpha+\kappa_{III}$ lamellerin arayüzeyi boyunca ilerleyerek ötektoid yapıyı veya β' faz alanları kesmektedir. Fraktograf üzerinde yer alan sarı oklar α faset uzunluğunun 20 µm'dan daha az olduğunu ifade etmektedir ve bu saptama ötektoid yapı içerisinde yer alabilen α kolonileri ile uyumluluk göstermektedir. Şekil 2.15a'da fraktograf üzerinde çizilen sarı dairesel alan içerisinde bir yorulma çatlağının esasta β' fazı boyunca ilerlediği de gösterilmiştir. Şekil 2.15b'de ise ötektoid yapı içerisinde α kolonilerine ait fasetler açık bir şekilde görülmektedir. Yorulma çatlağı tercihli olarak lamellar arayüzey boyunca ilerlemiş ve görsel üzerinde sarı oklar ile bu ilerleme işaretlenmiştir. Matriks içerisinde α/κ_{II} arayüzeyleri de benzer bir eğilim gösterebilmektedir ve görsel üzerinde bu eğilim yöresi sarı dairesel alan içerisinde gösterilmiştir. Şekil 2.15c ve d'de verilen fraktograf normalize edilmiş alaşıma ait olup kırılma yüzeyi döküm alaşıma kıyasla daha az fasetler ve daha fazla taneler arası sünek kırılma karakteristiği sergilemektedir [60].



Şekil 2.15. Yorulma testi sonrası NAB alaşımların çatlak ilerleme bölgelerine ait kırık yüzey görüntüleri; (a) döküm, (b) tavlanmış ve (c ve d) normalize edilmiş. Çatlak ilerleme doğrultusu yukarıdan aşağıya doğrudur [60].

NAB alaşımlarında yorulma çatlak ilerlemesini gösteren fraktograflar Şekil 2.16'da verilmiş olup mikroyapısal bileşenlerin çatlak ilerleme sürecine olan etkileri örneklenmiştir. Şekil 2.16a ve b'de verilen fraktograflardan döküm NAB alaşımı için çatlak ilerlemesi α tanelerinden ziyade $\alpha+\kappa_{III}$ arayüzeyleri boyuncadır. Tavlama ile β' fazının $\alpha+\kappa_{III}$ yapısına dönüşümü hedeflenmiş olup bu yapı içerisinde de çatlak ilerlemesi döküm konumuna benzer bir ilerleme olarak belirlenmiş olup döküm konumuna kıyasla tavlanmış alaşımda daha fazla ikincil çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 2.16c ve d). Bu tür bir oluşum alaşımda nispeten daha yüksek yorulma direncinin var olduğuna işaret etmektedir. Şekil 2.16e ve f'den de görüleceği üzere, normalize edilmiş alaşımda yorulma çatlakları çoğunlukla α taneleri içerisinden ilerlemiş ve dallanmış ikincil çatlaklar oluşmuştur [60].



Şekil 2.16. NAB alaşımlarında yorulma çatlak ilerlemesini gösteren fraktograflar; (a ve b) döküm, (c ve d) tavlanmış ve (e ve f) normalize edilmiş. Çatlak ilerleme doğrultusu soldan sağa doğrudur [60].

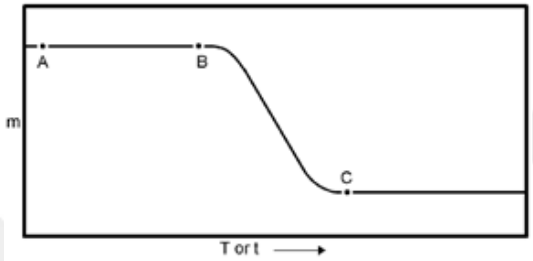
3. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ VE ALUMİNYUM BRONZLARINDA KATILAŞMANIN MODELLENMESİ

Maddenin fiziksel özelliklerini, kontrollü ısıtma ve soğutma faaliyetleri altında sıcaklığa bağlı olarak takibi termal analizler ile mümkündür. Bir malzemenin değişen sıcaklığa bağlı olarak ısı kapasitesi (C_p) ölçülebilen kütleden bağımsız termodinamik ve fiziksel bir özelliktir. Isı kapasitesi, malzemenin ısı depolayabilme yeteneğini ifade etmekte olup entalpi değişiminin (ΔH) sıcaklık değişimine (ΔT) oranı olarak tanımlanır. Bu eşitlikte, ΔT ifadesi sıcaklıktaki değişimi ve ΔH ifadesi ise birim sıcaklık aralığında değişen entalpiyi işaret etmektedir. Son yirmi beş yıl içerisinde malzemelerin termal olarak analizlerine yönelik birçok teknik ve analizör geliştirilmiştir. Genel olarak termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA), derivatif termal analiz (TDA) ve diferansiyel taramalı kalorimetrik analiz (DSC) bilinen teknikler olup bu bölümde tanıtılacaktır [62, 63]. Bu bölümde aynı zamanda farklı aluminyum bronzları için çeşitli termal analiz yöntemleri kullanılarak katılaşma sırası, katılaşmanın modellenmesi ve faz dönüşümleri örneklemeler ile irdelenecektir.

3.1. Termogravimetrik Analiz

Malzemelerde sıcaklık değişimine bağlı olarak takip edilmesi gereken süreçlerin önemli bir kısmı termogravimetrik analizler ile mümkündür. Termogravimetrik analiz, ısıl etkenler altında kütle kaybını veya artışını sürekli olarak karakterize eder. Bu analizlerde, kayıp kütle tayini esasta aşağıya doğru azalan ordinat üzerinde ve soldan sağa doğru artan apsis üzerinde sıcaklık veya zaman üzerine çizilen eğriler ile belirlenir. Ölçümler, başlangıç ve son sıcaklık olmak üzere iki sıcaklık girdisi üzerinden yapılır. Başlangıç sıcaklığı (T_i), kümülatif kütle değişikliğinin belirli bir büyüklüğe ulaştığı sıcaklığı, son sıcaklık (T_f) ise kümülatif kütle değişiminin maksimumlara ulaştığı sıcaklığı ifade eder. Bu sıcaklıklar Celsius veya Kelvin ölçeğinde olabilir. Reaksiyon aralığı, yukarıda tanımlandığı gibi T_f ve T_i arasındaki sıcaklık farkıdır [63]. Şekil 3.1'de biçimlendirilmiş bir TGA eğrisi verilmiştir.

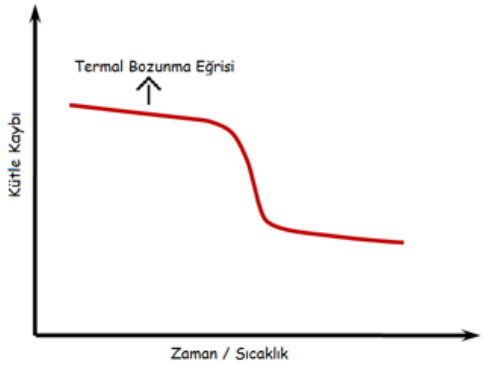
Şekilde x-ekseninde sıcaklık değişimi ve y-ekseninde kütle değişimi verilmiş olup bu eğri üzerinde sırası ile A, B ve C noktaları verilmiştir. TGA eğrisi üzerinde AB çizgisi boyunca gözlenen bölge kütlenin esasen sabit olduğunu ifade eder. Bu eğri üzerinde yer alan B noktası başlangıç sıcaklığını işaret etmekte olup bu sıcaklık kümülatif kütle değişikliğinin ısıl dengenin algılayabileceği bir büyüklüğe ulaştığı sıcaklığı da ifade eder. Şekil 3.1'de verilen TGA eğrisi üzerinde yer alan C noktası ise son sıcaklığı ifade etmekle birlikte bu sıcaklık esasta kümülatif kütle değişiminin maksimumlara ulaştığı sıcaklık olarak da bilinir. Reaksiyon aralığı, T_f ve T_i arasındaki sıcaklık farkıdır [63].



Şekil 3.1. Tipik bir TGA eğrisi [63].

3.2. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz

Esas olarak TGA tekniği, sıcaklık etkisinde malzemelerde kütle kaybının/artışının değerlendirilmesine olanak vermektedir. Malzemede sıcaklık etkisi altında meydana gelen kimyasal (örneğin, oksidasyon) veya fiziksel (örneğin, buharlaşma) süreçler bu teknik ile kolaylıkla takip edilebilir. Oksidasyon reaksiyonlarının kinetik parametreleri, sıcaklık artışı ile kütle kaybı oranının analizinden değerlendirilebilir. Malzemelerin çoğuna diferansiyel termogravimetrik analizler izotermal veya izotermal olmayan koşullarda uygulanabilir. Bu yöntem ile proses kinetiği seçilen tüm sıcaklık aralıklarında ve özellikle termal indüksiyon periyodunun neden olduğu hataları da ortadan kaldırarak daha kısa sürede ölçülebilir. Bu nedenle, çoğu araştırmacı malzeme kütlesinde ayrışma kinetiğini incelemek için izotermal olmayan bir tekniği benimsemiştir [62, 63]. Şekil 3.2'de değişen sıcaklığa veya zamana bağlı olarak kütle kaybını gösteren tipik bir termal bozunma eğrisi verilmiştir. Sıcaklık ve zamana bağlı olarak proses kinetiği kolayca kıyaslanabilir [64].

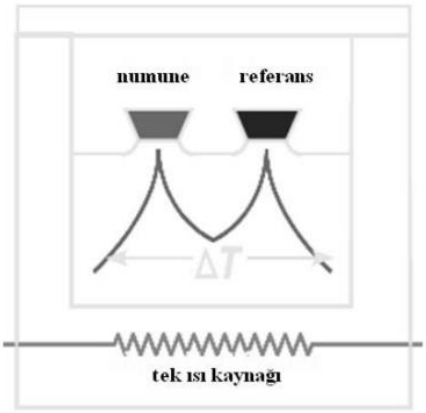


Şekil 3.2. Değişen sıcaklığa veya zamana bağlı olarak kütle kaybını gösteren tipik bir termal bozunma eğrisi [64].

3.3. Diferansiyel Termal Analiz

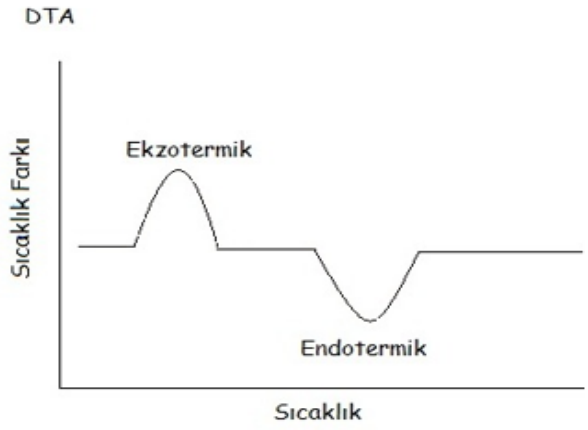
Diferansiyel termal analiz, bir test örneğinin ve bir inert referans malzemenin aynı koşullar altında ısıtılması ve soğutulması sırasında test örneği ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının (ΔT) ölçümü esasına dayanır. Bu yöntemde, Şekil 3.3'de gösterildiği üzere sıcaklık farkı hassas sensörler yardımı ile ölçülür ve bu fark sıcaklığa (veya süreye) bağlı olarak sürekli kaydedilir. Tüm bu süreçte, numunedeki ısı emilimine veya salımına yol açan değişiklikler inert referansa göre tespit edilebilir. Diferansiyel termal analizler çoğunlukla entalpide bir değişikliğe yol açmayan termal özellikleri ve faz değişikliklerini incelemek için kullanılabilir. DTA eğrisinin taban çizgisi daha sonra geçiş sıcaklıklarında süreksizlikler sergileyebilmektedir ve eğrinin eğimi herhangi bir noktada bu sıcaklıktaki meydana gelen mikroyapısal değişimlere bağlı olacaktır. Bir DTA eğrisinde buluna tepe (pik) noktasının altındaki alan entalpi değişimini vermekte olup bu alan test edilen malzemenin o koşullardaki ısı kapasitesi tarafından belirlenmez. Esasta Şekil 3.4'de verildiği üzere ekzotermik ve endotermik ve reaksiyonlar belirlenebilir. Şekil 3.5'de gösterildiği üzere sıcaklık farkı, endotermik reaksiyonlar için ordinat üzerinde aşağı doğru ve apsis üzerinde soldan sağa doğru artan sıcaklık veya zamana göre çizilmelidir. Numune ve referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) fark izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiği alınır. Verilen eğride örneğin A ile gösterilen noktada sıcaklık farkı yaklaşık sıfır değerindedir. Eğri üzerinde yer alan B ve D noktaları taban çizgisinin enterpolasyona bağlı olup tepe yüksekliği (CF) enterpolasyonlu taban çizgisi ile tepe ucu arasındaki (C) zaman veya sıcaklık eksenine dikey olan mesafeyi ifade eder. Tepe alanı (BCDB), tepe ve

enterpolasyonlu taban çizgisi arasında kalan alandır. Ekstrapole edilmiş G noktası ise en yüksek eğim noktasında çizilen tanjantın tepe noktasının ön ucunda (BC) ekstrapolasyonlu taban çizgisi ile kesişme noktasıdır (BG) [65].

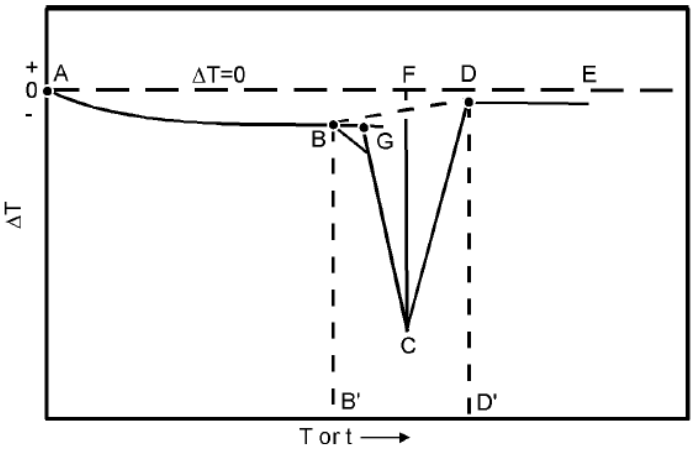


Şekil 3.3. Diferansiyel termal analizi için test koşullarını gösteren şematik bir çizim [65].

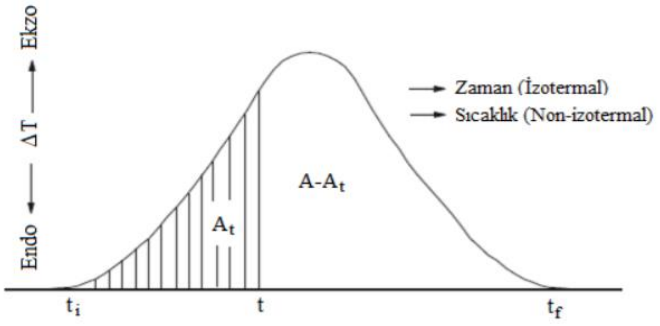
Diferansiyel termal analizler sonrası elde edilen grafikler ile çalışılması halinde kristallenme (dönüşüm) oranı da hesaplanabilir. Analiz sonucunda kristalizasyon reaksiyonlarını gösteren endotermik ve egzotermik piklerin altında kalan alan, kristallenme oranının hesaplanmasında kullanılır. Şekil 3.6, DTA sonucu elde edilmiş tipik bir kristalizasyon pikinin, izotermal ve izotermal olmayan (non-izotermal) analiz yöntemleri için nasıl incelenmesi gerektiğini göstermektedir. Grafikte yer alan t_i kristalizasyonun başladığı, t_f ise kristalizasyonun bittiği zamanı gösterirken, t numunenin kristalizasyon oranının bulunmasında kullanılan seçilen herhangi bir zamanı gösterir. Grafik üzerinde A ve A_t olmak üzere iki alan işaretlenmiştir. Eğrinin pik bölgesi altında kalan toplam alan A olarak gösterilmiştir. Grafik üzerinde gösterilen A_t ise t_i – t zaman aralığına ait taralı bölhgenin alanının işaret etmektedir. İzotermal analiz yöntemi kullanılarak elde edilen bu eğriden kristallenme oranının hesabı basit bir şekilde toplam alanın taralı alana olan oranı (A/A_t) ile elde edilir [65].



Şekil 3.4. Tipik bir DTA eğrisinde ekzotermik ve endotermik reaksiyonların varlığını gösteren şematik bir çizim [65].

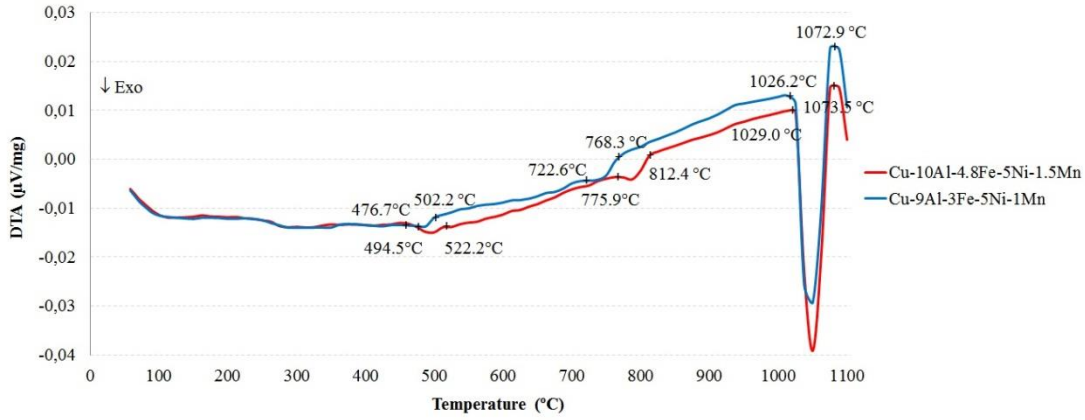


Şekil 3.5. Tipik bir DTA eğrisi [65].



Şekil 3.6. Kristallenme oranının hesabında kullanılan zamana bağlı sıcaklık farkı diyagramı [65].

Çalışmaya konu olması açısından Şekil 3.7'de iki farklı aluminyum bronzu için elde edilen DTA eğrileri üzerinden katılaşma sırası ve faz dönüşümleri örneklenmiştir. Cu-Al-Fe-Ni alaşım sistemlerinde, β-faz kristallenmesi doğrudan sıvıdan olabilmektedir. Nispeten daha yüksek miktarda Al, Fe ve Mn içeriğine sahip Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn alaşımı için katılaşma aralığı daha geniştir. Şekil 3.7'de verilen DTA eğrilerinde κ_I ve κ_{II} çökeltilerin kristallenmesi üzerine herhangi bir ısıl data elde edilememiştir. Bahsi geçen bu fazlar daha önceden de belirtildiği üzere β-fazının tane sınırlarında ve demirce zengin yapılar olarak oluşmaktadır. Özellikle κ_{II} çökelmesine ait bir veri elde edilmemiş olsa da literatür bilgisi bu fazın β fazından çökelme ile oluşabildiğini ortaya koyabilmiştir. Daha yüksek miktarda Al, Fe ve Mn içeren Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn alaşımı için α-faz kristallenmesi 810-812 ºC sıcaklık aralığı için tespit edilmiştir. Matriks içerisinde bulunabilen κ_{III} çökeltisi için kristallenme sıcaklık aralığı 715-800 ºC olarak ölçülmüş olup termogramlar bu alaşım sistemlerinde gözlenen ötektoid dönüşüm sıcaklıklarını da açığa çıkarmıştır. Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn alaşım için bu sıcaklık 502 ºC iken Cu-10Al-4.8Fe-5Ni-1.5Mn alaşımı için 522 ºC olarak belirlenmiştir [56].

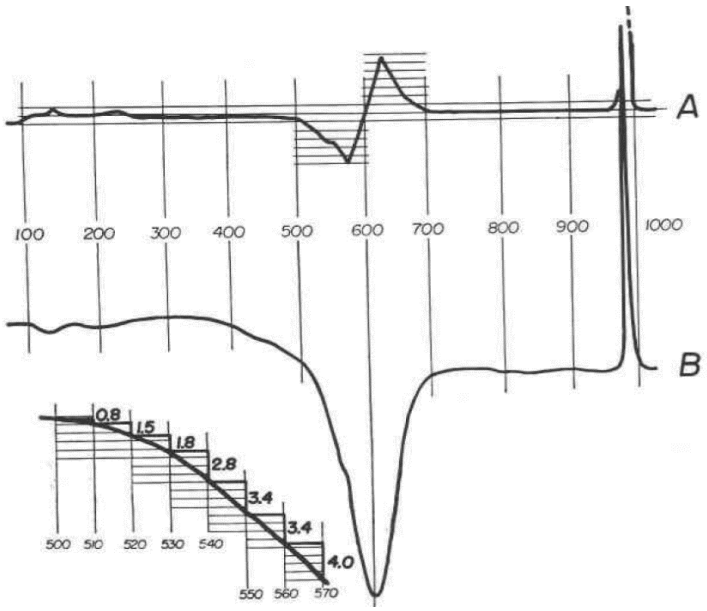


Şekil 3.7. Farklı aluminyum bronzlarına ait DTA verileri [56].

3.4. Derivatif Termal Analiz

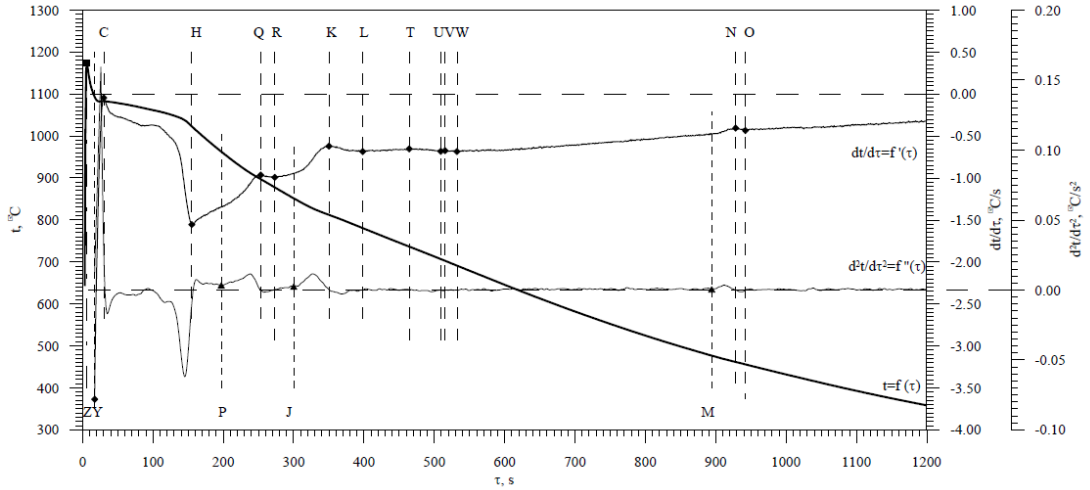
Diferansiyel termal analizler yarı kantitatif olarak da uygulanabilir. Belirli reaksiyon türlerini temsil eden eğrinin kısımları altındaki alanın ölçülmesiyle elde edilir. Birçok ayrışma reaksiyonu keskin bir şekilde tanımlanmış bir sıcaklıkta başlamamakta olabilir ve termal eğrilerin birbirine göre kademeli olarak ayrılmasıyla bu reaksiyonlar tespit edilebilir. Başlangıçtaki bu kademeli kayma, kantitatif ölçüm için kullanılan

reaksiyonun önemli bölümünü temsil eden, eğrinin parçasına, belirsiz bir şekilde derecelenir. Eğrinin altındaki alanı sınırlayacak bir taban çizgisinin doğru bir şekilde konumlandırılması mümkün değildir. Taban çizgisinin konumlandırılmasındaki küçük değişiklikler, eğri altındaki ölçülen alanda büyük değişikliklere neden olur ve bu nedenle test koşullarında yarı kantitatif sürecin takibi zorlaşabilir. Diferansiyel termal eğrilerinde pikler olarak ortaya çıkan sapmalar, DTA eğrilerinde göz ardı edilen bantların tepe noktalarının sıcaklıkları ve detaylar TDA analizlerinde reaksiyon kinetiğinin yanı sıra malzemelerin katılaşmasının modellenmesi başta olmak üzere malzemeye özgü faz dönüşümlerinin belirlenmesine katkı sağlar. Türevsel diferansiyel termal analiz elektronik olarak yapılabilir. Tarif edilen yöntem, referans malzeme olarak bir çift örnek kullanılmasını ve her iki numune arasındaki uygulanan sıcaklıklarda sabit bir sıcaklık farkının muhafaza edilmesini içerir. Esasta termal bir eğrinin ilk türevi genellikle çok yararlı bilgiler sağlar. Elde edilen bu ikinci eğri en iyi türetilmiş bir diferansiyel termal eğri olarak adlandırılabilir. Türetilmiş eğri elde etme yöntemi, sıcaklığın eşit artışları için sıcaklık değişiminin ardışık değerlerini gözlemlemekten ibarettir. Şekil 3.8'de örneklendiği üzere eğri B'nin eğri A'ya göre bir kısmının genişlemesini temsil eder. B, bir eğri için diferansiyel termal eğriyi temsil ederken, A örnek için ilk diferansiyel veya türev diferansiyel eğridir [63].

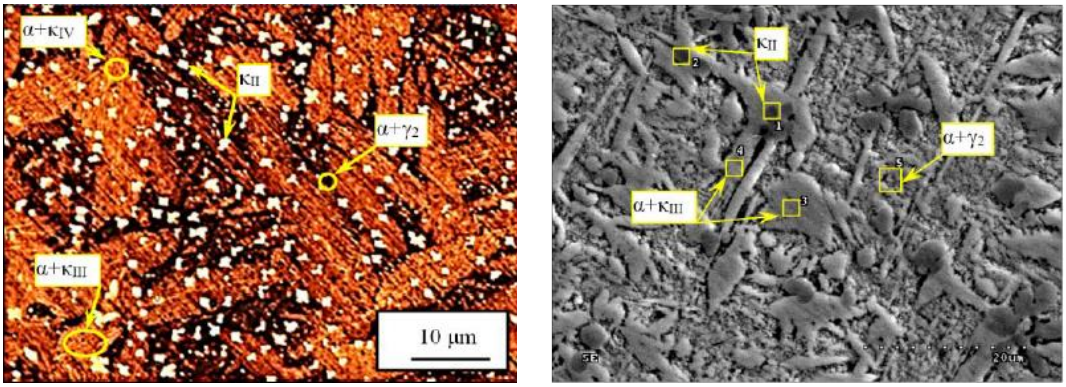


Şekil 3.8. Diferansiyel termal eğrisi (B); (,4) aynı örnek için ilk türevi veya türetilmiş diferansiyel termal eğriyi gösterir [63].

Şekil 3.9'de, Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımına ait tipik TDA eğrisi verilmiştir. Yapılan bu çalışma ile ergitilen alaşımda soğutma boyunca tüm sıvıda ve katıda kristalizasyon kinetiği ve dinamiği irdelenmiştir. Soğutma eğrisinin [$t = f(\tau)$], birinci türevi alınarak kristalizasyon kinetiği eğrisi [$dt/d\tau = f'(\tau)$] ve ikinci türevi alınarak kristalizasyon dinamiği eğrisi [$d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$] elde edilmiştir. Şekil 3.9'de verilen termogram üzerinde tüm faz dönüşümlerini takip edebilmek için alfabetik notasyon kullanılmış olup faz dönüşümleri bu harfleri kullanılarak ifade edilmiştir. Termogram üzerinde yer alan Y-C-H boyunca başlangıçta sıvıdan β faz kristallenmesi (L→β), P-Q-R boyunca κ_{II} kristallenmesi (β→β+κ_{II}), J-K-L boyunca β fazından kısmen α fazının oluşumu (β→β+α), L-T-U boyunca nikelce aşırı doymuş α fazından κ_{III} fazının ayrışması ($\alpha_{(Ni)}$→α+κ_{III}), U-V-W boyunca demirce aşırı doymuş α fazından κ_{IV} fazının ayrışması ($\alpha_{(Fe)}$→α+κ_{IV}) ve M-N-O boyunca alüminyumca doymuş kalan β fazından ötektoid dönüşüm (β→α+γ_2) gerçekleşmiştir. Bahsi geç tüm bu dönüşüm ürünleri alaşım üzerine yapılan metalurjik analizler ile kanıtlanmış olup Şekil 3.10'da verilen mikroyapılar ile tüm faz dönüşüm ürünleri tanıtılmıştır. Termogram üzerinden tüm bu faz dönüşümleri için ilgili sıcaklık değerleri de tespit edilmiştir. β fazının katılaşma aralığı için önemli metalurjik kavramlar olan olan likvidüs sıcaklığı (T_C)ve solidus sıcaklığı (T_H) sırası ile 1082.6 ºC ve 1023.3 ºC'dir. κ_{II} faz kristallenmesi için belirlenen sıcaklık (T_Q) ise 897.4 ºC'dir. Soğutmada α faz kristallenmesi için belirlenen sıcaklık (T_K) 812.2 ºC olup bu fazdan κ_{III} çökelmesinin başladığı sıcaklık (T_T) 736.6 ºC ve κ_{IV} çökelmesinin başladığı sıcaklık (T_V) 702.7 ºC olarak tespit edilmiştir. Bu alaşım için ötektoid dönüşüm sıcaklığı (T_N) ise 461.7 ºC olarak ölçülmüştür [66].



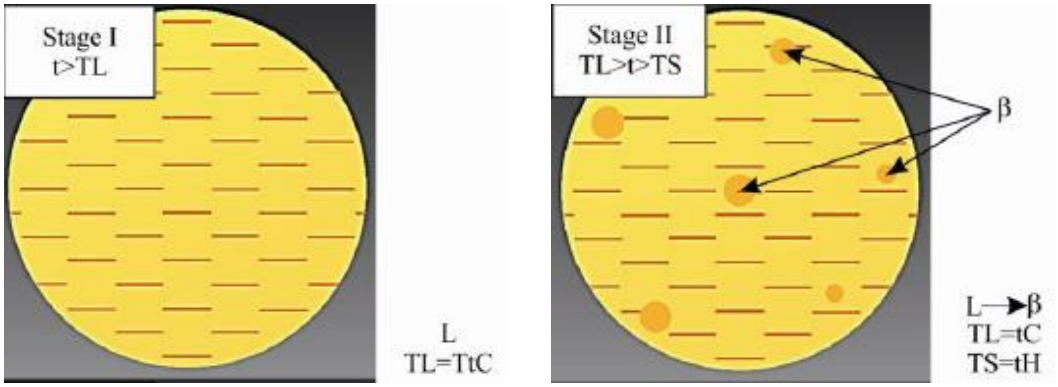
Şekil 3.9. Cu-11Al-5Fe-6Ni alaşımına ait tipik TDA eğrisi [66].



(a) (b)

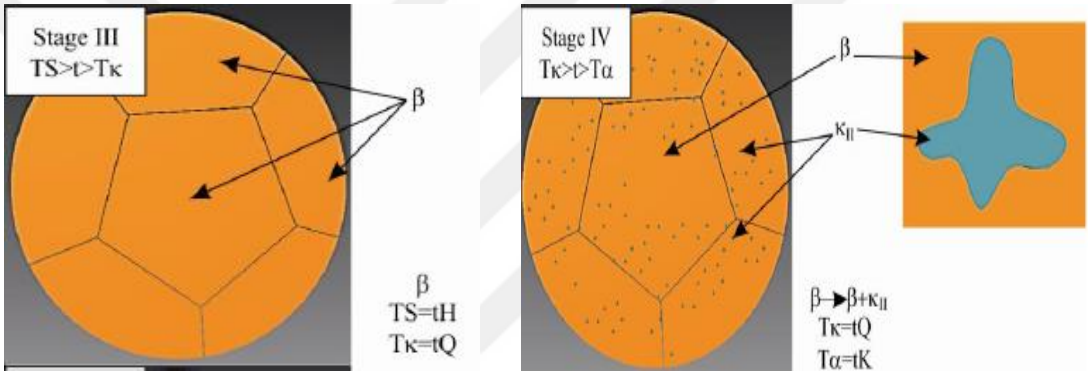
Şekil 3.10. Cu-11Al-5Fe-6Ni alaşımına ait mikroyapılar; (a) ışık mikroskop ve (b) taramalı elektron mikroskop görüntüsü [66].

Cu-11Al-5Fe-6Ni alaşımının bir miktar Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmesi sonrası yapılan TDA çalışmaları ile bu alaşımın katılaşması modellenebilmiştir. Bu alaşım için katılaşma Şekil 3.11-3.15'de verildiği üzere sekiz basamakta şematize edilerek modellenmiştir. Bu modele göre, birinci aşamada ergitme sıcaklığının üzerinde olunmasından dolayı sadece sıvı fazın kararlıdır (Şekil 3.11a). İkinci aşamada, sıcaklığın likvidüs ve solidüs sıcaklığı arasında getirilmesi halinde β faz kristallerinin sıvı havuz içerisinde büyüyebilmektedir (Şekil 3.11b). Üçüncü aşamada, solidüs sıcaklığının altında sadece β fazı var olmaktadır (Şekil 3.12a). Dördüncü aşamada, β fazı içerisinde κ_{II} fazı çökelme ile oluşmaktadır (Şekil 3.12b). Beşinci aşamada, β fazından bakırca zengin α fazının oluşmakta (Şekil 3.12a) olup bu aşamada bir miktar β fazı kalabilmektedir (Şekil 3.13b). Altıncı aşamada, α fazı içerisinde κ_{III} fazı da çökelme ile oluşmaktadır (Şekil 3.14a). Yedinci aşamada, α fazı içerisinde bir diğer çökelti fazı olan κ_{IV} oluşmaktadır (Şekil 3.14b). Nihai olarak sekinci aşamada ise ötektoid reaksiyon gerçekleşmektedir (Şekil 3.15a). Bu alaşım üzerine yapılan metalografik incelemeler sonrası modeli doğrulayan bir mikroyapının var olduğunu da göstermiştir (Şekil 3.15b) [66].



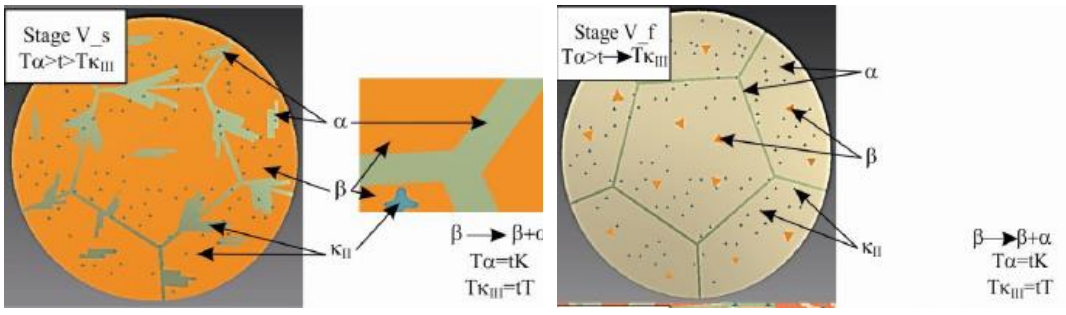
(a) (b)

Şekil 3.11. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımınında TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) birinci aşama ve (b) ikinci aşama [66].



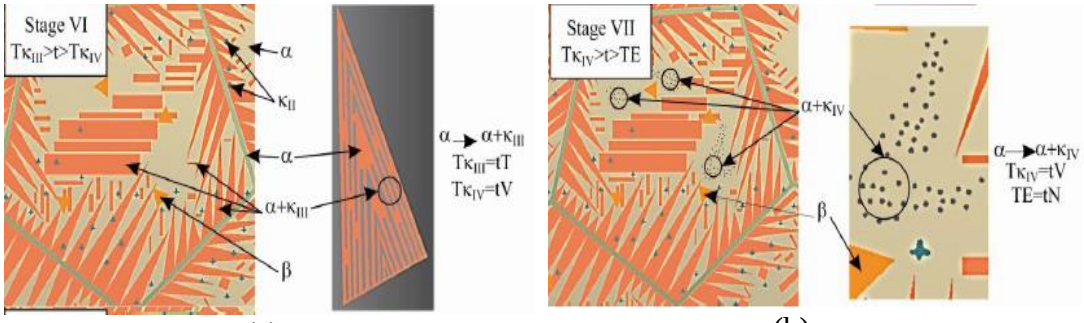
(a) (b)

Şekil 3.12. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımının da TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) üçüncü aşama ve (b) dördüncü aşama [66].



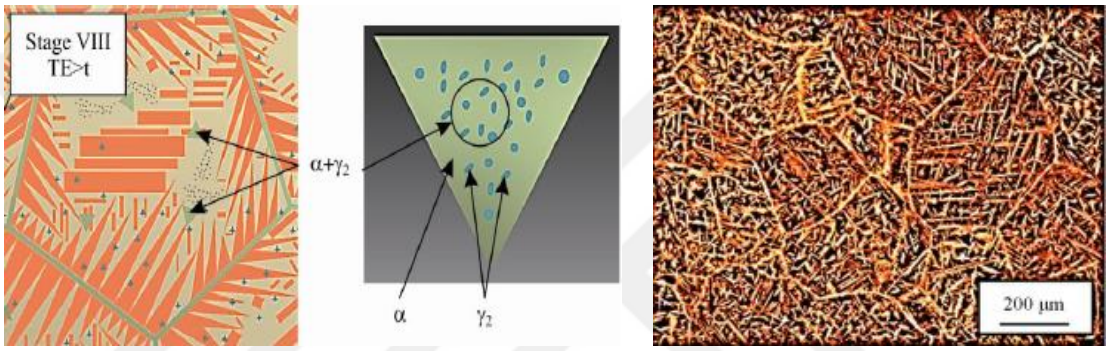
(a) (b)

Şekil 3.13. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımının da TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesinde beşinci aşama; (a) α fazının çökelmesi ve (b) bir miktar β fazının yapıda kararlı olabilmesi [66].



(a) (b)

Şekil 3.14. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımında TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) altıncı aşama ve (b) yedinci aşama [66].



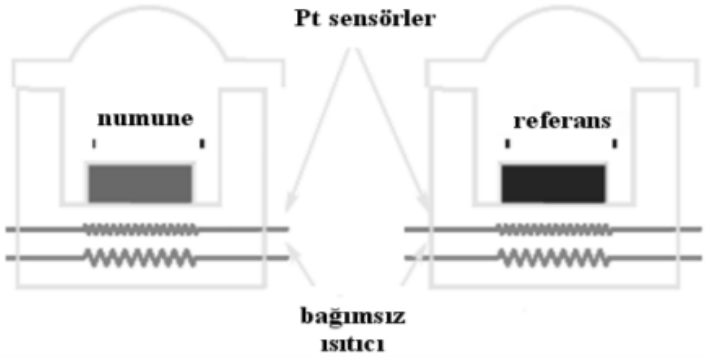
(a) (b)

Şekil 3.15. Cr, Mo, W ve Si ile modifiye edilmiş Cu-Al11-Fe5-Ni6 alaşımında TDA analizleri sonrası katılaşmanın modellenmesi; (a) sekizinci aşama ve (b) nihai mikroyapı [66].

3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik Analiz

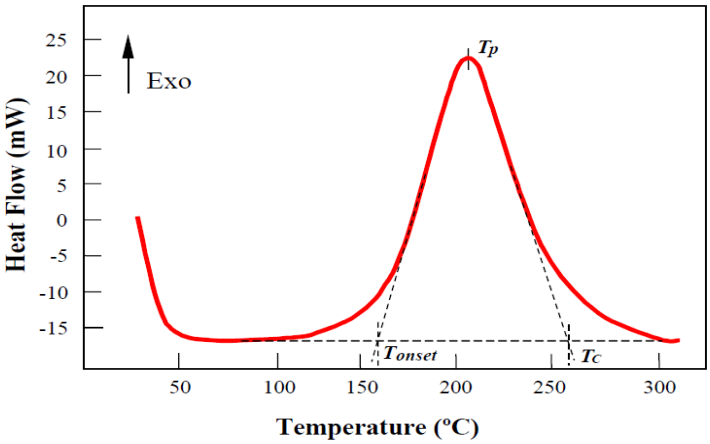
Diferansiyel taramalı kalorimetrik analiz, test örneği ile inert bir referans malzeme arasında neredeyse sıfır bir sıcaklık farkı oluşturacak gerekli enerjiyi ölçmek için kullanılan bir tekniktir. Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak da tanımlanabilir (Şekil 3.16). Bu analizde iki malzeme de kontrollü bir hızla ısıtılıp soğutulur ve aynı sıcaklık rejimlerinde test gerçekleştirilmiş olur [22]. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile diferansiyel termal analizler esasta aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de numune ve referans malzeme bulunur. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Farklı olarak diferansiyel taramalı kalorimetrik analizlerde numune

sıcaklığı ile referans malzeme sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunede faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. Bu yöntemle cam geçiş sıcaklığı, ergime, süblimleşme, faz değişimi, ısı kapasitesi, korozyon, oksitlenme / indirgenme, termal kararlılık gibi özelliklerin tayini mümkündür [65].



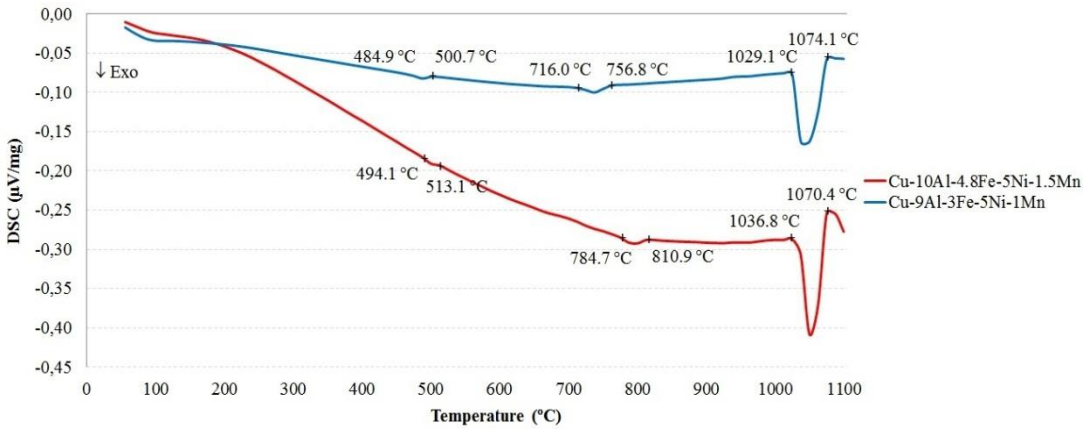
Şekil 3.16. Diferansiyel taramalı kalorimetrede numune ve referansın eşdeğerkoşullarda ısıya maruz kaldığını gösteren şematik bir çizim [65].

Diferansiyel taramalı kalorimetrik analiz yöntemi, numune ve referansa ait ısı akışı arasındaki farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal yöntemdir. DTA sıcaklık farkını, DSC ise ısı (enerji) farkını ölçer. Isıtma sırasında bir noktaya kadar sıcaklık artar. Daha sonra bir noktada numune ergimeye başlar. Ergime sırasında numunenin sıcaklığı değişmeyip sabit kalırken, referansın sıcaklığı artar. Bu şekilde fark ölçülür. DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de numune ve referans malzemesi bulunur. Farklı olarak DSC'de, numune sıcaklığı ile referans madde sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunede faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir Şekil 3.17'de gösterilmiştir [65].



Şekil 3.17.Tipik bir DSC diyagramı [65].

Şekil 3.18'de Cu-10Al-4,8Fe-5Ni-1,5Mn ve Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn alaşımlarına ait DSC termogramları verilmiştir. Bu alaşımlara ait DTA eğrileri daha önceden Şekil 3.7'de verilmiş olup ilgili termogramlar tüm sıvı-katı ve katı-katı dönüşümleri metalurjik olarak tanıtılmıştır. Şekil 3.18'de verilen termogramlara göre Cu-10Al-4,8Fe-5Ni-1,5Mn alaşımı için α-faz kristallenmesi 810-812 °C arasında gerçekleşmiştir. Alaşımlar için 715-800 °C sıcaklık aralığında κ_{III} çökelmesi söz konusudur. DSC analizleri ötektoid dönüşümün Cu-10Al-4,8Fe-5Ni-1,5Mn için 513 °C sıcaklıkta ve Cu-9Al-3Fe-5Ni-1Mn 500 °C sıcaklıkta gerçekleştiğini ortaya koymuştur [56].



Şekil 3.18. Farklı aluminyum bronzlarına ait DSC verileri [56].

4. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında, başlangıçta ticari kompozisyonda döküm aluminyum bronzları tedarik edilmiş olup bu alaşımların mikroyapıları, mekanik ve termal özellikleri belirlenmiştir. Mikroyapı çalışmalarında, çoğunlukla katılaşmış matriks ve mikroyapısal bileşenler metalurjik karakterizasyon teknikleri ile açığa çıkartılmıştır. Mekanik özellik olarak sadece matriks sertlikleri tespit edilmiştir. Tedarik edilen alaşımların tüm faz dönüşümleri diferansiyel termal analizler ile takip edilmiş olup tüm endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, tedarik edilen alaşımlar, Lodz Teknoloji Üniversitesi, Malzeme ve İmalat Mühendisliği alt yapısı kullanılarak yeniden ergitilmiş ve katılaşma (kristallenme) derivatif diferansiyel termal analizleri ile modellenmiştir.

4.1. Malzeme Seçimi

Bu çalışma kapsamında, tedarik edilen alaşımların kompozisyonu Tablo 4.1'de verilmiştir. Kimyasal kompozisyon analizleri çoklu kez WAS Master optik emisyon spektrometresi (OES) kullanılarak yapılmıştır ve her bir alaşım elementi için ortalama kompozisyon değerleri nihai kompozisyon değerleri olarak Tablo 4.1'de listelenmiştir. "T" kodu, tedarik edilen alaşımları için geçerlidir.

Tablo 4.1. Tedarik edilen alaşımlara ait kimyasal kompozisyonlar(ağ.-%)

Malzeme	Al	Fe	Mn	Ni	Cr	Si	Cu
T1	7,71	4,19	0,59	1,51	0,32	0,27	balans
T2	13,31	5,46	2,32	0,41	0,15	0,13	balans

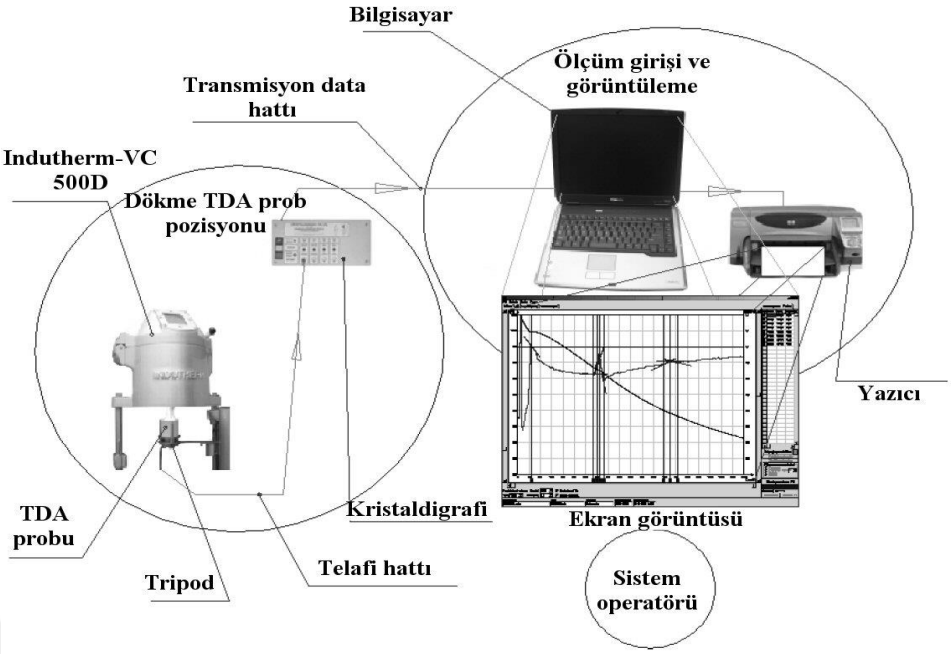
4.2. Termal Analiz Süreçleri

Diferansiyel termal analiz çalışmaları, Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği termal analiz laboratuvarında Netzsch marka STA 409PG Luxx tipi cihaz ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, süpürücü gaz ve inert ortam olarak argon gazı kullanılmıştır. Yüzeyleri parlatılmış numuneler analizöre dahil edilmiş olup oda sıcaklığından (~25 °C) 1300 °C sıcaklığa kadar 5 K/dakika hızla ısıtılmıştır. Tamamen ergimenin sağlanması için 1300 °C sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Nihai olarak da 3 K/dakika hızla soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvı-katı ve katı fazdan olası çökelmeler, termal analiz çalışmalarında soğutmada elde edilen termogramlar ile irdelenmiştir.

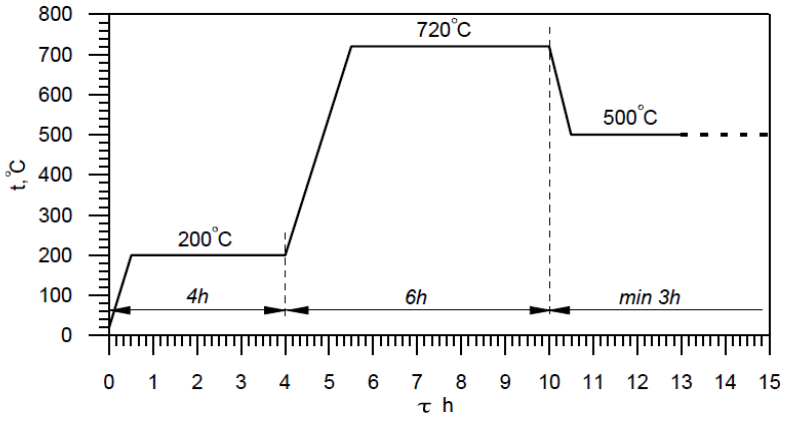
4.3. Yeniden Ergitme ve Derivatif Diferansiyel Termal Analiz Çalışmaları

Çalışma kapsamında Lodz Teknoloji Üniversitesi, Malzeme ve İmalat Mühendisliği alt yapısı kullanılarak tedarik edilen alaşımlar yeniden ergitilmiş ve derivatif diferansiyel termal analizleri ile katılaşmaları modellenmiştir. Tedarik edilen alaşımlar daha küçük parçalara getirilerek ergitme sonrası 1200 °C sıcaklığa aşırı ısıtılmış, yaklaşık 40.79 cm^3 hacimli alçı kalıba (TDA probuna) dökülmüştür (Şekil 4.1).

Alçı kalıplar, Prima-Cast karışımı kullanılarak su-alçı oranı 0.4 olacak şekilde hazırlanmıştır. TDA probu, özel bir metal kalıp kullanılarak dökülmüş, alçı kütlesi ile doldurulan metal kalıptan bağlanma sonrası çıkartılmıştır. Kalıptan çıkartıldıktan sonra, sıvı bronzun dökümü için kullanılmadan önce, TDA probuna Şekil 4.2'de gösterilen ısıl proses uygulanmıştır. Döküm öncesi TGA probu 500°C ± 10°C'a ısıtılmıştır. TDA probu ve tripod, INDUTHERM-VC 500D indüksiyon döküm cihazında alçı kalıplara dökülen deneysel bronzların termal derivatif analizinin gerçekleştirilmesi amacı ile özel olarak tasarlanmıştır.



Şekil 4.1. Ergitme, katılaşma ve TDA düzeneğini gösteren şematik bir çizimi



Şekil 4.2. Alçı kalıplara uygulanan ısıl işlem süreçleri

Yeniden ergitilmiş ve katılaştırılmış prob malzemelerin tez çalışmasında tanımlanması "P" kodu ile yapılmıştır. Tablo 4.2'de prob malzemelerin kimyasal kompozisyonu listelenmiştir. Prob malzemelerinin kompozisyonları Spectromaxx LMX07 optik emisyon spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2. Prob malzemesi olarak üretilen alaşımlara ait kimyasal kompozisyonlar (ağ.-%)

Malzeme	Al	Fe	Mn	Ni	Cr	Si	Cu
P1	6,93	3,86	0,62	1,68	0,33	0,25	balans
P2	13,47	4,68	1,95	0,52	0,15	0,13	balans

4.3. Mikroyapısal ve Mekanik Karakterizasyon

Tedarik edilen ve yeniden ergitilerek katılaştırılan alaşımların mikroyapıları karakterize edilmiştir. Numuneler soğuk kalıplanmış olup Multipol Advanced Mikrotest model otomatik zımparalama ve parlatma düzeneği ile metalografik olarak hazırlanmıştır. Numune yüzeyleri, sırasıyla 120, 240, 600, 1000 ve 4000 mesh SiC esaslı zımparalar kullanılarak zımparalanmıştır. Daha sonrasında yüzeyler 3 ve 1 μm'luk elmas pastalar ile parlatılmıştır. Numunelerin yüzeyleri mikroskobik incelemeler için 50 ml HCl + 10 ml HNO_3 + 10 g $FeCl_3$ + 100 ml H_2O çözeltisi kullanılarak kimyasal dağlanmıştır.

Mikroyapı incelemelerinde, dağlanmış yüzeyler Zeiss Axiotech 100 ışık mikroskobu (IM) ve Jeol JSM6060 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Özellikle SEM incelemelerinde matriks içerisinde bulunan bileşenlerin elementel dağılımı IXRF model enerji dağılımlı x-ışın spektrometresi (EDS) kullanılarak yapılmıştır. Matriks bileşenlerine ait faz analizleri ise RigakuSA-HF3 model x-ışın difraktometresi (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD çalışmalarında, Cu-Kα radyasyonu 40 kV ve 20 mA'de seçilmiş olup 25-105° 2θ aralığı kullanılmıştır. Tedarik edilen ve termal analizleri yapılan alaşımların katılaşmış konumlarındaki sertlikleri çoklu ölçümler ile tespit edilmiştir. Bu ölçümler, FutureTech FM-700 model makro-Vickers sertlik ölçeri kullanılarak 1 kgf yük altında yapılmıştır. Numune yüzeylerinin farklı beş bölgesinden alınan sertlik değerlerinin ortalaması alınıp her bir malzeme grubu için nihai sertlik değeri olarak değerlendirilmiştir.

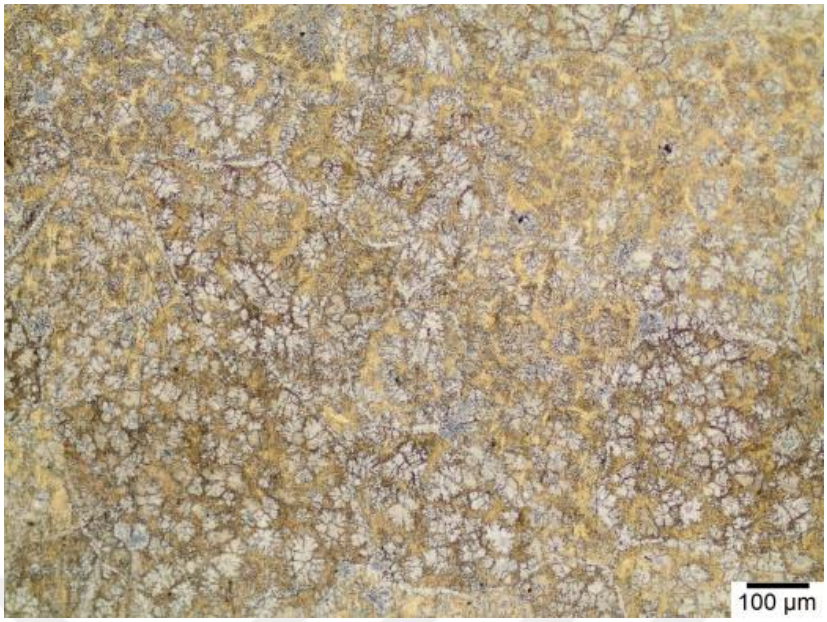
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Tedarik Edilen Alaşımların Mikroyapısal Karakterizasyonu

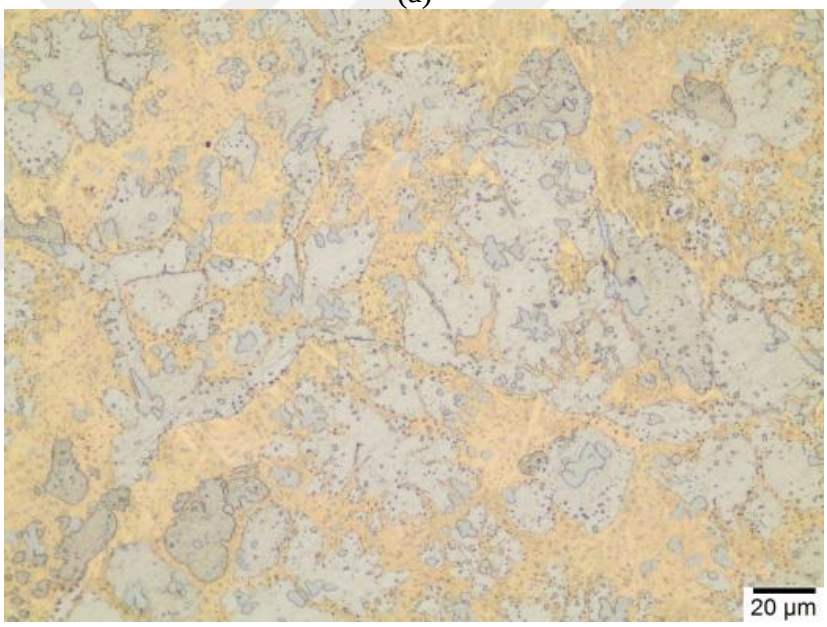
Bilindiği üzere, düşük aluminyum içerikli aluminyum bronzları (ağırlıkça % 11'den daha düşük Al içeren bronzlar) alfa katı ergiyik yapısından oluşmakta olup bu yapı içerisinde demir ve nikelce zengin kappa fazları yer alabilmektedir. Artan aluminyum (çoğunlukla ağırlıkça % 11 Al ve üzerinde) miktarına bağlı olarak kappa fazlarının alfa katı ergiyiğinden aluminyumu absorbe etmesi çoğunlukla beta fazı oluşumunu engelleyebilmektedir.

Şekil 5.1'de tedarik edilen T1 alaşımının (ağırlıkça % 6,50 Al içeren) dağlanmış konumuna ait mikroyapılar verilmiştir. Mikroyapı tipik bir dendritik katılaşma yapısında olup baskın bir α-Cu matriksine sahiptir (Şekil 5.1a). Alaşım nispeten düşük aluminyum içeriğine sahip olsa da bu alaşımın katılaşma yapısında bir miktar beta fazı gözlenmiş olup matriks içerisinde kappa fazları da bulunmaktadır (Şekil 5.1b). Bu alaşım kompozisyonunda yer alan özellikle demir atomları kappa çökeltilerinin oluşumuna neden olabilmektedir. Tüm bu oluşumlar esasta segragasyon nedenlidir.

Şekil 5.2'de T2 alaşımının dağlanmış konumuna ait IM görüntüleri verilmiştir. T2 alaşımı, T1 alaşımına kıyasla daha yüksek oranda aluminyum (ağırlıkça % 13 Al) içermektedir. Alaşımın katılaşma genel yapısı Şekil 5.2a'da verilmiş olup dağlama yapısı ile tane yapısı da açığa çıkmıştır. Tane sınırları boyunca γ_2 fazı yer almaktadır. Katılaşma yapısı içerisinde dendritik şekilli daha koyu kontrastlı κ_{II} fazları yer almakta olup bu fazlar demirce zengindir. Yapı aynı zamanda bir ötektoid dönüşüm ürünü olan α-Cu + γ_2 içermektedir (Şekil 5.2b).

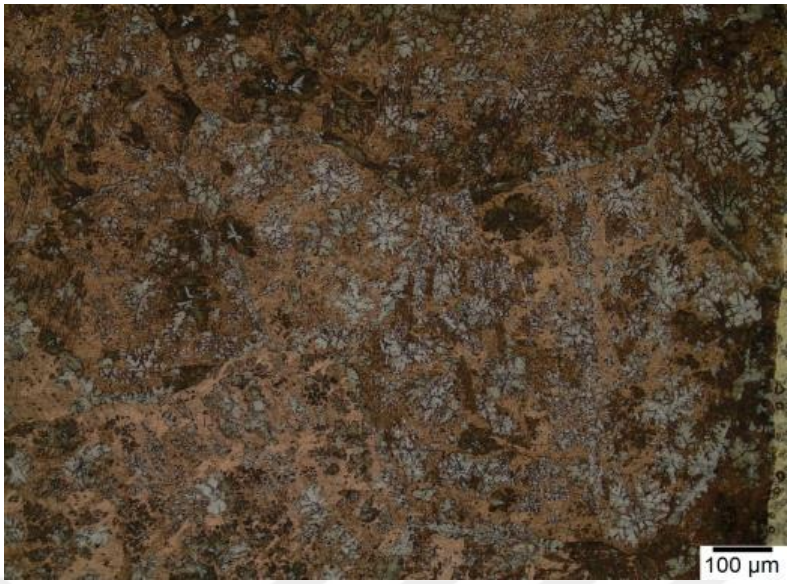


(a)

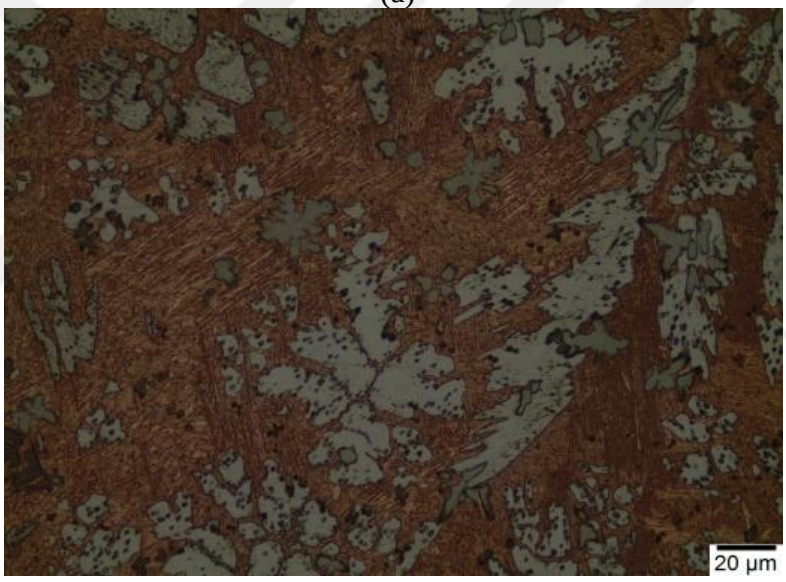


(b)

Şekil 5.1. T1 alaşımının dağlanmış konumuna ait IM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) α-Cu matriksi içerisinde β faz alanları ve kappa çökeltileri



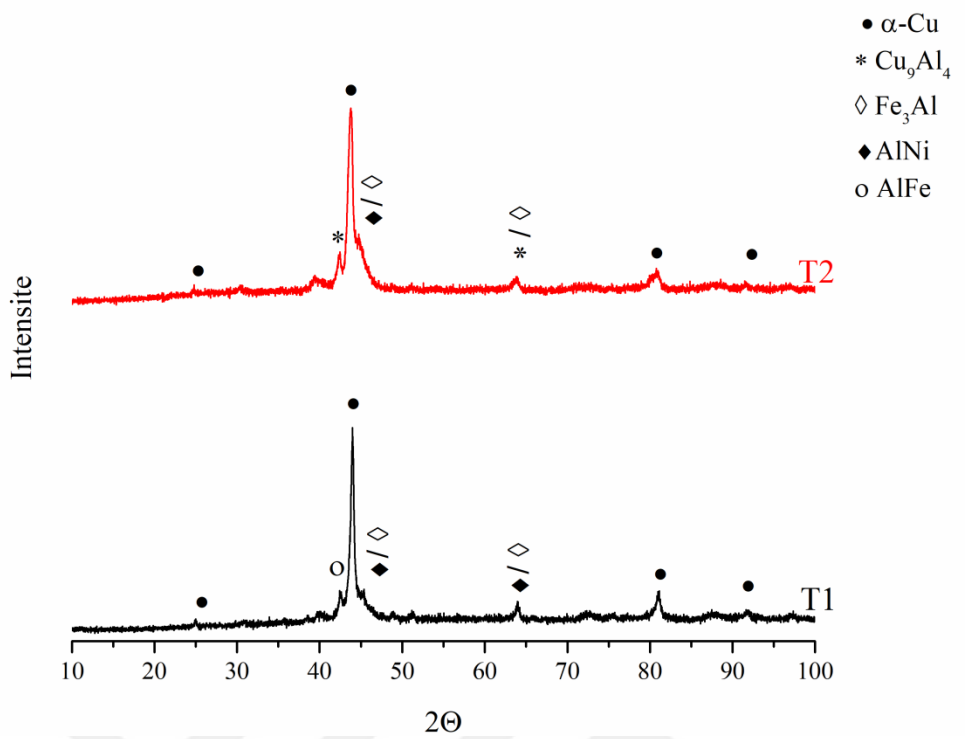
(a)



(b)

Şekil 5.2. T2 alaşımının dağlanmış konumuna ait IM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) değişik morfolojilerde kappa çökeltileri

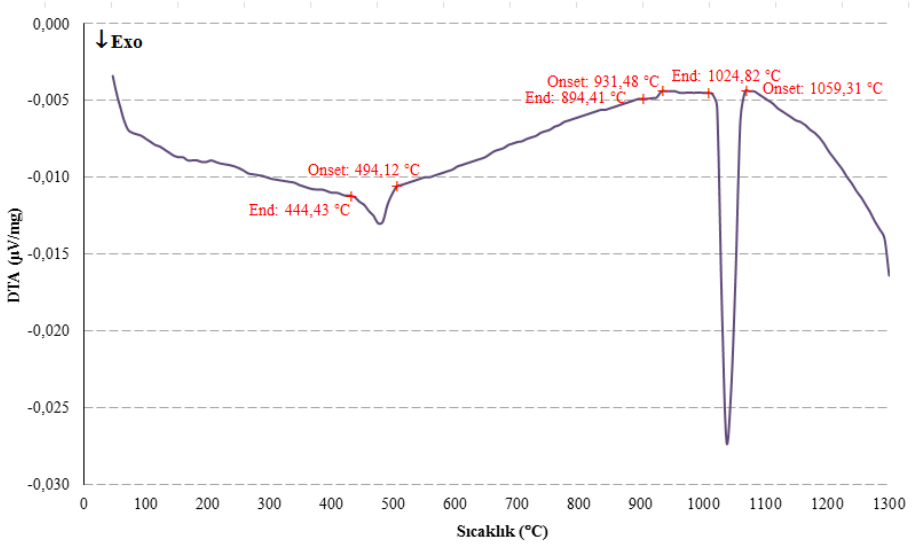
Tedarik edilen alaşımlarda yer alan fazları karakterize edebilmek amacı ile XRD çalışmaları da yapılmış olup elde edilen spektrumlar Şekil 5.3'de verilmiştir. Elde edilen veriler mikroskobik olarak gözlemlenen fazlar ile örtüşmektedir. Yapıda α-Cu matriksi oluşturmaktadır ve AlFe, NiAl, Fe_3Al ve Cu_9Al_4 gibi ince ve kaba çökeltiler tespit edilmiştir.



Şekil 5.3. Tedarik edilen T1 ve T2 alaşımlarına ait XRD spektrumları

5.2. Tedarik Edilen Alaşımların Diferansiyel Termal Analiz Verileri

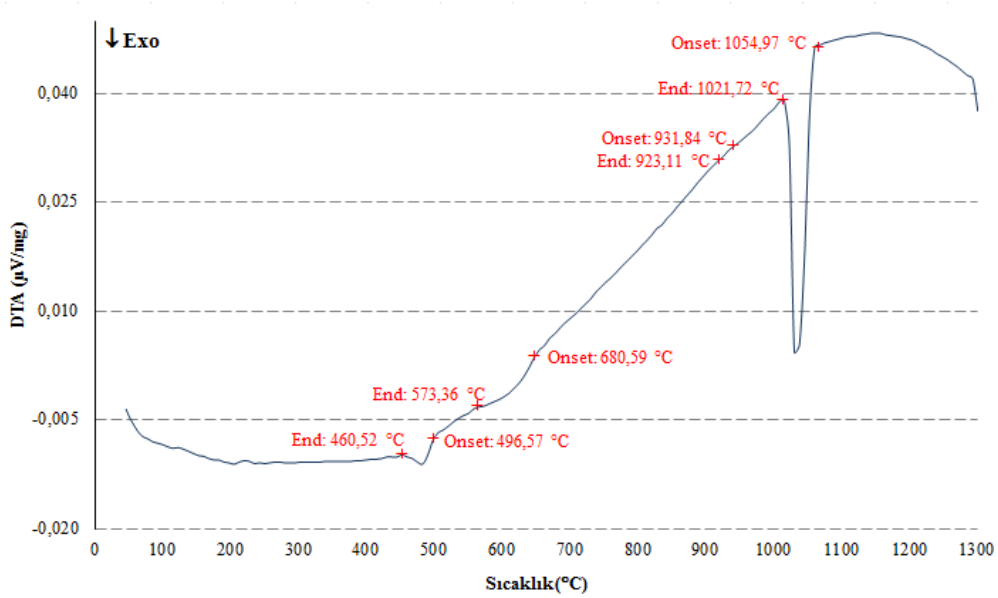
Tedarik edilen alaşımlardan T1 alaşımına ait DTA analizleri sonrası elde edilen termogram Şekil 5.4'de verilmiştir. Ergimeyi takiben oda sıcaklığına kadar soğutmada gerçekleşen tüm kristallenmeler ekzotermik reaksiyonlar olarak izlenmiştir. Bilindiği üzere, ötektoid dönüşüm içermeyen aluminyum bronzlarında katılaşmada çoğunlukla sıvıdan doğrudan β fazı kristallenmesi (sıvı→β), azalan sıcaklıkla birlikte β fazından α faz ayrışması (β→α) ve daha sonrasında da yine β fazından ve/veya α fazından κ faz ayrışması (β→β+κ ve/veya α→α+κ) beklenir. Termogram üzerinde de gösterildiği üzere T1 alaşımı için lükidüs sıcaklığı 1059,31 ºC ve solidüs sıcaklığı 1024,82 ºC olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığından sıvı fazdan doğrudan β fazının kristallendiği kabul edilmiştir. Soğuma koşulları altında termogram üzerinde görüleceği üzere 931,48 ºC'den 894,41 ºC sıcaklığa kadar bir aralıkta ise β fazından α fazı ayrışması beklenir. T1 alaşımında soğuma koşulları altında kappa faz oluşumu aralığı ise 494.12-444.43 ºC olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.4. Tedarik edilen T1 alaşımına ait DTA termogramı

T2 alaşım kompozisyonuna benzer aluminyum bronzlarında katılaşma boyunca (i) β fazının sıvıdan kristallenmesi (sıvı→β), (ii) β fazından κ fazının ayrışması (β→β+κ), (iii) β fazından α fazının ayrışması (β→α) ve (iv) kalan β fazının ötektoid dönüşümü (β→α+γ_2) olmak üzere dört adımda metalurjik dönüşümler gözlenir. Ancak çoğunlukla alaşım kompozisyonuna bağlı olarak metalurjik dönüşümlerde özellikle kappa faz ayrışmaları farklılık gösterebilir.

Daha yüksek aluminyum içeriğien sahip T2 alaşımına ait DTA verisi ise Şekil 5.5'de verilmiştir. Termograma göre sıvıdan β faz kristallenmesi 1054,97 ºC'den itibaren başlayarak 1021,72 ºC'de solidus sıcaklığına ulaşılarak tamamlanmıştır. Hem α hem de κ_{II} faz ayrışması ise 931,84-923,11 ºC sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Termogram üzerinde gösterilen 680,59-573,36 ºC sıcaklık aralığında ise bir diğer kappa fazı olan κ_{III} çökelmesi gerçekleşmiştir. T2 alaşımı için 496,57-460,52 ºC sıcaklık aralığında matriks içerisinde geriye kalan β fazından ötektoid dönüşüm ile α+γ_2 oluşmuştur.

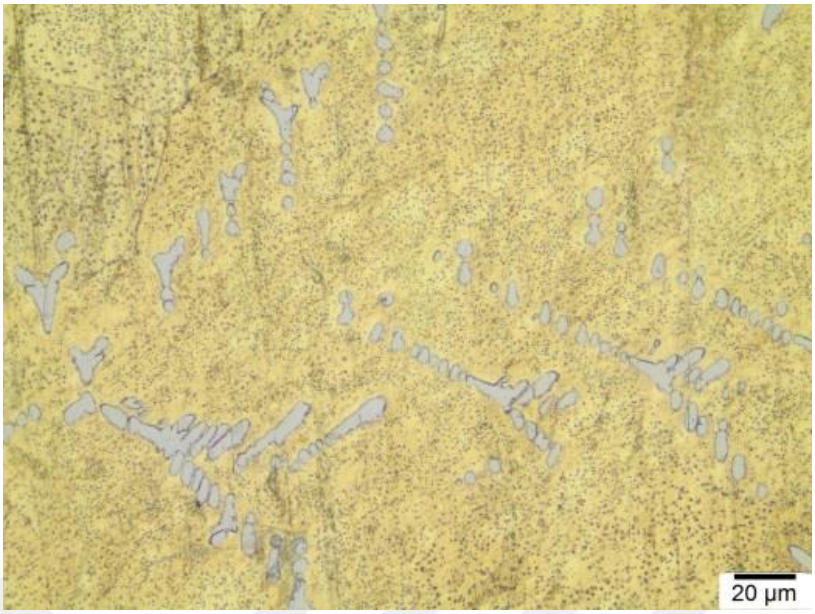


Şekil 5.5. Tedarik edilen T2 alaşımına ait DTA termogramı

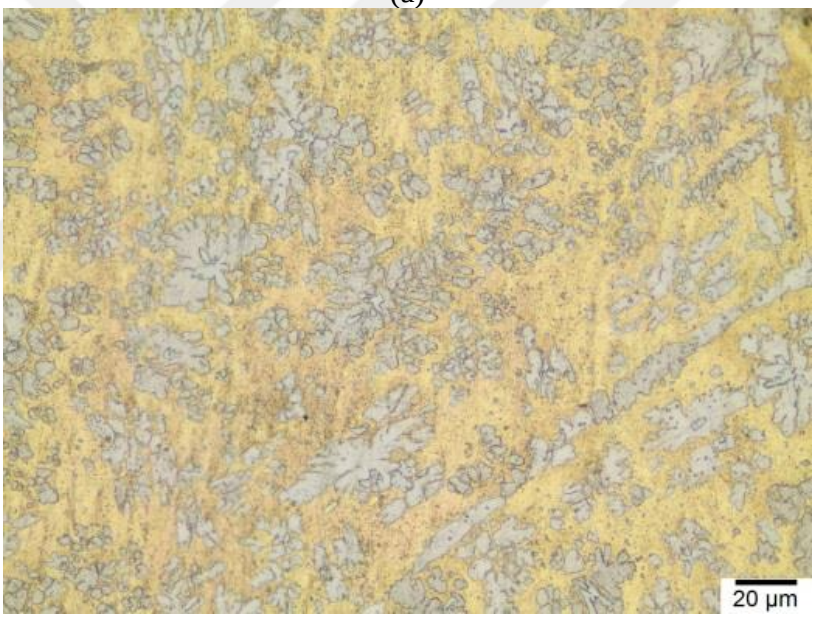
5.3. Termal Derivatif Analizler Sonrasında Katılaşmanın Karakterizasyonu ve Modellenmesi

Tez çalışması kapsamında, tedarik edilen alaşımlar kullanılarak TDA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde, prob hacmini tamamlayabilmek için elementel seviyede ve yüksek saflıkta alaşımlama yapılmış olup P1 ve P2 kompozisyonlarında bronz alaşımları elde edilmiştir. Başlangıçta alaşımlara ait mikroyapısal bileşenler belirlenmiş olup daha sonrasında TDA analiz verileri değerlendirilmiştir.

Alaşımlara ait IM görüntüleri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.6'da α-Cu matriksine göre daha aydınlık kontrastta özellikle interdendritik uzaylarda kristallenen bir faz gözlenmektedir. Yapı içerisinde aynı zamanda oldukça ince bir dağılıma sahip küresel görünümlü çökeltilerde belirlenmiştir. Şekil 5.7'de ise P2 alaşımının katılaşma yapısı verilmiş olup mikroyapı içerisindeki bileşenler özellikle aluminyum içeriğinin artmasına bağlı sayıca olarak artmıştır. Bakırca zengin matriks içerisinde κ_{II} ve κ_{IV} çökeltilerine ek olarak ötektoid faz (α-Cu + γ_2) ve Cu_9Al_4 (γ_2) fazları da gözlenmiştir.



(a)

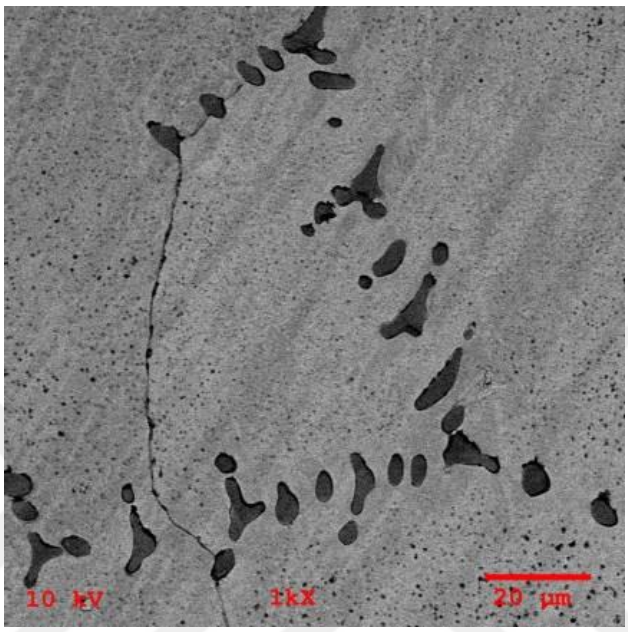


(b)

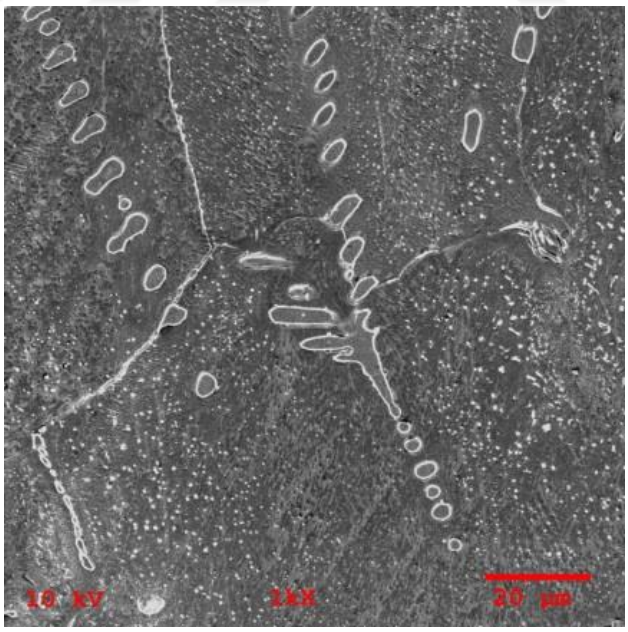
Şekil 5.6. TDA analizleri sonrası aluminyum bronzlarına ait IM görüntüleri; (a) P1 ve (b) P2 alaşımı

Her iki alaşımın katılaşma yapıları aynı zamanda SEM-EDS analizleri ile de incelenmiştir. Şekil 5.7a'da P1 alaşımı matriksine ait ikincil elektronlar ile topografik kontrastlama yapılmış bir SEM görüntüsü, Şekil 5.7b'de ise aynı alaşım matriksine ait geri saçılmış elektron ile materyal kontrastlama yapılmış SEM görüntüsü verilmiştir. Daha öncesinde IM incelemeleri ile gözlendiği üzere yapıda özellikle interdendritik uzaylarda yer alan fazlar EDS ile analiz edilmiş olup bu fazların demirce zengin bileşenler olduğu ve sıvıdan doğrudan kristallendiği belirlenmiştir. Daha önceden de

bahsedildiği üzere, prob hacmini tamamlayabilmek için yüksek saflıkta elementel katkılama yapılmıştır. Bu durumda, demir ergiyik içerisinde karışamadan kristallenmiştir. Yapı içerisinde oldukça ince dağılım gösteren çökeltiler ise demirce zengin κ_{IV} çökeltileridir (Şekil 5.8).

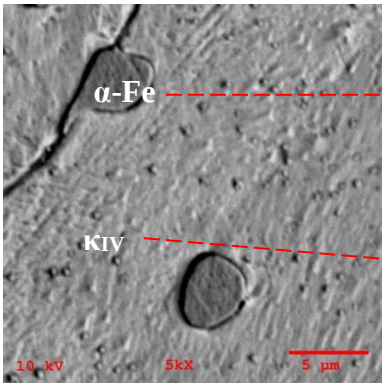


(a)



(b)

Şekil 5.7. P1 alaşımının mikroyapısını gösteren SEM görüntüleri; (a) topografik kontrastlama ve (b) materyal kontrastlama



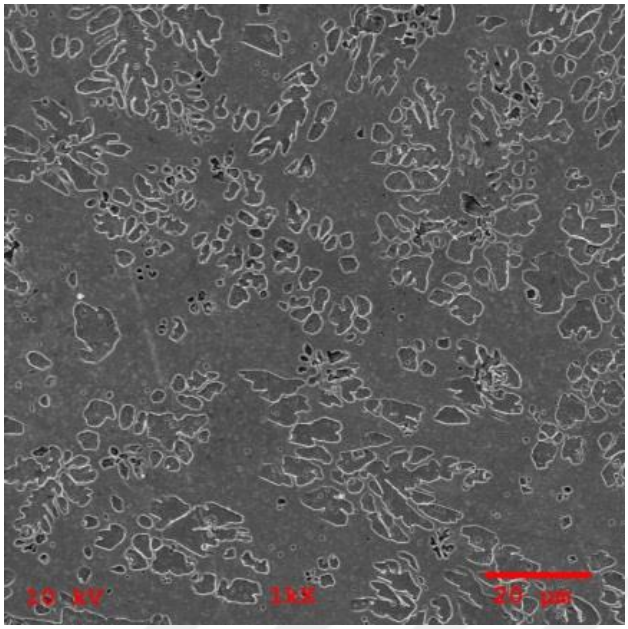
O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1,139	5,415	5,709	6,299	0,877	70,346	3,352	6,863

O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1,398	7,181	2,436	1,518	0,986	23,129	4,124	59,231

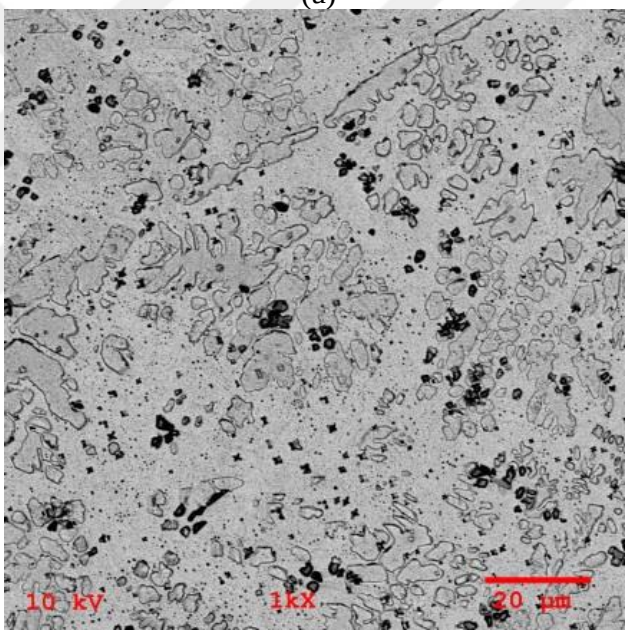
Şekil 5.8. P1 alaşım matriksinde yer alan fazlar ve sahip oldukları kompozisyonlar (ağ.-%)

Şekli 5.9'da P2 alaşımına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Faz dağılımlarını mikroskobik olarak görüntüleyebilmek için hem topografik (Şekil 5.9a) hem de materyal kontrastlama (Şekil 5.9b) yapılmıştır. IM çalışmalarına benzer mikroyapısal bileşenler gözlenmiştir. EDS çalışmaları mikroyapıda bulunan bileşenlerin anlaşılmasına katkı vermiştir. Matriks bakırca zengin α-Cu içerisinde ötektoid bileşen α-Cu + γ_2 fazının yanı sıra demirce zengin κ_{II} ve κ_{IV} fazları içermektedir (Şekil 5.10).

Gerek ışık mikroskobik incelemeler gerekse de taramalı elektron mikroskobik incelemeler ile açığa çıkartılan ve sonrasında enerji dağılımlı x-ışın spektrometre ile de kimyasal analizleri yapılan fazları doğrulamak amacı ile XRD analizleri de yapılmıştır. Şekil 5.11'de verilen XRD datası her iki alaşımda da gözlenen fazlara ait spektrumları göstermektedir. Faz işaretlemeleri, literatür taraması eşliğinde yapılmıştır. Elde edilen spektrum P1 bronz matriksinde α-Cu fazına ek olarak AlNi, Fe_3Al ve NiAl gibi kappa çökeltilerin var olduğunu göstermiştir. Spektrumda aynı zamanda ergitmede karışamamış ve matriks içerisinde kristallenmiş α-Fe yapısı da mevcuttur. P2 alaşımında ise mikroskobik olarak gözlendiği üzere α-Cu fazı içerisine gömülü AlNi, Fe_3Al ve NiAl esaslı kappa çökeltilerine olarak Cu_9Al_4 (γ_2) fazı da x-ışın çalışmaları ile belirlenmiştir. Tüm elde edilen veriler SEM-EDS verilerini destekler niteliktedir.

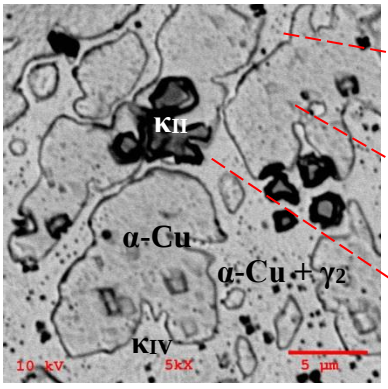


(a)



(b)

Şekil 5.9. P2 alaşımının mikroyapısını gösteren SEM görüntüleri; (a) topografik kontrastlama ve (b) materyal kontrastlama

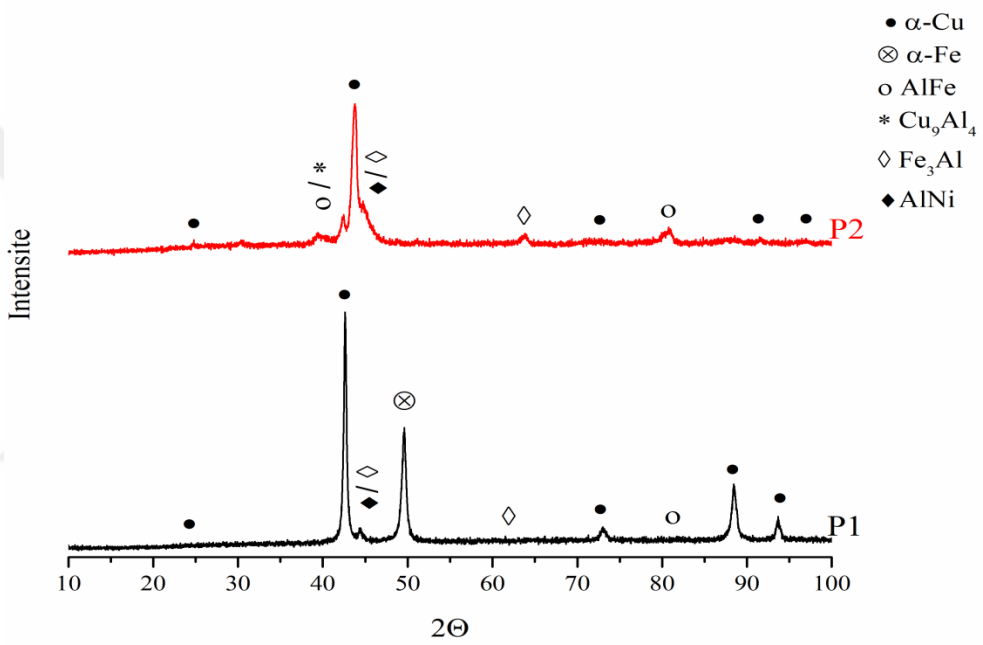


O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
0,581	11,846	0,212	0,230	1,921	1,276	1,300	82,634

O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
0,821	15,523	0,101	0,210	0,955	1,716	0,846	79,826

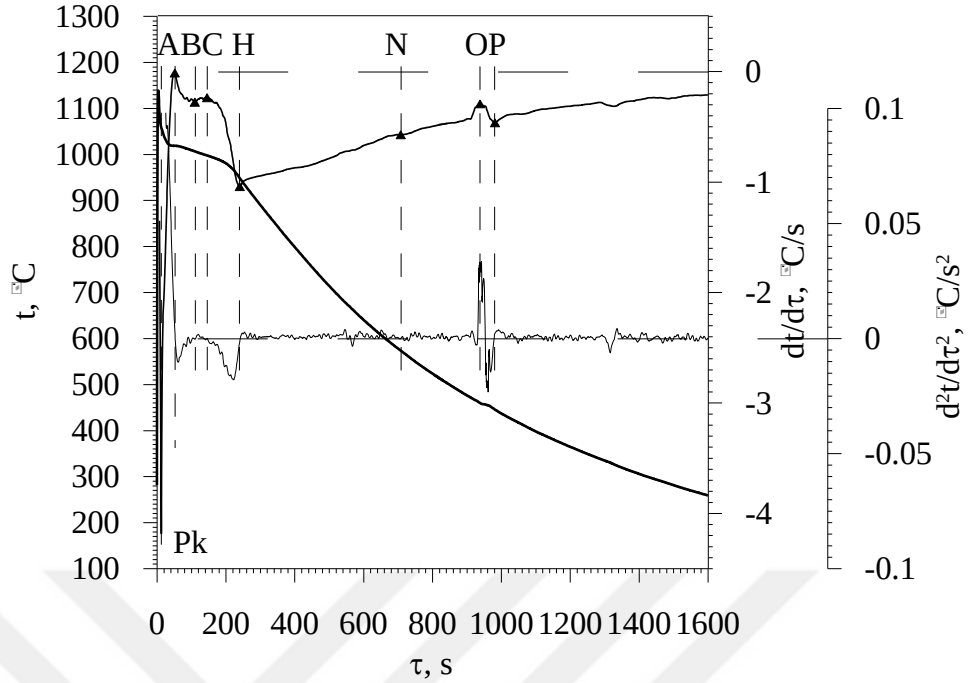
O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1,620	12,684	6,059	2,359	4,410	56,086	1,246	15,537

Şekil 5.10. P2 alaşım matriksinde yer alan fazlar ve sahip oldukları kompozisyonlar (ağ.-%)



Şekil 5.11.P1 ve P2 alaşımlarına ait XRD spektrumları

P1 alaşımının TDA analizleri sonrası elde edilen thermogramı Şekil 5.12'de verilmiştir. Bu termogramda, soğuma hızına bağlı olarak azalan sıcaklıkla birlikte zamana bağlı kristallenme aralıkları gösterilmektedir. Termogram üzerinde yer alan alfabetik notasyon ile üzerinde çalışılan alaşımın kristalizasyon aralıkları ifade edilmiştir. Tablo 5.1'de, P1 alaşımında gözlenen kristalizasyonlar için TDA verileri listelenmiştir. Pk-A-B aralığında sıvıdan katı kristallenmesi gerçekleşmiştir. Bu kristallenme ile bu alaşımın mikroyapısında daha öncesinde belirlenen α-Fe kristallenmesidir. Azalan sıcaklıklar birlikte B-C-H aralığında sıvıdan yeniden bir kristallenme tespit edilmiş olup bu sıcaklık aralığında α-Cu kristalizasyonu gerçekleşmiştir. Nihai olarak α-Cu katısından çökelme reaksiyonu ile demirce zengin κ_{IV} kristalizasyonu ($\alpha \rightarrow \alpha + \kappa_{IV}$) belirlenmiştir.

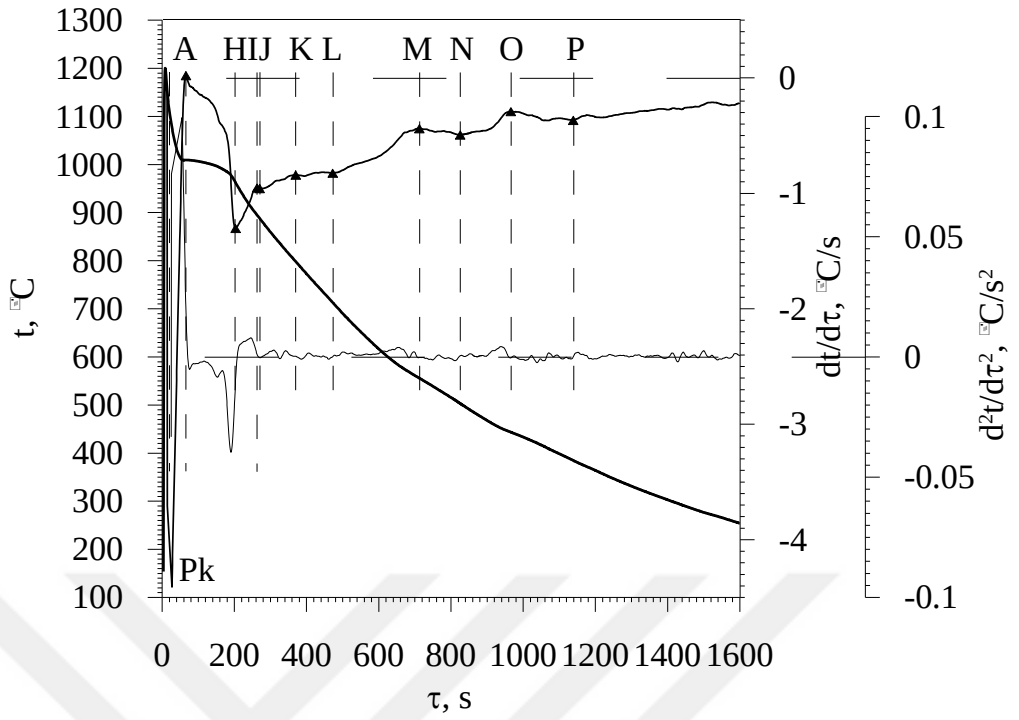


Şekil 5.12. P1 alaşımı için kristalizasyonları gösteren sıcaklık-zaman eğrileri

Tablo 5.1. P1 alaşımında gözlenen kristalizasyonlar için TDA verileri

Notasyon	τ, s	t=f(τ), °C	dt/dτ=f '(τ), °C/s	$d^2t/d\tau^2$=f ''(τ), x10^{-3} °C/s^2
Pk	9.6	1070.5	-7.46	1235.614
A	51.2	1018.5	-0.01	3.359
B	109.4	1006.5	-0.28	-0.269
C	145.3	997.6	-0.24	0.138
H	240.0	949.0	-1.04	-1.578
N	707.2	573.9	-0.57	-0.001
O	937.6	460.3	-0.29	32.661
P	981.1	445.6	-0.46	2.282

P2 alaşımının TDA analizleri sonrası elde edilen thermogramı Şekil 5.13'de verilmiştir. Tablo 5.2'de ise P2 alaşımında gözlenen kristalizasyonlar için TDA verileri listelenmiştir. Pk-A-H aralığında sıvıdan β-faz kristalizasyonu (sıvı→β) gerçekleşmiştir. H-I-J aralığında β fazından çökelme ile demirce zengin κ_{II} kristallenmesi (β→β+κ_{II}) belirlenmiştir. Azalan sıcaklıkla birlikte yine β fazından çökelme ile γ_2 kristallenmesi (β→β+γ_2) gerçekleşmiştir. L-M-N aralığında matriks içerisinde β fazı ötektoid bir dönüşüm (β→α+γ_2) ile ayrışmıştır. Termogram üzerinde verilen N-O-P aralığında ise ötektoid dönüşümü takiben demirce zengin κ_{IV} çökelmesi (α+γ_2→α+γ_2+κ_{IV}) gerçekleşmiştir.



Şekil 5.13. P2 alaşımı için kristalizasyonları gösteren sıcaklık-zaman eğrileri

Tablo 5.2. P2 alaşımında gözlenen kristalizasyonlar için TDA veriler

Notasyon	τ, s	t=f(τ), °C	dt/dτ=f '(τ), °C/s	$d^2t/d\tau^2$=f ''(τ), x10^{-3} °C/s^2
Pk	17.3	1131.1	-7.16	-4474.687
A	65.9	1009.0	0.02	20.341
H	203.5	962.2	-1.30	-9.511
I	263.0	895.1	-0.95	1.071
J	270.1	888.3	-0.96	-0.257
K	369.9	798.3	-0.84	0.291
L	472.3	713.1	-0.83	0.103
M	712.3	555.7	-0.44	-0.211
N	825.6	502.9	-0.49	0.507
O	965.8	443.4	-0.29	-0.347
P	1138.6	384.6	-0.37	0.085

5.4. Alaşımların Sertlik Verileri

Tedarik edilen ve yeniden ergitilerek kristalizasyon analizleri yapılan alaşımların sertlikleri çoklu ölçümler ile tespit edilmiştir. Bu ölçümler, FutureTech FM-700 model makro-Vickers sertlik ölçeri kullanılarak 1 kgf yük altında yapılmıştır. Numune yüzeylerinin farklı beş bölgesinden alınan sertlik değerlerinin ortalaması alınıp her bir malzeme grubu için nihai sertlik değeri olarak değerlendirilmiştir. Tablo 5.3'de elde edilen sertlik değerleri verilmiştir. Aluminyum miktarının artmasına bağlı olarak T2 alaşımı T1 alaşımına göre, P2 alaşımı da P1 alaşımına göre daha yüksek sertlik değerine ulaşmıştır.

Tablo 5.3. Çalışılan alaşımların ortalama sertlik değerleri

Alaşım	Ortalama sertlik değeri (HV)
T1	104,5 ± 3,5
T2	285,1 ± 3,5
P1	153,0 ± 2,7
P2	291,1 ± 2,7

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ticari döküm alaşımı olarak tedarik edilen Cu-7,71Al-4.19Fe-0.59Mn-1,51Ni-0.32Cr-0.27Si ve Cu-13,31Al-5.46Fe-2,32Mn-0.41Ni-0.15Cr-0.13Si alaşımlarının katılaşma karakteristiklerini incelemiştir. Başlangıçta, tedarik edilen döküm alaşımların hem mikroyapısal hem de termal karakterizasyonu yapılmıştır. Mikroyapısal özellikler olarak katılaşma yapısı, matriks ve ikincil fazlar incelenmiştir. Ergitme noktasına kadar ısıtılmış alaşımlarda soğutmada tüm faz dönüşümleri termal analiz süreçleri ile takip edilmiştir. DSC eğrileri sıvı-katı ve katı-katı dönüşüm aralıklarını belirlemede fayda sağlamıştır. Alaşımlar yeniden ergitilmiş ve katılaşmaları derivatif termal analizler ile simüle edilmiştir. Katılaşma boyunca kappa fazlarının oluşumu sadece derivatif termal analizler ile incelenebilmiştir. Elde edilen tüm veriler, endüstriyel kullanım alanı bulan ticari aluminyum bronzlarının ısıl işlem süreçlerinin anlaşılmasına katkı verecek düzeydedir.

KAYNAKLAR

[1] ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, Vol. 2, ASM International, Materials Park, Ohio-USA, 1990.

[2] http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/a1.html (Ziyaret tarihi: 01.06.2018).

[3] Yazan H., Akar A., Özmerih A., Bakır ve İlgili Ürünlerin Kullanım Alanları, Bilimsel Madencilik Dergisi, 1974, **13**(2), 43-47.

[4] Forrester P. G., Modern Materials Advances in Development and Applications, 2nd ed., 173-241,1964.

[5] Miguel J. M., Guilemany J. M., Dosta S., Effect of the Spraying Process on the Microstructure and Tribological Properties of Bronze–Alumina Composite Coatings, *Surf. Coat. Tech*., 2010, **205**(7), 2184-2190.

[6] Uddin M., Mahmud T., Wolf C., Glanz C., Kolaric I., Volkmer C., Höller H., Wienecke U., Roth S., Fecht H., Effect of Size and Shape of Metal Particles to Improve Hardness and Electrical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Copper and Copper Alloy Composites, *Compos. Sci. Technol.,* 2010, **70**(16), 2253-2257.

[7] Demiral M., C95200 ve C95300 Aluminyum Bronzlarının Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005,46578.

[8] Rovira S. L., Molera J., Farjas J., Roura P., Pradell T., Avances En Arqueometría, Actas Del VI Congreso Ibérico De Arqueometría, Universidad de Girona, 2005.

[9] Özel S., Aluminyum Alaşımı ve Bronzu Yüzeyine Oksit ve Karbür Bileşiklerinin Plazma Sprey Yöntemiyle Kaplanmasının Araştırılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2009.

[10] Richardson I., Power C., Guide to Nickel Aluminium Bronze for Engineers, Copper Development Association Publication, *Copper Development Association,* 1nd ed., 222, 2016.

[11] Zohdy K.M., Sadawy M.M., Ghanem M., Corrosion Behavior of Leaded-Bronze Alloys in Sea Water, *Mater. Chem. Phy.*, 2014, **147**(3), 2014, 878-883.

[12] Pisarek B., Pawlak B., The Thermal Analysis and Derivative Bronzes Cast to Plaster Moulds, *Arch. Foundry Eng.*, 2009, **9**(3), 159-168.

[13] Kudashov D.V., Zauter R., Muller H.R, Spray-Formed High-Aluminium Bronzes, *Mat. Sci. Eng. A-Struct,* 2008, **477**(1), 43-49.

[14] Chawla S.L., R.K. Gupta., Materials Selection for Corrosion Control, ASM International, *Mater. Park*, ISBN: 978-0-87170-474-0.

[15] Sadık B., Atik E., Evaluation of Effect of Alloy Elements in Copper Based CuSn10 and CuZn30 Bearings on Tribological and Mechanical Properties, *J. Alloy Compd,* 2010, **489**(1), 262-268.

[16] V Groger., F Stangler., Thermal Conductivity of The Copper Beryllium Alloy CuBe2 at Low Temperatures. *Californıa Inst of Tech*, 1981, **72**(3), 487.

[17] Turhan H., Düşük Katkılı Kalay İçerikli Bronz Yataklarının Aşınma ve Yorulma Davranışlarının Araştırılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1998, 55678.

[18] Park J. S., Park C. W., Lee K. J., Implication of Peritectic Composition in Historical High-Tin Bronze Metallurgy, *Mater. Charact.*, 2009, **60**(11) 1268-1275.

[19] Altınak Ş. T., Pirinç ve Bronz Malzemelerin Yüksek Sıcaklıklarda ki Deformasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004, 67876.

[20] Scudino S., Unterdörfer C., Prashanth K.G., Attar H., Ellendt N., Uhlenwinkel V., Eckert J., Additive Manufacturing of Cu-10Sn Bronze, *Mater. Lett.*, 2015, **156**,(1), 202-204.

[21] Walsh F. C., Lowa C. T. J., A Review of Developments in the Electrodeposition of Tin-Copper Alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, **304**(9), 246-262.

[22] Ingo G. M., Caro T., Riccucci E. A., Grassini S., Balbi S., Bernardini P., Salvi D., Bousselmi L., Çilingiroglu A., Large Scale Investigation of Chemical Composition, Structure and Corrosion Mechanism of Bronze Archeological Artefacts From Mediterranean Basin, *Appl. Phys. A-Master*, 2006, **83**(4), 513–520.

[23] Chiavari C., Colledan A., Frignani A., Brunoro G., Corrosion Evaluation of Traditional and New Bronzes for Artistic Castings, *Chem. Phys Lett*., 2006, **95**(2), 252-259.

[24] Tavakoli A., Liu R., Wu X.J., Improved Mechanical and Tribological Properties of Tin–Bronze Journal Bearing Materials with Newly Developed Tribaloy Alloy Additive, *Mater. Sci. Eng.*, 2008, **489**(1), 389-402.

[25] Chen X., Wang Z., Ding D., Tang H., Qiu L., Luo X., Shi G., Strengthening and Toughening Strategies for Tin Bronze Alloy Through Fabricating In-Situ Nanostructured Grains, *Mater. Desıng.*, 2015, **66**(1), 60-66.

[26] Alam S., Marshall R. I., Sasaki S., Metallurgical and Tribological Investigations of Aluminium Bronze Bushes Made by a Novel Centrifugal Casting Technique, *Tribol. Int*., 1996, **29**(6), 487-492.

[27] Namini A. Sabahi, Azadbe M., Mohammadzadeh A., Shadpour S., Liquid Phase Sintering of Leaded Tin Bronze Alloyed Powder, *Trans. Indian Inst. Met.*, 2015, **69**(7), 191.

[28] Maoa Z., Zhangab D. Z., Guang J. J., Zhanga F. P., Processing Optimisation, Mechanical Properties and Microstructural Evolution During Selective Laser Melting of Cu-15Sn High-Tin Bronze, *Mater. Sci. Eng.*, 2018, **721**, 125-134.

[28] Luo Q., Zhang Q., Q Zhenbo., W Zhong., Shen B, L., Wenbin H., The Synergistic Effect of Cavitation Erosion and Corrosion of Nickel Aluminum Copper Surface Layer on Nickel-Aluminum Bronze Alloy, *J. Alloys Comp.*, 2018, **747**(11), 861-868.

[29] https://www.kupferinstitut.de (Ziyaret tarihi : 01.06.2018).

[30] https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/cusn.html (01.06.2018).

[31] Taşlıçukur Z., Altuğ G. S., Polat Ş., Atapek Ş. H., Türedi E., A Microstructural Study on CuSn10 Bronze, Produced by Sand and Investment Casting Techniques, 2012 , *Metal 2012*, 23-25,5.

[32] Collini L., Copper Alloys - Early Applications and Current Performance - Enhancing Processes, 1rd ed.,Slovakya, 2012.

[33] Hyatt C. V., Review of Literature Related to Microstructure Development During Laser Surface Engineering of Nickel Aluminium Bronze, *DREA*, 1997, **96**(227), 56-60.

[34] Wharton J. A., Barik R. C., Kear G., Wood R. J. K., Stokes K. R., Walsh F. C., The Corrosion of Nickel–Aluminium Bronze in Seawater, *Corros. Sci*., 2005, **47**(12), 375.

[35] Yu Y. G., Yao Z. M., Cavitation Erosion Corrosion Behaviour of Manganese-Nickel-Aluminum Bronze in Comparison with Manganese-Brass, *J. Mater. Sci. Technol*., 2009, **25**(06), 758-766.

[36] Tan K. S., Wood R. J. K., Stokes K. R., The Slurry Erosion Behaviour of High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Sprayed Aluminium Bronze Coatings *Wear*, 2003, **255**(1), 195-205.

[37] Sabbaghzadeh B., Parvizi R., Davoodi A., Moayed M.H., Corrosion Evaluation of Multi-Pass Welded Nickel–Aluminum Bronze Alloy in 3.5% Sodium Chloride Solution: A Restorative Application of Gas Tungsten Arc Welding Process, *Mater. Desıng.*, 2014, **58**(1), 346 – 356.

[38] Ahmad A., Li H., Pan Z., Cuiuri D., Van S., N Duin,. Larkin, Polden J., Lane N., Feasibility Study of Low Force Robotic Friction Stir Process and its Effect on Cavitation Erosion and Electrochemical Corrosion for NiAl Bronze Alloys, *Metall. Mater. Trans.*, 2014, **45**(6), 2291-2298.

[39] Şentürk E., Nikel Aluminyum Bronzun Sürtünme Karıştırma Kaynak Yöntemiyle Birleştirilebilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.

[40] Yang F., Kang H., Guo E., Li R., Zongning C., Yanhua Z., Wang T., The Role of Nickel in Mechanical Performance and Corrosion Behaviour of Nickel-Aluminium Bronze in 3.5 wt.% NaCl Solution, *Corros. Sci.*, 2018, **139**(1), 333-345.

[41] Yang F., Kang H., Guo E., Li R., Chen Z., Zeng Y., Wang T., Effect of Laser Surface Melting on the Corrosion and Cavitation Erosion Behaviors of a Manganese–Nickel–Aluminium Bronze, *Mater. Sci. Eng.*, 2004, **139**(1), 333-345.

[42] Meigh H., Cast and Wrought Aluminium Bronzes Properties, Processes and Structure IOM Communications Ltd., 2000.

[43] Sohi M. H., Hojjatzadeh S.M.H., Khodayar A., Amadeh A., Liquid Phase Surface Alloying of a Nickel Aluminum Bronze Alloy with Titanium, *Surf. Coat. Tech*., 2017, **325**(1), 617-626.

[44] Tang C.H., Cheng F.T., Man H.C., Laser Surface Alloying of a Marine Propeller Bronze Using Aluminium Powder Part I: Microstructural Analysis and Cavitation Erosion Study, *Surf. Coat. Tech.*, 2006, **200**(8), 2602-2609.

[45] Ding Y., Lv Y., Zhao B,, Han Y,, Wang L,, Lu W., Response Relationship Between Loading Condition and Corrosion Fatigue Behavior of Nickel-Aluminum Bronze Alloy and its Crack Tip Damage Mechanism, *Mater Charact.*, 2018, **144**(1), 356-367.

[46] Mirzadef Rahni M. R., Beidokhti B., Hadad M., Effect of Filler Metal on Microstructure and Mechanical Properties of Manganese−Aluminum Bronze Repair Welds, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*., 2017, **27**(1), 507−513.

[47] Sutou Y., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Ductile Cu–Al–Mn Based Shape Memory Alloys General Properties and Applications, *Mater. Sci. Tech*., 2008, **24**(8), 58.

[48] Sutou Y., Omori T., Kainuma R., Ishida K., On N., Enhancement of Superelasticity in Cu-Al-Mn-Ni Shape-Memory Alloys by Texture Control, *Metall. Mater. Trans.*, 2002, **33**(1), 2817–2824.

[49] http://www.minsocam.org (Ziyaret tarihi: 01.06.2018).

[50] Tareelap N., Sriraksasin K., Nitipanyawong C., Termsuksawad P., Dealloying Corrosion of Manganese Aluminium Bronze Propeller, Part I, *EASR*, 2013, **40**(1), 561-568.

[51] Ş. H. Atapek., Effect of Cobalt on the Aging Kinetics and the Properties of a CuCoNiBe Alloy, *Materials Testing*, 2015, **57**(1), 17-21.

[52] Han Z., He Y.F., Lin H.C., Zhao H., Dealloying Characterizations of Cu-Al Alloy in Marine Environment, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, **19**(1), 393-395.

[53] Punburi P., Tareelap N., Srisukhumbowornchai N., Euaruksakul C., Yordsri V. Correlation Between Electron Work Functions of Multiphase Cu-8Mn-8Al and De-Alloying Corrosion, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **439**(1), 1040-1046.

[54] Liu W., Zhang S., Li N., Zheng J., An S., Xing Y., Dealloying Behavior of Dual-Phase Al 15 at.% Cu Alloy in an Acidic Solution, *Int. J. Electron. Soc.*,2011, **7**(2012), 2240-2253.

[55] Rowley, MT Casting Copper Base Alloys AFS III, Chapter 11, Aluminium Bronze, U.S.A, 1984.

[56] Doğan Z. E., Kahrıman F., Atapek Ş. H., Microstructural and Thermal Characterization of Aluminum Bronzes, *Kocaeli J. Sci. Eng.*, 2018, **1**(1), 6-10.

[57] Meigh H., Cast and Wrought Aluminium Bronzes Properties, Processes and Structure, CRC Press, Cambridge, 2008.

[58] Qin Z.B., Luo Q., Zhang Q., Wu Z., Liu L., Shen B., Hu W. B., Improving Corrosion Resistance of Nickel-Aluminum Bronzes by Surface Modification with Chromium Ion Implantation, *Surf. Coat. Technol*., 2018, **33**(4), 402-409.

[59] Aluminium Bronze, Copper Development Association, Seventh Edition, England, 1955.

[60] Xu X., Lv Y., Hu M., Xiong D., Zhang L., Wang L., Lu W., Influence of Second Phases on Fatigue Crack Growth Behavior of Nickel Aluminum Bronze, *Int. J. Fatigue*, 2016, **82**(1), 579–587.

[61] Basumatary J., Wood R. J. K., Synergistic Effects of Cavitation Erosion and Corrosion for Nickel Aluminium Bronze with Oxide Film in 3.5% NaCl Solution, *Wear*, 2017, **376**(1), 1286-1297.

[62] Price D.M., M. Reading, Hammiche A., Pollock H. M., New Adventures in Thermal Analysis, *J. Therm. Anal. Calorım.*, 2000, **60**(3), 723-733.

[63] http://www.minsocam.org/ammin/AM39/AM39_1023.pdf. (Ziyaret tarihi: 01.06.2018).

[64] http://photometrics.net/PhotoMetrics (Ziyaret tarihi: 01.06.2018).

[65] http://media.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha05sec2.pdf. (Ziyaret tarihi: 01.06.2018).

[66] Pisarek B. P., Model of Cu-Al-Fe-Ni Bronze Crystallization, *Arch. of Found. Eng.*, 2013, **13**(3), 72–79.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Doğan Z. E.**, Kahrıman F., Atapek Ş. H., Microstructural and Thermal Characterization of Aluminum Bronzes, *Kocaeli J. Sci. Eng.*, 2018, **1**(1), 6-10.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Kocaeli'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2010-2014 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. Yüksek Lisans eğitimine 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladı. Sarıtaş Paslanmaz Çelik ve Coşkun Group firmalarında üretim mühendisi olarak görev yaptı. Şu anda Kroman Çelik firmasında satın alma uzmanı olarak görev yapmaktadır.