

**ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE BAKIR
TOZU ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Musa İNCEKARA

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metal Eğitimi Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

KARABÜK

MAYIS 2008

KABUL:

Musa İNCEKARA tarafından hazırlanan "ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE BAKIR TOZU ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Metal Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.

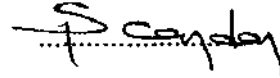
Unvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası


Başkan: Prof. Dr. Adem KURT (G.Ü)



Üye : Doç. Dr. Şennur CANDAN (K.B.Ü)



Üye : Doç. Dr. Mustafa BOZ (K.B.Ü)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. 02/05/2008



Doç. Dr. Süleyman GÜNDÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Musa İNCEKARA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE BAKIR
TOZU ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**
Musa İNCEKARA

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metal Eğitimi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa BOZ

Mayıs 2008, 125 sayfa

Bu çalışmada, metal esaslı toz üretim yöntemlerinden biri olan ve yüksek saflıkta toz üretiminin sağlandığı elektroliz cihazı tasarlanıp imal edilmiştir. İmal edilen elektroliz cihazında farklı parametreler belirlenerek bakır tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, elektroliz yöntemi ile toz üretiminde farklı akım yoğunlukları ($531-3571 \text{ A/m}^2$) ve farklı anot-katot arası mesafe 4, 8, 12, 16 cm olarak seçilmiştir. Farklı akım yoğunluklarının ve anot-katot arası mesafenin toz tane boyutu ve şekline olan etkisi araştırılmıştır. Toz tane dağılımı için lazer partikül ölçümü yapılmış ve toz şeklinin belirlenebilmesi için de SEM çalışması yapılmıştır.

Deneysel sonuçlara göre akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak toz boyutunun küçüldüğü, küresel dendritik olan tozların daha karmaşık asiküler dendritik şekil aldığı görülmüştür. Ayrıca anot-katot arası mesafenin artması ile toz boyutunun küçüldüğü ve şeklinin asiküler dendritten, küresel dendrite doğru değiştiği görülmüştür.

ÖZET (devam ediyor)

Anahtar Sözcükler: Elektroliz, Toz Metalurjisi, Bakır Tozu

Bilim Kodu: 8112

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE INVESTIGATION OF PRODUCTIBILITY OF COPPER POWDER BY ELECTROLYSIS METHOD

Musa İNCEKARA

**Karabük University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metal Education**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Mustafa BOZ

Mayıs 2008, 125 pages

In this study, electrolyze unit was designed in order to produce pure metal powder. The production of pure metal powder was carried out by using different parameters such as current density of 531-3571 A/m² and anode cathode distance of 4, 8, 12, 16 cm. The effect of different current density and anode cathode distance on powder particle size and shape was investigated. Laser particle measurement machine and SEM were also used to measure particle size and particle shape respectively.

Experimental results obtained from this study indicated that an increase in current density resulted of a decrease in powder particle size. Powder particle sizes also changed from globular dendritic to acicular dendritic shape with increasing current density. In addition, an increase in distance between cathode and anode caused an increase in powder particle size and its shape changed from acicular dendritic to globular dendritic shape.

ABSTRACT (continued)

Key Words: Electrolyze, Powder Metallurgy, Copper Powder

Science Code: 8112

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada değerli katkıları ve yardımları ile beni yönlendiren danışman hocam Doç. Mustafa BOZ'a, ve Metin Otomotiv A.Ş.'nin sahibi Metin GÖBÜLÜK'e, Güç kaynağı tasarımı ve yapımında yardımlarını esirgemeyen Boskay Metal A.Ş.'den Yusuf Bey ve çalışanlarına, Engin bilgilerinden faydalandığımız Prof. Dr. Adem KURT, Doç. Dr. Şennur CANDAN, Yrd. Doç. Dr. Yunus TÜREN'e, deney çalışmalarında yardımcı olan Arş. Gör. Mustafa TÜRKMEN'e ve tüm K.Ü Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü hocalarına ve öğretim elemanlarına, ayrıca SEM çalışmalarında yardımcı olan Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesinden Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜRAL'a teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca bu günlere gelmemde desteğini esirgemeyen aileme, sabrından dolayı sevgili eşime ve biricik kızıma şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	x
İÇİNDEKİLER.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
SİMGELER ve KISALTMALAR	xxii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 TOZ METALURJİSİ	5
2.1 TOZ METALURJİSİ (T/M) İLE TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ	5
2.1.1 Mekanik Üretim Yöntemleri	6
2.1.1.1 Talaşlı İmalat	7
2.1.1.2 Öğütme	7
2.1.1.3 Aşındırarak Öğütme ve Mekanik Alaşımlama.....	10
2.1.1.4 Diğer Darbeli Teknikler.....	11
2.1.2 Elektrolitik Yöntemle Toz Üretimi	12
2.1.3 Kimyasal Üretim Teknikleri	12
2.1.3.1 Katının Gazla Bozunması	13
2.1.3.2 Isıl Bozunma	16
2.1.3.3 Sıvıdan Çökeltme	17
2.1.3.4 Gazdan Çökeltme	18
2.1.3.5 Katı-Katı Tepkimeli Sentez	19

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.1.4 Atomizasyon Teknikleri	20
2.1.4.1 Gaz Atomizasyonu	20
2.1.4.2 Sıvı ve Su Atomizasyonu	26
2.1.4.3 Savurmalı Atomizasyon	30
2.1.4.4 Plazma ve Diğer Atomizasyon Yöntemleri	34
2.1.4.5 Atomizasyon Sınırlamaları	36
2.1.5 Buharlaştırma Teknikleri	38
2.1.6 Mikron-altı ve Nano-ölçekli Tozlar için Teknikler	39
2.1.7 Özel Tozların Üretim Yöntemleri	40
2.2 TOZ METALURJİSİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI	44
2.2.1 Toz Metalürjisinin Avantajları	44
2.2.2 Toz Metalürjisinin Dezavantajları	45
2.3 TOZ METALURJİSİNİN UYGULAMA ALANLARI	46
2.4 TOZ METALURJİSİ İLE ELDE EDİLEN TOZLARIN ÖZELLİKLERİ.....	47
2.4.1 Parçacık Boyut Ölçümü.....	48
2.4.2 Mikroskop ile İnceleme	49
2.4.3 Eleme	50
2.4.4 Sedimentasyon	53
2.4.5 Işık Saçılımı ve Kırınımı	54
2.4.6 Elektriksel Alan Algılaması	55
2.4.7 Işık Engelleme	56
2.4.8 X-Işını Teknikleri	57
2.4.9 Parçacık Boyutu Verileri	57
2.5 TOZ METALURJİSİ İLE PARÇA ÜRETİMİ	59
2.5.1 Karıştırma (Harmanlama).....	60
2.5.2 Presleme (Sıkıştırma)	60
2.5.3 Sinterleme	60
2.5.4 Sinterleme Sonrası Yapılan İşlemler.....	61

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.5.4.1 Gözeneklerin Doldurulması	61
2.5.4.2 Yağ Emdirme	62
2.5.4.3 Son Ölçüye Getirme ve Baskı	62
2.5.4.4 Buharla İşlem	62
2.5.4.5 Tekrar Presleme	62
2.5.4.6 Talaş Kaldırma İşlemleri	63
2.5.4.7 Çapak Alma	63
2.5.4.8 Birleştirme ve Montaj	63
2.5.4.9 Isıl İşlem	63
2.5.4.10 Yüzey Kaplama İşlemi	64
2.6 T/M'NİN DÜNYADAKİ ÜRETİM VE KULLANIM DURUMU	64
BÖLÜM 3 ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE TOZ ÜRETME TEKNİĞİ	67
3.1 ELEKTROLİZ NEDİR?	67
3.2 BİR ELEKTROTUN İÇİNDEN AKIMIN GEÇİŞİ.....	68
3.2.1 İyonların Çözünmesi	69
3.2.2 İyonların Elektrotlara Göçü	69
3.2.3 İkincil Tepkimeler	70
3.3 ELEKTROLİZLE TOZ ÜRETİM TEKNİĞİ	70
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	75
4.1 DENEY DÜZENEGİNDE KULLANILAN MALZEMELER	75
4.1.1 Elektroliz Cihazı	75
4.1.2 Elektrolitik Sıvı	77
4.1.3 Anot	78
4.1.4 Elektroliz Tankı	78
4.2 ÜRETİM ESNASINDAKİ PARAMETRELER	78
4.2.1 Anot Alanının Katot Alanına Oranı	78

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.2.2 Çalışma Sıcaklığı	79
4.2.3 Akım Yoğunluğu	79
4.2.4 Gerilim	79
4.2.5 Filtreleme	79
4.3 TOZ ÜRETİMİNDEN SONRAKİ İŞLEMLER	80
4.3.1 Toz Ağırlıklarının Ölçümü	80
4.3.2 Tozların Yıkanması	80
4.3.3 Kurutma	80
4.3.4 Eleme	80
4.4 TOZLARIN KARAKTERİZASYONU	81
BÖLÜM 5 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
5.1 AKIM YOĞUNLUĞU VE ANOT-KATOT ARASI MESAFENİN TOZ MİKTARINA ETKİSİ	83
5.2 AKIM YOĞUNLUĞUNUN TOZ ŞEKLİ VE BOYUTUNA ETKİSİ ...	84
5.3 ANOT-KATOT ARASI MESAFENİN TOZ ŞEKLİ VE BOYUTUNA ETKİSİ	90
BÖLÜM 6 SONUÇ VE ÖNERİLER	95
6.1 SONUÇLAR	95
6.2 ÖNERİLER	96
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Endüstriyel organizasyon şeması.....	2
2.1 Mekanik yöntemlerle üretilmiş tozları	7
2.1.a) Öğütülmüş demir borür	7
2.1.b) talaşlı imalat ile elde edilmiş alüminyum tozları	7
2.2 Bilyalı öğütme cihazı	8
2.3 50 µm öğütülmüş niyobyum tozları.....	9
2.4 Mekanik alaşımlamanın şematik gösterimi	11
2.5 Elektrolitik Toz Üretimi	12
2.6 Oksit indirgemesi ile üretilmiş molibden tozları	13
2.7 Farklı sıcaklıklarda demir oksidin demire indirgenmesinde su ve hidrojenin kısmi basınç oranları.	14
2.8 NiO' in hidrojenle indirgenmesine ait veriler	15
2.9 Karbonil bozunması ile oluşturulmuş nikel tozu	16
2.10 Yatay gaz atomizasyonunun şematik gösterimi	21
2.11 Düşey gaz atomizasyonu ünitesi	21
2.12 Gaz atomizasyon ile metal tozu üretimi	23
2.13 Paslanmaz çeliğin gaz atomizasyonu sırasında meydana gelen türbülans gaz dolaşım	23
2.14 Atomizasyon sırasında sıvı demetinin parçalanmasında damlacık şekil değişiminin şematik olarak gösterilmesi	24
2.15 Asal gazla atomize ile elde edilen yaklaşık 25 µm boyutundaki tozların..	25
2.16 Gaz atomizasyon ile elde edilmiş amorf Al-Fe-Y alaşım tozları	26
2.17 Su atomizasyonu işlemi	27
2.18 Suyla atomize ederek bilerek yuvarlak şekilli üretilmiş -325 elek paslanmaz çelik tozlarının	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.19 120 µm su atomize demir tozunun hidrojenle indirgeme	29
2.20 Döner elektrot ile savurmak atomizasyonun şematik gösterimi.....	31
2.21 Savurmalı atomizasyon ile üretilmiş tipik küresel tozları.....	31
2.22 Dönen anot elektrotta sıvı filminin parçalanması	32
2.23 Dönen elektrot yöntemi ile üretilmiş çelik tozlarında parçacık boyut dağılımının dönme hızı ile değişimi	33
2.24 Savurmalı atomizasyon örnekleri	33
2.24.a) döner disk	33
2.24.b) döner fincan	33
2.24.c) döner teker	33
2.24.d) döner elek	33
2.25 Volfram ve hafniyum karbür tozlarının topaklarından plazma atomizasyonu ile üretilmiş alaşım tozları.....	34
2.26 Küresel toz üretimi için ergiyik patlama tekniği	35
2.27 Azot ile atomize edilmiş kurşun tozlarının ortalama boyutuna gaz hızının etkisi	37
2.28 Su ile atomize edilmiş takım çeliği tozlarının ortalama boyutunun basınca göre değişimi	37
2.29 Buhar yoğunlaşması ile üretilmiş nano-ölçekli tantalyum tozlarının.....	39
2.30 Nano ölçekli toz oluşturmak için basit bir teknik	40
2.31 Savurmak atomizasyon ile üretilmiş Tİ-6Al-4V alaşım tozunun maliyetine artan tüketimin etkisi	44
2.32 Parçacık boyutu ölçümündeki zorlukların gösterilişi	49
2.33 Mikroskobik tekniklerle doğru bir boyut analizini engelleyen parçacıklar anısı güçlü bağlara sahip, topaklanmış volfram tozu	50
2.34 Parçacık boyut analizinde veya parçacık sınıflandırılmasında 200 'lük eleğin örgüsü	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.35 Elek takımı	52
2.36 İleriye doğru lazer ışık saçılması ile parçacık boyut analizinin prensibi ...	55
2.37 Lazer ışık saçılmasına dayanan parçacık boyut analizi	55
2.38 Küçük bir açıklık bölgesindeki elektrik iletkenliği değişimlerini kullanan parçacık boyut analiz prensibi	56
2.39 Işık engellenmesine dayalı parçacık boyut analizi	57
2.40 Çizelge 2.9'daki eleme işlemi verilerinin logaritmik esaslı parçacık boyutu eksenli histogram çizimi	59
2.41 Çizelge 2.9'daki veriler için birikimli parçacık boyutu dağılımının çizimi.....	59
3.1 Elektroliz yöntemi	67
3.2 Elektrolizle üretilmiş bakır tozu	71
3.3 Kimyasal yer değiştirme işlemi ile oluşturulmuş yüksek yüzey alanlı sünger paladyum tozu	71
4.1 Elektroliz cihazının resmi	76
4.2 Elektroliz cihazının şematik görünümü	77
5.1 Akım yoğunluğu ve anot-katot arası mesafenin toz miktarına etkisi	84
5.2 Akım yoğunluğunun toz şekline etkisi	85
5.3 Elektrolitik tozların spesifik yüzey alanına akım yoğunluğunun etkisi.....	86
5.4 Akım yoğunluğunun elektrolitik bakır toz boyutuna etkisi	88
5.5 Anot-katot arası mesafenin toz şekline etkisi.....	91
5.6 Elektrolitik tozların spesifik yüzey alanına anot-katot arası mesafenin etkisi	92
5.7 Anot-katot arası mesafenin toz boyutuna etkisi	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Dünyada üretilen tozların üretim yöntemlerine göre dağılımı 3
2.1	Nikel süper alaşım tozu üretimi için örnek atomizasyon parametreleri..... 24
2.2	Tipik gaz ve su atomizasyon işlemlerinin karşılaştırılması 31
2.3	Paslanmaz çelik tozlarının su atomizasyonu için örnek koşullar 32
2.4	Atomizasyon tekniklerinin karşılaştırılması 39
2.5	Çeşitli tozların üretim yöntemleri 44
2.6	Çeşitli işlemlerle üretilmiş örnek tozlar ve özellikleri 46
2.7	Toz oluşturma için yaklaşık dönüştürme maliyeti..... 47
2.8	Standart elek boyutları 56
2.9	Örnek parçacık boyut dağılımı verileri 58
3.1	Bakır tozu üretimi için tipik elektroliz işlemi 72
4.1	Akım yoğunluğu ve anot-katot arası mesafe değişken parametreleri..... 75
4.2	Deneyde kullanılan malzemeler 77
4.3	Elektrolitin karışım oranları 78
5.1	1 Saatlik sürede üretilen bakır tozu miktarları 83
5.2	Deneylerde üretilen bakır tozlarının spesifik yüzey alanları 86
5.3	Deneylerde üretilen bakır tozlarının tane boyutları 87

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- MPa : Megapascal
µm : Mikrometre
nm : Nonometre
MJ : Mega Jouel (1 MJ= 0,2778 kWh)
Ppm : Milyonda bir parça (parts per million)

KISALTMALAR

- T/M : Toz Metalurjisi
P/M : Powder Metallurgy
TEM : Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanner Electron Microscope)
PVC : Polivinilklorür

BÖLÜM 1

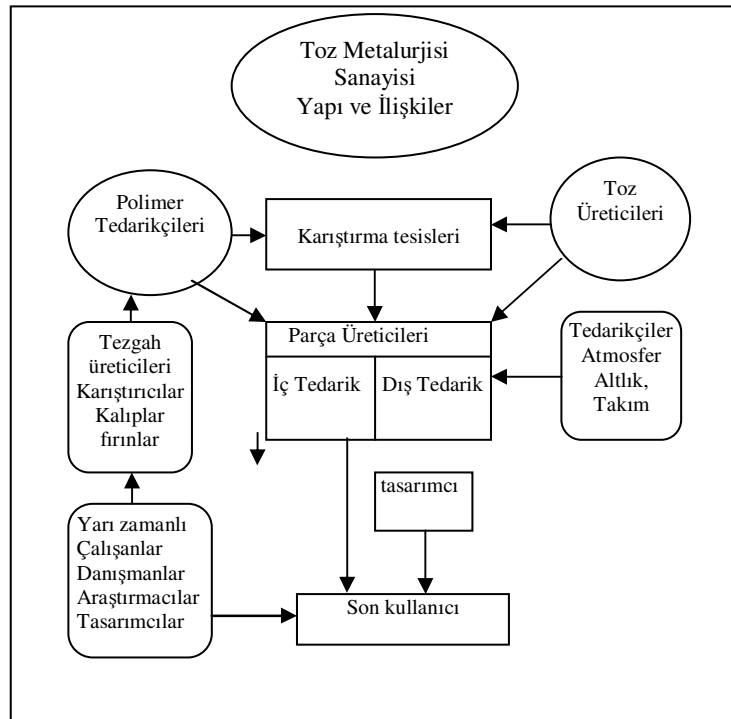
GİRİŞ

Seramikler, mineraller, un, tuz, şeker ve tahılların hepsi tozdur. Birçok parçacık sistemlerinin çoğu eski tarihi kaynaklı olmasına rağmen teknik ürünler için tozların değerlendirilip kullanılması ancak yirminci yüzyılın ikinci yarısından itibaren gerçekleşmiştir. Tozlardan metal parçaların elde edilmesi Inkalar tarafından mücevher üretimine uygulanmış, Mısırlıların demir tozlarını kullanmaları ise milattan önce 3000'li yıllara kadar uzanmaktadır. Diğer bir eski tarihi örnek ise Hindistan'daki 6,5 tonluk Delhi sütunudur, milattan sonra 375 ile 414 yılları arasında indirgenmiş demir tozlarından yapılmıştır. 1800'lü yıllarda tozlar, platinden laboratuvar gereçleri yapımında kullanılmıştır. Yaklaşık aynı tarihlerde madeni paralar presleme ve sinterleme ile bakır, gümüş ve kurşun tozlarından üretilmiştir. (Alman and Newkirk, 2000)

Tozların kullanımında en önemli dönüm noktalarından biri, Edison için, tungsten tozları kullanarak dayanıklı lamba flamanı geliştiren Coolidge'e atfedilmektedir. Hemen ardından 1930'lu yıllarda sert metallere (W-Co), gözenekli yataklar ve elektrik temas elemanları geliştirilmiştir. 1940'lı yıllara kadar toz teknikleri yeni sert metallere, izolatörler, çelik üretim refrakterleri, demir içeren yapısal alaşımlar ve refrakter metallere üretimini içermişlerdir. Bu çalışmaların çoğu savaşa hazırlık çabaları dolayısıyla hız kazanmıştır. (Anderson, 1990)

İlk uygulamaların çoğunda toz, malzeme türünü genişletmek için kullanılmış ve bu genişletme gayreti sayesinde silisyum karbür, renyum, titanyum diborür, zirkonyum, tantalyum, berilyum oksit ve titanyum gibi çok sayıda malzeme sadece tozdan oluşturulabilmektedir. İlave olarak, çok yaygın olarak kullanılan alüminyum, silika, alümina, bakır, demir, paslanmaz çelik, bronz ve porselen gibi malzemeleri toz olarak temin etmek mümkündür. (Alman and Newkirk, 2000)

Uygulamalar o kadar farklı sahaya yayılmıştır ki, bugün sinterlenmiş ürünler hemen her mühendislik sisteminde kullanılmaktadır. Neticede toz metalürjisinin uygulama anlayışı değişikliğe uğramıştır. Önceleri, toz esaslı parçalar sadece ucuzluk sebebi ile tercih edilirken, günümüzde tercih sebebi kalite, homojenlik, özellikler ve üretilebilirlik gibi hususları da içermektedir. Yeni bileşimler, jet motorundan biyomedikal protezlere kadar farklı alanlarda istenilen özellikleri sağlamak amacı ile genellikle kompozit haldedir. Örnek olarak, bilgisayar elamanlarındaki minyatürleşme silisyumda ciddi ısı atımı sorunu ortaya çıkarmıştır. Çözüm olarak ısı iletkenliği yüksek ve ısıl genişmesi düşük ısı emici kompozitler geliştirilmiştir. Bu kompozitler sadece tozdan üretilebilmektedir. Düşük üretim maliyeti ve yüksek performans ikilisi sayesinde toz metalürjisi çok farklı alanlarda büyüme şansı bulmaktadır. Toz metalürjisi sanayisinin organizasyon ve yapı ilişkileri Şekil 1.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. Endüstriyel organizasyon şeması. (Narkis and Rosenzweig, 1995)

Toz metalürjisinin öneminin çok hızlı bir şekilde artması sayesinde metal tozları bugünlerde çok büyük miktarlarda üretilmekte olup bunun büyük bir kısmı elektroliz ile elde edilmektedir. Bir toz azami boyutları 1 mm' nin altında kalan çok ince ve parça halindeki katı cisim olarak tanımlanır. Tozun önemli bir karakteristiği göreceli olarak

yüksek bir yüzey alanı hacim oranına sahip olmasıdır. Ürünün şekline bağlı olarak başlangıç tozları farklı gereksinimleri karşılamak durumundadır. Bunlar;

- Fiziksel özellikler (boyut ve parçacık boyut dağılımı, yüzey durumu),
- Kimyasal özellikler (temel metal ve karışım içeriği, kimyasal olarak çözündürülmüş gaz safsızlık içeriği)
- Teknolojik (ağırlık, akış oranı ve sıkıştırma yeteneği vs) özelliklerdir.

Metal tozlarının üretiminde dünyada genel olarak kullanılan dört çeşit yöntem vardır. Bunlar mekanik öğütme ve alaşımlama, kimyasal yöntem, elektrolitik yöntem, kimyasal yöntem ve atomizasyon yöntemidir (German, 2007). Çizelge 1.1 de dünyada üretilen tozların üretim yöntemlerine göre miktarları verilmiştir.

Çizelge 1.1. Dünyada üretilen tozların üretim yöntemlerine göre dağılımı

Toz Üretim Yöntemleri	Yıllık Üretim Miktarları (%)
Mekanik öğütme ve alaşımlama	12-15
Kimyasal yöntem	4-5
Elektrolitik yöntem	1-2
Atomizasyon teknikleri	70-80

Dünya toz metal piyasası yıllık %12 oranında genişlemektedir. En çok kullanılan metal tozu %85 oranla demir çelik tozudur. İkinci sırada %6 - %7 ile bakır ve alaşımları gelmektedir. Bakırın çeşitli oranlardaki alaşımları yatak imalinde kullanılmaktadır. Genellikle %90 bakır, %10 kalay alaşımı bronz tozları kendinden yağlamalı yatak üretiminde başarıyla kullanılmaktadır. (Kurt,1996)

Bu üretim yöntemlerinden elektrolitik toz üretim metodu % 1-2 lik bir değere sahip olsa da genellikle iyi sinterlenebilen, preslenebilen ve yüksek saflıktaki tozların üretilmesine imkân tanır. Bu yüzden özellikle elektronik sanayinde kullanımı çok yaygındır. Bunun yanında son yıllarda, değişik elektroliz yöntemleri sayesinde daha özellikli tozlar elde edebilmenin yanında toz kalitesi ve maksada uygunluk yönünde hayati öneme sahip olan tozların belirleyici özelliklerini tahmin edebilmenin mümkün olduğu görülmüştür.

Metal tozu uygulamaları bahis konusu olduğunda parçacıkların büyüklüğü ve şekli, ağırlığı, akış oranı, korozyon direnci, özgül yüzey alanı, görünen yoğunluk ve sinterlenmiş ürünlerin kalitesi gibi bir takım özellikler önemli hale gelmektedir. Son olarak, yukarıda bahsedilen özellikler, elektroliz yöntemleri tarafından etkilemenin mümkün olduğu parçacık şekil ve büyüklüğüne bağılıdır. (German, 2007)

BÖLÜM 2

TOZ METALURJİSİ

Toz metalurjisi (T/M), metal işleme teknolojileri arasında çok büyük farklılık gösteren bir üretim tekniğidir. Çok eskilerden beri bilinen, uygulanan bir yöntem olmasına rağmen uygulama açısından yeni sayılabilecek bir üretim tekniğidir. Tarihe baktığımızda ilk toz metalurjisi uygulamaları kimyasal olarak elde edilmiş platin ve iridyum gibi yüksek sıcaklıkta ergiyen malzemeler üzerinde çalışılmıştır. 1826 da Rusya'da tedavüle çıkarılan platin para toz metalurjisinin ilk endüstriyel uygulaması olmuştur (Ersümer, 1970).

Toz metalurjisini cazip kılan, ekonomik açıdan, çok yüksek hassasiyette karmaşık şekilli, yüksek kalitede parça üretiminin mümkün olmasıdır. T/M parçaların avantajlı taraflarından biri de diğer üretim tekniklerinden daha kısa imalat çevrim süresi vardır, çünkü bazı işlem kademeleri uygulanmaksızın nihai ölçülerde, doğrudan yerine takılarak kullanmaya müsait parça üretimi mümkündür. Ergime sıcaklığı yüksek olan metaller, T/M ile kolaylıkla şekillendirilebilirler. Döküm, gibi alışlagelmiş üretim tekniklerinde yaşanan oksidasyon, segregasyon, gaz absorpsiyonu ve yüksek yoğunluk farkından dolayı alaşım oluşturmama gibi birçok problem T/M yöntemi ile kolaylıkla ortadan kaldırılabilir. Bir üretim yöntemi olmasının yanı sıra T/M aynı zamanda önemli bir malzeme ve yarı mamul üretim yöntemidir. T/M, kompozit malzeme üretiminde de kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yolla alışlagelmiş malzemelerden daha farklı ve üstün özelliklerde malzeme üretmek mümkündür. Bu avantajlarının yanında, T/M ile üretilmiş parçaların boyut ve ağırlığının sınırlı olması nedeni ile nispeten yüksek maliyetleri bu yöntemin olumsuz tarafını oluşturmaktadır. (Baksan ve Gürler,1999)

2.1 TOZ METALURJİSİ (P/M) İLE TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Bir tozun nasıl üretildiğinin bilinmesi o tozun boyutu ve şekli gibi özelliklerinin başlangıçta tahmin edilmesini sağlar. Hemen her malzeme toz haline getirilebilir, fakat belirli bir malzemeyi toz haline getirmek için seçilen yöntem; maliyet, tepkimeler ve

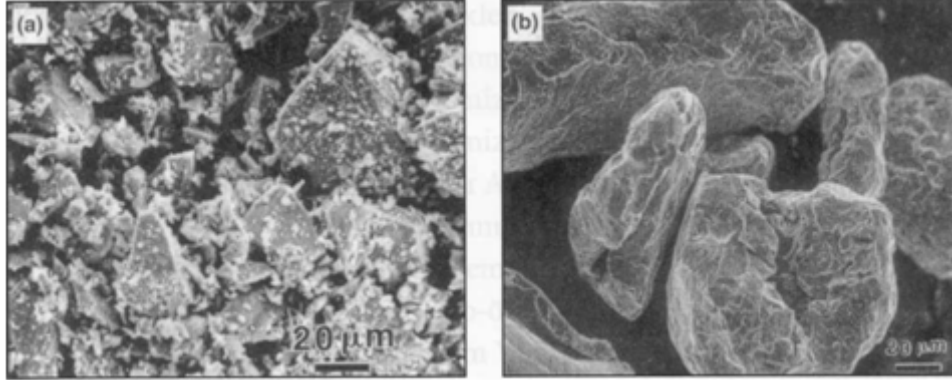
istenen özellikler gibi faktörlerin karışımına bağlıdır. Toz üretiminde kullanılan ana yöntemler, mekanik öğütme, kimyasal tepkime, elektrolitik biriktirme, sıvı atomizasyonu ve buharı yoğunlaştırma'dır. (Antony and Reddy, 2003)

Bütün toz üretim yöntemlerinde, yeni yüzey alanı oluşturmak amacıyla enerji harcanmaktadır. Maalesef bütün yöntemlerin verimi düşüktür, bu sebeple, toz oluşturmak için gereken enerji yeni oluşturulan yüzey enerjisinden birkaç kat büyüktür. Enerji yönünden, bir santimetreküplük malzemenin 1 µm boyutlu parçacıklara bölündüğünü düşünelim. Küresel şekilli parçacıklar için yaklaşık 6×10^6 m² yüzey alanına sahip 2×10^{18} civarında parçacık oluşmuş olur. Pek çok mühendislik malzemesi 1 - 2 J/m² arasında yüzey enerjisine sahip olduğundan yukarıdaki alan 6-12 MJ/m³ enerjiye karşılık gelmektedir. Bu enerjinin eşdeğeri 1,7 -3,4 kW-h elektrik enerjisi ve yaklaşık maliyeti 0,15 ile 0,30 dolar arasında olduğundan yüksek bir değer değildir. Bununla birlikte, yöntemlerin verimi düşük olduğundan sisteme verilmesi gereken enerji yeni oluşturulan yüzey enerjisinin 30 katı kadar olabilmektedir. Bir toz üretim yönteminin diğerlerine göre seçilmesi yöntemin anlaşılmasına, ekonomikliğine, elde edilen tozların özelliklerine ve bu özelliklerin kullanım yeri ihtiyaçlarını ne ölçüde karşılayabildiğine bağlıdır. (Antony and Reddy, 2003)

2.1.1. Mekanik Üretim Yöntemleri

Dört ana mekanik öğütme yöntemi vardır: darbe, aşındırarak öğütme, kesme ve basma. Darbe, malzemeye çekiçle vurma gibi çok hızlı ve anlık uygulamaları içerir ve malzeme küçük parçalara ayrılır. Aşındırarak öğütme, aşındırıcıların bir biri üzerinde sürtünme hareketi sayesinde parçacıkların boyutunun küçültülmesidir. Kesme, talaşlı imalatta olduğu gibi kesme işlemi ile malzemenin parçalanmasıdır. Dış dolgu malzemesi amalgamlarda kullanılan gümüş gibi pek çok metal tozu önceden tornalama ile elde ediliyordu. Kesme ile oluşturulan tozların büyük olma eğilimi vardır. Sonucu olarak, basma kuvvetleri ile bir malzeme kırılma noktasına kadar deformasyona uğratıldığında toz haline gelir. Yiyecekler de benzer şekilde toz haline getirilir. Darbe, aşındırarak öğütme, kesme ve basma mekanizmaları mekanik toz üretim yöntemlerinde birlikte oluşur. Milimetre ebatlarında toz boyutu için çekiçli kırıcılar uygundur, fakat 1–100 µm boyut aralığında toz üretmek için karıştırmalı bilyeli öğütücüler ve diğer yoğun öğütme cihazları daha uygundur. Şekil 2.1

'de öğütülmüş demir borür ve talaşlı imalat ile üretilmiş alüminyumda görüldüğü gibi mekanik yöntemler ile üretilen tozlar düzensiz şekillidir. (Fenn et al, 2004)



Şekil 2.1. Mekanik yöntemlerle üretilmiş tozların taramalı elektron mikroskop görüntüsü:
a) Öğütülmüş demir borür, b) talaşlı imalat ile elde edilmiş alüminyum tozları
(Fenn et al, 2004)

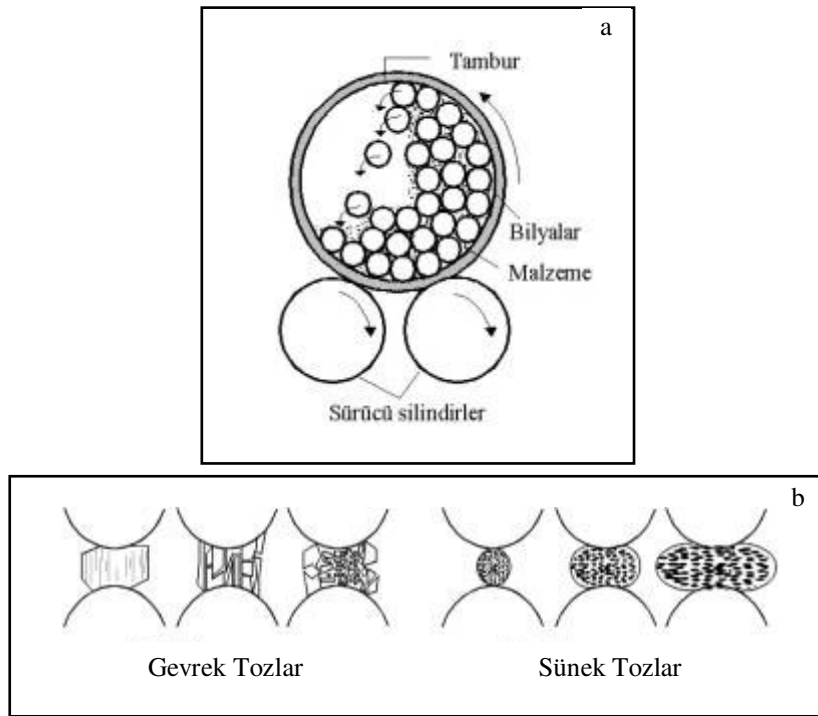
2.1.1.1. Talaşlı İmalat

Haddelenmiş malzemelerin talaşlı imalatında kesme ile düzensiz şekilli iri tozlar elde edilir. Metal işleme tekniklerinde ortaya çıkan çok miktarda talaş hurdası metal tozu için büyük bir kaynaktır. Bu hurdalar kimyasal tekniklerle temizlenir ve boyut küçültmek için öğütülürler. Aslında, öğütme ile parçacık boyutunu veya şeklini değiştirmek yaygındır. Talaşlı imalat, kütüklerin parçalanmasında kolay bir tekniktir. Bu sebeple küçük ölçekli toz üretimi için kullanışlıdır. Hava ve işleme sıvılarından kaynaklanan kimyasal kirlilikleri de içeren toz özelliklerinin kontrolünün zayıflığı bu yöntemin olumsuz tarafıdır. Talaşlı imalat, toz üretimi için birinci seçenek değildir. Diğer taraftan verimsiz ve yavaştır. Bununla birlikte, başka işlemlerden elde edilen hurdaların değerlendirilmesinde uygundur. Talaşlı imalatla üretilen tozların kullanım alanı bazı polimerler ve sert metallerdir. (Lawley, 1992)

2.1.1.2. Öğütme

Öğütme, sert bilyeler, çubuklar veya çekiçler kullanılarak yapılan mekanik darbe işlemini kapsar ve gevrek malzemelerden toz üretmede kullanılan klasik bir yöntemdir. En basit cihaz Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, içerisine bilyeler ve öğütülecek malzeme doldurulan

kavanoz öğütücü değirmendir. Kavanoz döndükçe bilyeler toz malzemeye sürekli olarak çarpar ve daha küçük parçacıklara ayrılır. Öğütme ile gevrek malzemelerin kırılması için gerekli darbe gerilmesi malzemenin kusur yapısına ve çatlak ilerleme davranışına bağlıdır. İri parçacıkları kırmak için daha az darbe gerilmesi gerekir. Öğütme sırasında boyut küçüldükçe gerekli olan gerilme değeri artar. Sonuçta, belirli bir işletme şartında tozlar asimptotik en az bir boyuta ulaşır ve daha uzun süre çalışılması boyutu değiştirmez. Parçacık boyutu küçüldükçe daha yavaş öğütme davranışı gerçekleşir. Bu yüzden küçük tozların üretiminde değirmenler tercih edilmez. Öğütme birçok sünek malzeme için de kullanışlı değildir, çünkü bu tür malzemeler kırılarak ufalanma yerine şekil değiştirir veya topaklanır. Ayrıca sistemin verimi de düşük olup, çoğunlukla %1 – 3 arasındadır. Gevrek malzemeler daha kolay öğütüldüklerinden, malzemeleri gevrekleştirilmiş olarak öğütme daha uygundur. (Antony and Reddy, 2003)

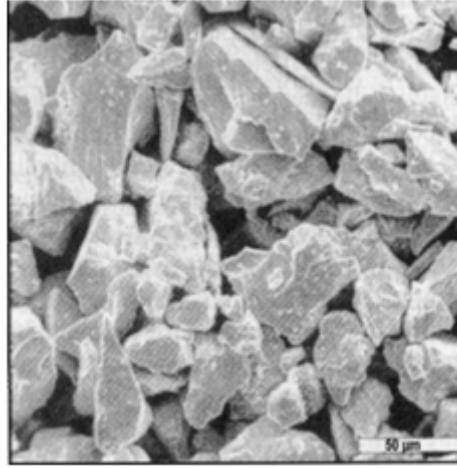


Şekil 2.2 Bilyalı Öğütme cihazı, a) Bilyalı öğütme b) Öğütmede çarpışmanın etkisi (Antony and Reddy, 2003)

Örneğin, titanyum hidrojene maruz kaldığında gevrekleşir ve öğütme sonrası hidrojen malzemedan uzaklaştırılabilir. Birçok malzeme bu şekilde gevrek tersinir hidrürler oluştururlar. Şekil 2.3'te gösterilen köşeli niyobyum tozları böyle bir hidrür tekniğiyle öğütülmüş ve sünek metalden gevrek malzemelere özgü köşeli parçacıklar elde edilmiştir. Bilyeli öğütme veya kavanoz içinde öğütmede kavanozun dönme hızı en fazla darbe hızını

sağlayacak şekilde ayarlanır. Bu hız bilyeleri kavanozun en üst noktasına taşıyarak öğütülen malzemelerin üzerine düşecek şekilde olmalıdır. Çok yavaş dönme hızında bilyeler kavanozun çeperinden geri yuvarlanır, çok hızlı dönme hızında ise merkezkaç kuvvetinin etkisiyle bilyeler aşağıya düşmeden kavanoz ile birlikte döner. Enerjinin büyük bir kısmının ses ve ısıya dönüşmesinden dolayı bilyeli öğütme verimsizdir. En uygun dönme hızı değirmen çapının karekökünün tersine göre değişir. En uygun öğütme için; (Antony and Reddy, 2003)

- Bilye çapı toz çapının yaklaşık 30 katı kadar olmalıdır.
- Bilyeler kavanoz hacminin yaklaşık yarısını doldurmalıdır.
- Öğütülecek malzeme kavanoz hacminin yaklaşık %25'ini doldurmalıdır.



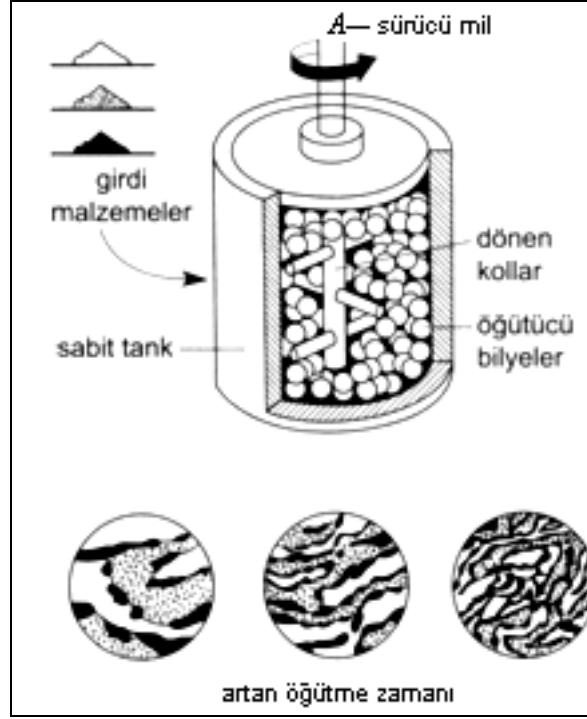
Şekil 2.3. 50 µm öğütülmüş niyobyum tozları (Antony and Reddy, 2003)

Öğütülecek tozlar bilyeler arasındaki boşlukları doldurur. Bu doldurma oranları bilye kütlesi ve bilye temas sayısı veya öğütmeyi sağlayan çarpışma sayısı arasında iyi bir denge değerini verir. Akışkanlar veya koruyucu ortamlar oksitlenmeyi azaltmak ve öğütmeye yardımcı olmak amacıyla kullanılır. Öğütme ile elde edilen tozlar sert, düzensiz şekilli ve zayıf akma ve paketlenme özelliğine sahip olduğundan öğütme sonrası tavlama işlemi gerekebilir. Diğer bir problem ise kavanoz ve bilyelerden kaynaklanan kirliliktir. Bilyeler ve değirmen öğütülecek malzemeden seçilerek kirlenme azaltılabilir. Öğütme, tavlama sonrası toz topaklarının dağıtılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlem genellikle borürler, karbürler, nitrürler, oksitler ve intermetalikleri kapsayan gevrek malzemelere uygulanır. (Lawley, 1992)

2.1.1.3. Aşındırarak Öğütme ve Mekanik Alaşım

Oksit dağılımı ile güçlendirilmiş malzemeler gibi parçacık takviyeli kompozitler yüksek sıcaklık sürünme dayanımı nedeniyle uzun zamandır kullanılmaktadır. Bu kompozitlerin üretiminde ana yapının her yerinde sert parçacıkların homojen dağılımını elde etmek zordur. Öğütme teknikleri bu kompozitleri üretmek amacıyla geliştirilmiştir. Hareketli bilyeler arasındaki aşındırma ile alaşımlı kompozit parçacıkları üreten mekanik alaşımlama, bu amaçla başarılı bir tekniktir. İşlem, karıştırmalı bir değirmene konulmuş bilye ve element tozların karışımı ile başlar. Şekil 2.4 yüksek verimli bilyeli değirmen olan aşındırıcı öğütücünün şematik çizimini göstermektedir. Mikroskobik ölçekte tekrarlanan çarpışma, soğuk kaynak ve kırılma olayları işlenen kompozit tozları üretir. Başlangıçta karışım halinde olan parçacıklar fazların dağılımı ile kaplanmış parçacık haline gelirler. Diğer öğütme tekniklerinden farklı olarak, soğuk kaynak ve kırılma arasındaki denge, parçacık boyutunu oldukça sabit tutar. Bilye çapı küçüldükçe öğütme zamanı azalır. Bu teknik, enerji açısından verimli değildir, ancak ürün özel bir kompozit olabilmektedir. Belirli şartlar altında; yarı kararlı, nano-ölçekli (tane boyutu 100 nm altında) veya amorf (kristal yapısı olmayan) tozlar mekanik alaşımlama ile elde edilebilmektedir. Diğer mekanik toz üretim tekniklerinde olduğu gibi mekanik alaşımlamada da kirlilik sorun olabilir. Bilyeler, karıştırma mili, kolları ve tank, öğütülecek toz ile aynı malzemeden yapılarak kirlilik en aza indirilebilir. (Lu and Lai,1998)

Organik bir akışkanın (heptan veya alkol gibi) ortam olarak seçilmesi, mekanik alaşımlamada öğütme ve kaynaklanma arasındaki dengeyi sağlamak için önemlidir. Muma benzer basit polimerler ve stearik asit gibi yağ asitleri ortamı dengelemede başarılı olmaktadır. Tozların aşırı iş-sertleşmiş ve köşeli olmasına rağmen, sıcak yoğunlaştırma teknikleri ile yoğunlaştırılmaları mümkündür. (Lu and Lai,1998)



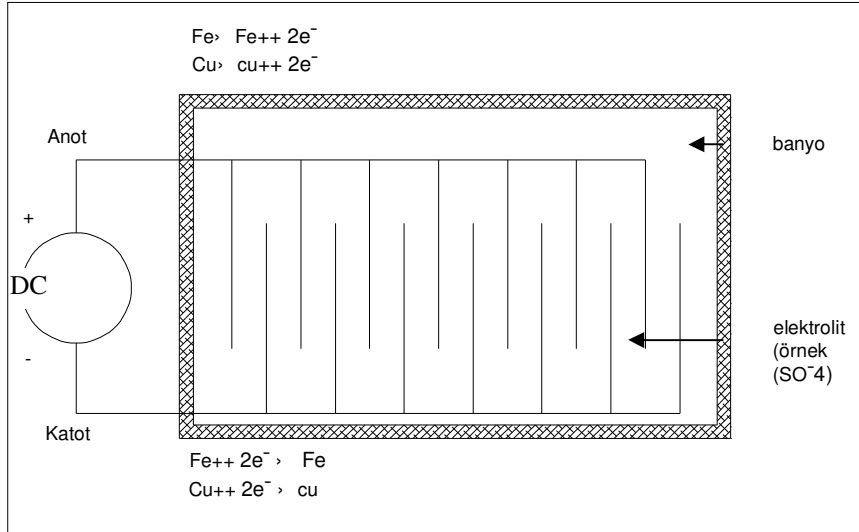
Şekil 2.4. Mekanik alaşımlamanın şematik gösterimi. (German, 2007)

2.1.1.4 Diğer Darbeli Teknikler

Gevrek malzemeler için yüksek hızlı gerinme darbesi uygulayan toz üretim teknikleri kullanışlıdır. Zayıf malzemeleri 1 mm parçacık boyutuna indirmek için çeneli kırıcıları kullanmak iyi bir uygulamadır. Parçacık boyutunu daha da küçültmek amacıyla sert kanatçıklı yüksek hızlı darbeli öğütücüler kullanılır, ancak üretim hızları düşüktür. Soğuk akış yaklaşımında, parçacıklar süpersonik hızlarda soğuk ve sert bir hedefe çarptırılır. Yüklenen tozlar yaklaşık 7 MPa basınçlı gaz beslemesi ile ivmelendirilir. Ürün genellikle boyut olarak 10 μm üzerindedir ve yuvarlak fakat düzensiz şekillidir. Soğuk işlem sıcaklığı malzemeyi daha gevrek yapma eğilimindedir ve darbeli öğütmeye katkıda bulunur. Bu teknik alevle püskürtme tozlarının (koruyucu kaplama tozları) ve filtreler için paslanmaz çelik tozlarının üretiminde kullanılır. Darbeli tekniklerin değişik bir uygulaması kendinden-darbeli öğütme veya jet öğütme olarak bilinir. İki farklı toz akışı karşılıklı olarak birbiri üzerine yönlendirilir. Momentum, parçacıkları yüksek hızlı çarpışmaya taşır. Bu yöntemin amacı hedef malzemeden kaynaklanan kirlenmeyi önlemektir. Bu yaklaşımı gevrek malzemelerden 50 μm boyut aralığında tozlar üretilir. (Münir and Holt, 1990)

2.1.2 Elektrolitik Yöntemle Toz Üretimi

Sıcaklık, bileşim, çözeltinin tazeliği, akım yoğunluğu gibi şartların uygunluğu sağlandığında metaller süngerimsi veya toz yapısında katotta biriktirilebilir. Daha sonra elde edilen metal yıkanır, kurutulur, redüklenir, tavlânır ve belki de öğütmek gerekebilir. Bakır bu yöntemle en çok üretilen metaldir, krom ve mangan tozları da elektroliz ile üretilen diğer tozlardır. Bu yöntemle elde edilmiş tozlar oldukça kırılığandır, bu nedenle öğütülmeleri gerekebilir. Demir de elektroliz ile üretilmiştir, diğer yöntemlerin daha ucuz olması nedeniyle pek tercih edilen üretim yöntemi değildir. Bu yolla üretilen tozların saflık derecesi oldukça yüksektir. Şekil 2.5. da elektroliz hücresi şematik olarak gösterilmektedir. (Bölüm 3 de ayrıntılı açıklanmıştır.)



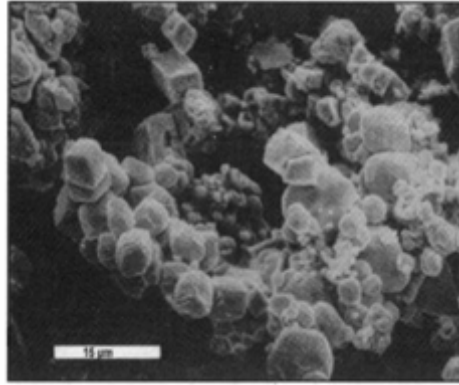
Şekil 2.5. Elektrolitik Toz Üretimi (German, 2007)

2.1.3 Kimyasal Üretim Teknikleri

Kimyasal yöntemlerle malzemelerin çoğu toz şeklinde üretilebilmektedir. Parçacık boyutu ve şekli tepkime değişkenlerinin kontrolü ile ayarlanmaktadır. Kimyasal sentezlemenin birçok farklı yöntemi vardır: Tozlar katı, sıvı veya buhar fazı reaksiyonlarıyla oluşturulur. (Münir and Holt, 1990)

2.1.3.1 Katının Gazla Bozunması

Metal tozu üretmenin klasik bir şekli oksit indirgemesidir. İşlem manyetik ayrıştırılmış ve ince oksit tozlar olarak öğütülmüş demir oksit örneğinde olduğu gibi saflaştırılmış bir oksit ile başlar. Oksit, grafit ve kireç taşı gibi indirgeyiciler ile karıştırılır ve ısıtılır. Bu ilavelerden ortaya çıkan karbon monoksit gibi gazları içeren reaksiyonlar ile oksit indirgenir. Öğütülmüş oksidin ısıtılmış hidrojene doğrudan maruz bırakılması da aynı amaca ulaşmak için kullanılan diğer bir seçenektir. Düşük sıcaklığın kullanılması ürünün yayılım bağlarının en az düzeyde oluşmasını sağlar. Ancak, düşük sıcaklıkta indirgeme birkaç gün gibi uzun bir zaman alır. Çünkü düşük sıcaklıkta oksit indirgemesi büyük hacim değişimi içerir. Son ürün, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi paketlenme yoğunluğu düşük köşeli tozlardır. (Rhodes, 1990)

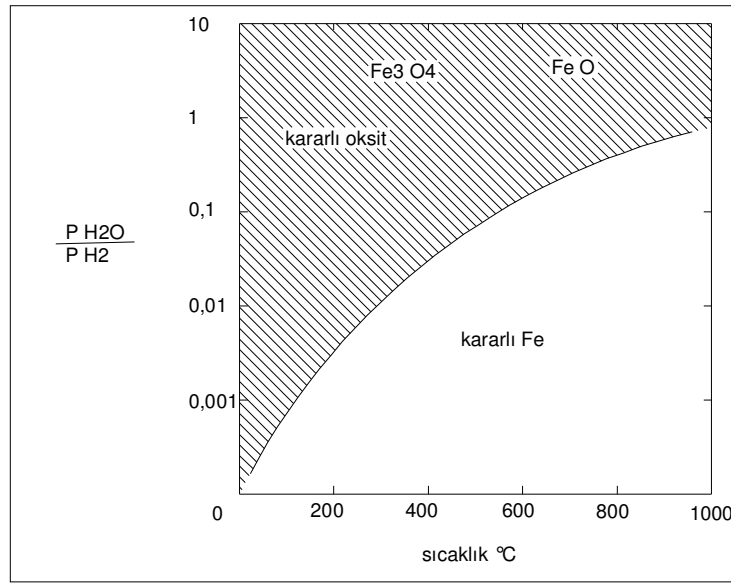


Şekil 2.6. Oksit indirgemesi ile üretilmiş molibden tozlarının gözenekli yapısı. (Rhodes, 1990)

Çoğunlukla ürün süngerimsidir ve kırılarak veya öğütülerek toz haline getirilmesi gerekir. Wolfram veya molibden gibi ısıya dayanıklı (refrakter) metallerin indirgenmesi için yüksek sıcaklık kullanılır ve üretilen parçacıklar poligonal şekle dönüşür. Bu indirgenmiş tozlar, sinterleme bağlarını kırmak üzere öğütülürler. Sünger şekil, sıkıştırılmayı zorlaştırmasına rağmen tavlama, tozların sıkıştırılabilirliğini iyileştirir. Oksitlerin indirgenmesi sırasındaki davranış hem termodinamik ve hem de kinetik hususlardan dolayı sıcaklığa bağlıdır. Termodinamik husus metal oksidin indirgeyici gaza karşı ne kadar kararlı olduğu ile ilgilidir. Örnek, FeO gibi bir oksidin hidrojen ile indirgenmesinde tepkime için enerjinin azaltılması gereklidir, (Rhodes, 1990)



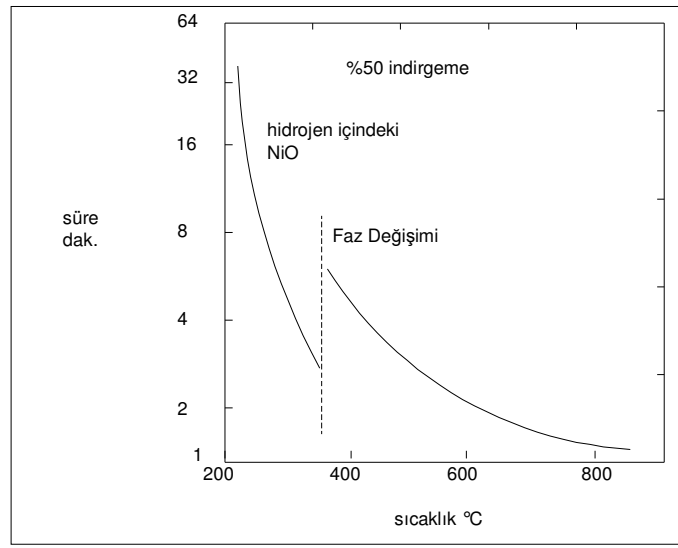
Oksitten demir üretimi için gerekli hidrojen saflığı ve tepkime sıcaklığının belirlenmesi amacıyla böyle bir tepkimenin serbest enerji değişiminin belirlenmesinde termokimyasal veri çizelgelerine başvurulmalıdır. Demir için, oksitlenme ve indirgenme arasındaki dengenin atmosfer bileşimi ve tepkime sıcaklığına nasıl bağlı olduğu Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Farklı sıcaklıklarda demir oksidin demire indirgenmesinde su ve hidrojenin kısmi basınç oranları. (German, 2007)

Gösterilen denge çizgisinin üzerinde oksitlenme gerçekleşir. Denge çizgisinin altında metal kararlıdır ve oksit indirgenmesi gerçekleşir. İçerisinde FeO ve H₂ bulunan kapalı ve ısıtılmış bir kaptaki tepkime denge noktasına kadar devam eder ve durur. İndirgeme tepkimesi denge durumuna ulaştığında doğal durma noktasını kaydırmak için sürekli olarak su uzaklaştırılır. Böylece hidrojen ile FeO indirgenmesinde nem uzaklaştırıldığı sürece tepkime sonuna kadar devam eder. Bu prensipler katının gazla bozunması ile toz üretim işleminde termodinamik hususları kısaca açıklamaktadır. Kinetik endişeler, indirgeyici gazın yeni oksitleri oluşturmak için gözenekler boyunca sürekli daha derinlere nüfuz etmesi gerektiğinden, ortaya çıkar. Gaz saf metal oluşturmak üzere tepkimeye girdikçe, tepkime ara yüzeyi içeriye doğru ilerler. Sonuç olarak, oksitin indirgenmesi için yeni gaz malzemenin içine doğru daha derine nüfuz etmelidir. Benzer şekilde, tepkime

ürününün malzemenin en derin noktasından dışarıya atılmak üzere yüzeye hızla gelebilmesi gerekir. İndirgeme hızı, içeriye doğru indirgeyici gaz yayılım hızı, dışarıya doğru indirgeme ürünü yayılım hızı veya ara yüzey tepkimesi tarafından sınırlanır. Genellikle, yavaş yayılım derecesi tepkimenin hızını yönetir. Yayılım ısı ile aktif hale gelen bir işlem olduğundan yüksek sıcaklıkta daha hızlıdır. Tozların üretiminde sıcaklık ayarlanabilen ana değişkendir. Toz indirgeme hızı sıcaklık ile önemli bir şekilde artar. Örnek olarak, nikel oksitinin 99,98 saflıkta hidrojen içerisindeki tepkime hızı 200 - 800 °C sıcaklık aralığı için Şekil 2.8'de gösterilmiştir. (Rhodes, 1990)



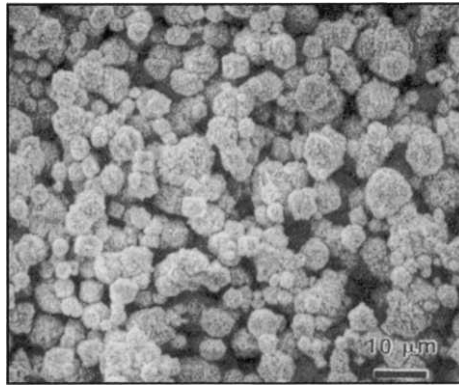
Şekil 2.8. NiO' in hidrojenle indirgenmesine ait veriler. (Rhodes, 1990)

Termodinamik olarak elverişli olmasına rağmen 200°C altında tepkime meydana gelmez. Tepkime hızındaki büyük artış nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda süre önemli derecede kısalır, fakat ürün birbirine sinterlenir. Bu örnek, toz üretim koşullarının analizinde termodinamik ve kinetik hususların bir arada değerlendirilmesi gerektiğini açıklamaktadır. Demir tozu örneğinde, indirgeme öğütülmüş çelik haddehanesi tufalı veya demir içeren diğer hurda ürünlerin kullanımına dayanır. İndirgeme 700–1000°C aralığında yapılır ve daha sonra öğütme ile parçacık boyutu küçültülür. Özel temizleme işlemi yapılmadığı sürece tozlar yüksek kirliliğe sahiptir. Gaz ile indirgeme molibden, volfram ve bakır tozlarının üretiminde de uygulanmaktadır. İndirgeme parametrelerinde yapılan ustaca değişiklikler sonucu tozların parçacık boyutu ve şekli çeşitlilik gösterir. Bu parametreler;

gaz bileşimi, sıcaklık, tepkime kinetiği ve indirgenen madde yatağı kalınlığıdır. Genellikle parçacıklar düşük akış ve paketlenme özelliği gösterir.

2.1.3.2 Isıl Bozunma

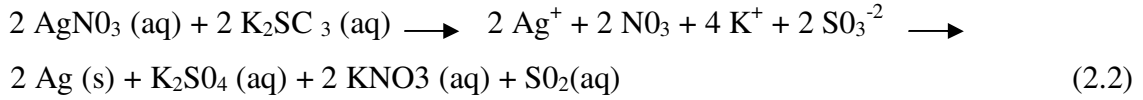
Toz parçacıkları buhar bozunması ve yoğuşturmanın birlikte kullanılması ile üretilebilir. En yaygın örnekler demir karbonil $Fe(CO)_5$ ve nikel karbonil $Ni(CO)_4$ öncülerdir, işlem bir metal ile karbon monoksitin tepkimesiyle başlar. Örnek olarak, nikel karbonil üretmek için biçimlendirilebilir nikel ile karbonmonoksit eşzamanlı ısıtma ve basınç uygulanarak tepkimeye sokulur. Karbonil molekülü 43 °C'ye soğutularak sıvı hale getirilir ve saflaştırmak için kısmi damıtma kullanılır. Sıvı bir katalizörle birlikte tekrar ısıtıldığında buhar bozunması ile toz elde edilir. Elde edilen nikel tozları küçük parçacık boyutuna sahip olup yaklaşık %99,5 saflıktadır ve düzensiz, yuvarlak veya zincir şeklindedir. Şekil 2.9 karbonil yöntemi ile üretilmiş küçük parçacık boyutlu nikel tozlarını göstermektedir. Tepkime şartlarını kontrol ederek toz boyutunu 0,2-20 µm arasında elde etmek mümkündür, büyük tozlarda küresel parçacıklara çok rastlanır. Bakır, krom, platin, rodyum, altın ve kobalt gibi diğer metaller karbonil işlemi için uygundur. Bununla birlikte, yüksek enerji ihtiyacı ve karbonil moleküllerinin sağlığa zararları yaygın kullanıma engel olmaktadır. (Ring, 1996)



Şekil 2.9. Karbonil bozunması ile oluşturulmuş nikel tozu (Ring, 1996)

2.1.3.3. Sıvıdan Çökeltme

Nitrat, klorür veya sülfat gibi çözünmüş bileşikler kimyasal işleme tabi tutularak çökeltilmiş parçacıklar üretilebilir. Örnek olarak içerisinde gümüş nitrat bulunan çözeltilerdeki reaksiyonu ele alalım;

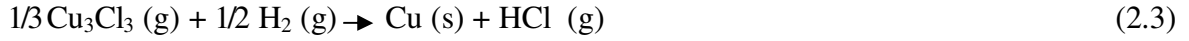


burada (aq) su içerisinde çözünme ve (s) katı anlamına gelmektedir. Elde edilen katı gümüş çökelti öğütülerek toz haline getirilir. Alternatif olarak, metal iyonları hidrojen ile tepkimeye girerek metal çökeltileri oluşturur. Yaygın örnekleri %99,8 saflıkta bakır, nikel ve kobalt tozlarıdır. Kimyasal olarak çökeltilmiş tozlar 1 µm civarındadır, fakat toz özellikleri işlem değişkenleri sayesinde ayarlanabilir. Küçük parçacık boyutları nedeniyle ürünlerin çoğu topaklanma eğilimi gösterir. Çökeltilerin reaktör içerisinde dolaştırılması ile daha büyük boyut oluşturulması mümkündür. Bir çözeltinin ısıtılan bir ortama püskürtülmesi ile ısıl bozundurulmasının kullanılması yeni bir gelişmedir. Hızlı ısıtma veya ısıl bozundurma çözücüyü uzaklaştırır, geriye çökelmiş parçacıklar halinde çözülmüş türler kalır. Parçacık boyutu ve şekli çözeltinin bileşimi ve ısıtma koşulları tarafından kontrol edilir. Püskürtme ile ısıl bozundurma işleminde karşılaşılan bir zorluk, yüzey buharlaşması nedeniyle içi boş parçacıkların meydana gelmesidir. Örnek olarak nikel nitrat çözeltisinin 800 °C'de hidrojen içerisinde püskürtülmesi ile içi boş 3 µm nikel parçacıklarının oluşturulması verilebilir. Bazı seramikler de dahil olmak üzere çok sayıda farklı malzeme ısıl bozundurma yoluyla sentezlenirler. Sol-gel sentezi bir çözelti oluşturur ve bu çözeltide bir oksit yavaşça çöker. Oksit daha sonra çözeltiden ayrılır. Örnek, su içerisinde FeCl₃ ile NaOH karıştırılarak Fe(OH)₃ çökeltilir. Bu tepkime ürünü birkaç gün yaşlandırma sonucu Fe₂O₃'e dönüşür. Sonrasında su boşaltılarak ve hafifçe yıkanarak 2 mikronluk demir oksit parçacıkları ayrılır. Parçacıklar boyut ve şekil açısından birbirine çok benzerdir. Küçük parçacık oluşturmada diğer bir yöntem, tozların çözeltiden hidrotermal çökeltilmesi işlemidir. Örnek, CuSO₄ sulu bir çözelti içinde çözünerek 130 °C ve 3 MPa basınç altında hidrojen ile tepkimeye girmesi sonucunda H₂SO₄ ve bakır parçacıkları üretilir. Çözeltiye ilave edilen katkıları tepkimeyi kontrol eder ve çökeltilen %99,8 saflıkta bakır tozu elde etmek için hidrojen içerisinde ısıtılır. Parçacık boyutu yaklaşık 10 nm ile 20 µm aralığında ayarlanabilmektedir. Kobalt ve nikel tozları da benzer

teknikler kullanılarak elde edilebilir. Hidrotermal tepkimenin bir değişimi, tepkime hızını artırmak amacıyla, mikro dalga ile ısıtmaya dayanmaktadır. Kapasitörler ve yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli olan tantalyum ve benzeri ısıya dayanıklı metaller de sıvıdan çökeltme yöntemi ile üretilirler. İşlem K_2TaF_7 gibi halojen tuzu çözeltisi ile başlar. Tantalyum, ergimiş sodyum ilavesi ile serbest bırakılır, çözünen sodyum klorür ve tantalyum tozunu içeren bir kek elde edilir. Bu kekin yıkanması ile NaCl uzaklaştırılır ve sünger tantalyum yıkanır, kırılır ve öğütülerek toz haline getirilir. Elektron ışını saflaştırması ve hidrürü öğütme ile yüksek saflıkta tantalyum tozu oluşturulur. Elde edilen tozlar yüksek yüzey alanına sahiptir ve kapasitörlerde kullanıma uygundur. Benzer yollar diğer reaktif veya ısıya dayanıklı metaller için kullanılmaktadır. Örnek, titanyum tetra klorür ($TiCl_4$) ergimiş sodyum içerisine enjekte edilerek titanyum ve tuz içeren bir kek üretilir. Bu kek yıkanır, kırılır ve vakum tavlama ile titanyum tozu üretilir. Bir fazın tepkimenin heterojen çekirdeklenmesi için kullanıldığı çökeltme teknikleri, kompozit toz oluşurmaya çok uygundur. Örnek, çekirdek merkezleri toryum oksit (ThO_2), titanyum oksit (TiO_2) ve tungsten karbürdür ve bunlar kobalt, nikel veya demir ile kaplanır. Bu kompozit tozlar dağılımla güçlendirilmiş alaşımlarda ve aşınmaya dayanıklı kaplamalarda kullanılır. Çökeltme tepkimelerinin diğer bir kullanımı zirkonyum ve titanyum gibi reaktif metallerin oluşturulmasıdır. Klorür esaslı ergimiş tuzlar sodyum veya magnezyum gibi metaller ile tepkimeye girerek sünger toz üretilir. Tepkime yan ürünü bir klorürdür ($NaCl$ gibi) ve ayırma veya damıtma ile çözülden uzaklaştırılır. Çökelti miş tozlar küçük tane boyutuna sahiptir ve şiddetli topaklanma eğilimi gösterir. Toz saflığı genellikle %99,5'in üzerinde olup kirliliklerin büyük kısmı tepkime banyosundan kaynaklanır. Parçacık şekli düzensiz, kübik veya bazı durumlarda süngerimsidir. Bu nedenle akış özellikleri zayıf ve paketlenme yoğunlukları düşüktür. (Weimer, 1997)

2.1.3.4 Gazdan Çökeltme

Gaza dayalı tepkimeler küçük tozların az kirlilik ile üretilmelerinde kullanılır. Örnek bir işlem molibden oksitin (MoO_3) saf hidrojen ile tepkimeye girmesi sonucu molibden tozu üretilmesidir. Vanadyum, niyobyum, volfram, hafniyum, titanyum, gümüş, kobalt, nikel veya zirkonyum gibi metallerin klorürleri, florürleri veya oksitleri gazdan çökeltme işlemi için uygundur. Uçucu klorürler (veya diğer tuz buharları) kullanıldığında metal tozları yüksek sıcaklıkta hidrojen tepkimesi ile üretilir. 1000 °C sıcaklıkta örnek bir tepkime aşağıdaki gibidir:



burada bakır 0,2 mikronluk katı parçacık şeklinde çökeltilir ve diğerlerinin tamamı buhardır. Nano-ölçekli tozların homojen çekirdeklenmesi elektron ışını, lazer, plazma veya endüksiyon alanı kullanılarak çeşitli buharlardan elde edilir. Bu parçacıklar 10-1000 nm boyut aralığındadır ve kolayca topaklanır. Kompozit tozlar veya ısıya dayanıklı kaplamalar bunun gibi buhar fazı tepkimeleri ile oluşturulur. Pahalı bir toz üretim yolu olmasına rağmen parçacık boyutu, saflığı, şekli ve topaklanması buhar tepkimesi koşulları ile ayarlanabilir. Çoğunlukla ürün sünger parçacıktır, bununla birlikte küresel çok kristalli topaklar da oluşturulabilmektedir. (Weimer, 1997)

2.1.3.5. Katı-Katı Tepkimeli Sentez

Çok sayıda bileşik termodinamik olarak kararludur. Fe_3Al , NiTi , TiC veya Ti_5Si_3 gibi stokiometrik bileşikler ısı açığa çıkararak oluşmaya örnektirler. Nikel ve alüminyumun eşit atomlu intermetalığı olan NiAl oluşumunu ele alalım. Bu intermetalik 1649 °C'de ergir iken nikel 1453 °C ve alüminyum 660 °C'de ergir. NiAl tepkimeli sentezi yaklaşık 600 °C civarında aşağıdaki gibi başlar:



Eğer tepkime kontrol edilmez ise açığa çıkan ısı NiAl ürünü eritmeye yeterlidir. Alüminyum tozları, telleri, folyoları veya saclarının nikel ile karışımı; ısıtma veya kıvılcım ile tepkimenin başlatılması sonucu kendiliğinden tepkimeye girerek bileşik oluşturur. Çoğunlukla katı hal yanması olarak adlandırılır ve çok iyi bilinen buhar fazı patlamasına benzemektedir (hidrojen ve oksijen patlama ile enerji açığa çıkararak suyu oluşturur). Katı-katı tepkimeli sentez yoluyla toz üretimi bileşenlerin karıştırılarak gevşek paketli yataklanmasını gerektirir. Yatak tutuşturularak kendiliğinden ilerleyen tepkime dalgası başlatılır. Dalga 10 mm/s hız ile yayılarak ürünün üretilmesini sağlar. Eğer ısı tepkime bölgesinden uygun bir şekilde çekilebilirse, gözenekli kek ürün oluşur ve öğütülerek toz haline getirilir. Intermetalik ve seramik tozların üretiminde bu yöntemin çok sayıda değişik biçimi mevcuttur. Bazı çok bilinen bileşikler alüminyum, silisyum, karbon, bor ve

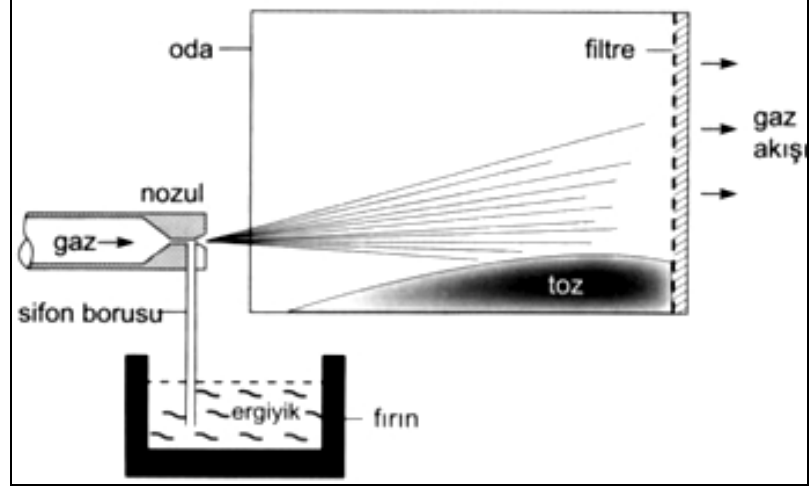
titanyum esaslıdır. Örnek NiTi, Ni₃Al, Ni₃Si, TiAl, TiC, SiC, Ti₅Si₃, NbAl₃, Fe₃Al, TiB₂, WC ve TaAl₃. (Yule and Dunkley, 1994)

2.1.4 Atomizasyon Teknikleri

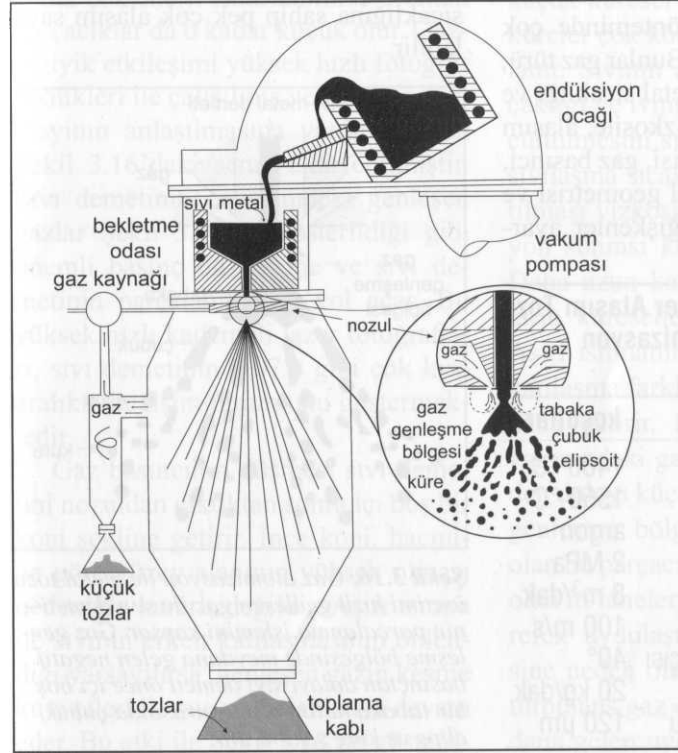
Atomizasyon ergimiş sıvıya ve sıvının damlacıklara parçalanmasına dayanır. Damlacıklar katılarak parçacık haline gelirler. Ticari atomizasyon üniteleri 400 kg/dak üretim hızlarına kadar çalışabilmektedir. Yöntem çoğunlukla metaller, alaşımlar ve intermetalikler için kullanılmakla birlikte son zamanlarda polimer ve seramiklere de uygulanmaktadır. Yöntem, iyi işlem kontrolü ile farklı malzemelere uygulanabilirliğinden dolayı caziptir.

2.1.4.1. Gaz Atomizasyonu

Hava, azot, argon ve helyumun sıvı metal demetini parçalayan gaz olarak kullanılması gaz atomizasyonu olarak adlandırılır. Sıvı malzeme nozul çıkışında parfümün püskürtülmesi gibi hızlı gaz genişmesi sayesinde parçalanır. Donanım tasarımı, ergitilmiş malzemenin besleme mekanizmasına ve ergitme ve toz toplama odasının yapısına göre değişiklik gösterir. Bununla birlikte ana fikir enerjinin (hızlı genişleyen gazdan) sıvı metal demetine aktararak damlacık oluşturulması ve bunların parçacık olarak hemen katılmasıdır. Düşük sıcaklık atomizasyon üniteleri Şekil 2.10' da gösterildiği gibi yatay olarak tasarlanır. Nozuldan çıkan yüksek hızlı gaz, sifon etkisi meydana getirerek sıvı metali gaz genişleme bölgesine çeker. Yüksek gaz hızı daha küçük damlacıklar oluşturur. Toz toplama odası boyunca uçan damlacıklar ısı kaybederek parçacıklar halinde katılırlar. Yatay atomizasyon ünitelerinde geniş filtre alanı tozları tutarken gaz geçişine müsaade eder. Yüksek sıcaklıkta eriyen metaller için, tozların oksitlenmesini önlemek amacıyla, asal gaz doldurulmuş kapalı bir oda kullanılır. Şekil 2.11' de dikey asal gaz atomizasyonu ünitesi şematik olarak gösterilmiştir. Ergiyik endüksiyon ocağı ile sıvılaştırma eğrisinin çok üzerinde bir sıcaklığa (aşırı ısıtma) ısıtılarak soğuk nozula gönderilir. Farklı bir tasarım olarak, sıvı metal demetinin çevresinde dairesel olarak yerleştirilmiş çoklu nozullarla gaz jetleri oluşturulabilir. (Yule and Dunkley, 1994)



Şekil 2.10. Yatay gaz atomizasyonunun şematik gösterimi. (German, 2007)



Şekil 2.11 Düşey gaz atomizasyonu ünitesi (German, 2007)

Atomizasyonda kullanılan gazın miktarından dolayı, geri basınç oluşumunu engellemek için gazın tahliyesi önemlidir. Düşey asal gaz atomizasyonu ünitelerinde siklon ayırıcı kullanmak gereklidir. Siklon gazın geçişine ve geri dönüşümüne müsaade ederken tozları tutar. Atomizasyon kulesinin boyutu en büyük damlacıkların kule duvarlarına çarpmadan

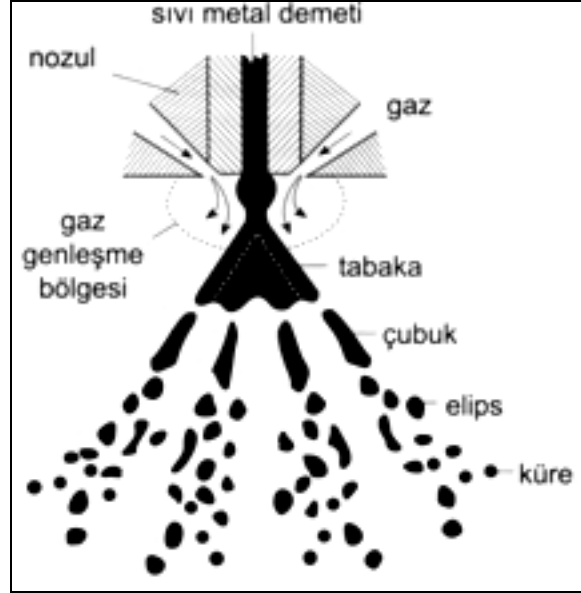
önce katılaştırılmasına fırsat vermelidir. Gaz atomizasyonu tamamen asal gaz ortamında gerçekleştirilebilir ve böylece yüksek saflıkta alaşım tozu üretilebilir. Parçacık şekli küreseldir ve genellikle geniş boyut dağılımlıdır. Fakat çoğunlukla 10 µm üzeri boyutlarla sınırlıdır. Gaz atomizasyon yönteminde çok sayıda değişken vardır: Bunlar gaz türü, ortam atmosferi, sıvı metal sıcaklığı ve nozula girdiği andaki vizkosite, alaşım türü, sıvı metal akış debisi, gaz basıncı, gaz debisi ve hızı, nozul geometrisi ve gaz sıcaklığıdır. Bu değişkenler ayarlanarak kullanıma göre gerekli özelliklerde tozlar üretilebilir. Gaz atomizasyon yönteminin ana üstünlüğü ürün homojenliği ve üretilen tozun küresel şekilli olmasının sağladığı iyi paketlenme özellikleridir. Tipik gaz atomizatörü işletme değişkenlerine örnek olarak Çizelge 2.1.'de nikel esaslı süper alaşım tozunun üretim değişkenleri verilmiştir. Pratik olarak, gaz atomizasyonu 100 kg/dakikaya kadar üretim hızlarına çıkabilir. Basınç tipik olarak 5 MPa'nın altında olup, bazı özel durumlarda 18 MPa'a kadar çıkabilir. Teknik büyük ölçekli olarak pek çok alaşıma uygulanmaktadır; Bunlar arasında çelikler, takım çelikleri, paslanmaz çelikler, kobalt alaşımları, alüminyum alaşımları, nikel alaşımları, değerli metaller (altın, gümüş) ve sert lehim gibi düşük ergime sıcaklığına sahip pek çok alaşım sayılabilir. (Antony and Reddy, 2003)

Çizelge 2.1. Nikel süper alaşım tozu üretimi için örnek atomizasyon parametreleri (Antony and Reddy, 2003)

Parametre	Koşullar
Alaşım ergime sıcaklığı	1400 °C
Sıvı metal sıcaklığı	1550 °C
Atomizasyon gazı	Argon
Gaz basıncı	2 MPa
Gaz akış debisi	8 m ³ /dak
Nozul çıkışında gaz hızı	100 m/s
Gaz-sıvı metal çarpışma açısı	40°
Sıvı metal debisi	20 kg/dak
Ortalama parçacık boyutu	120 µm

Gaz atomizasyonunda sıvı metale ne kadar çok enerji aktarılabilirse üretilen parçacıklar da o kadar küçük olur. Gaz-ergiyik etkileşimi yüksek hızlı fotoğraf teknikleri ile çalışılmış ve atomizasyon olayının anlaşılmasına yardımcı olan Şekil 2.12 'deki şema elde edilmiştir.

Sıvı demetinin çevresindeki genişleyen gazlar Şekil 2.13 'de gösterildiği gibi önemli basınç düşmesine ve sıvı demetinin parçalanmasına yol açar. Bu yüksek hızlı kademeli lazer fotoğrafları, sıvı demetinin 0,07 s gibi çok kısa aralıkta değişim durumunu göstermektedir.

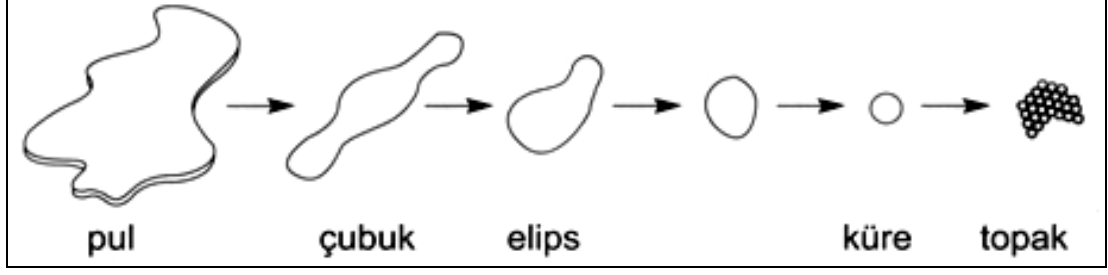


Şekil 2.12. Gaz atomizasyon ile metal tozu üretimi (German, 2007)



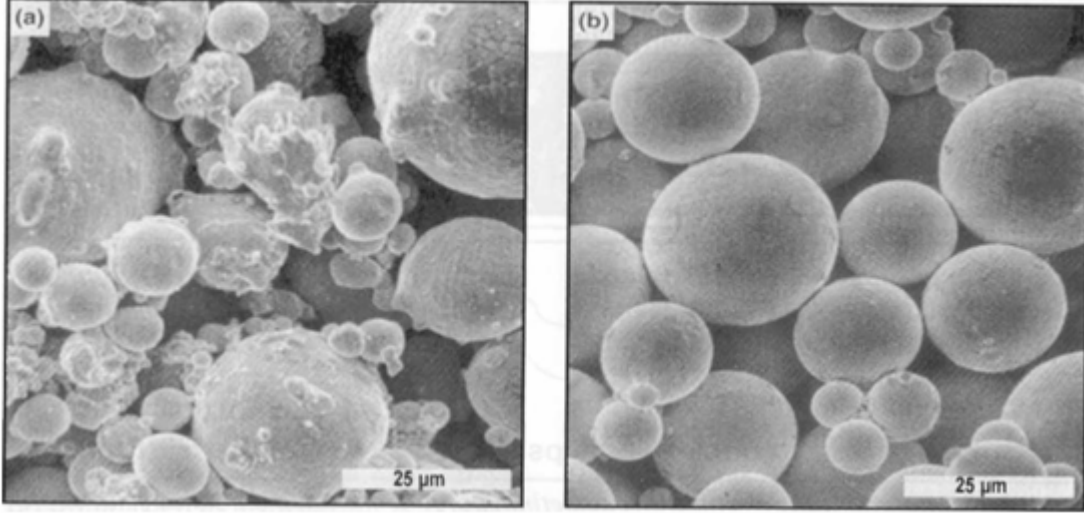
Şekil 2.13. Paslanmaz çeliğin gaz atomizasyonu sırasında meydana gelen türbülans (Fotoğraf: T.Hoffman ve J. Bolsatad).

Gaz basıncının düşmesi sıvı demetini nozuldan çıktıktan sonra içi boş bir koni şekline getirir. İnce koni, hacmine göre yüzey alanının yüksek olması nedeniyle kararlı değildir. Aşırı ısıtma ile sıvının erken katılaşmasının önlenmesi varsayılırsa, genişleyen gazın kesme kuvvetleri ile sıvı parçalanmaya devam eder. Bu etki ile Şekil 2.14 'de gösterildiği üzere önce çubuk ve daha sonra küçük küresel parçacıklar oluşur. (Schatt and Wieters, 1997)



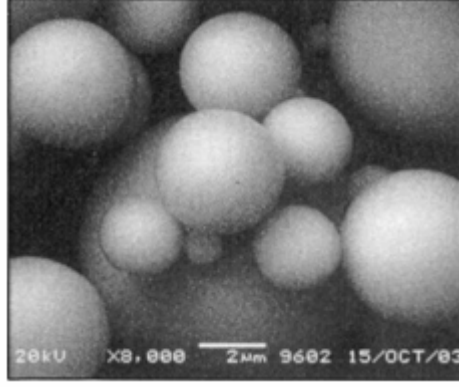
Şekil 2.14. Atomizasyon sırasında sıvı demetinin parçalanmasında damlacık şekil değişiminin şematik olarak gösterilmesi. (Schatt and Wieters, 1997)

Eğer küreler çok küçükse çoğunlukla topaklanır. Sıvının ağırlığı, aşırı ısıtma sıcaklığı ve ivme kuvvetleri boyutun küçültülmesini sınırlamaktadır. Ergiğin sıvılaştırma sıcaklığının üzerine aşırı ısıtılması viskoziteyi azaltır ve atomizasyon sonrası katılma süresini uzatır. Daha uzun katılma süresi parçacıkların küreselleşmesine yardımcı olur. Aşırı ısıtmanın miktarına bağlı olarak katılma farklı şekillerden birini meydana getirir. Buna ilaveten, nozulun yakınındaki gazın türbülans hareketinden dolayı küçük parçacıklar tekrar gaz genişleme bölgesine girer. Katılmış olan bu parçacıklar henüz katılmamış olan iri tanelerin uçuş yolu içerisine girerek uydulaşmanın meydana gelmesine neden olur. Gaz atomize tozlarda türbülans gaz dolaşımı nedeniyle meydana gelen uydulaşmalar ile nozul yakınındaki gaz dolaşımının kontrolü ile uydulaşmanın önlenmesi tozların karşılaştırılması Şekil 2.15 'da verilmiştir. Uydulaşmanın önlenmesi paketleme ve akış özelliğinin iyileşmesi açısından önemlidir. İşlem değişkenlerinin etkisi ergiye enerji aktarılması koşulları ile en iyi şekilde anlaşılabilir. Gaz çıkışı ve sıvı demeti arasındaki kısa mesafe enerji aktarılmasına destek olarak küçük tozların oluşumuna yardımcı olur. Nozuldan çıkan gazın hızı ve aşırı ısıtma miktarı oluşacak tozun boyutunu belirler.



Şekil 2.15. Asal gazla atomize ile elde edilen yaklaşık 25 μm boyutundaki tozlar.
a) çarpışma, topaklanma ve uydulaşma görülen tozlar ve
b) uydulaşma görülmeyen tozlar. (Narkis and Rosenzweig, 1995)

Gaz atomizasyonunun çoğu Weber sayısı (Atalet kuvvetlerinin yüzey gerilim kuvvetlerine oranını ifade eden boyutsuz parametre) 1000'in altında gerçekleştirilir. Düşük ergiyik/gaz kütleli debi oranları ve büyük Weber sayısı (yüksek damlacık hızı) ve küçük tozların elde edilmesini sağlar. Bazı malzemelerin gaz atomizasyonunda parçacık boyutunun gaz hızının tersi ile bağıntılı olduğu gözlenmiştir. Atomizasyon basıncı yüksek ve parçacık boyutu küçük olduğunda damlacıkların kristalleşmeden hızlı katılaşması mümkündür. Böylece amorf parçacıklar elde edilir. Şekil 2.16 'de bu şekilde üretilmiş alüminyum alaşımının taramalı elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir. Şekildeki parçacıklarda kristalleşme işaretleri yoktur. Böyle parçacıklar gaz atomizasyonunun yüksek performanslı parçalar için istenen bir üründür ve kristalleşme ve mikroyapı tozların yoğunlaştırılması sırasında kontrol edilir. (Narkis and Rosenzweig, 1995)



Şekil 2.16. Gaz atomizasyon ile elde edilmiş amorf Al-Fe-Y alaşım tozları. (Fotoğraf :Y.Liu)

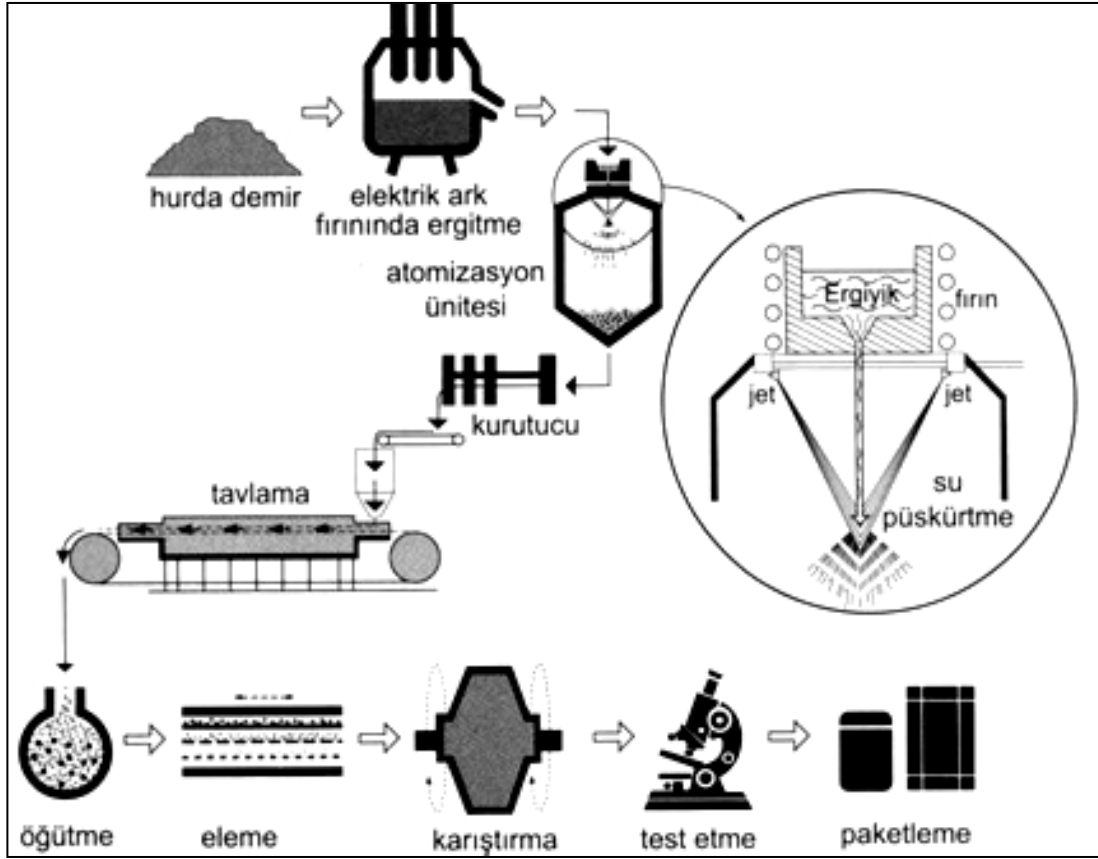
Gaz atomize tozların parçacık boyutu genellikle log-normal dağılıma uymaktadır. Dağılım genişliği ortalama toz boyutu küçüldükçe daralır; D_{50} küçüldükçe S_w artar. Böylece, ampirik bağıntılar hesaplanan veya ölçülen ortalama toz boyutuna göre parçacık boyutu dağılım genişliğini belirlemede başarılı olmuştur. İstenilen boyutta toz üretebilmek amacıyla damlacık boyutları lazer parçacık boyutu analizi ile takip edilerek kütleli debi oranı kontrol edilebilir. Gaz atomize tozlar iyi paketlenme ve akış özelliğine sahiptir, görünür ve vurgu yoğunlukları %60 - 65 teorik yoğunluk civarındadır.

2.1.4.2. Sıvı ve Su Atomizasyonu

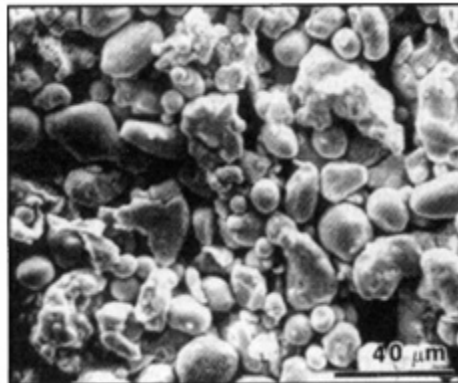
Gaz yerine bir sıvının ergiyik demetini parçalamada kullanılması yaygındır. Sıvılar, yağ ve su içerir. 1600°C'den düşük sıcaklıklarda ergiyen az reaktif malzemeler için suyun kullanımı çok yaygındır. Şekil 2.17'de çelik veya demir tozu üretiminde kullanılan su atomizasyonu işlemi örnek olarak gösterilmiştir.

Yüksek basınçlı su jetleri ergiyik demetine yönlendirilerek onun parçalanmasını ve hızlı katılaşmasını sağlar. Su genellikle bir kaç jetten yönlendirilir. Bu yöntem gaz atomizasyonuna benzer, ancak parçacıklar daha hızlı soğur ve atomizasyon sıvısı çok daha yüksek verimle hızı küçük tozlara aktarır. Yüksek hızlı fotoğraf çalışmalarına dayanarak, parçacıkların çukurlaşma, sıçrama, şerit oluşumu ve patlama mekanizmaları ile meydana geldiğine karar verilmiştir. Bunların en sonuncusunu en küçük tozları oluşturur. Tipik kütleli debi oranı yaklaşık 5'tir (bir kg toz için 5 kg su). Hızlı soğuma nedeni ile parçacık

şekli düzensiz ve pürüzlüdür. Pek çok malzeme su ile tepkimeye girdiği için atomizasyon sonrası tozların temizlenmesi gerekir. (Münir and Holt, 1990)



Şekil 2.17. Su atomizasyonu işlemi (German, 2007).



Şekil 2.18. Suyla atomize ederek bilerek yuvarlak şekilli üretilmiş -325 elek paslanmaz çelik tozları. (Münir and Holt, 1990)

Ergiyik sudan oksijeni ayırarak yan ürün olarak tehlikeli hidrojen gazını oluşturur. Sentetik yağlar bu tepkimeleri ortadan kaldırmakta yardımcı olur, fakat bu durumda tozlar daha pahalıdır. Atomizasyon öncesi, ergiyik, sıvılaştırma eğrisinin çok üzerine ısıtılırsa daha küresel tozlar elde etmek mümkündür. Yuvarlak parçacık şekilli tozlara örnek olarak Şekil 2.18' deki su atomize paslanmaz çelik tozları gösterilmiştir. Su atomizasyonu işleminde ana kontrol değişkeni basınçtır. Daha yüksek su basıncı ve daha yüksek su hızı, daha küçük parçacık boyutu meydana getirir. Bir atomizasyon işleminde, bir çelik 1,7 MPa su basıncı ile atomize edilmiş ve 117 µm ortalama toz boyutu elde edilmiştir. Fakat basıncın sekiz kat artması (13,8 MPa) ortalama boyutu ancak üç kattan daha az (42 µm) küçültmüştür. Su atomizasyonunda 150 MPa'a kadar basınçlar kullanılmış ve elde edilen parçacıkların boyutu 5 µm boyut aralığındadır. (Phillips, 1991)

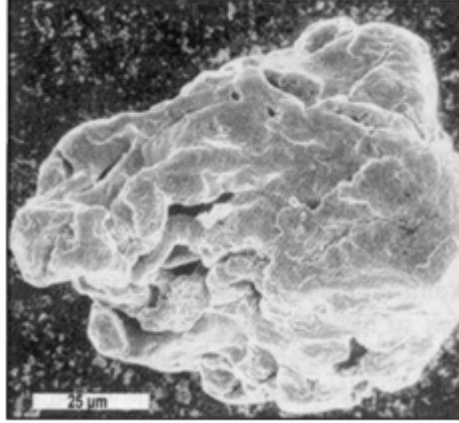
Su gaza göre çok az sıkıştırılabilirliğe ve daha yüksek yoğunluğa sahip olduğundan, ergiyik demeti ile su nozulu arasındaki mesafe çok önemli bir etken değildir. Çizelge 2.2, su ve gaz atomizasyon işlemlerinin karşılaştırmasını vermektedir. Göze çarpan iki önemli fark toz şekli ve saflığıdır. Eğer kirlilik zararlı ise atomizasyon sonrasında tozlar hidrojen veya vakum altında ısıtılarak temizlenebilir. Isıtma parçacıklar arasında bağ oluşturacağından arkasından öğütme gerekebilir. Şekil 2.19'da, su atomize demir tozunun tavlama ve öğütme işlemleri sonrası yüksek büyütme düzensiz şekilli yapısı görülmektedir. (Phillips, 1991)

Çizelge 2.2. Tipik gaz ve su atomizasyon işlemlerinin karşılaştırılması (Phillips, 1991)

Özellik	Gaz atomizasyonu	Su atomizasyonu
Ortalama parçacık boyutu, µm	100	150
Parçacık şekli	Küresel	nodüler düzensiz
Topaklanma	Biraz	az
Görünür yoğunluk, %	55	35
Soğuma hızı, °C/s	10 ⁴	10 ⁵
Ayrışma	Biraz	ihmal edilebilir
Oksit içeriği, ppm	120	3000

Çizelge 2.2. (devam ediyor)

Akışkan basıncı, MPa	3	14
Akışkan hızı, m/s	100	100
Verim	Düşük	orta



Şekil 2.19. 120 µm su tomize demir tozunun hidrojenle indirgeme ve öğütme sonrası yüksek büyütme görüntüsü (Fotoğraf: James Dunlap)

Su atomizasyonu işlem değişkenlerinin toz özellikleri üzerinde önemli etkisi vardır. Paslanmaz çelik tozlarının tipik üretim şartlarına örnek Çizelge 2.3’de verilmiştir. Pratikte 230 m/s'ye kadar su hızları kullanılarak toz üretim hızı 400 kg/dak'ya kadar çıkartılabilmektedir. Ergiyik sonuçta istenilen alaşım veya öncü bileşim olabilir. Bir uygulamada, %3,5 karbon içeren yüksek karbonlu bir çelik, su atomize edilmiş, oksitlenmiş, öğütülmüş, karbonu yakılmış ve tavlanarak süngerimsi yapı oluşturulduktan sonra öğütülerek demir tozu elde edilmiştir. Özellikle maliyetin düşük olmasının istendiği çok sayıda malzemenin tozu su atomizasyonu ile üretilmektedir. (Goldstein, 1997)

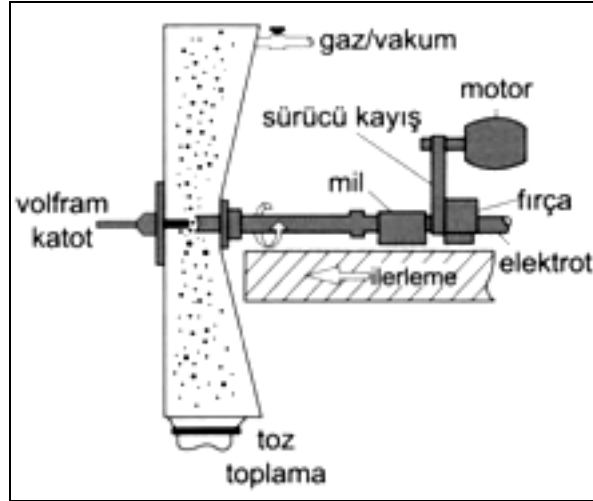
Çizelge 2.3. Paslanmaz çelik tozlarının su atomizasyonu için örnek koşullar (Goldstein, 1997)

Parametre	Koşullar
Alaşım ergime sıcaklığı	1400 °C
Atomizasyon ergiyik sıcaklığı	1540 °C
Ergiyik nozul çapı	6 mm
Ergiyik debisi	22 kg/dak
Su jeti sayısı	8
Su jeti tepe açısı	38°
Su basıncı	9 MPa
Su debisi	200 l/dak
Su çıkış hızı	110 m/s
Ortalama Parçacık boyutu	60 µm

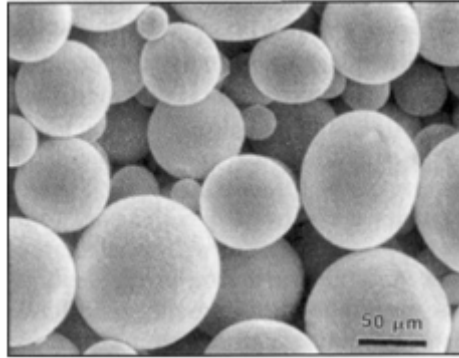
Su atomizasyonunda, işlem parametrelerini parçacık boyutuna bağlayan matematik modeller gaz atomizasyonu modellerine benzer. Yüksek basınç veya yüksek su hızı ortalama parçacık boyutunun küçülmesine neden olur.

2.1.4.3. Savurmalı Atomizasyon

Savurmalı atomizasyon, ergiyiğin döndürülmesi sonucu oluşan mekanik kuvvet etkisi ile damlacıkların katılaşması ile parçacıkların oluşturulması esasına dayanır. Pota ile temasın güçlük yarattığı yüksek sıcaklık malzemeleri veya reaktif malzemeler için çok kullanışlı bir yöntemdir. Ana fikir etrafında çok sayıda farklı uygulamaları mevcuttur, merkezkaç kuvveti ergimiş malzemeyi damlacıklar halinde fırlatır ve parçacıklar soğuyarak katılaşır. En eski örneklerden birisi döner elektrot yöntemi olarak bilinir ve şematik olarak Şekil 2.20'de, üretilen tozlara bir örnek Şekil 2.21'de gösterilmiştir. Düzenek, üretilmesi istenilen malzemedan yapılmış tükenen bir elektrottan meydana gelmektedir. Elektrotun ucu plazma arkı veya tungsten elektrot ile ergitilir. Tükenen elektrot, dıştan sürücü bir motor ile 50.000 dev/dak'ya kadar hızlarda döndürülür. Uç kısmında ergime oluştuğca, ergiyik damlacıklar halinde fırlatılır ve toplama odası içindeki koruyucu ortamda katılaşır. (Fenn et al, 2004)



Şekil 2.20. Döner elektrot ile savurmalı atomizasyonun şematik gösterimi. (German, 2007)

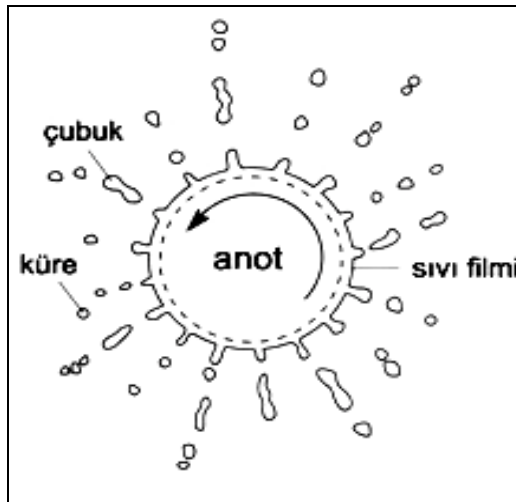


Şekil 2.21. Savurmalı atomizasyon ile üretilmiş tipik küresel tozlar. (Fenn et al, 2004)

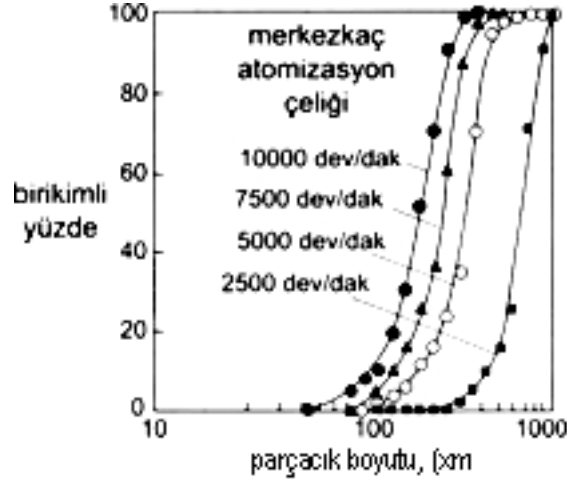
Elektrot ile elektrik bağlantısı oda dışında temas fırçası ile sağlanır. Gaz atomizasyonunda olduğu gibi savurmalı atomizasyon da tozları korumak amacıyla işlem çoğunlukla koruyucu ortam altında gerçekleştirilir. Yüksek hızlı fotoğraflarla kayıt edilen damlacık oluşum davranışı Şekil 2.22’de şematik olarak gösterilmiştir. Sıvı, dönmekte olan katı kenarının daha ilerisinde bir tabaka oluşturur. Kayma etkisiyle şişkinlik ve çubuklar meydana gelir. Yüksek ergitme hızlarında, sıvı film çubuklar oluşturur ve bunlar damlacıklara bölünür. Merkezkaç kuvveti ile dönen cihazın kenarındaki parçacıkların yüzey gerilmesi kuvvetinin dengede olduğunu kabul ettiğimizde, ortalama tane boyutu D_{50} ve işlem parametreleri arasında bir bağıntı ortaya çıkar,

$$D_{50} = \left(\frac{A}{\omega}\right) \sqrt{\frac{\gamma}{\rho_M R}} \quad (2.5)$$

burada A bir işlem sabiti, ω açısal hız, γ ergiyik yüzey enerjisi, ρ_M ergiyik yoğunluğu ve R elektrot yarı çapıdır. Şekil 2.23'de dört farklı elektrot dönme hızında üretilmiş çelik tozlarının birikimli parçacık boyut dağılımı grafiğini göstermektedir. Denklemden gösterildiği üzere parçacık boyutu dönme hızının yaklaşık tersi ile ilerlemektedir. Yüksek dönme hızı, büyük dönme çapı ve düşük yüzey enerjili sıvılar ile küçük parçacıklar oluşturulur. Uçuş sırasında çubuklar damlacığa bölünür ve sonunda küre oluştururlar. Ancak, yetersiz aşırı ısıtma varsa, küreselleşmeden önce çubuksu parçacıklar katılır. Genellikle parçacık şekli küreseldir ve 250 μm ortalama parçacık boyutuna sahiptir. İşlem kontrolü açısından değişkenler listesinde; güç, voltaj, anot çapı, d dönme hızı ve malzeme vardır. Tipik olarak ergitme hızı 100 mm^3/s mertebesinde; dönme hızı 1.000 ile 50.000 dev/dak arasında ve anot çapı 2 ile 5 cm arasındadır. Savurmalı atomizasyon tezgahlarının tasarımında, hasara veya çalışma sırasında güvensiz durumlara yol açabilecek, yüksek dönme hızlarından dolayı oluşacak rezonans titreşiminden kaçınmak gerekir. Savurmalı atomizasyon, yüksek paketlenme yoğunluğu ve kolay akış özelliklerine sahip, temiz ve küresel şekilli tozlar oluşturur. Bu yöntemin olumsuz tarafları düşük üretim hızları, yüksek donanım ve işletme maliyeti ile büyük parçacık boyutudur. Bunlara ilaveten, eğer katı bir katot kullanılırsa atomize edilmiş tozlarda genellikle kirlilik vardır. bundan dolayı, pek çok yüksek performans uygulamalarında plazma ergitme tekniği tercih edilir.

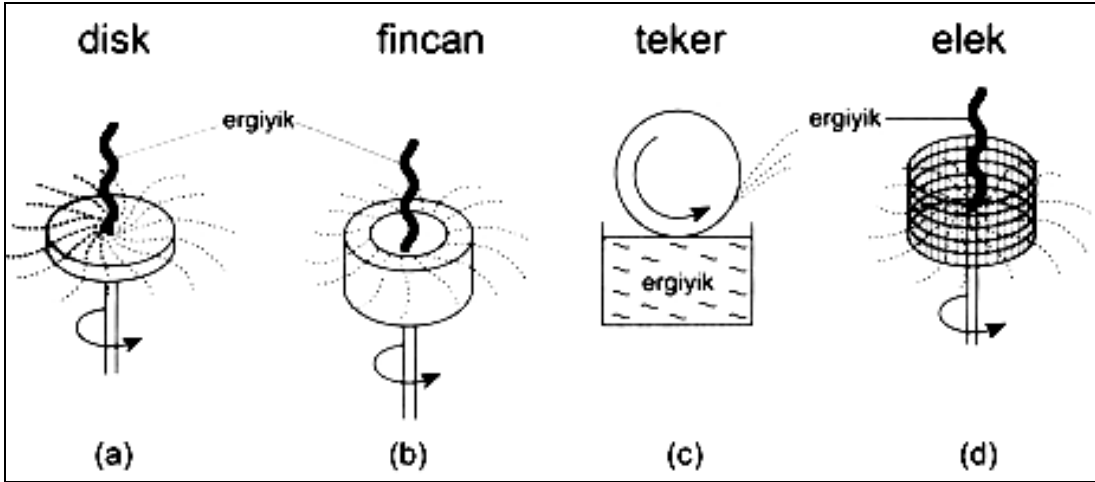


Şekil 2.22. Dönen anot elektrotta sıvı filminin parçalanması ve küresel parçacık oluşumunun şematik olarak gösterilmesi. (Fenn et al, 2004)



Şekil 2.23. Döner elektrot yöntemi ile üretilmiş çelik tozlarında parçacık boyut dağılımının dönme hızı ile değişimi (German, 2007).

Dıştan ertitme esasına dayanan diğer bir kaç savurmalı atomizasyon türü vardır. Bu durumlarda, sıvı ergiyik soğutulan döner diske, fincana, eleğe veya tekere yönlendirilir. Şekil 2.24'te savurmalı atomizasyon türleri şematik olarak gösterilmiştir. (Fenn et al, 2004)



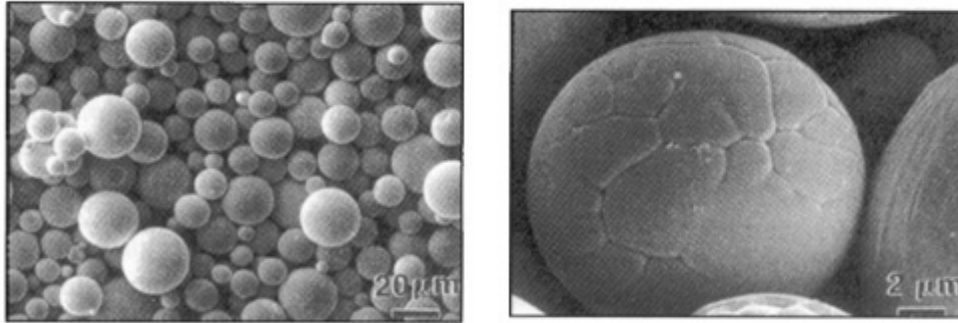
Şekil 2.24. Savurmalı atomizasyon örnekleri: a) döner disk b) döner fincan c) döner teker d) döner elek (German, 2007).

Hepsinde de, merkezkaç kuvveti ergiyiği dışarıya doğru ince bir tabaka şeklinde fırlatır ve parçalanma sonucu oluşan damlacıklar katılaşıp tozları meydana getirir. Dönme hızı genellikle 400 ile 20.000 dev/dak arasındadır. Disk çapları 2 ile 20 cm mertebesindedir. Döner disk atomizasyonu ile üretilen tozlar dar parçacık boyut dağılımı eğilimi gösterir.

Değişik bir uygulamada, helyum 170 m/s hız ile çapraz olarak gönderilerek damlacıklar çok hızlı soğutulduğundan, amorf tozlar üretir. Diğer bir tasarımda, damlacıklar döner diskin çok yakınına yerleştirilmiş sıvı içerisinde soğutulur.

2.1.4.4. Plazma ve Diğer Atomizasyon Yöntemleri

Plazma, başka bir atomizasyon tekniği sağlar. Tel veya iri tozlar plazma üflecine beslenerek burada ergime ve ani ivmelendirmeye tabi tutulur. Sonuç olarak, ergimiş damlacıklar üflecini dışına püskürtülerek parçacık halinde katılaşır. Alaşım üretmek amacıyla, kullanılan tozlar karıştırılır, topaklandırılarak kümecikler oluşturulur ve bunlar plazma içerisinde ergitilerek alaşım üretilir. Plazma arkının yüksek hızı ve yüksek sıcaklığı, aşırı ısıtma sağlar. Eğer tozun uçuş yolu uzunsa küresel şekil oluşur. 30 ile 80 μm arasında besleme tozları kullanılarak küresel toz oluşturulması optimize edilir. Daha küçük toz üretmek amacıyla ivmelendirilen tozlar bir hedef üzerine püskürtülerek parçalanır ve katılaşması ile daha küçük tozlar elde edilir. Şekil 2.25 'de, topaklanmış karışım tozlar kullanılarak bu yolla üretilmiş W-HfC tozları görülmektedir.

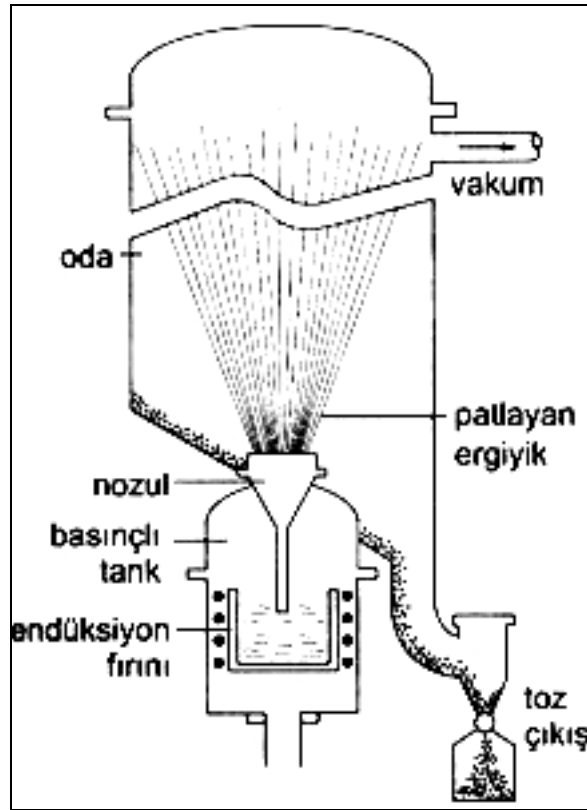


Şekil 2.25. Volfram ve hafnium karbür tozlarının topaklarından plazma atomizasyonu ile üretilmiş alaşım tozları (Fotoğraf: sn Faooq)

Ergiyiği enerji aktararak parçalamak için kullanılan diğer atomizasyon teknikleri de vardır. Bunlar arasında titreşen teller, yüksek hızlı haddeler, dönen potalar ve ergiyik patlamalı atomizasyon üniteleri sayılabilir. Bir telin ucunda ark meydana getirilerek yağ içerisinde kıvılcım erozyonu ile parçacık üretilebilir. Hadde atomizasyon ünitelerinde, hızla dönen bir merdane ergiyik demetini pul şeklinde parçalar. Bu yöntemin ana avantajı amorf malzeme üretmek için gerekli yüksek soğuma hızlarını sağlamasıdır. Hadde ile atomize edilmiş tozların önemli olumsuzluğu üretilen tozların pul şeklinde olmasıdır. Düşük ergime

sıcaklığına sahip malzemelerden iri parçacıklar dönen yarıklı pota kullanılarak üretilir. Açıklık boyutunun kontrol edilmesi elde edilen damlacıkların boyut kontrolünü sağlar. (Alman and Newkirk, 2000)

Damlacıklar potadan çıktıktan sonra çok az bir bölünmeye uğrar, çünkü damlacıklar üzerinde kayma kuvveti etkisi yoktur. Şekil 2.26'da şematik olarak gösterilen ergiyik patlama yönteminde hidrojene doymuş sıvı metal ve vakum altında, hızla hidrojenden ayrışma, doymuş sıvı metalden hızlıca hidrojenden ayrılarak püskürtme damlacıkları oluşturmak için kullanılır. Hidrojen ile ergiyik üzerine 1 ile 3 MPa basınç uygulanır. Bir sifon borusu doymuş sıvı metali büyük vakum odasında taşır. (Alman and Newkirk, 2000)



Şekil 2.26. Küresel toz üretimi için ergiyik patlama tekniği (German, 2007)

Basınç, hız ve hidrojen ayrışması ergiyiğin vakum odasına patlamasına neden olur. Bu teknik süper alaşım tozlarının üretilmesinde kullanılır. Titanyum hidrür ve diğer metallerin kullanıldığı türler de görülmüştür. Ergiyik patlatma işleminde soğuma hızı yavaştır, çünkü vakum odasında sadece ışıma ile soğuma gerçekleşir, gaz atomizasyonda olduğu gibi taşınım soğuması gerçekleşmez (Alman and Newkirk, 2000).

2.1.4.5. Atomizasyon Sınırlamaları

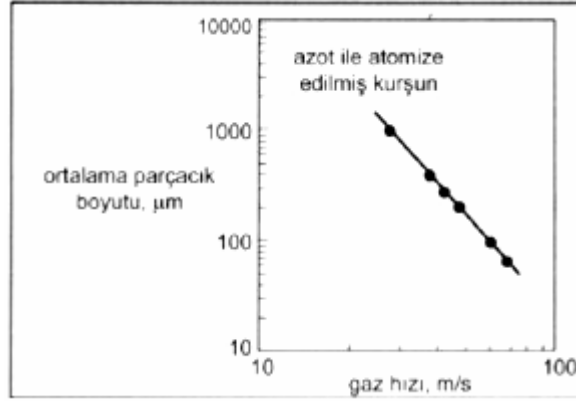
Çizelge 2.4'de bazı atomizasyon yöntemlerini parçacık boyutu, parçacık şekli ve bağıl maliyet açısından karşılaştırılmalı olarak vermektedir. Bütün üretim yöntemleri çok geniş bir aralıkta üretim değişkenlerine sahip olduğundan bu karşılaştırma sadeleştirilmiştir. Bununla birlikte bu karşılaştırma her tekniğin uygulanabilirliği hakkında bağıl bir fikir vermektedir. (Yule and Dunkley, 1994)

Çizelge 2.4. Atomizasyon tekniklerinin karşılaştırılması (German, 2007)

İşlem	Boyut Aralığı, µm	Parçacık Şekli	Dağılım	Maliyet
Döner elektrot	200-600	küresel	İki modlu	yüksek
Döner disk	50-300	küresel	orta	yüksek
Döner pota	200-1000	çubuk	dar	düşük
Ergiyik savurma	200-1000	pul	orta	düşük
Su atomizasyonu	5-800	düzensiz, nodüler	geniş	düşük
Gaz atomizasyonu	15-300	küresel	orta	orta
Ergiyik patlama	150-500	küresel	orta	orta
Plazma atomiz.	5-80	küresel	dar	yüksek
Kıvılcım erozyonu	1-20	küresel	orta	yüksek

Atomizasyon çarpışma hızı genellikle sestem yavaştır. Bunun sonucu olarak çarpışma hızı bütün atomizasyon tekniklerinde ısı çekilmesini, parçacık boyutunu ve enerji verimini sınırlar. Atomizasyonda enerji verimi düşüktür. Gerçekten, küçük parçacıklar atomizasyon fiziğine daha fazla ihtiyaç duyar. Atomizasyon akışkanının debisi arttıkça oluşan parçacık boyutunda çok az küçülme gerçekleşir. Şekil 2.27'de bu etki azot ile atomize edilmiş kurşun için ortalama parçacık boyutunun gaz hızına göre değişimi cinsinden çizilmiştir. Debi ve basınç her ikisi de arttıkça yöntemin verimi düşer. Şekil 2.28'de takım çeliğinin su atomizasyonu için benzer verileri gösterilmektedir. Su atomizasyonunda, küçük parçacıklar üretmek amacıyla çok yüksek basınç kullanmak verimsiz olur. Küçük tozlar basıncın artırılmasıyla elde edilemez. Küçük parçacıkları oluşturabilmek için çok yüksek gaz yoğunluğu ve hızına ihtiyaç duyulur, imkân dâhilinde roket nozul teknolojisi

kullanılmalıdır. Alternatif kavram iki aşamalı atomizasyonun kullanılmasıdır. Birincil ergiyik demeti gaz, plazma ve savurma teknikleri kullanılarak atomize edilir. (German, 2007)



Şekil 2.27. Azot ile atomize edilmiş kurşun tozlarının ortalama boyutuna gaz hızının etkisi. (Weimer, 1997)



Şekil 2.28. Su ile atomize edilmiş takım çeliği tozlarının ortalama boyutunun basınca göre değişimi. (Weimer, 1997)

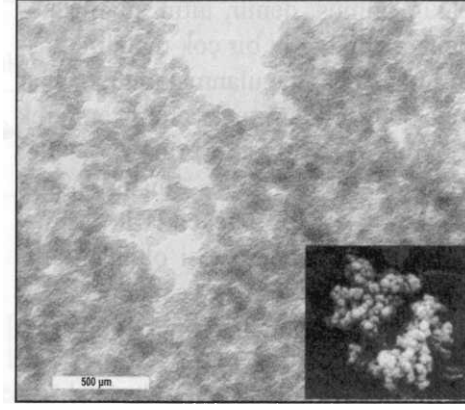
Damlacıklar katılaşmadan önce ikinci atomizasyon düzeneği ile çarpışarak daha küçük parçacıklar oluşturulur. (Weimer, 1997)

Atomizasyon işleminde kimyasal kontrol diğer bir taleptir. Damlacıkların katılaşması sırasında kimyasal ayrışma meydana gelebilir. En uygun koşullarda tahmin edilen küreselleşme süresi tipik olarak 10^{-5} s'dir. Su atomizasyonu diğer yöntemlere göre genellikle daha homojen mikroyapı sağlar, fakat su tozların oksijen seviyesini önemli

ölçüde artırır. Su atomizasyonu ile üretilmiş yüksek alaşımlı tozlarda yüzey oksitleri ve düzensiz parçacık şekli yaygın problemdir. Değerli metaller atomizasyon sonrası 50 ppm oksijen içerebilir, fakat Cr, Ti veya Al gibi reaktif metal içeren alaşımlar her zaman 2000 ppm'e kadar oksijen içerirler. Asal gaz atomizasyonu oksijen seviyesini 100 ppm'in altında tutar; bununla birlikte küçük tozlar oksijen ile tepkime ve büyük eğilim gösterirler. Sonuç olarak; su ve gaz atomizasyon, ergiyik demetini parçalama, küreselleşme ve zamanlı hızlı soğutma temin etmek için birlikte kullanılır. (Weimer, 1997)

2.1.5. Buharlaştırma Teknikleri

Buhar fazından homojen çekirdeklenme ile tozların oluşturulmasında oldukça ilerleme kaydedilmiştir. Bu tip yaklaşımlar nano ölçekli parçacıkların oluşturulmasında çok yararlıdır. Günümüzde 10 nm (0,01 µm) boyuta kadar çeşitli tozlar bu yöntemlerle üretilmektedir. Atmosfer basıncının %10'u civarında düşük basınçlı argon içinde malzeme buharlaştırılır. Düşük basınçta, ısı kaynağından uzaklaştıkça sıcaklık hızla düşer. Böylece, buharlaşan malzeme ısı kaynağından uzaklaştıkça soğur ve aşırı soğutulmuş olur. Sonuçta, küçük katı parçacıklar buhardan doğrudan çekirdeklenir. Bu parçacık dumanı soğuk bir altlık üzerinde toplanır. Şekil 2.29'da görüldüğü gibi parçacıklar oldukça topaklanmışlardır. Şekilde nano-ölçekli tozların SEM (küçük resim) ve TEM resimleri görülmektedir. Buhardan üretilmiş parçacıkların ilgi çekici tarafı yüksek saflık ve küçük boyutu bir arada sunmasıdır. Yaklaşım bakır, gümüş, demir, altın, platin, kobalt ve çinko gibi birçok metalin oluşturulmasında uygulanmaktadır. Buhar veya parçacıklar atmosferle istenilerek tepkimeye sokularak nitrürler, oksitler veya diğer bileşikler oluşturulabilir. Maalesef, küçük parçacıkların taşıma, depolama ve muamelesi oldukça zordur. Bileşimi korumak ve parçacıkların yanmasından kaçınabilmek için asal gazlı eldivenli kabin içinde işleme tabi tutulmasına ihtiyaç duyulur. Ayrıca, metal tozlarının hava ile teması tehlikeli olabilir; hızlı ekzotermik tepkimeler (yanmalar) ve hatta patlamalar meydana gelebilir. (Ring, 1996)

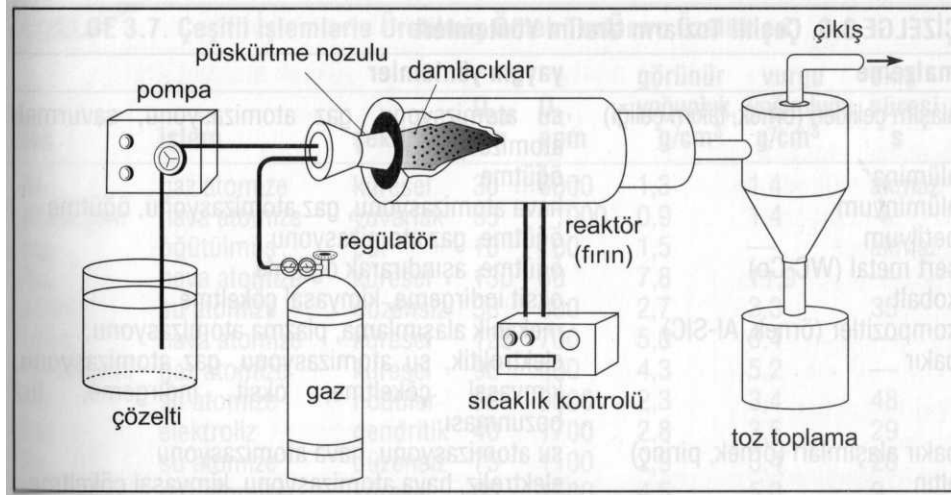


Şekil 2.29. Buhar yoğuşması ile üretilmiş nano-ölçekli tantalum tozları (Ring, 1996)

2.1.6 Mikron-altı ve Nano-ölçekli Tozlar için Teknikler

Yukarıda bahsedildiği üzere, nano-ölçekli toz oluşturulmasının bir yolu da buhar fazından yoğuşturmadır. Buhar türleri altlık ısıtılarak, elektron ışın, lazer, plazma, alev veya çözelti, toz, sıvı veya buhar gibi girdi malzemeleri etkileyen endüksiyon alanları ile üretilir. Malzeme kaynama noktasına ısıtılır ve sonra 10 nm - 1 µm boyut aralığında parçacıkları topak halinde çekirdeklendirmek üzere yoğuşturulur. Bu tozlar ortam atmosferi ile tepkimeye girerek oksitler ve nitrürler oluşturabilirler. Örnek bir ürün olarak, 75 m²/g yüzey alanı ve 12 nm parçacık boyutunda zirkonya, alev ısı bozunması ile zirkonyum klorür buharından üretilir. Maalesef, tozlar topaklanmadan dolayı 0,1 g/cm³ vurgu yoğunluğuna veya sadece %1,5 teorik yoğunluğa sahiptir. Bu yöntemler pahalı toz üretim yöntemleridir. Kontrollü çökeltmeli çözelti yolları da nano-ölçekli toz üretiminde faydalıdır. Örneğin, etilen glikol içerisinde 200 °C'de çözülmüş gümüş nitrat (AgNO₃), gümüş parçacıklar çekirdeklendirmek üzere tepkimeye girer. Mikro dalga ile ısıtılırsa tepkime 10 kat daha hızlı meydana gelir. Etilen glikol su içerisinde çözüldüğünden, karışım yıkanarak gümüş parçacıklar ayrıştırılır. Yüksek verim (%99) ile 100 nm altında parçacık üretmek için yaklaşık 30 dakika ısıtma gereklidir. Şekil 2.30'de, nano ölçekli toz oluşturmak için basit bir teknik şematik olarak verilmiştir. Aday malzemenin çözeltisi hazırlanır ve bu çözelti gaz içinde duman oluşturma nozuluna pompalanır. Duman fırını geçerken çözücü buharlaşarak küçük parçacıkların çekirdeklenmesine neden olur. Bu yöntem çok sayıda oksit için kullanılmaktadır, fakat metallerde kullanılmaz. Nano-ölçekli silika, titanya ve karbon karası gıdalarda, boyalarda ve otomobil lastiklerinde sıkça kullanılmaktadır. Nano-ölçekli oksit tozları genellikle kimyasal olarak çökeltir. Nano-ölçekli oksitler en çok boya

renklendiricisi, kozmetikler, kağıt renklendirme, su süzme, katalizör, parlatma bileşikleri ve mıknatıslarda kullanılmaktadır. Örneğin, nano-ölçekli ZnO hidrojen plazma kullanılarak klorür buharından çökeltilir. Güneşin ultraviyole ışınlarını soğurma özelliği olduğundan dolayı güneş yanığını önleme amaçlı kozmetiklerde kullanılır. Nano-ölçekli metal tozlar 1960'lı yıllardan beri mevcuttur, fakat tozların işlemindeki sorunlar geniş kullanımını engellemiştir. (Ring, 1996)



Şekil 2.30. Nano boyutlu toz üretimi (German, 2007)

2.1.7. Özel Tozların Üretim Yöntemleri

Mühendislikte kullanılan malzemelerin hemen hepsi parçacık haline inilebilir. Termodinamik özelliklere bağlı olarak, bazı yöntemler belirli malzemeler için daha kolaydır, fakat temel olarak bütün yaygın malzemelerin tozu üretilebilir. Sıkça kullanılan üretim yöntemleriyle birlikte, bazı örnekler Çizelge 2.5'de listelenmiştir. Genellikle, toz üretim teknikleri hedeflenen uygulama ve yoğunlaştırma yöntemine göre değerlendirilir. Örnek:

- İri, ön alaşımlı savurma atomize tozlar sıcak izostatik presleme için uygundur.
- Küçük, su atomize küresel veya yuvarlak parçacıklar toz enjeksiyon kalıplama için uygundur.
- Düzensiz, öğütülmüş ve topaklanmış tozlar kalıpta sıkıştırma için uygundur.

(Rhodes, 1990)

Çizelge 2.5. Çeşitli tozların üretim yöntemleri (German, 2007)

Malzeme	Yaygın Yöntemler
Alaşım Çelikleri (Örnek, Takım Çeliği)	Su Atomizasyonu, Gaz Atomizasyonu, Savurmalı Atomizasyon
Alümina	Öğütme
Alüminyum	Hava Atomizasyonu, Gaz Atomizasyonu, Öğütme
Berilyum	Öğütme, Gaz Atomizasyonu
Sert Metal (WC-Co)	Öğütme, Aşındırarak Öğütme
Kobalt	Oksit İndirgeme, Kimyasal Çökeltme
Kompozitler (Örnek, Al-Sic)	Mekanik Alaşımına, Plazma Atomizasyonu,
Bakır	Elektrolitik, Su Atomizasyonu, Gaz Atomizasyonu, Kimyasal Çökeltme, Oksit İndirgeme, Tuz Bozunması
Bakır Alaşımları (Örnek, Pirinç)	Su Atomizasyonu, Hava Atomizasyonu
Altın	Elektroliz, Hava Atomizasyonu, Kimyasal Çökeltme
İntermetalikler (Örnek, NiAl)	Gaz Atomizasyonu, Tepkimeli Sentez, Savurmalı Atomizasyon
Demir	Oksit İndirgeme, Su Atomizasyonu, Elektroliz, Karbonil Bozunma, Gaz Atomizasyonu, Savurmalı Atomizasyon
Nikel Alaşımları	Asal Gaz Atomizasyonu, Su Atomizasyonu, Savurmalı Atomizasyon
Nikel	Karbonil Bozunma, Elektrolizle Biriktirme, Su Atomizasyonu
Değerli Metaller (Örnek, Ag)	Hava Atomizasyonu, Elektrolitik Biriktirme, Kimyasal Çökeltme
Reaktif Metaller (Örnek, Ti)	Klorür İndirgeme, Savurmalı Atomizasyon, Kimyasal Çökeltme, Hidrojenleme-Hidrojen Giderme
Isıya Dayanıklı Metaller (Örnek, W)	Oksit İndirgeme, Kimyasal Çökeltme, Savurmalı Atomizasyon, Plazma Atomizasyonu
Özel Alaşım (Örnek, Co-Cr)	Gaz Atomizasyonu, Su Atomizasyonu, Savurmalı Atomizasyon, Plazma Atomizasyonu
Süperalaşım	Gaz Atomizasyonu, Savurmalı Atomizasyon, Mekanik Alaşım
Uranyum	Oksit İndirgeme, Hidrojenleme-Hidrojen Giderme

Farklı yöntemlerin özel malzeme sistemlerine uygulanabilirliğinden bu ve üretim yöntemi bileşimleri hakkında ön bilgi vermektedir, ancak kapsamlı değildir. Tozların ve üretim yöntemlerinin çeşitliliğini daha ileri düzeyde göstermek için, Çizelge 2.6 bazı ticari

tozların üretim yöntemini ve özelliklerini özetlemektedir. Çizelgede bileşim, toz şekli, ortalama boyut, görünür ve vurgu yoğunluğu, oksijen seviyesi ve akış süresi (çok küçük tozların serbest olarak akmadığı durum için "akmaz" yazılmıştır) verilmiştir. Daha çok verinin girilmesi mümkün olmasına rağmen, çizelgede verilen bilgiler mevcut çeşitli tozları ve özelliklerini temsil etmektedir. (Rhodes, 1990)

Toza dönüştürme maliyeti önemli bir husustur. Toz üretiminde maliyete katkı yapan iki ana unsur vardır:

- Ham madde maliyeti (ana maliyet)
- Dönüştürme maliyeti (yöntem maliyeti)

Çizelge 2.6. Çeşitli işlemlerle üretilmiş örnek tozlar ve özellikleri (German, 2007)

Toz	İşlem	Şekil	D ₅₀ '	O ₂ , (ppm)	Görünür Yoğunluk, (g/cm ³)	Vurgu Yoğunluğu (g/cm ³)	Akış Süresi (s)
Al	gaz atomize	küresel	30	6000	1,3	1,4	akmaz
Al alaşımı	hava atomize	yuvarlak	65	11000	0,9	1,4	—
Ag	öğütülmüş	pul	10	100	1,5	—	akmaz
Au	hava atomize	küresel	130	50	7,8	11,9	—
Pirinç	su atomize	düzensiz	38	800	2,7	3,3	35
Bronz	hava atomize	küresel	125	700	5,0	5,4	—
Co alaşımı	gaz atomize	küresel	90	400	4,3	5,2	—
Cu	su atomize	nodüler	62	3300	2,3	3,4	48
Cu	elektroliz	dendritik	40	1700	2,8	3,6	29
Fe	su atomize	düzensiz	75	1100	2,9	3,4	26
Fe	gaz atomize	küresel	66	1500	4,5	5,0	9
Fe	karbonil	küresel	5	3800	2,7	4,3	akmaz
Fe	oksit indirgeme	gözenekli	50	10000	1,9	3,0	35
Fe	savurmalı	küresel	75	1000	4,7	5,0	14
Hf	öğütülmüş	açısal	9	1200	4,2	6,5	akmaz
Mo	oksit idirgeme	açısal	6	1200	2,0	3,1	akmaz
Nb	hidrür öğütme	açısal	10	3800	0,9	1,0	akmaz
Ni	hidromet	küresel	1	4000	1,3	2,6	akmaz
Ni	karbonil	sivri	5	1500	2,5	3,3	akmaz
Ni ₃ Al	tepkimeli	yuvarlak	14	2000	3,1	3,8	akmaz
Pb	su atomize	çubuksu	42	3000	5,2	—	24

Çizelge 2.6. (devam ediyor)

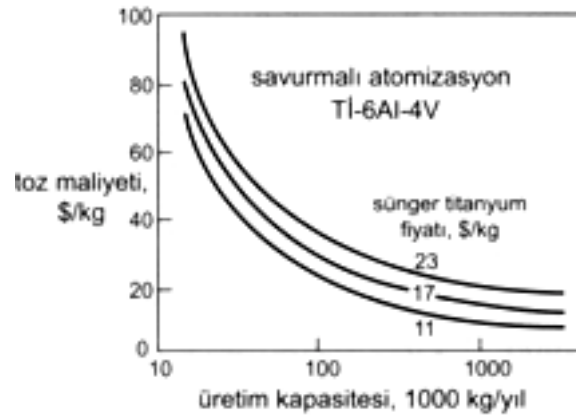
Sn	hava atomize	çubuksu	18	7000	3,3	—	akmaz
Paslanmaz	gaz atomize	küresel	12	1000	3,8	4,7	38
Paslanmaz	su atomize	düzensiz	60	2000	2,6	3,7	30
Ta	hidrür öğütme	açısal	9	1700	3,7	5,8	50
Ti	klorür	sünger	75	1500	2,0	2,5	akmaz
TiAl	gaz atomize	küresel	180	800	2,2	2,4	30
Ti alaşımı	savurmalı	küresel	175	1300	2,6	2,9	28
Takım çeliği	su atomize	nodüler	70	1000	1,8	2,4	50
WC-Co	aşındırarak öğütme	açısal	0,7	800	2,5 -	4,3	akmaz
W	oksit indirgeme	poligonal	3	640	3,4	6,7	akmaz

Birincisi oldukça değişkendir, kilogram maliyeti demir için 0,10\$'dan altın için 12,000\$'a kadar değişmektedir. Çeşitli ham maddelerin günlük maliyeti borsa fiyat listesinden temin edilebilir. Yaygın toz üretim yöntemlerinin çoğunda dönüştürme maliyeti iyi bilinmektedir. Çizelge 2.7 bazı tipik üretim yöntemlerinin dönüştürme maliyetini kabaca özetlemektedir. (Lawley, 1992)

Çizelge 2.7. Toz oluşturma için yaklaşık dönüştürme maliyeti (Lawley, 1992)

Üretim Yolu	Düşük Maliyet Aralığı \$/Kg	Yüksek Maliyet Aralığı \$/Kg
Karbonil Bozunma	7	10
Savurmalı Atomizasyon	4	20
Elektrolizle Biriktirme	6	10
Gaz Atomizasyonu	3	18
Hidrotermal	6	25
Mekanik Alaşımlama	10	40
Öğütme	2	12
Oksit İndirgeme	1	2
Plazma Atomizasyonu	6	40
Tepkimeli Sentez	2	15
Sol-Gel Çökeltme	10	80
Buhar Yoğuşması	100	1000
Su Atomizasyonu	1	2

Bu maliyetler malzeme tarafından etkilenmektedir; düşük ergime sıcaklıklı malzemelerin dönüştürülmesi doğal olarak kolaydır. Ayrıca, malzemenin saflığı önemli bir etkidir ve toz saflığının önemli olduğu durumlarda maliyet büyük ölçüde artmaktadır. Örnek sıkça kullanılan alümina toz maliyeti kilogramda sadece 2 \$ dır, fakat optik saydamlık için gerekli yüksek saflıkta tozların maliyeti 40 kat artmaktadır. Son olarak, düşük üretim miktarı teçhizat maliyetini yükselttiğinden, yıllık üretim miktarı da bir etkidir. Savurmalı atomizasyon ile üretilmiş titanyum alaşım tozlarının maliyeti üç hammadde maliyeti için Şekil 2.31’ de gösterilmiştir. Tozların üretim miktarı azaldıkça asimtotik bir değere ulaşır, bu noktada miktar artışı ile maliyet düşüşü az olur. Demir ve alümina gibi düşük maliyetli tozların kullanımı en fazla olma eğilimindedir. (Lawley, 1992)



Şekil 2.31. Savurmalı atomizasyon ile üretilmiş Tİ-6Al-4V alaşım tozunun maliyetine artan tüketimin etkisi. (Lawley, 1992)

2.2 TOZ METALURJİSİNİN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

2.2.1 Toz Metalürjisinin Avantajları

- Üretim hızının yüksek olması: Otomizasyona uygunluğundan dolayı üretim hızlı gerçekleşir.
- Talaşlı imalata gerek kalmaması: Bu yöntemle elde edilen hassasiyet ve yüzey kalitesinin çoğu ürün için yeterli olmasından dolayı ilave talaşlı işleme gerek kalmaz.

- Karmaşık şekilli parçaların üretilebilir olması: Dişli çark gibi imalatı zor parçalar, toz yöntemiyle üretilebilir.
- Yakın toleransların ve düzgün yüzeylerin elde edilmesi
- Ergime kayıplarının olmaması
- Yoğunluk ve ergime noktalarındaki farklılıklardan ötürü başka yollarla imalatı mümkün olmayan alaşım ve karışımların imalinin mümkün olması.
- Hurda miktarının oldukça az olması veya hiç olmaması. (Boz, 1999)

2.2.2 Toz Metalürjisinin Dezavantajları

- Kalıp maliyetinin yüksek olması: Bu işlemden kalıbın yüksek sıcaklık, aşınma ve basınca maruz kaldığından kalıplar dayanımı yüksek ve pahalı malzemelerden yapılmaktadır.
- Metal Tozlarının maliyetinin dövme ve döküm malzemelerinden daha pahalı olması.
- Yüksek gerilmelere dayanımlarının düşük olması.
- Parça kesiti boyunca özelliklerin değişim göstermesi.
- Tozların kalıp içerisindeki akıcılığının sınırlı olmasından dolayı parçanın şeklinin kısıtlı olması.
- Karmaşık şekilli parçalarda yoğunluğun homojen olmaması.(Çiğdem, 1998; Uygur, 1996)

2.3. TOZ METALURJİSİNİN UYGULAMA ALANLARI

Toz metalurjisi ile üretilmiş parçalar veya toz metal genel uygulamaları aşağıdaki gibi özetlenebilir. Çağın ekonomik dengeleri iletişim, yeni malzeme, biyoteknoloji, nükleer, uzay ve havacılık teknolojileri olmak üzere beş teknoloji üzerine kurulmuştur. Yeni veya ileri malzeme teknolojisi, aslında diğer teknolojilerin de temelidir. Çünkü bütün teknolojilerin gelişmesi, yeni üretilen malzemelerin özellikleri ve performansı üzerine kurulmuştur. Diğer teknolojilerle de iç içe olan malzeme teknolojisindeki başlıca atılım, doğal kaynaklarla rekabet eden sentetik malzeme kaynaklarının bulunmuş olmasıdır. Maddenin moleküler yapıda kontrolü sayesinde yeni özellikleri olan malzemeler gündeme gelmektedir. Yeni veya ileri malzeme teknolojisinin de temeli toz metalurjisidir. Çünkü pek çok özelliklere sahip sentetik malzeme üretimi ancak metal tozlarının karışım teknolojisi ile mümkün olmaktadır. (Tanberk,1997)

T/M parçaları otomobillerin hareket sistemleri, çamaşır makinaları, güç makinaları, spor malzemeleri, fotokopi makinaları, yol ekipmanları, av malzemeleri, hidrolik sistemler, x ışınlarının korunma sistemleri, petrol ve gaz kuyularının kapama sistemleri ve kaset çalar gibi pek çok yerde kullanılmaktadır. İmalat endüstrisinde kullanılan T/M parçaları büyük ölçüde demir, çelik ve alaşımları, bakır ve bakır esaslı alaşımlar (prinç, tunç ve nikel, gümüş), alüminyum, paslanmaz çelik, nikel ve kalay esaslı tozlardan elde edilen alaşımlardır. (P,M, İndursty, 1997 ;Tanberk,1997)

T/M Parçalar Fe, Cu, Bronz, takım çelikleri, paslanmaz çelik

Elektrik Kontakt Malz. Ag ve AgCd alaşımları

Aşınmaya Dirençli Kaplama Fe, Ni ve Co alaşımları

Brazing Cu, Ag, Au ve Pd alaşımları

Kaynak Fe, FeSi45, FeMn

Diş Hekimliği AgCuSn amalgamları

Ergitme Fe, Ni, Co, Cu matları ve saflaştırma için Zn

Atık Çevrim (recycling) Ag, Au, Pt, Co

Elektronik Lehim Pastaları SnPb, Bi ve Sb alaşımları

Kesici Takımlar Cu, Co, Ni, Fe

Boya ve renklendiriciler Cu, Al, Zn

Manyetik Malzemeler Yumuşak ve sert manyetik malzemeler

2.4. TOZ METALURJİSİ İLE ELDE EDİLEN TOZLARIN ÖZELLİKLERİ

Tozun şekli daha önce bahsedildiği gibi tozun ısı transferi ve püskürtme karakteristiklerine bağlı olarak farklılık gösterir. Genellikle şekil sınıflandırmasında düzensiz şekilli, kitle halinde veya küresel halden bahsedilir. Düzensiz şekiller, daha çok kübik veya iğnemi yapıdaki malzemeleri ifade eder, kitle halinde toz ise en büyük ve en küçük tane boyutunun birbirine yakın olduğu tozları, küresel olanlar ise büyük oranda küresel formda olan tozları ifade eder. Toz metalurjisi ile imal edilen parçaların özelliklerini büyük oranda bu parçaların imalinde kullanılan tozların sahip olduğu özellikler belirlemektedir. Bu nedenle tozların özelliklerinin önemi ve aldıkları rolün iyi anlaşılması ve bazı uygun kantitatif karakterizasyon metodlarının uygulanması önemlidir. Toz özellikleri iki ana alt bölümde ele alınabilir. (Allen, 1997)

- Teknolojik özellikler:

- Toz akıcılığı

- Ham ve titreşimli yoğunluk

- Sıkıştırılabilirlik

- Fiziksel özellikler:

- Toz şekli

- Toz boyutu dağılımı

- Spesifik yüzey alanı

- Safsızlık (oksijen, karbon, Na, Ca, Fe miktarı)

Tozların fiziksel özelliklerinden olan toz şekli, toz boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı tozların, ham yoğunluğuna, sıkıştırılma işlemi sırasında kalıba akış davranışlarına, sıkıştırılabilirliğine ve sinterleme sonrası davranışlarına, örneğin dayanımlarına doğrudan etki etmektedir. (Allen, 1997)

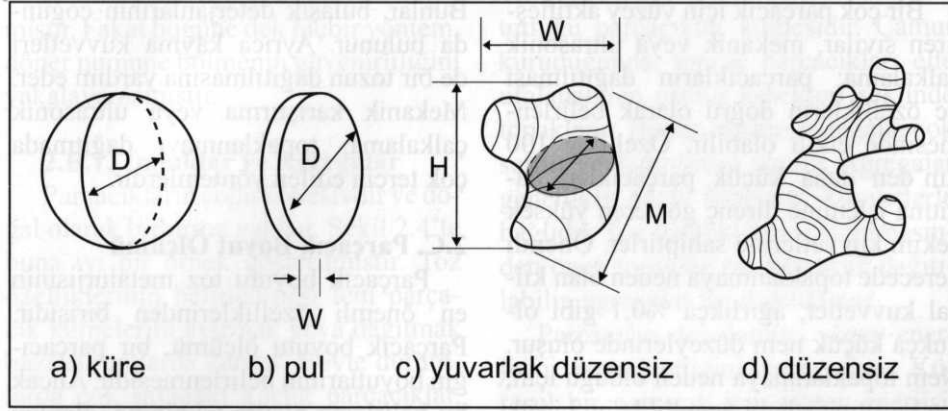
Tozların Karakterizasyonu: Toz partikülleri tek bir taneden oluşur. Taneler düzenli kristal yapıda olabilecekleri gibi amorf yapıda da olabilir. Taneler tek kristalli tek bir tane yapısında olabileceği gibi çok kristalli tane yapısına da sahip olabilirler. Toz taneleri bazen ikincil taneler oluşturabilir. Bu ikincil tane oluşumuna aglomerasyon denir ve daha çok kontrol edilemeyen toz üretim süreçlerinde istem dışı oluşur. Aglomerasyon, birden çok partikülün katı halde tek yapıda bir arada bulunmasıdır. Partiküller bir birlerine zayıf

bağlanmış ise aglomere, güçlü bir şekilde bağlanmışlarsa sertaglomere yani agreget denir. Tozların karakterizasyonunda önemli bir özellikte toz boyutudur. Toz boyutu daima uzunluk birimi olarak belirtilir. Bir çok metal ve seramik tozları bir mikrondan bir kaç yüz mikrona kadar değişen ebatlarda bulunur. Kırk mikron altı (<40 µm) tozlar elek altı tozlar olarak nitelendirilir ve tozların kuru olarak elenebilen minimum boyutudur. Şayet boyutla bağlantılı fiziksel bir tanımlama yapılacaksa toz şekli tanımlanabilir. Toz şekli önemli bir özellik olup uluslararası standartlarda basit kantitatif karakterizasyonla dentritik, çubuksu, yassı-tabakamsı, lifsi, küresel, açılı, düzensiz şekilli ve granül olarak nitelendirilmiştir. Tozun boyutla ilgili özellikleri iki faktör ile belirlenir: birincisi geometrik olarak şekli ve ikincisi ise bu faktörün statiksel dağılımı yani toz boyutu dağılımıdır.

2.4.1. Parçacık Boyut Ölçümü

Parçacık boyutu toz metalürjisinin en önemli özelliklerinden birisidir. Parçacık boyutu ölçümü, bir parçacığın boyutlarının belirlenmesidir. Ancak bu belirleme ölçüm tekniğine, ölçülen özgül parametreye ve parçacık şekline bağlıdır. Parçacık boyut analizi çeşitli tekniklerle gerçekleştirilebilir. Ancak, ölçülen parametrelerdeki farklılıklar nedeniyle, çeşitli parçacık boyut analiz tekniklerinin genellikle aynı sonucu vermediği bilinmelidir. Parçacık boyutunu ölçen cihazların çoğu tek bir geometrik parametreyi ölçer ve parçacık şeklinin küresel olduğunu kabul eder. Parçacık yüzey alanı, izdüşüm alanı, en büyük uzunluk, en küçük kesit alanı veya hacmi, analizlerde genellikle kullanılan parametrelerdir. Sonuçları yeterince anlamak için, varsayılan parçacık şekli ve ölçülen parametre ile ilgili ek bilgiler gereklidir. Şekil 2.32’te örnek boyut parametreleri verilmiştir. Küresel bir parçacık için boyut tek bir parametre olup, çap olarak verilir. Ancak, parçacık şekli daha karmaşık olduğunda, boyutu tek bir parametre ile belirlemek zordur. Yassı veya pul şeklinde bir parçacık göz önüne alındığında (Şekil 2.32 b); boyutu tanımlamak için çap ve genişliğin her ikisi de gereklidir. Şekil daha düzensiz olduğunda, olası boyut parametrelerinin sayısı artar. Taramalı elektron mikroskop kullanımı, varsayılan şeklin gerçek toz özelliğine ne kadar yakın olduğu hakkında bilgi verir. Küresel olmayan tozlar için, bu ölçülerin bazıları parçacık yönelimine bağlıdır. Bütün bu durumlarda aslında izdüşüm alanı, yüzey alanı veya hacim ölçülür ve her birinden eşdeğer bir küresel çap türetilir. Bu ölçümleri birleştirerek parçacık şeklini daha iyi tanımlayan oranlar oluşturmak mümkündür. Sonraki bölümlerde, parçacık boyutunu elde etmek için çeşitli ölçüm tekniklerinin nasıl yapıldığı açıklanmaktadır. Boyut; ölçülen özelliğe bağlı olduğundan,

farklı cihazlar kullanılarak elde edilmiş ölçüm sonuçları arasında farklılıklar bulunması yaygındır. (Anon., 2002)

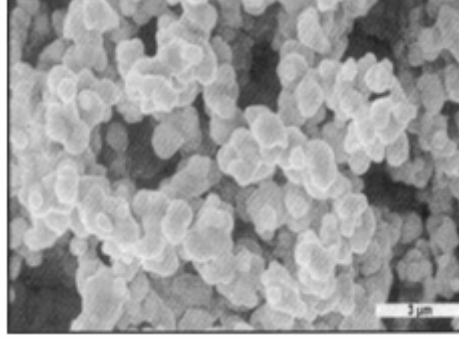


Şekil 2.32. Parçacık boyutu ölçümündeki zorlukların gösterilişi. (Anon., 2002)

2.4.2. Mikroskop ile İnceleme

Parçacık boyutu ölçmenin evrensel yolu, sayısallaştırılabilen veya dijital Ortama aktarılabilen bir görüntü elde edebilmektir. Basit bir yaklaşım, parçacık görüntülerinin üzerini çeşitli boyutlarda dairelerle örterek, her bir boyuttaki parçacık adedini saymaktır. Günümüzde bu otomatik görüntü analizi bir mikroskopta gerçekleştirilebilir. Bu analizi elle yapmak çok yorucu olduğundan, istatistiksel olarak anlamlı boyut belirleme, genellikle mikroskoba bağlı bilgisayarlar ile gerçekleştirilir. Analiz için görüntü; optik yansıtımlı ışık, geçirilen ışık, taramalı elektron veya geçirmeli elektron mikroskopları ile elde edilir. Cihaz seçimi parçacık boyutuna bağlı olup, mikroskobik inceleme birkaç nm boyuttan birkaç mm boyuttaki parçacıklara kadar uygulanabilir. (Beis et al, 2002)

Bununla birlikte yüzey yapısını gösterdiği ve bileşim analizinde X-ışınlarını kullanabildiği için, taramalı elektron mikroskoptaki daha derin görüntü alanı boyut analizinde önemli bir üstünlüktür. Çap, uzunluk, yükseklik veya alanın mikroskobik olarak ölçülmesi ile her bir boyutun göreceli frekansını gösteren frekans dağılımı elde edilir. Görüntü analizinde ilk aşama, tozu dağıtmaktır. Genellikle, Şekil 2.33’de gösterildiği gibi topaklanmış boyuttan tek bir parçacık boyutunu ayırt etmeyi zorlaştıran topaklanmalar olur.



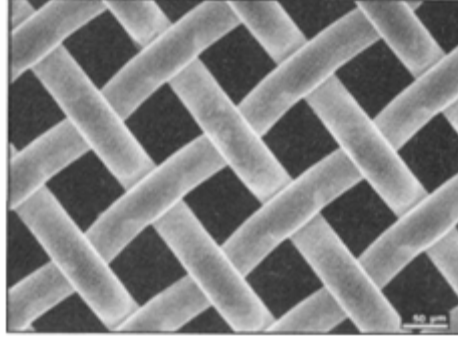
Şekil 2.33. Mikroskopik tekniklerle doğru bir boyut analizini engelleyen parçacıklar arası güçlü bağlara sahip, topaklanmış volfram tozu. (Beis et al, 2002)

Topaklanma, bir damla deterjan içeren suya toz ilavesinden sonra ultrasonik parçalama ile dağıtılır. Tek ve çoklu parçacıkların ayrımı, parçacık boyut analizinde yaygın bir problemdir. İki veya daha fazla küçük parçacığın büyük bir parçacık olarak sayılması, dağılımı büyük tozların lehine çevirir. Şekil ve yönelime bağlı parçacık boyutlarından kaçınmanın en iyi yolu, izdüşüm alanına dayalı eşdeğer küresel çap (D_A) gibi parametreler kullanmaktır. Böylece her bir parçacığın gölgesi alan olarak ölçülür ve gölge boyutu, bunun bir küreye ait olduğu varsayılarak çapa dönüştürülür. Eğer aynı zamanda en büyük ve en küçük boyutlar kaydedilirse (en büyük boyutun en küçük boyuta oranı görüntü boyutudur), boyuta karşı görüntü boyutunu veren boyut dağılım grafikleri elde edilebilir. Bu grafikler, farklı üretim tekniklerinin oluşturduğu parçacıkları ayrı bölgelerde kümelenmiş olarak gösterir.

2.4.3. Eleme

Elek analizi olarak da bilinen eleme, büyük parçacıkların boyut dağılımının ölçümünde kullanılan eski bir tekniktir. Eşit aralıklı tellerden oluşan bir kare ızgara Şekil 2.34'te gösterildiği gibi bir elek oluşturur. Elek boyutu birim uzunluktaki tellerin sayısından belirlenir. Açıklık boyutu, elek boyutu ile ters orantılı olarak değişir. Büyük elek değerleri (325 gibi), küçük açıklık değerlerini (45 μm) veya tersini belirtir. (Anon., 1984)

Elek boyutunun belirlenmesinde en yaygın kabul, bir inçteki tel sayısına dayanır. Örneğin 200'lük elek, doğrusal bir inçteki 200 teli ifade eder. Bu elek değeri, tel merkezleri arasındaki 127 μm aralığı verir.



Şekil 2.34. Parçacık boyut analizinde veya parçacık sınıflandırılmasında 200 'lük eleğin örgüsü. (Fotoğraf: Louis Campell)

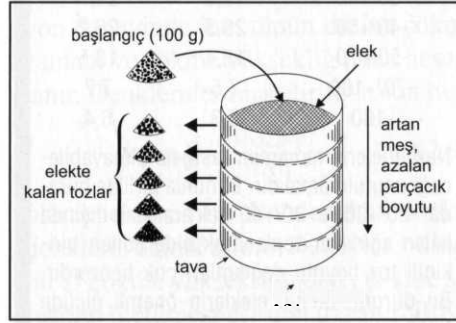
Fakat teller 52 μm çapında olduğundan, geriye kalan açıklığın boyutu 75 μm 'dir. Elek boyutları çok küçük açıklık boyutlarına gidemez. Sonuç olarak elek analizi genellikle 38 μm 'den daha büyük parçacıklara uygulanır. 5 μm 'ye kadar elektro-şekillendirilmiş elek boyutları mümkündür. Fakat parçacık topaklanması ve parçacığın eleğe adhezyonu nedeni ile daha küçük boyutlu elektro şekillendirilmiş eleklerin genellikle pratik olarak kullanımı yoktur. Çizelge 2.8'te ISO standart elek serisinin açıklık boyutları görülmektedir. Bu elek serileri, ikinin dördüncü kökü oranında nominal aralıklı açıklıklara sahiptir (1,19 boyut oranı, elek açıklıkları arasında 1,7 kütle oranına karşılık gelir). Elek analizi, eleklerin azalan elek açıklıklarında istiflenmesiyle başlar. (Anon., 1984)

Çizelge 2.8. Standart elek boyutları (Anon., 1984)

Elek boyutu	Açıklık, μm	Elek boyutu	Açıklık, μm
18	1000	100	150
20	850	120	125
25	710	140	106
30	600	170	90
35	500	200	75
40	425	230	63
45	355	270	53
50	300	325	45
60	250	400	38
70	212	450	32
80	180	500	25
		635	20

Şekil 2.35'te gösterildiği gibi, en küçük açıklık boyutu en alttadır. Toz, en üstteki eleğe konur ve elek takımı 15 dakika süre ile sarsılır. Parçacık boyut analizi için 20 cm çapında

elekler kullanıldığında, 100 g toz numunesi genellikle yeterlidir. Titreşimden sonra, her bir boyut aralığındaki toz miktarı tartılır ve aralıktaki yüzde, her bir bölüm için hesaplanır. Bir elekten geçen toz - işareti ile, eleğin üzerinde kalan ise + işareti ile belirtilir.



Şekil 2.35. Elek takımı. (Anon., 1984)

Örneğin, -100/+200 eleklik toz, 100 boyutlu bir elekten geçmiş, fakat 200 boyutlu elekten geçmemiştir. Dolayısıyla parçacıklar 150-75 μm boyut aralığındadır. 45 μm 'den (-325 elek) küçük tozlar genellikle elek altı toz olarak adlandırılır. Eleme işlemi yaygın olarak kullanılmasına rağmen, önemli bir hata eğilimine sahiptir. Eleklerin örgü toleransı olarak, ortalama açıklık boyutunda %3-%8 arası bir değişime izin verilir. Ayrıca bir açıklık, belirtilen elek boyutundan %25-%50 daha büyük olabilir. Bu tür hatalar, eleğin üstünde kalması gereken parçacıkların elekten geçmesine ve küçük parçacık olarak sayılmalarına yol açar. Bu etkenler belirgin boyut bölümlerinden çok, belirgin olmayan geçiş noktaları yaratır. Elek analizi ile ilgili başka sorunlar da vardır. Çok kısa eleme süresi, küçük parçacıkların elek serisinin tamamından geçmesi için yetersiz olacaktır. Çok uzun eleme süresi ise parçacıkları aşındıracak boyut dağılımını belirgin biçimde daha küçük boyutlara doğru kaydırarak küçük parçacıkların oluşmasına yol açacaktır. Diğer bir zorluk ise, özellikle çok küçük elek açıklıklarında yapılan aşırı yüklemidir. Küçük parçacıkların elek açıklıklarından geçişine engel olan aşırı yükleme, elek üzerine çok fazla toz konulduğunda meydana gelir. Bu ise, tozun sınırlayıcı elek boyutuna ulaşmasını engelleyerek, boyuta ait verileri daha büyük toz boyutlarının lehine büyütür. Bu zorluklar sebebiyle, standartlaştırılmış test yöntemleri kullanmak önemlidir. Testin tekrarlanabilirliği (aynı kişi aynı test) %1 'lik bir değişim ile iyidir. Fakat aynı tozu kullanan farklı laboratuvar testleri arasında %8'lik bir boyut değişimi gözlenmiştir. Aynı yöntem ve elekler kullanılarak sonuçlar arasındaki fark %4'lük bir hataya düşürülmüştür. Fakat laboratuvarlar arası elek

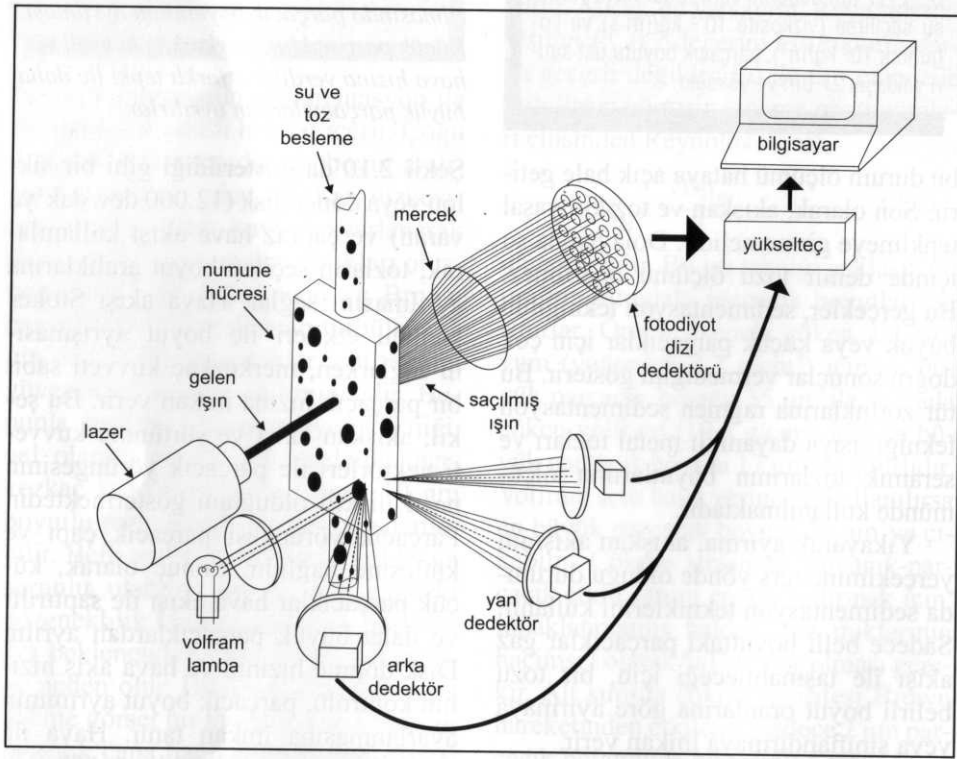
paylaşımı olağan bir durum değildir. Bu yüzden eleme boyut sonuçlarında %1'den daha iyi doğruluk beklemek anlamsızdır ve %8 hata yaygındır. Eleme işlemi, boyutlarına göre ayrılmış tozları elde etmek için de kullanılır. Bu uygulama, sınıflandırma olarak adlandırılır. Bir elek üzerinde kalan belirli boyuttaki parçacıklar, filtrelerde olduğu gibi kontrollü mikroyapıların oluşturulmasında yararlıdır. Sonuç olarak eleme, belirli boyuttaki parçacıkların ayırımında kolaylık sağlar. Böyle durumlarda eleklerin çapı 2 m'ye kadar çıkabilir. (Bernhardt, 1994)

2.4.4. Sedimentasyon

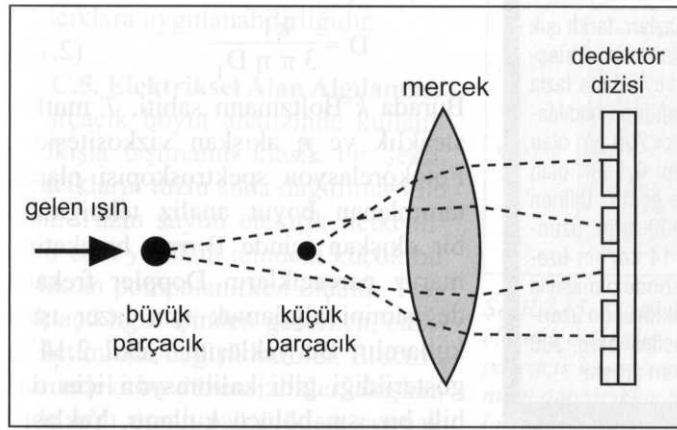
Sedimentasyon ile parçacık boyut analizi küçük parçacıklara uygulanabilir. Bir sıvı veya gaz içinde çöken tozlar, parçacık boyutu ve akışkan vizkositesine bağlı olarak bir son hıza ulaşır. Böylece lise fiziğinin aksine, serbest düşen cisimler sürekli ivmelenmez, ancak bir son hıza kadar ivmelenirler. Bu esasa göre, parçacık boyutu çökme hızından hesaplanabilir. Serbest düşme veya sedimentasyon teknikleri, parçacık yoğunluğu ve merkezkaç kuvvetine bağlı olarak, 0,02-100 µm parçacık aralığını kapsayacak şekilde ayarlanabilir. Su içinde yerçekimi etkisinde çökmenin gerçekleştiği sedimentasyon analizi, sadece yaklaşık 1-20 µm boyut aralığında uygulanabilir. Tekniğin 1 µm'den küçük parçacıklara uygulanabilmesi için merkezkaç kuvveti, 20 µm'den büyük parçacıklara uygulanabilmesi için ise vizkositesi sudan daha yüksek bir akışkan gerektirir. Sedimentasyon ile parçacık boyut analizi, tozun bir çökme tüpünde dağıtılması ile başlar. Test genellikle su gibi bir akışkan içinde yapılır, fakat daha küçük parçacıklar için hava kullanılabilir. Çökme zamanına karşı, tüpün dibine çöken tozun hacim veya ağırlık ölçümleri, parçacığın boyut dağılımını hesaplamaya imkan verir. Başka bir seçenek, ışık veya X-ışınlarına göre akışkanın bulanıklığının izlenmesini içerir. Parçacıklar dibe çökerse geçirgenlik artar. En küçük parçacıkların çökmesi hayli fazla zaman alırken, en hızlı çöken parçacıklar en büyük olanlardır. Akışkan ve toz kimyasal tepkimeye girmemelidir. Dolayısıyla su içinde demir tozu ölçümü önerilmez. Bu gerçekler, sedimentasyon tekniğinin büyük veya küçük parçacıklar için çok doğru sonuçlar vermediğini gösterir. Bu tür zorluklarına rağmen sedimentasyon tekniği, ısıya dayanıklı metal tozları ve seramik tozlarının boyutlarının ölçümünde kullanılmaktadır. Yıkayarak ayırma, akışkan akışının yerçekimine ters yönde olduğu durumda sedimentasyon tekniklerini kullanır. Sadece belli boyuttaki parçacıklar gaz akışı ile taşınabileceği için, bir tozu belirli boyut oranlarına göre ayırmaya veya sınıflandırmaya imkan verir. (Jillavenkatesa et al, 2001)

2.4.5. Işık Saçılımı ve Kırınımı

Otomatik parçacık boyut analiz cihazları, parçacıkları hareketli bir akışkan içinde dağıtır ve dağılmış olan bu parçacıklar bir dedektörün önünden geçirilir. Akıntı tekniklerinin çoğu akışkan içinde hacimce %1'den daha az katı kullanır. Kullanıldığı fizik yasalarına bağlı olarak dedektör, parçacık boyutu ile orantılı olan ışık saçılması, elektrik iletkenliği veya diğer sinyallerdeki değişimleri ölçer. Kabarcıklar gibi yapay süreksizlikler var ise, bu durum hataya sebep olur. Akıntı yöntemlerinin önemli bir üstünlüğü büyük dinamik orandır. Bu oran aynı anda ölçülebilen en büyük parçacıkların en küçüklere göre oranı olarak tanımlanır. Çoklu dedektörleri kullanan lazer cihazlarında dinamik oran 7000-8000 değerleri kadar büyük olabilir. En etkili akıntı tekniği, ışık saçılması esasına dayanır. Tek renkli lazer ışığı ve dağıtılmış parçacıklar kullanan düşük açılı Fraunhofer ışık saçılımı, otomatik boyut analizlerinde yaygın olarak kullanılır. Dağıtılmış parçacıklı bir akıntı, Şekil 2.36'da şematik olarak gösterilen bir dedektör sisteminin önünden geçirilir. Parçacık lazer ışınının önünden geçerken, parçacık boyutuna özgü bir saçılma işareti yaratır. Bu işaretler fotodiyot dedektör dizisi kullanılarak toplanır. Lazer ışığı ile saçılma açısı, Şekil 2.37'de gösterildiği gibi parçacık çapı ile ters orantılı olarak değişir. Bundan başka, saçılan sinyalin şiddeti parçacık çapının karesiyle değişir. Açılı ve şiddet verilerinin bilgisayarda analizi parçacık boyutunu verir. Cihaz tasarımına bağlı olarak dinamik oran 30 ile 500 aralığında değişebilir ve bu diğer bir çok otomatik cihazlardan daha fazladır. Fraunhofer ileri saçılımı 1-200 µm boyut aralığında uygulanır. En küçük parçacıklar, algılanan lazer ışığının dalga boyunun en az iki katı olmalıdır. Parçacık boyut analizinde kullanılan diğer yaklaşımlarda olduğu gibi, parçacık şekli küresel kabul edilir. Topaklanmayı algılamak zordur, fakat uygun dağıtma ve ultrasonik topak dağıtma ile topaklanma en aza indirilebilir. Veri toplama kolay olduğu için, teknik yaygın olarak kullanılmaktadır. (Luerkens, 1991)



Şekil 2.36. İleriye doğru lazer ışık saçılması ile parçacık boyut analizinin prensibi. (German, 2007)

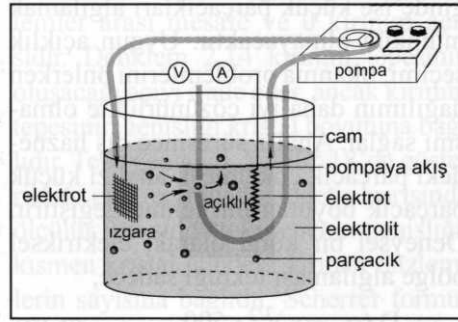


Şekil 2.37. Lazer ışık saçılmasına dayanan parçacık boyut analizi (German, 2007)

2.4.6. Elektriksel Alan Algılaması

Parçacık boyut analizinde kullanılan akışla taşımanın klasik bir şekli, parçacıkların tuzlu suda dağılması ile başlar. Tuzlu suyun elektrik iletkenliği, bir cam yalıtkan içindeki

küçük bir açıklıktan pompalanırken ölçülür. Parçacık açıklığın içinden geçerken, elektrik iletiminde değişiklik olur. Elektrik iletimindeki bu düzensizlikler, akışkan içinde asılı duran parçacıkları saymak ve boyut belirlemek için kullanılır. Bu yaklaşım ilk olarak kan hücresi analizi için geliştirilmiş (insan alyuvarları 7,5 μm 'dir), ancak daha sonra bir çok tozun ölçümünde kullanılmıştır. Bu cihazın ana özellikleri Şekil 2.38'de verilmiştir. İletken olmayan cam tüp içindeki dar bir açıklık, küçük bir basınç farkı altında tuzlu suyun akışını taşır. Tüpün dışındaki ve içindeki elektrotlar arasından elektrik akımı geçirilir. Açıklık iletkenliğindeki değişim parçacık hacmi ile orantılı olup, iletkenlik atımları eşdeğer küre çapını veren parçacık hacmini ölçmek için kullanılır. Bu teknik, kalibrasyon işlemleri ve uygun açıklık çapının seçimi ile (en büyük parçacık boyutunun yaklaşık 1,6 katı) her biri için dinamik oranın yaklaşık 30 olduğu, çok çeşitli boyut aralıklarına uygulanabilir. En düşük parçacık boyut kapasitesi 0,5 μm 'dir. (Pittenger, 2002; Pittenger, 2003)



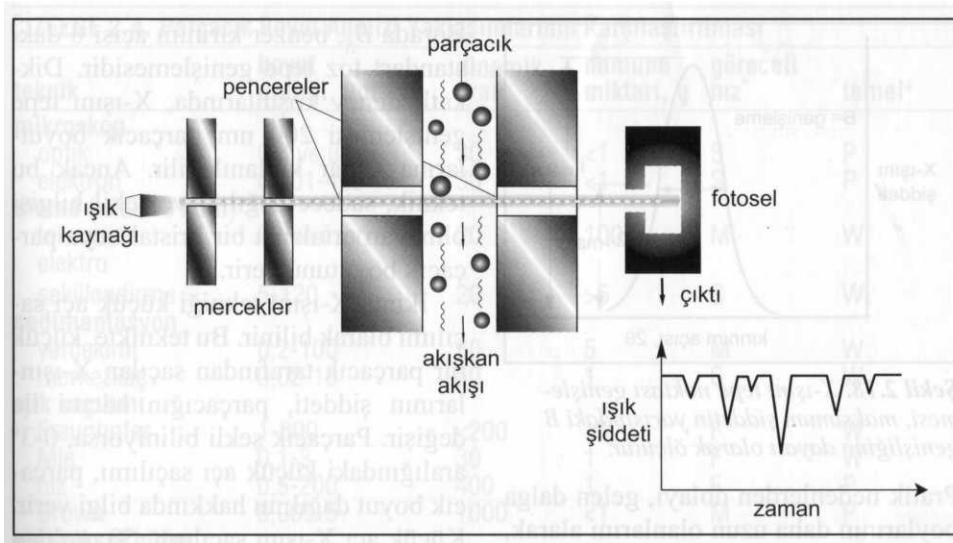
Şekil 2.38. Küçük bir açıklık bölgesindeki elektrik iletkenliği değişimlerini kullanan parçacık boyut analiz prensibi. (Pittenger, 2002; Pittenger, 2003)

Volfram gibi yüksek yoğunluklu malzemelerde parçacık çökmesi hızlıdır. Bu durumda ölçüm tekniği 6 μm 'den küçük ancak 0,5 μm 'den büyük parçacıklarla sınırlıdır. Ölçümlerde diğer bir zorluk da, açıklık içinde çok sayıda parçacık olmasını veya çakışmayı önlemek için, düşük toz konsantrasyonunun sağlanmasıdır. Deneyimler, cihazların elektrik gürültüsü ve açıklık tıkanmasına karşı duyarlı olduğunu, bu yüzden boyut verilerinin dikkatli bir şekilde alınması gerektiğini göstermiştir. En iyi sonuçlar, genellikle seramik ve polimerler gibi düşük yoğunluklu malzemelerde elde edilir. (Pittenger, 2002; Pittenger, 2003)

2.4.7. Işık Engelleme

Işık engelleme esasına dayalı parçacık boyut analizi, yukarıda tanımlanan elektriksel bölge algılaması tekniğine benzer başka bir akışla taşınmalı analiz tekniğidir. Şekil 2.39'da

gösterildiği gibi bir ışık demeti, dağıtılmış parçacık akışı ile kesilir. Pencerenin önünden geçen bir parçacık, ışığın fotosel dedektörüne ulaşmasını kısmen engeller. Parçacık şekli küresel kabul edilerek, engellenen ışık miktarı eşdeğer dairesel kesit alana eşitlenir. Bu teknikteki dinamik oran, en büyük parçacık boyutunun en küçük parçacık boyutuna oranı, 45'tir. En düşük alt boyutun 1 μm olduğu parçacık boyutu optik çözünürlükle elde edilir. Açıklığın tıkanması ve çakışma sorunlar yaratır. Parçacık dağıtımı ve akışkan içindeki seyreltme, çakışmaların önlenmesi için önemlidir. Veriler elde edilirken, sayımlar her bir boyuttaki parçacıkların sayısına göre sınıflandırılır. (Rhodes, 1990)



Şekil 2.39. Işık engellenmesine dayalı parçacık boyut analizi. (Rhodes, 1990)

2.4.8. X-Işını Teknikleri

Çok küçük parçacıkların ortalama boyutunu ölçmek için iki X ışını tekniği uygulanır. Çizgi genişlemesi daha yaygın yaklaşımdır. Bir kırınım deseninde tepenin genişlemesinin birkaç nedeni vardır. Bunlardan biri küçük kristal boyutudur. Kristal küçük olduğunda, Bragg şartını sağlayan açılarının biraz ötesinde bozucu girişim etkin değildir. (Rhodes, 1990)

2.4.9. Parçacık Boyutu Verileri

Parçacık boyut verileri toplandıktan sonra dağılım analiz edilir. Bazen parçacık boyut dağılımı, her bir boyut artışıdaki parçacıkların sayısı veya miktarını gösteren bir histogram veya frekans çizimi olarak verilir. Böyle çizimlerde; mod tepe parçacık boyutu,

ortalama ise merkezi boyuttur. Noktaları birleştirmek hatalıdır. Bunlar çubuk grafiklerdir ve bir çubuk grafiğe eğri uydurma çabası, özellikle de aralık genişlikleri değiştiğinde, yanlış yorumlamalara sebep olur. Eleme işleminden sonra her bir elekte kalan toz ağırlığını veren Çizelge 2,9'daki elek analizi verilerini göz önüne alalım. (Anon., 2002)

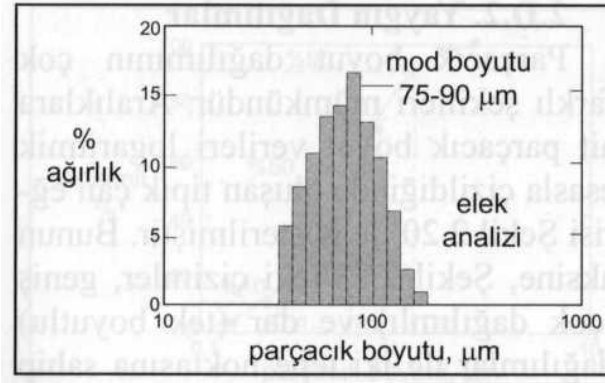
Çizelge 2.9. Örnek parçacık boyut dağılımı verileri (Anon., 2002)

Elek Boyutu	Açıklık (µm)	Kalan Ağırlık (g)	Aralık Yüzdesi	Birikimli Yüzde
70	212	0,0	0,0	0,0
80	180	1,1	0,9	0,9
100	150	3,0	2,5	3,3
120	125	8,7	7,1	10,4
140	106	13,2	10,8	21,2
170	90	16,5	13,5	34,7
200	75	20,8	17,0	51,7
230	63	18,0	14,7	66,4
270	53	16,9	13,8	80,2
325	45	13,6	11,1	91,3
400	38	10,8	8,8	100,0
500	25	0,0	0,0	100,0

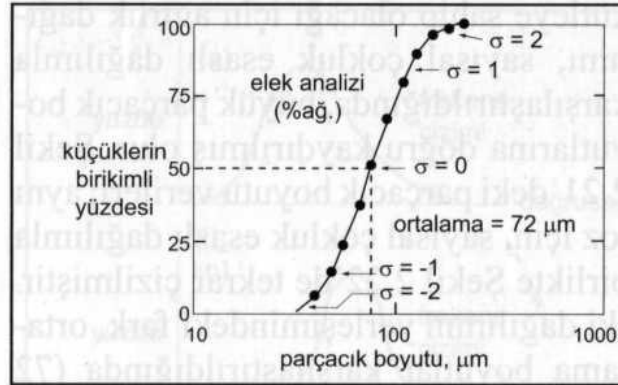
Analizdeki ilk iş, her bir kademedeki ağırlığı toplam numune ağırlığına bölerek verileri kademeli yüzdelere çevirmektir. Bu veriler için histogram, elek açıklık boyutuna karşı kademeli yüzdelere çizilerek oluşturulur. Çizelge 2,9'daki veriler için böyle bir çizim Şekil 2.40'da verilmiştir. Bu çizim için parçacık boyutunun logaritmik ölçekte gösterildiğine, böylece kademe genişliklerinin aynı boyutta görüldüğüne dikkat edilmelidir. Birçok durumda tozlar, logaritmik boyut ölçeğinde çizildiğinde çan şeklinde bir eğri oluşturur. Böyle dağılımlar logaritmik normal dağılım olarak adlandırılır. (Anon., 2002)

Birikimli parçacık boyut dağılımı, aralıktaki yüzdeleri toplayarak ve düşük kademeli parçacık boyutuna karşı birikimli yüzdeyi çizerek oluşturulur. Ham verilerin geliştirilmesi ana hatları ile Çizelge 2,9'da, sonuçların çizimi ise Şekil 2.41'de gösterilmiştir. Elek analizinden elde edilen bilgi, toz ağırlığı açısından özgül elek boyutlarından daha büyüktür. Şekil 2.41'de bilinen noktaları birleştirmek için düzgün bir eğri kullanılmıştır. Düzgün eğrinin her bir aralık için ortadaki bir boyuttan değil de, düşük boyutlardan geçtiğine dikkat edilmelidir.

Düzdün bir birikimli parçacık dağılımında, ortalama boyut %50 değerine karşılık gelir. (Watts and Carney, 1991)



Şekil 2.40. Çizelge 2.9'daki eleme işlemi verilerinin logaritmik esaslı parçacık boyutu eksenli histogram çizimi. (German, 2007)



Şekil 2.41. Çizelge 2.9'daki veriler için birikimli parçacık boyutu dağılımının çizimi (Watts and Carney, 1991)

2.5. TOZ METAL PARÇA ÜRETİMİ

Toz metalurjisi parça üretimi nihai ölçülerde ve hassas boyutlarda parça üretimine imkan verdiği için çok önemli, üretim miktarı ve karmaşıklığı göz önüne alındığında oldukça ekonomik sayılabilecek bir üretim tekniğidir. T/M parça üretimi de çeşitli aşamalardan oluşmaktadır. Bunlar, karıştırma, presleme, sinterleme ve sinterleme sonrası işlemler.

2.5.1 Karıştırma

Metal tozuna, varsa istenilen alaşım elementleri ilave edilir. Tozlarla birlikte uygun bir yağlayıcı da belirli oranlarda (max % 0,5–1,5) olmak üzere ilave edilir, yağlayıcı olarak metal stearatlar ve mum kullanılır. Yağlayıcı kullanılmasının temel nedeni, sıkıştırma esnasında tozun kalıp cidarlarına yapışmasını engellemek ve tozların birbiri üzerinde daha rahat kaymasını ve şekil almasını ve preslenmiş parçanın kalıptan çıkışını kolaylaştırmaktır. Bunun faydası yoğunluğun her tarafta mümkün olduğunca aynı olmasını sağlamaktır. Karıştırma yönteminde önceden alaşımı yapılmış tozlar kullanmaksızın karıştırma sırasında alaşım yapma imkanı vardır. Demir tozlarının bu şekilde çok sıkışmaları ve alaşım elementlerinden dolayı sertleşmeleri önlenmiş olur. Ana alaşım elementi olan karbon toz grafit halinde karıştırılır. (Baksan ve Gürler,1999)

2.5.2 Presleme (Sıkıştırma)

Sıkıştırma çelik veya karbür kalıplar içinde 300–800 MPa gibi basınçlarla yapılır. Karmaşık şekilli parçalar tek operasyonla dakikada 25 parça hızla üretilebilir. Parçalar sinterleme öncesi sıkıştırma sonucu yeterli mukavemeti aldıklarında kalıptan çıkarılır. İyi bir sıkıştırma ile neredeyse teorik özgül ağırlığa yakın yoğunlukta parça üretimi mümkün olabilir. Örneğin 800 MPa basınçta, demir tozları 7,3 g/cm³ gibi teorik özgül ağırlığın yaklaşık % 93 ü sağlanabilir. Sıcak sıkıştırma denilen alternatif sıkıştırma işlemi ile T/M parçanın özgül ağırlığı 0.2 g/cm³ kadar artırılabilir. Sıcak sıkıştırma işleminde toz karışımı özel bir yağlayıcı ile yağlanır ve kalıplar yaklaşık 130–150 °C sıcaklığında işlem tamamlanır. Sıcak sıkıştırma işleminin avantajlı yanı, sinterleme öncesi parça daha yüksek mukavemete sahip olduğu için bazı talaş kaldırma işlemleri yapılarak takım ömrünü artırmasıdır. (Baksan ve Gürler,1999)

2.5.3 Sinterleme

Sinterleme sıkıştırılmış parçaların mukavemet kazandığı bir ısıl işlemdir. Demir esaslı alaşımlar için sinterleme sıcaklığı genellikle 1100–1150 °C arasındadır. Bazı durumlarda sinterleme sıcaklığı 1250 °C a kadar çıkabilir. Sinterleme işleminin süresi uygulamanın çeşidine göre 10 ila 60 dakika arasında değişebilir. Sinter fırınlarında kullanılan bant genellikle elek tipindedir ve malzemeler bir kap içine yerleştirildikten sonra bant üzerine

yerleştirilir. Diğer tip (arabalı, askılı vs.) fırınlar da kullanılmaktadır. Sinterleme sırasında oluşacak oksidasyonu engellemek için kullanılan atmosferler kırılmış amonyak veya azot gibi atmosferlerdir. Sinterlenmiş parçalarda örneğin demir esaslı alaşımlarda karbon içeriğinin kontrolü nihai özellikler açısından önemlidir. Sinterleme işlemi aşağıdaki kademelerden oluşur.

- Mumun giderilmesi
- Sinterleme
- Soğutma

Mumun giderilmesi bölgesinde yağlayıcının uçması sağlanır. Aynı anda toz tanecikleri üzerindeki oksitler fırın içinde redüklenirler ve birbirine temas eden taneciklerde ilk bağlanma başlar. Sinterlemenin ana mekanizmaları yüzey ve hacim difüzyonudur. Difüzyon ile katkı maddelerinin toz içine difüze olmaları sağlanır. Termodinamik kurallarına göre enerjiyi minimize edebilmek için porozitelerin yuvarlanması ve küçüklerin büyüklerin gelişimine yardımcı olabilmek için kaybolduğu gözlenir. Sinterleme fırınının soğutma bölgesinde, parçaların hava ile temas ederek oksitlenmelerini engellemek amacıyla oksitlenmeden koruyucu bir gaz altında soğumaları sağlanır. Soğuma hızı 850–500 °C civarındadır ve malzemenin mekanik özellikleri meydana gelen faz dönüşümleri nedeniyle soğutma hızı ile yakından ilişkilidir. Sinterleme sırasında boyutta orta derecede değişim görülür. Birçok malzeme küçüldüğü halde, bakır gibi bazı alaşımlarda boyutta artış görülür. Baskı kalıbı tasarlanırken bu değişimlerin de göz önünde bulundurulması gerekir. (Ersümer, 1970)

2.5.4 Sinterleme Sonrası İşlemler

2.5.4.1 Gözeneklerin Doldurulması

Parçanın yapıldığı malzemenin sinterleme sıcaklığından daha düşük ergime sıcaklığına sahip metal ile gözeneklerin doldurulması esasına dayanır, örneğin demir esaslı alaşımlarda genellikle sinterleme esnasında bakır kullanılarak gözeneklerin dolması sağlanır. Gözeneklerin doldurulması, geçirgenliği azaltır ve mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlar, fakat göz önüne alınması gereken bir konu da bu sırada parça

boyutlarında değişim görölmesidir. Bu işlemin diğer bir faydası da ısıtıl işlem sırasında istenen tabaka kalınlığının hesaplanmasında porozite olmadığı için kolaylık sağlamasıdır.

2.5.4.2 Yağ Emdirme

Sinterlenmiş parçaların korozyona karşı direncini artırabilmek için yağ veya metal olmayan maddeler emdirilmesi yoluna gidilebilir. Kendinden yağlamalı yataklar sadece T/M metodu ile yapılabilir, bu yataklarda porozitelerin içine yağ emdirilmek suretiyle yağlamasız yatak yapımı gerçekleştirilir. (Uygur, 1996)

2.5.4.3 Son Ölçüye Getirme ve Baskı

Son ölçüye getirme ve baskı sinterleme sonrası uygulanan ilave presleme işlemleridir. Son ölçüye getirebilmek ve yüzey kalitesini artırabilmek için orta kuvvette presleme işlemi yapılarak çok hafif plastik deformasyon sağlanır. Baskı işleminin iki amacı vardır; hem boyut hassasiyetini artırmak, hem de parça yoğunluğunu artırmaktır. Bu iş için alışılmamış presler kullanılır. (Uygur, 1996)

2.5.4.4 Buharla İşlem

Sadece demir esaslı alaşımlara uygulanır, bunun için parçalar 550 °C sıcaklığa kadar ısıtılır ve sonra parça üzerine su buharı gönderilir, böylece parça üzerinde ve boşluklarında Fe₃O₄ oluşması sağlanır. Bu işlemle parçanın korozyon direnci, sertliği, aşınma direnci ve basma yüklerine karşı direnci artırılmış olur. (Uygur, 1996)

2.5.4.5 Tekrar Presleme

Mekanik ve manyetik özellikler gibi özellikler açısından bir önem arz ediyorsa parçaya tekrar presleme işlemi uygulanır ve böylece istenen özelliklerin elde edilmesi sağlanır. Preslenmiş parçaların 700–800 °C de ön sinterlenmesinde ilave edilen yağlayıcılar yanarak uzaklaşır ve parçada yeniden kristalleşme gerçekleşir. İşlem sırasında oluşan sertleşme ve iç gerilimler sonrası parçaya tekrar eski sünekliğini ve yoğunluğunu kazandırabilmek gerekir. Bu nedenle yeniden presleme yapılır ve parça bundan sonra sinterlenir. (Baksan ve Gürler,1999)

2.5.4.6 Talaş Kaldırma İşlemleri

T/M ile üretilmiş parçalar her ne kadar karmaşık şekilli ve hassas toleranslarda yapılabilseler de yine de bazı kısıtlamalar olabilir. Bu nedenle delme, talaş kaldırma, dış açma gibi bazı talaşlı imalat metotlarının şekillendirme kalıpları üzerinde bulunması mümkün değildir. Sinterlenmiş parçalar için uygulanan işlem hızları aynı bileşimde dövme olarak imal edilmiş parçalara göre daha düşüktür, bu nedenle işlem hızları seçilirken buna dikkat edilmesi gerekir. Kesici takım ömrünün artırılması için tozların içine talaşlı imalatı kolaylaştırıcı MnS ilave edilir. Sinterleme sonrasında da yapıda bu katkıları kaldığı için talaşlı imalatı olumlu yönde etkiler. (Baksan ve Gürler,1999)

2.5.4.7 Çapak Alma

Çapak alma işlemi presleme sonrası parça üzerinde oluşan çapakların giderilmesi işlemidir. En genel uygulama tambur içinde aşındırıcı toz kullanarak yapılan çapak alma işlemidir. (Uygur, 1996)

2.5.4.8 Birleştirme ve Montaj

Büyük ve karmaşık şekilli parçalar birleştirmek suretiyle montajı gerçekleştirilebilir. Birleştirme için kullanılan yöntemler; difüzyonla birleştirme, sinter braze veya lazer ile kaynaktır. (Baksan ve Gürler,1999)

2.5.4.9 Isıl İşlem

T/M ile üretilmiş parçada faz dönüşümleri parça içindeki porozite ile değil, parçayı oluşturan tozların bileşimi ve homojen olması ile ilgilidir. Bu nedenle her türlü T/M ile üretilmiş parçaya ısıl işlem uygulanabilir. Su verme ile sertleştirme ve temperleme işlemleri sonucu T/M parça mukavemetinde ve aşınma direncinde artış olurken sünekliğinde ise azalma görülür. T/M ile üretilmiş parçalara genellikle karbürleme ve karbonitrürasyon gibi yüzey sertleştirme işlemleri uygulanır. (Baksan ve Gürler,1999)

2.5.4.10 Yüzey Kaplama İşlemi

Eğer malzemenin korozyona karşı daha dirençli olması isteniyorsa elektroliz ile yüzey kaplaması yapılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta elektrolitin T/M parçanın boşluklarına girerek olumsuz etkilere neden olmasını engellemektir. Bunun için daha önce bahsedildiği gibi gözeneklerin doldurulması gerekir. (Baksan ve Gürler,1999)

2.6 T/M'NİN DÜNYADAKİ ÜRETİM VE KULLANIM DURUMU

Toz metalurjisinin ileriki yıllarda kullanımı daha da artarak devam edeceği kuşkusuzdur. Çünkü toz metal dövme, sıcak izostatik presleme, yüksek sıcaklıkta sinterleme gibi işlemler T/M yöntemleri uygulama sahalarının giderek artmasını sağlamaktadır. Bu da T/M ile üretilmiş yeni parçaların artması ve yeni pazarlar meydana gelmesi demektir. Bu nedenle üreticiler yeni üretim tesisleri yatırımlarına ağırlık vermektedirler. Yabancı ülkelerde bu konudaki yatırımlar bu kadar büyük boyutlarda olmasına rağmen ülkemizde halen endüstriyel olarak toz metal üretimi ciddi olarak ele alınmamıştır. Gerek üniversitelerimizde gerekse sanayide kullanılan tozlar halen yurtdışından getirilmekte ve memleketimizde işlenerek nihai ürün haline getirilmektedir. Savunma sanayi sektöründe, örneğin jet uçak motorları tamirinde hiç de azımsanmayacak miktarda toz metal termal spray tekniği ile kullanılmaktadır. Bakır ve bakır esaslı alaşım tozları, alüminyum ve paslanmaz çelik pazarları 2000 yılından itibaren giderek genişlemektedir. Alüminyum tozlarından, boyalar, kaplamalar, alaşım elementi olarak kimyasallar, katı füze ve roket yakıtları, patlayıcılar ve piroteknik uygulamalarda, T/M parçalar ve kompozit malzeme üretiminde giderek artan oranda faydalanılmaktadır. T/M den yapılmış alüminyum parçalar otomobil üreticilerinin ilgisini çekmektedir. Uygulama olarak kam mili yatakları, ayna parçaları, amortisör parçaları, pompalar ve bağlantı kolları sayılabilir. Paslanmaz çeliklerde ise daha çok 400 serisi ekzost flanşlarında, ABS sistemlerinin sensor parçalarında giderek kullanımı artmaktadır. Paslanmaz çelikler ayrıca kilitlerde ve bazı parçalarda kullanılabilir. Avrupa'da da T/M parça üretimi giderek artmaktadır. Sonuçta global olarak bu sektörde genişleme görülmektedir. Bu konuda özellikle GM, Ford, Daimler-Chrysler, Toyota, Honda, BMW ve Volkswagen gibi otomotiv firmaları önemli adımlar atmaktadırlar. T/M aynı zamanda stratejik bir yöntemdir, çünkü bu üretim tekniği daha önce bahsettiğimiz gibi birçok üretim tekniğinden avantajlı olabilecek yönlerinin yanı sıra üretimi zor olan parçaların üretiminde adeta tek üretim tekniği olarak görülmektedir. Bu

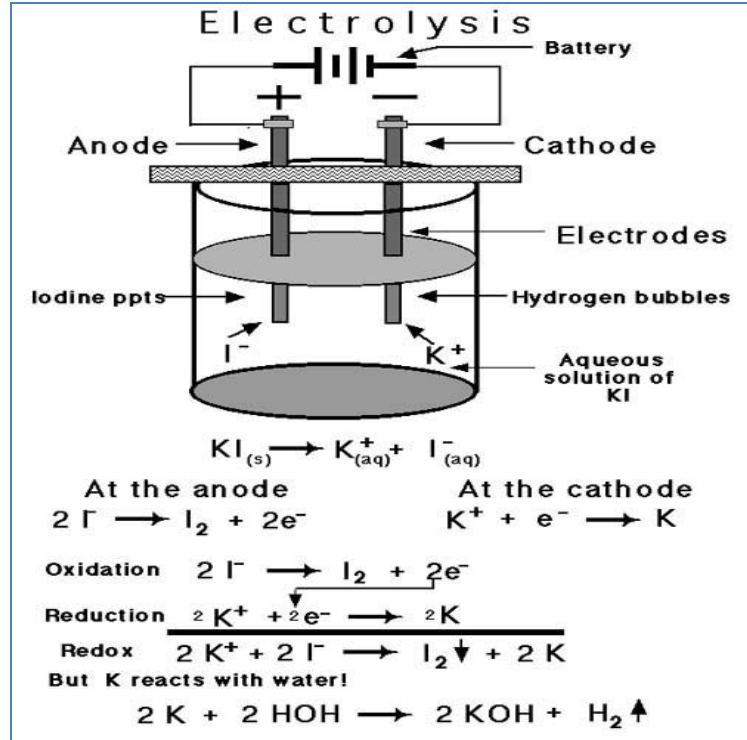
Üretim tekniği ile beraber kullanılan yöntemleri de bu konuda sürüklemekte ve onları da önemli uygulamalar olarak karşımıza çıkarmaktadır, örneğin sıcak izostatik presleme, püskürtme ile şekillendirme, termal spray, soğuk şekillendirme ve mikron altı boyutta parçaların işlenmesi verilebilir. Sıcak izostatik presleme ile üretilen süper alaşım T/M parçalar uçakların motor parçaları, motor parçalarının tamiri, petrokimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Roket ve füzelerde alüminyum ve magnezyum metal tozlarının katı yakıt olarak kullanımı ise son yıllarda giderek artmaktadır. Keza yakıt malzemesi dışında diğer patlayıcı ve piroteknik uygulamalar toz metal uygulamalarının önemini artırmaktadır. (Baksan ve Gürler,1999)

BÖLÜM 3

ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE TOZ ÜRETİM TEKNİĞİ

3.1. ELEKTROLİZ NEDİR?

Bir elektrik akımı tarafından aşılın bir elektrolitin uğradığı ayrışmaya elektroliz denir. Elektroliz, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi akımın elektrolit içinde iletilmesiyle birlikte gelişir. Elektrolit, çoğunlukla bir tuz eriyiğinin sulu çözeltisi halindedir. Volta pilinin bulunmasıyla (1800) ve suyun elektrolizine uygulanmasıyla ilgili ilk deneyler, XIX. yy’ın başlarında gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sözcüğü ilk olarak bu konuda çeşitli deneyler yapan Michael Faraday (1833) tarafından kullanıldığı sanılmaktadır.



Şekil 3.1. Elektroliz yöntemi

Elektroliz sistemi 3 ana bölümden oluşur.

- **Elektrolit:** Elektrolizde kullanılan elektrik akımını ileten sıvıdır. Erimiş tuzlar ve asit, baz, tuz çözeltileri elektrolit olarak kullanılır.
- **Elektrotlar:** Katı iletkenlerdir. Genelde, grafit ve platin gibi asal elektrotlar kullanılır. Anot ve katot olmak üzere iki tanedir. Anot, yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrottur. Katot, indirgenmenin gerçekleştiği elektrottur.
- **Üreteç (Pil):** Dış devrede elektrik enerjisini sağlayan doğru akım kaynağıdır. Üretecin pozitif kutbuna bağlı elektrot anot, negatif kutbuna bağlı elektrot katottur.

Elektrolizde; kationlar (+ yüklü iyonlar) indirgenerek katotta, anyonlar da (- yüklü iyonlar) yükseltgenerek anotta açığa çıkar. Elektroliz kabında birden fazla tür kation varsa, ilk önce indirgenme eğilimi (potansiyeli) en büyük olan indirgenir. Daha sonra sırası ile indirgenme devam eder. Elektroliz kabında birden fazla cins anyon varsa, anotta ilk önce yükseltgenme eğilimi en büyük olan anyon toplanır. Aktifliği az olan anyon öncelikle anotta, aktifliği az olan kation da öncelikle katotta açığa çıkar. Elektrolizde bileşikler elementlerine ayrıştırılabilir. Elektrokimyasal pile, pil geriliminden yüksek bir gerilim uygulanırsa, pil de gerçekleşen tepkime tersine döner. Elektroliz oluşur. Bu olaya pilin şarj edilmesi denir.

3.2. BİR ELEKTROTUN İÇİNDEN AKIMIN GEÇİŞİ

Elektrik akımının bir elektrolit içinden geçişi ilk olarak Arrhenius tarafından açıklanmıştır. Arrhenius' un klasik teorisi bugün bile ana fikirleri bakımından- yürürlükte dir. Buna göre, bir elektrolit (bir asit, bir baz veya bir tuz) eriyiğinde iyon adı verilen serbest elektrikli tanecikler bulunmaktadır. Elektrolitin çözülmesinde meydana gelen iyonlar pozitif veya negatif olarak yüklü atomlar veya atom gruplarıdır. İyonların elektriksel bir alanda hareketleri ise akımın geçişini sağlar.

3.2.1 İyonların Çözünmesi

Bir elektrolit suda eritildiği zaman bir kısım iyonları çözünerek serbest halde sıvıya geçerler. Bu çözünme iletkenliği çok olan kuvvetli elektrolitlerde hemen hemen tam, zayıf elektrolitler de ise az olur. Elektrolitlere örnek olarak, mutfak tuzunu ele alalım. Mutfak tuzu (NaCl) kristali, atomlardan değil, sodyum ve klor iyonlarından örülmüş bir ağ şeklindedir. Sodyum iyonları dış yörüngelerindeki tek elektronlarını bırakarak pozitif yüklü hale gelmiş sodyum atomlarıdır. Klor iyonları ise birer fazla elektronları olan klor atomlarıdır. Bir iyonu özellikleri bakımında kendisine hiç benzemeyen atomlarından ayırmak için, atomu gösteren sembol üzerine kaydedilen elektronlar sayısı kadar (+) veya kazanılan elektron sayısı kadar (-) işareti konur. Böylece bir elektron kaybeden sodyum atomu (sodyum iyonu)nu Na^+ sembolü ile, bir elektron kazanmış klor atomu (klor iyonu)nu ise Cl^- sembolü ile gösteririz. Gümüş nitratı (AgNO_3) nın sudaki eriyiğinde ise bir elektron kaybetmiş gümüş atomlarından ibaret gümüş iyonları (Ag^+) ile bir elektron kazanmış NO_3 kökünden ibaret nitrat iyonları (NO_3^-) bulunmaktadır. Bunlar gibi NaOH ın eriyiğinde Na^+ ve OH^- iyonları, CuSO_4 ın eriyiğinde Cu^{+2} ve SO_4^{-2} iyonları, H_2SO_4 ın eriyiğinde H^+ , H^+ ve SO_4^{-2} iyonları, bulunmaktadır.

3.2.2 İyonların Elektrotlara Göçü

Bunun için, elektroliz kabına daldırılmış olan iki elektrotu bir üretcin kutuplarına bağlamak yeterlidir. Bu iş yapılıncaya, katoda üretcin negatif kutbundan elektronlar gelir, anottaki elektronların bir kısmı ise üretcin pozitif kutbuna çekilir ve böylece anot pozitif, katot ise negatif olarak yüklenmiş olur. Elektrotlar arasında oluşan elektrik alanının etkisiyle, pozitif iyonlar katota negatif iyonlar ise anota doğru göç ederler. Katota varan pozitif iyonlar, buradan kendilerini nötrleyecek kadar elektron alırlar. Anoda geçen negatif iyonlar ise elektronları anota vererek nötr hale geçerler. Belli bir zaman süresi içinde katottan alınan elektronların sayısı ile anota verilen elektronların sayısı eşitlenir.



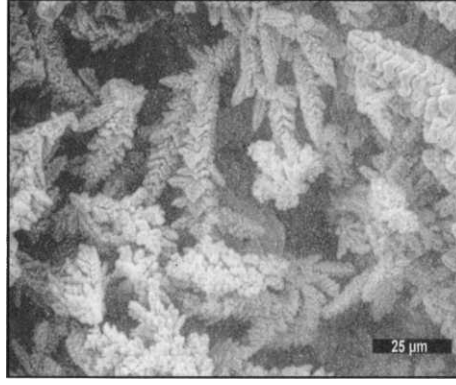
3.2.3 İkincil Tepkimeler

Elektrotlarda nötrleşen iyonlar, atom veya atom grupları haline geçerek, kimyasal özelliklerini kazanırlar. Sonra da ya açığa çıkarlar ya da elektrodalara, elektrolite veya elektrolitin eritenine etki ederler. Bunlara ikincil tepkimeler denir. Bunlar her elektroliz olayında elektrotların ve elektrolitin cinsine göre başka başka olurlar.



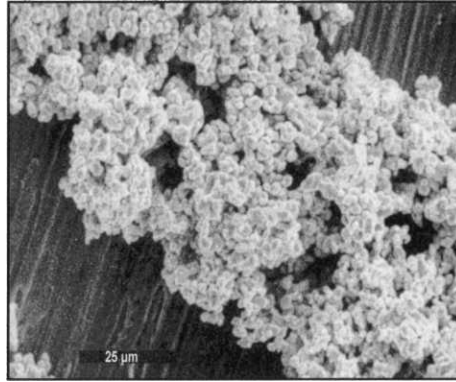
3.3. ELEKTROLİZLE TOZ ÜRETİM TEKNİĞİ

Bir elektroliz hücresinin katodu üzerinde belirli çalışma şartlarında element tozları biriktirilebilir. Örnek metaller arasında krom, bakır, demir, çinko, mangan, paladyum ve gümüş sayılabilir. Elektroliz yönteminin ana üstünlüğü yüksek ürün saflığıdır. Çevrim, Şekil 3.1'te şematik olarak gösterilen hücreye uygulanan voltaj altında anodun çözünmesi ile başlar. Bakır ve demir için anot ve katot tepkimeleri şekil içerisinde verilmiştir. Elektrolit (bu örnekte sülfat esaslı) içerisinde taşınım katot üzerindeki birikintinin saflaştırılmasında kullanılır. Katot üzerindeki gözenekli birikinti sıyrılır, yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Daha sonra gerilmeleri azaltmak ve uçucu maddeleri gidermek amacıyla tavlama işlemi uygulanır. Elektroliz tekniği ile üretilen tozlar genellikle dendritik veya süngerimsi şekillidir. Ancak, parçacık boyutu ve şekli önemli ölçüde kontrol edilebilir. Tozların özellikleri biriktirme sırasındaki banyo şartları ve sonraki işlem basamaklarına bağlıdır. Yüksek akım yoğunluğu, düşük iyon derişimi, asidik hücre kimyasalları ve kolloidal katkılar, katotta gözenekli ve tozumsu birikinti oluşumunu kolaylaştırılır. Yüksek vizkositeli elektrolit kullanan ılık hücre ve çok az karıştırma, gevşek katot birikintisi sağlar. Elektrolizle bakır tozu üretimi için gerekli olan tipik parametreler Çizelge 3.1 'de verilmiştir. Elektrolizle üretilmiş bakır tozlarına örnek Şekil 3.2'da gösterilmiştir. Elektrolizle üretilmiş tozlar genellikle düzensiz, gözenekli veya dendritik yapıda olup düşük paketlenme özelliği gösterirler. Benzer bir işlem, düşük saflıktaki metal iyonlarının enjeksiyon ile çözelti dışına galvanik biriktirmeyi kapsar. Örnek, paladyum asit içerisinde çözünerek metal tuzu çözeltisi oluşturur. Sisteme çinko katılması yer değiştirme tepkimesine neden olur. (Alman and Newkirk, 2000)



Şekil 3.2. Elektrolizle üretilmiş bakır tozu.(Fotoğraf: John Johnson)

Bu durumda çinko çözünürken paladyum gözenekli sünger şeklinde birikir. Şekil 3,3’de bu yöntemle üretilmiş tozlar görülmektedir.



Şekil 3.3. Kimyasal yer değiştirme işlemi ile oluşturulmuş yüksek yüzey alanlı sünger paladyum tozu. .(Fotoğraf: John Johnson)

Yer değiştirme tepkimesinde safsızlık kontrolü çok önemli bir sorundur. Elektrolitik teknikler titanyum gibi reaktif metallere uygulanmaktadır. Yöntem 500- 800 °C sıcaklıklar arasında TiO_2 katotta meydana gelen elektrik iletkenliğine dayanmaktadır. Bu teknik bulucularına atfen FFC (Fray, Fathing ve Chen) işlemi olarak isimlendirilir. Kalsiyum klorür elektrolit olarak görev yapar ve hücrenin yan ürünü karbon dioksittir. Bu toz üretim işlemi geliştirildikçe çok miktarda Nb_3Sn , $NbTi$, $NiTi$, Al , Ti , Be , Ni , Co , Ta , Pt ve Pd gibi malzeme oluşturma fırsatı vardır. Normalde elektrolizle üretim sadece metal tozlarının üretiminde kullanılmakta, alaşım veya bileşiklere uygulanamamaktadır. Elektrolit içindeki kirlilikler tozların oluşmasını ve katot üzerinde birikmesini engellerler. Bu kirliliği oluşturan çok sayıda etken vardır. Elektrolizle biriktirmeden sonra ürün temizlenmeli ve

öğütülmelidir. Bunlar maliyeti ve artık maddeleri önemli ölçüde artırır. Bu nedenler ve diğer çevresel sorunlar elektrolizle toz üretim yöntemlerinin kullanımını sınırlandırmaktadır. (United States Patent, 2001)

Çizelge 3.1. Bakır tozu üretimi için tipik elektroliz işlemi (United States Patent, 2001)

Parametre	Tipik Koşullar
Elektrolitteki Bakır Derişimi	30 g/l
Elektrolitteki H ₂ SO ₄ Derişimi	150-250 g/l
Anot Akım Yoğunluğu	300-600 A/m ²
Katot Akım Yoğunluğu	600-4000 A/m ²
Banyo Sıcaklığı	40-60°C
Banyo Voltajı	1-2 V
Katot Bileşimi	%88 Pb—%12Sb

Üretilen elektrolitik tozun kalitesini birçok faktör etkiler. Bunlardan önemlileri;

- Toz büyüklüğü,
- Akım yoğunluğu,
- Elektrolitin konsantrasyonu,
- Anot-Katot tip ve büyüklüğü,
- Anot-Katot arası mesafe
- Elektrolitin sirkülasyonu,
- Elektrolitin sıcaklığı,
- Toz kaldırma süresi
- Yabancı iyonların varlığıdır.

Belirli bir dizi fiziksel özelliğin dışına çıkmadan elektrolitik toz üretmek için yukarıda sayılan değişkenleri kontrol altında tutmak gerekir. Akım yoğunluğunun artması, hem katot üzerinde bakır tozunun artan formasyonu hem de katot merkezinde azalmış bakır konsantrasyonuna bağlıdır. Katod yüzeyinin büyümesi üzerine kristalizasyon çekirdeğin formasyonu, katodik polarizasyonu artırır. Kalıntı partiküllerin ortalama boyutunu azaltır

ve bakır tozunun güzelliğini artırır. Bu sonuç çok iyi tozların oluşmasına sebep olur. (Durisinova,1991, Pavlovic,2001)

Elektrolitteki bakırın konsantrasyonu özel bir etkiye sahiptir. Bu etkiler; son ürün, partikül boyutu ve tozun hacim yoğunluğudur. Elektrolitteki yükseltilmiş bir bakır hacmi, daha büyük partikülleri üretir ve tozların kütle yoğunluğunun artmasının bir sonucudur. Elektrolitteki sülfürik asit hacmi birincil olarak güç harcama ve akımdan faydalanmada etkilidir. (Durisinova,1991)

Elektrolitin sıcaklığı bir başka önemli faktördür. Artan sıcaklık ile elektrolitin dayanımı (rezistansı) düşer, iyonların hareketi ve difüzyon hızı artar, bakır kalıntı oranı artar ve konsantrasyonu azalır. Bu sonuçlar kaba taneli bir bakır için geçerlidir. Diğer taraftan daha güzel bir tane sınırı bulunan bakır tozu, daha düşük sıcaklıklarda elektroliz olabilir. Elektrolitin ölçümü üniform bir sıcaklık ve homojen bir kompozisyonun sürdürülebilmesi için önemlidir. Elektrolitteki yabancı iyonların varlığı; katot reaksiyonunu azaltacağından arzu edilmez. Bununla birlikte Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ag^{+1} , Ni^{+2} , Sb^{+3} , ve SO^{2-} iyonları ve diğerleri genellikle elektrolitin içinde bulunabilirler. (Durisinova, 1991)

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, metal tozu üretim yöntemlerinden biri olan ve yüksek saflıkta toz üretiminin sağlandığı elektroliz cihazı tasarlanmış ve imal edilmiştir. Bu yöntemle ticari saflıkta hurda bakırdan toz üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, elektroliz yöntemi ile toz üretiminde Çizelge 4.1’de verilen katottaki akım yoğunluğu ve anot-katot arası mesafe değişken seçilerek bu değişkenlerin üretilen tozların şekil ve boyutlarına etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.1. Akım yoğunluğu ve anot-katot arası mesafe değişken parametreleri

Akım Yoğunluğu (Amper/m ²)	Anot-katot arası mesafe (cm)	Akım Yoğunluğu (Amper/m ²)
531	4	2247
	8	
	12	
	16	
1064	4	2976
	8	
	12	
	16	
1685	4	3571
	8	
	12	
	16	

4.1. DENEY DÜZENEGİNDE KULLANILAN MALZEMELER

4.1.1. Elektroliz Cihazı

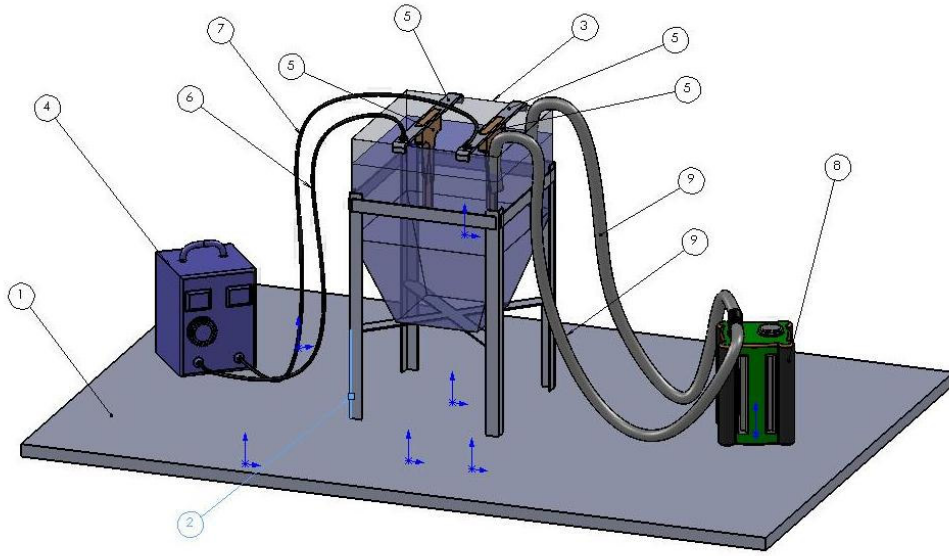
Bu yöntemde, bir elektrolit ile temas halinde bulunan elektrotlara dışardan bir elektromotor kuvvet uygulayarak kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştirilmesi şeklinde tanımlanan elektroliz, elektrokimyasal olayın tersidir. Burada kimyasal reaksiyonlar elektrik enerjisi

yardımıyla gerçekleştirilir. Elektroliz hücreleri bir elektrolit ile temas halinde bulunan iki veya daha fazla elektrottan oluşur ve elektrotlar bir doğru akım kaynağına bağlıdır. Bağlantı anot'un pozitif katot'un negatif yükleneceği şekildedir. Elektrolit dışında elektronlar anottan katot'a iletken üzerinden hareket ederler. Elektrolit içinde ise iyonların hareketi mevcuttur. Devreye akım verildiğinde çözeltideki negatif yükler pozitif kutup olan anota, pozitif yükler ise negatif kutup olan katoda yönelirler.

Bu çalışmada, Karabük Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi'nde tasarlanıp imal edilen elektroliz cihazı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan elektroliz cihazının resmi ve şematik görünümü sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Cihaz 30 litre elektrolit kapasiteli ve tabana doğru huni şeklinde daralan cam malzemeden imal edilmiştir. Bu cihaz; Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi anot, katot, elektrolitik sıvı, ısıtıcı, toz toplama kabı, elektrolitik sıvının karışımını sağlayan pompa ve akımı sağlayan ayarlanabilir bir güç kaynağından oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Elektroliz cihaz resmi



Şekil 4.2. Elektroliz cihazının şematik görünümü.

Çizelge 4.2. Denede kullanılan malzemeler.

	Kullanılan Malzemeler	Özellikleri
1	Alt Tabla	Yüzeyi Plastik Kaplı
2	Elektroliz Kabı Altlığı	Demir Malzemedden Yap.
3	Elektroliz Kabı	Cam (300*300*450mm)
4	Güç Kaynağı	1,5 kW
5	Bakır Elektrotlar (Anot ve Katot)	Φ20*200mm
6	(+) Kutup	
7	(-) Kutup	
8	Filtre	200 W
9	Filtre Hortumları	

4.1.2. Elektrolitik Sıvı

Elektrolit banyosu temelde bakır sülfat, sülfürik asit ve saf sudan meydana gelmektedir. Bakır sülfat bakır iyonları sağlarken, sülfürik asit hidrojen iyonları sağlayarak çözeltinin elektrik iletkenliğini artırır. Ayrıca banyoya borik asit ilavesi ile bakır tozlarının katoda kaplanmasını engellemektedir. Dolayısıyla bu çalışmada, bakır sülfat saf su içerisine ilave edilerek tam bir çözünürlük sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Bu çözeltiliye sırasıyla borik asit ve daha sonra da sülfürik asit eklenmiştir. Çizelge 4.3'de elektrolitik sıvı karışım oranları görülmektedir.

Çizelge 4.3. Elektrolit'in karışım oranları

Bileşen	Formülü	Konsantrasyon (g/lt)
Bakır sülfat	CuSO ₄	38
Sülfürik asit	H ₂ (SO ₄)	150
Borik Asit	H ₃ BO ₃	4

4.1.3. Anot

Elektroliz yöntemi ile toz üretiminde, özellikle tavllanmış elektrolitik bakır, döküm veya haddelenmiş bakır anotlar kullanılmaktadır. Daha homojen bir yapı olacağından elektrolitik bakır tercih sebebidir. Ayrıca az miktar fosfor bulunan bakır hemen hemen hiç tortu bırakmamaktadır. Bu çalışmada, ekonomik olması ve geri dönüşümü de düşünülerek hurda bakır kullanılmıştır. Kullanılan anodun yüzey alanı 0,0085–0,0095 m² arasında değişmektedir.

4.1.4. Elektroliz Tankı

Asitli bakır sülfat çözeltileri için seramik, güçlendirilmiş plastik, plastik astarlı çelik ve cam gibi değişik tipte ve özellikte tanklar kullanılabilir. Bu nedenle, laboratuvar şartlarında yapılan deneylerde daha verimli ve maliyetinin daha düşük olması sebebi ile cam tanklar kullanılmıştır.

4.2 ÜRETİM ESNASINDAKİ PARAMETRELER

4.2.1 Anot Alanının Katot Alanına Oranı

Gereğinden fazla anot alanı çözeltiliye daha fazla Cu⁺² iyonlarının geçmesine, dolayısıyla elektrolitte CuSO₄ miktarının artmasına neden olacağından, çözeltinin asitliğini ve iletkenliğini düşürüp, aşırı bakır sülfat çökmesi tehlikesini ortaya çıkarmaktadır. Bu sebeple, çalışmada kullandığımız anot alanı ile katot alanı oranı 1:1 olarak tercih edilmiştir.

4.2.2. Çalışma Sıcaklığı

Asitli bakır sülfat banyosu 22 – 49 °C arası çalışılabileceği gibi, ihtiyaç halinde daha yüksek sıcaklıklarda da çalışabilmektedir. Banyo sıcaklığının artmasına bağlı olarak, daha fazla bakır sülfat çözünmektedir (270 g/l'te kadar). Dolayısıyla bu çalışmada çözeltinin iletkenliğini uygun değer şartlarında tutabilmek için elektrolitik sıvının sıcaklığı (42 ± 3) °C arasında tutulmuştur.

4.2.3. Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu, karıştırmanın şekline, tipine ve anot-katot arası mesafeye bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Deneylede Çizelge 4.1 'de görüldüğü gibi, 6 farklı akım yoğunluğu (531, 1064, 1685, 2247, 2976 ve 3571 A/m²) kullanılmıştır.

4.2.4. Gerilim

Anot ve katotların elektrolit içindeki yerleşimleri, boyutları, banyo sıcaklığı gibi durumlara bağlı olarak, asitli bakır sülfat banyosu içindeki gerilimin değiştiği bilinmektedir. Bu tip elektrolitik sıvıların gerçek direnç değeri; banyo temizliği, anot yüzeyinin kaplanmasından etkilenmektedir. Bu yüzden, katottaki gerilim değeri elektrolitin direncine bağlı olarak değişmektedir. Yapılan bu çalışmada gerilim değerleri akım yoğunluğuna bağlı olarak 0,5 - 10 V arasında manüel olarak ayarlanmıştır.

4.2.5. Filtreleme

Karıştırma işlemi uygulanmayan asitli bakır banyolarında genelde filtrelemeye ihtiyaç duyulmaz. Ancak çok uzun süreli çalışmalarda filtreleme gereklidir. Filtreleme hızı, banyonun bir saat içinde en az bir kez filtreleme ünitesinden geçirilmesi için yeterli olmalıdır. Filtre pompaları ve çözelti için kullanılan ekipmanların malzemeleri aside dayanıklı paslanmaz çelik, cam, kauçuk veya plastik astarlı çelik ya da PVC olmalıdır. Bu amaçla deneylede filtreleme için polipropilen filtre tercih edilmiştir.

4.3 TOZ ÜRETİMİNDEN SONRAKİ İŞLEMLER

4.3.1. Toz Ağırlıklarının Ölçümü

Üretilen bakır tozların ağırlıklarının ölçümü anottaki azalma miktarı ile tespit edilmiştir. Bu ölçme işlemi 10^{-1} hassasiyetli terazide gerçekleştirilmiştir. Her deney için sabit toz alma süresi 1 saat olarak belirlenmiştir.

4.3.2. Tozların Yıkanması

Üretilen bakır tozları, elektrolitten çıkarıldıktan sonra 1–2 dakika içerisinde normal atmosfer koşullarında oksitlenmektedir. Bu yüzden bakır tozlarının pH değerinin yükseltilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada elektrolitten alınan bakır tozlar pH değeri 7,5 ve 9 olan amonyum hidroksit (NH_4OH) banyolarında yıkandıktan sonra, tozların oksitlenmesini engellemek amacı ile % 0,4 oranında Benzotriazol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) içeren sulu çözeltiliye alınmıştır.

4.3.3. Kurutma

Elektroliz yöntemi ile üretilen bakır tozları özellikle 25 ile 125 °C sıcaklık aralıklarında vakum veya gaz ortamında kurutma işlemine tabi tutulmaktadır. Ancak bu çalışmada, üretilen bakır tozları benzotriazol ile kaplandığı için oda sıcaklığında ve normal atmosfer şartlarında 8 saat bekletmek sureti ile kurutulmuştur.

4.3.4 Eleme

Üretilen bakır tozları kuruduktan sonra aglomera (topak) şeklini almaktadır. Toz tanelerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) altında incelenebilmesi için tozların ayrıştırılması gerekir. Deneylede tozları ayrıştırmak için Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünde bulunan ve üç boyutlu hareket edebilen Turbula T2C karıştırma cihazından yararlanılmıştır.

4.4 TOZLARIN KARAKTERİZASYONU

Elektroliz yöntemi ile üretilen bakır tozun karakterizasyonu amacı ile toz tane şeklini belirleyebilmek için SEM görüntüleri alınmış ve toz tane boyutunun belirlenebilmesi amacı ile de boyut analizi yapılmıştır. Üretilen tozların SEM görüntüleri Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Malzeme laboratuvarında Jeol 6060 LV marka cihazdan alınmıştır. Deneyleerde elde edilen tozların tane dağılımı Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya laboratuvarında lazer parçacık ölçme cihazında tespit edilmiştir.

BÖLÜM 5

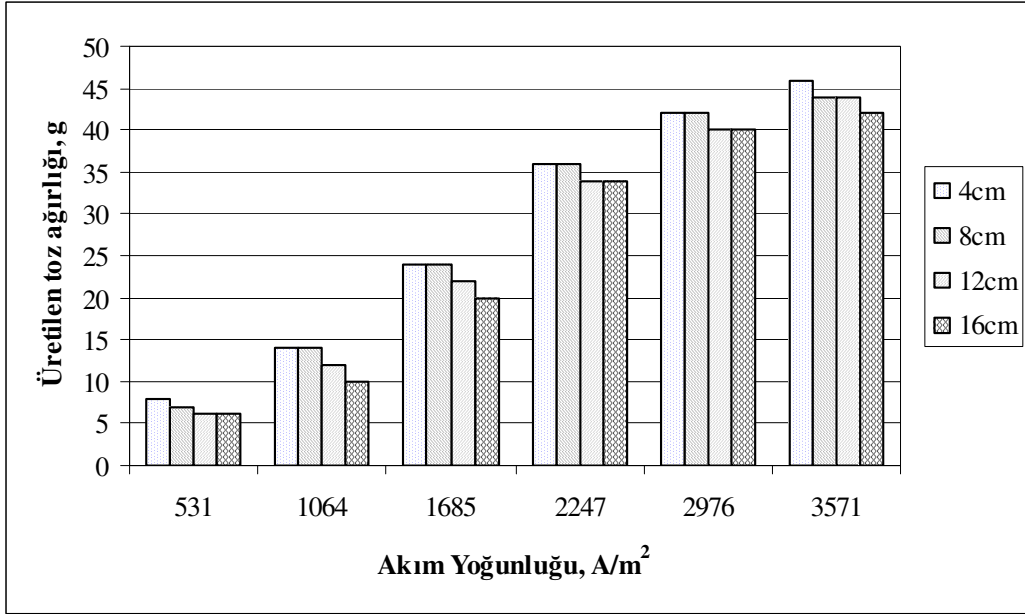
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 AKIM YOĞUNLUĞU VE ANOT-KATOT ARASI MESAFENİN TOZ MİKTARINA ETKİSİ

Bu çalışmada her bir deney için 1 saatlik toz alma süresi belirlenerek belli akım ve anot-katod arası mesafeye bağlı olarak üretilen tozların ağırlık cinsinden miktarları Şekil ve Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. 1 Saatlik sürede üretilen bakır tozu miktarları (g)

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Mesafe			
	4(cm)	8 (cm)	12 (cm)	16 (cm)
531	8 (g)	7(g)	6(g)	6(g)
1064	14(g)	14(g)	12(g)	10(g)
1685	24(g)	24(g)	22(g)	20(g)
2247	36(g)	36(g)	34(g)	34(g)
2976	42(g)	42(g)	40(g)	40(g)
3571	46(g)	44(g)	44(g)	42(g)

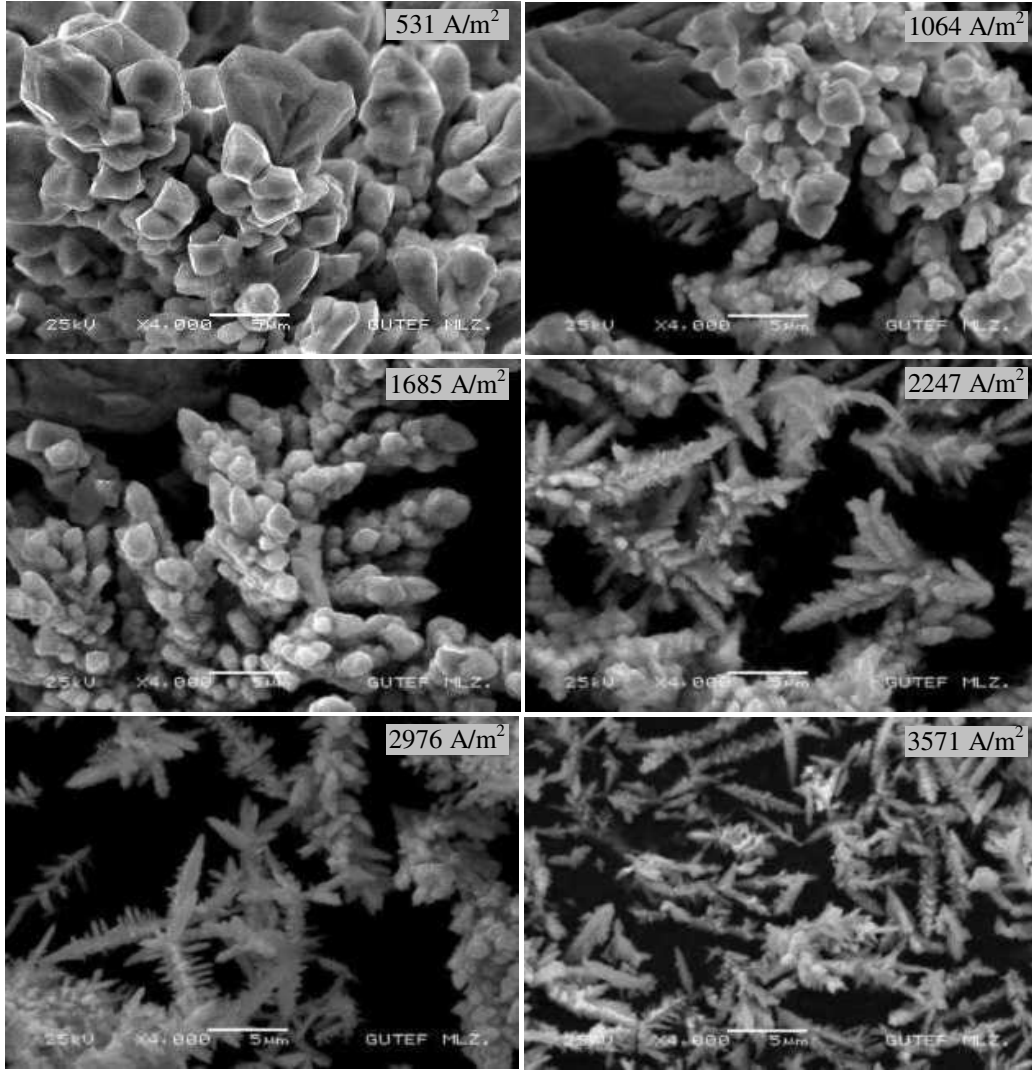


Şekil 5.1 Akım yoğunluğu ve anot-katod arası mesafenin toz miktarına etkisi

Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1’de görüldüğü gibi katot üzerindeki akım yoğunluğunun artması ile üretilen toz miktarı kayda değer bir şekilde artmıştır. 531 A/m² akım yoğunluğunda ve bir saatlik zaman sonunda üretilen bakır tozu 8 g iken, 3571 A/m² akım yoğunluğunda 46 g bakır tozu üretilmiştir. Faraday Kanunlarına göre de akım yoğunluğunun artması çözünen madde miktarını artırmaktadır. Burada akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak anot-katod arasındaki reaksiyonun artmasının etkili olduğu ve daha fazla tozun üretildiği görülmektedir. Diğer taraftan akım yoğunluğunun sabit kalması şartı ile anot-katod arası mesafenin artmasına bağlı olarak üretilen toz miktarı azalmıştır. Bunun sebebini, anot-katod arası mesafenin artması sonucu reaksiyon hızındaki azalma ile açıklamak mümkündür.

5.2 AKIM YOĞUNLUĞUNUN TOZ ŞEKLİ VE BOYUTUNA ETKİSİ

Deneylerde üretilen bakır tozları üç boyutlu hareket edebilen turbula T2C cihazda homojen karışım sağlamak amacıyla harmanlanmıştır. Harmanlama sonucunda alınan örnek tozların SEM görüntüleri Şekil 5.2’de verilmektedir.



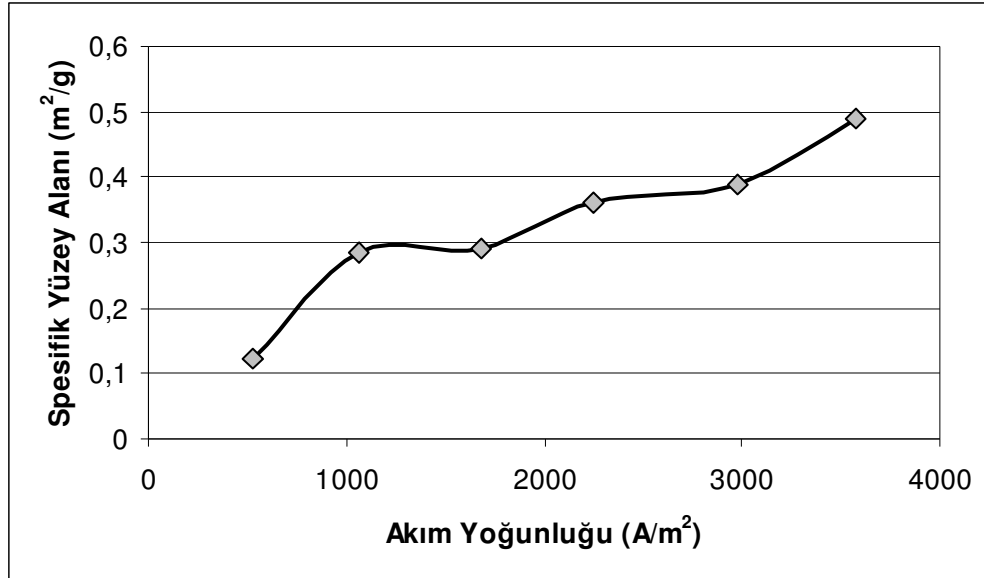
Şekil 5.2 Akım yoğunluğunun toz şekline etkisi

Şekil 5.2’de SEM analizlerinden görüldüğü gibi bakır toz partikülleri genel olarak dendiritik bir yapı sergilemektedir. Şekildeki dendiritik toz yapılarının asiküler, küresel ve düz pleyt şeklinde değiştiği gözlenmiştir. 531 A/m² ve 1064 A/m² akım yoğunluklarında pleyt şeklinde, 1685 A/m² akım yoğunluğunda küresele yakın bir yapı, 2247 A/m² akım yoğunluğunda asiküler ve küçük küresel tozların bir arada olduğu bir yapı ve daha yüksek akım yoğunluklarında (3571 A/m²) ise asiküler dendiritlerin oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 5.2. Deneylerde üretilen bakır tozlarının spesifik yüzey alanları(m^2/g)

Akım Yoğunluğu A/m^2	Anot-Katot Arası Mesafe			
	4 cm	8 cm	12 cm	16 cm
531	0,2258	0,1703	0,1221	0,079
1064	0,3067	0,2957	0,2849	0,2528
1685	0,3402	0,3371	0,2904	0,2718
2247	0,3911	0,3672	0,3607	0,3519
2976	0,3993	0,3873	0,3878	0,3727
3571	0,5526	0,5407	0,4886	0,4689

Şekil 5.2’de akım yoğunluğunun artması ile dendritik kolların daha seyrek dizildiği belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak yüksek akım yoğunluklarında toz partiküllerinin istedikleri yerlere gidebilecek zamanı bulamamalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan akım yoğunluğuna bağlı olarak toz partiküllerinin spesifik yüzey alanları Şekil 5.3’de verilmiştir.



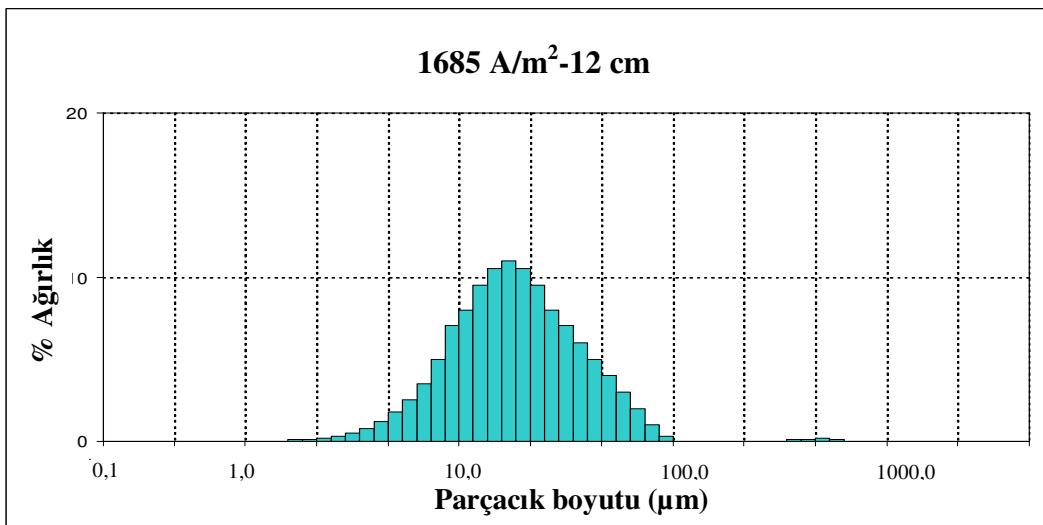
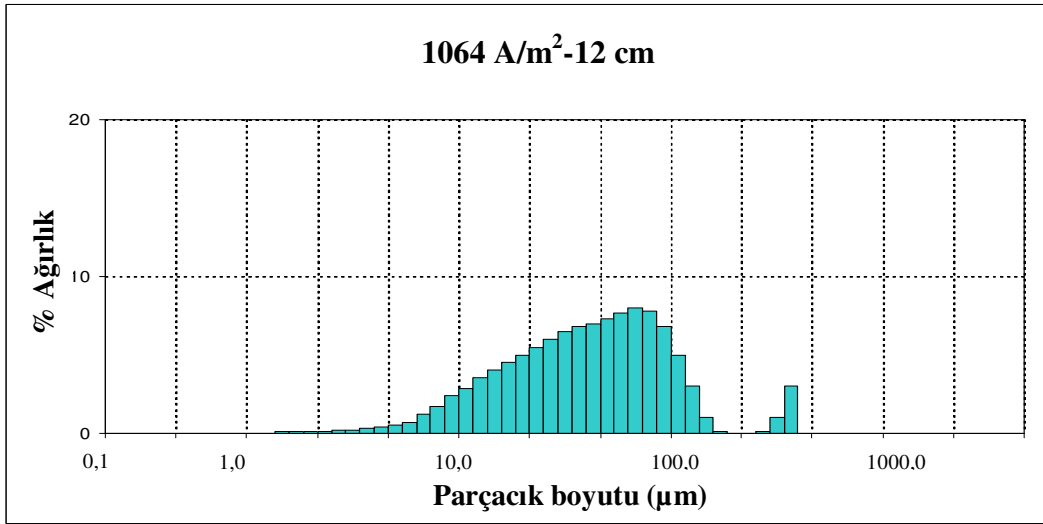
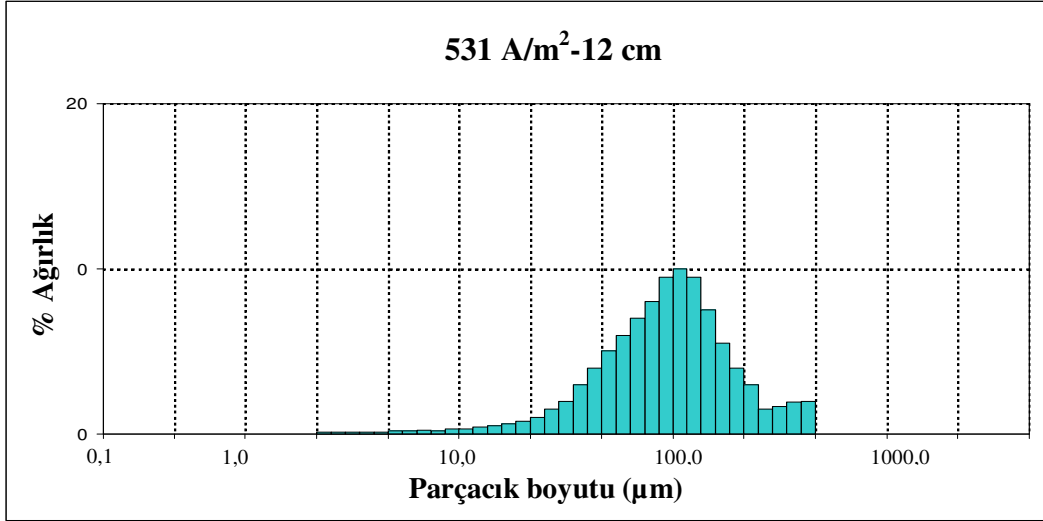
Şekil 5.3 Elektrolitik tozların spesifik yüzey alanına akım yoğunluğunun etkisi

Akım yoğunluğu ile elektrolitik toz partiküllerinin spesifik yüzey alanlarının lineer olarak arttığı Şekil 5.3’de görülmektedir. Toz boyutunun küçülmesi ile spesifik yüzey alanının arttığı bilinmektedir. Bu sonucun da literatürle paralel olduğu görülmüştür. (Durisinova,1991)

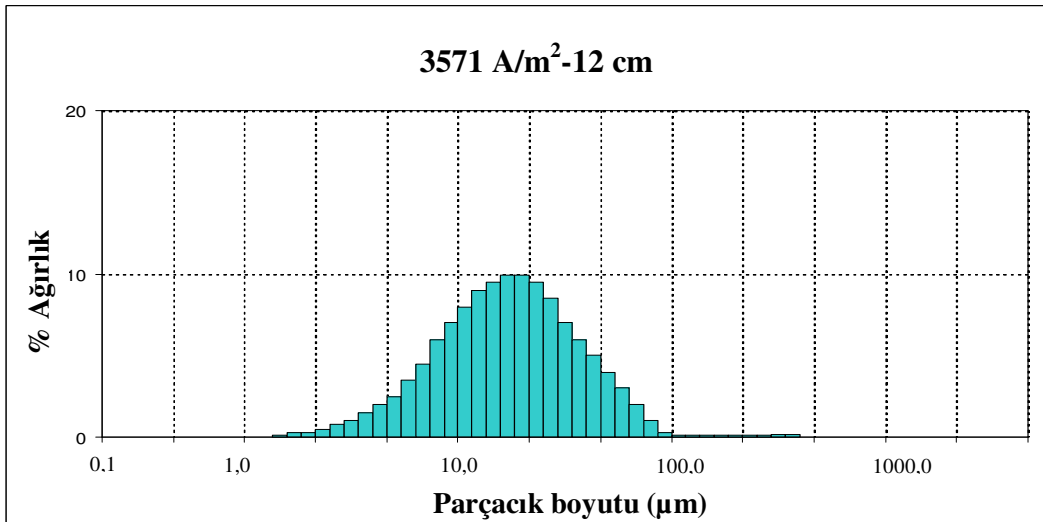
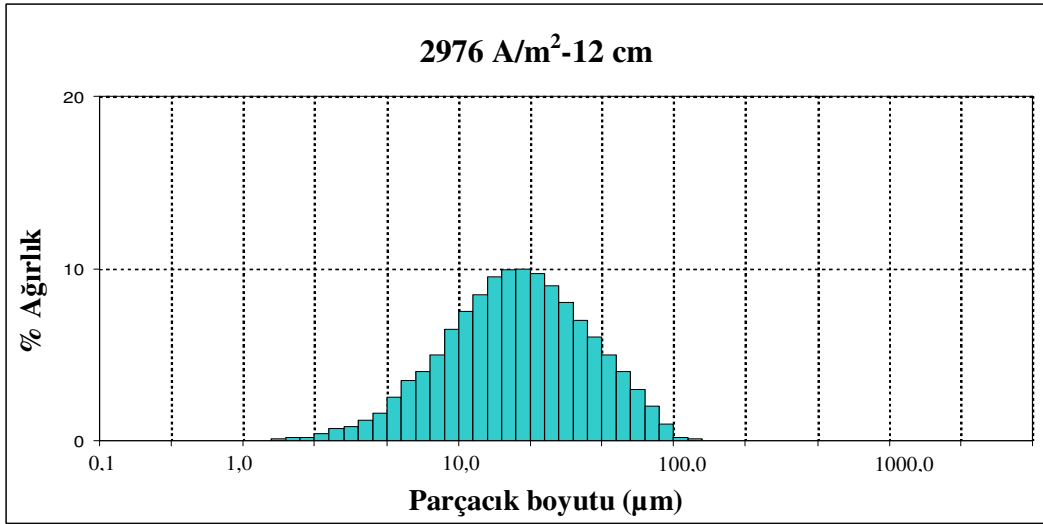
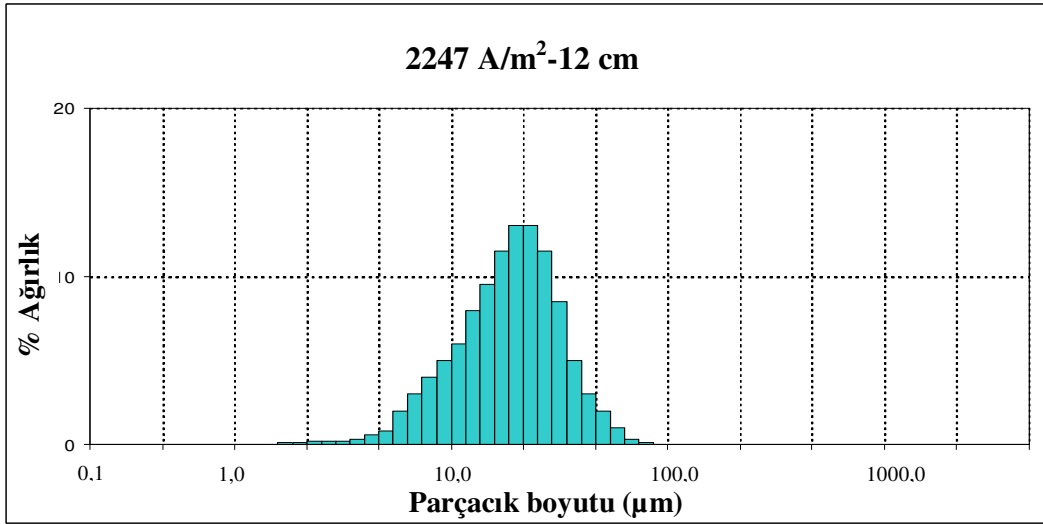
Çizelge 5.3. Deneylerde üretilen bakır tozlarının tane boyutları (μm)

Akım Yoğunluğu A/m^2	Anot-Katot Arası Mesafe			
	4 cm	8 cm	12 cm	16 cm
531	106,4	90,85	128,25	154,2
1064	78,29	80,45	96,66	101,94
1685	38,44	47,09	61,8	75,36
2247	30,88	41,65	52,94	71,07
2976	25,78	34,15	37,57	50,33
3571	22,90	46,33	37,9	49,03

Durisinova elektrolitik bakır tozlarının kalitesi üzerine etkili parametreleri incelerken, daha düşük akım yoğunluklarında kaba taneli bakır tozlarının üretilebileceğini vurgulamıştır. Şekil 5.2 ve 5.4 incelendiğinde literatürle benzerlik görülmektedir. Daha düşük akım yoğunluklarında iri bakır tozları üretilirken, akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak toz partiküllerinin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca SEM resimlerine ilave olarak akım yoğunluğunun toz partikül dağılımına etkisi Şekil 5.4’de verilmektedir.



Şekil 5.4 Akım yoğunluğunun elektrolitik bakır toz boyutuna etkisi.

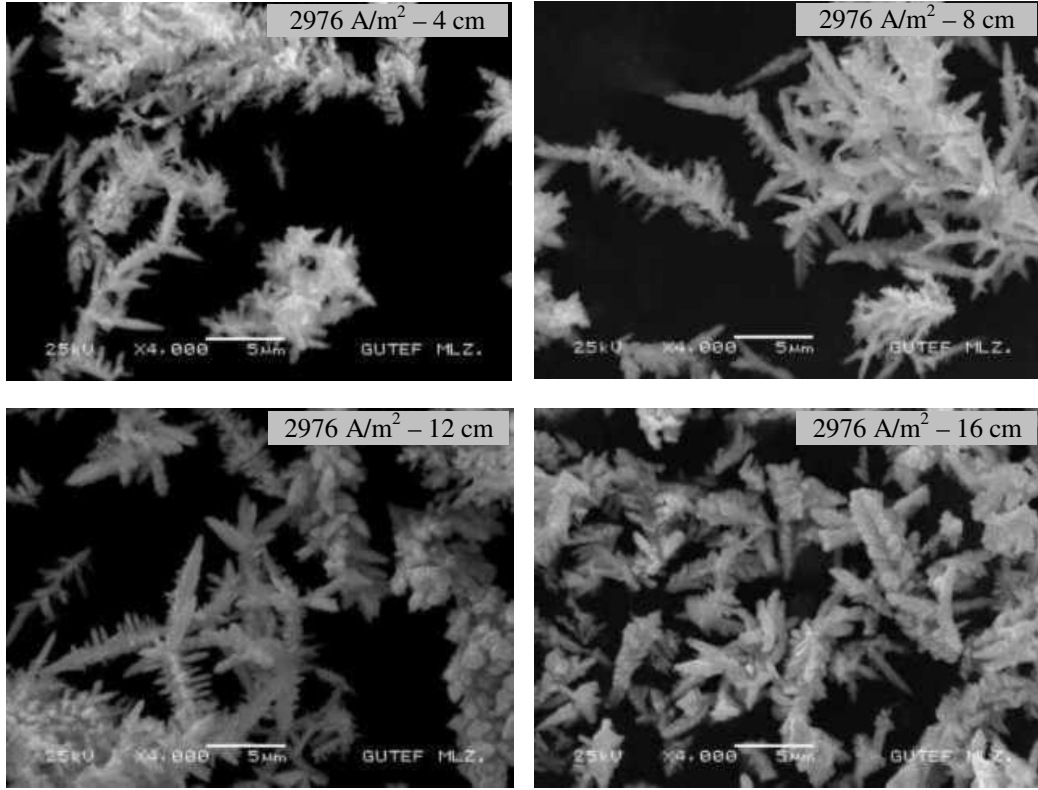


Şekil 5.4 (devam ediyor)

Şekil 5.4 incelendiğinde her bir parametre için toz boyutu 0,5 µm ile 600 µm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Deneylede daha ince tozların olduğu görüldü, ancak 0,5 mikron'un altındaki tozların elektrolitten alınması şimdilik mümkün olmamıştır. Anot-katod arası mesafe bütün deneylerde sabit kalmak şartıyla 531 A/m² akım yoğunluğunda ortalama toz boyutu 106,4 µm olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak sırasıyla 1064 A/m² akım yoğunluğunda 78,29 µm, 1685 A/m² akım yoğunluğunda 38,44µm, 2247 A/m² akım yoğunluğunda 30,88 µm, 2976 A/m² akım yoğunluğunda 25,78µm ve 3571 A/m² akım yoğunluğunda 22,90 µm olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.2 ve 5.4 birlikte incelendiğinde düşük akım yoğunluklarında kaba taneli bakır tozları üretilmiştir. Bu tozların çoğunluğu iri küresel ve asiküler dendritlerden oluşmuştur. İnce dendritik yapı, küçük bakır toz partikülleri ve ince tozlar 2976 A/m² akım yoğunluğundan sonra görülürken, 1685 ve 2247 A/m² akım yoğunluklarında düzenli asiküler dendritlerin, yanı sıra bazı ince küresel dendritik toz partikülleri görülmektedir. Böylelikle lazer parçacık ölçme cihazı ile ölçülen tozların SEM görüntüleri ile tam bir paralellik gösterdiği görülmektedir.

5.3. ANOT-KATOT ARASI MESAFENİN TOZ ŞEKLİ VE BOYUTUNA ETKİSİ

Bir önceki bölümde akım yoğunluğunun toz şekli ve boyutuna etkisi incelenmiştir. İdeal sayılan düzenli asiküler dendrit yapılar ve içerisinde bir miktar küresel dendritler olan ince toz partiküllerin görüldüğü yapı 2976 A/m² akım yoğunluğunda tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu bölümde 2976 A/m² sabit akım yoğunluğunda ve anot-katod arası 4, 8, 12, 16 cm seçilerek, anot-katod arası mesafenin toz şekli ve boyutuna etkisi incelenmiştir. Bununla ilgili SEM resimleri Şekil 5.5'de, tane dağılımı grafikleri ise Şekil 5.7'de verilmiştir.

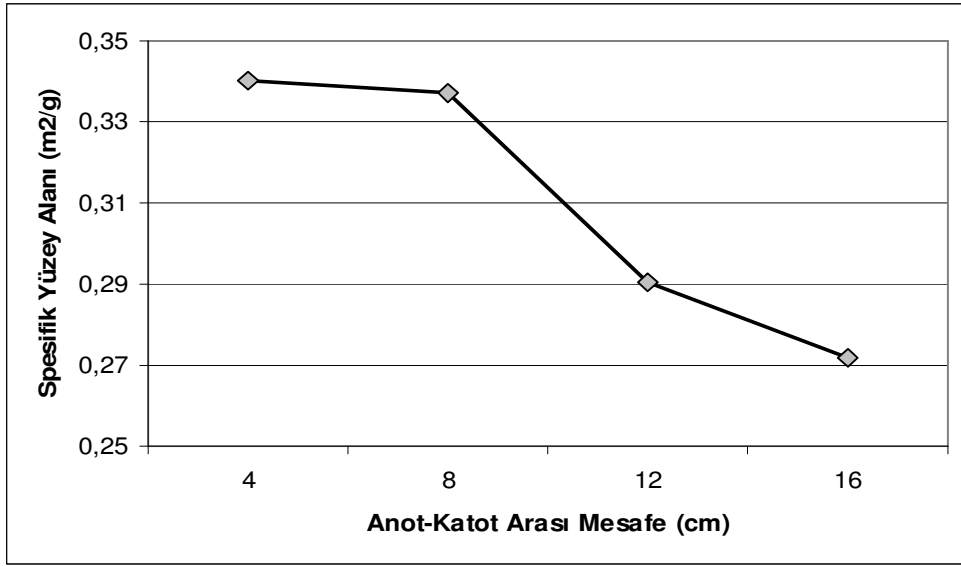


Şekil 5.5 Anot-katot arası mesafenin toz şekline etkisi

Şekil 5.5 incelendiğinde üretilen elektrolitik bakır tozların hepsinde dendritik bir yapının olduğu gözlenmiştir. Sabit akım yoğunluğunda (2976 A/m^2), anot-katot arası mesafenin artması ile toz şeklinin asiküler dendritten, küsel dendrite doğru değiştiği görülmektedir. 4 ve 8 cm anot-katot arası mesafelerde ince asiküler dendritler görülürken, 12 cm anot-katot arası mesafede küresel dendritlerin bulunduğu asiküler dendritik yapı mevcuttur. 16 cm mesafede ise çoğunluğu küresel dendritlerden oluşan bir yapının hâkim olduğu görülmüştür.

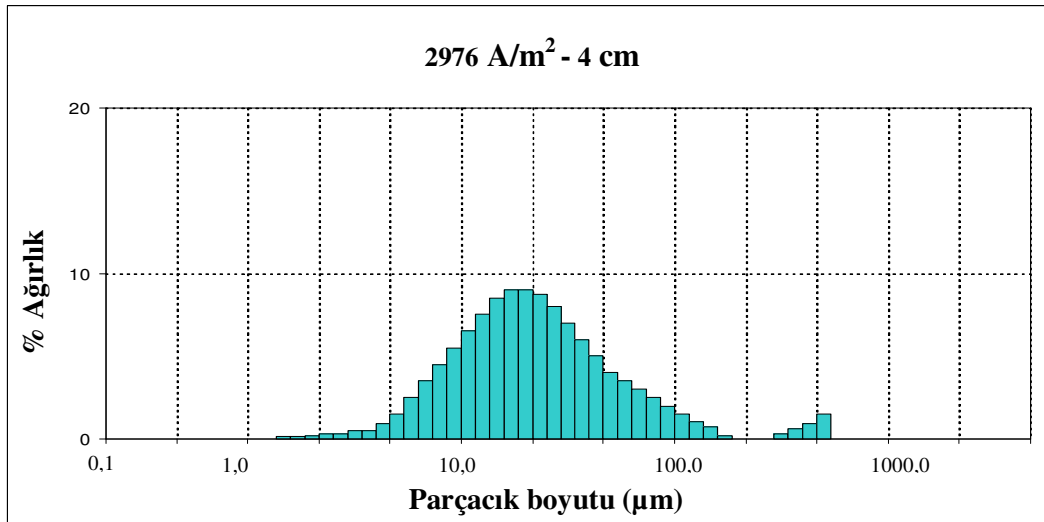
Ayrıca Şekil 5.5'te anot-katot arası mesafenin artması ile dendritik kolların daha sık dizildiği belirlenmiştir. Bunun sebebi anot-katot arası mesafenin artması ile toz partiküllerinin katotta oluşan ilk çekirdek üzerinde istedikleri yerlere gidebilecek yeterli zamanın olması ile açıklanabilir.

Diğer yandan anot-katot arası mesafe ile toz partiküllerinin spesifik yüzey alanları arasındaki ilişki Şekil 5.6'de verilmiştir.

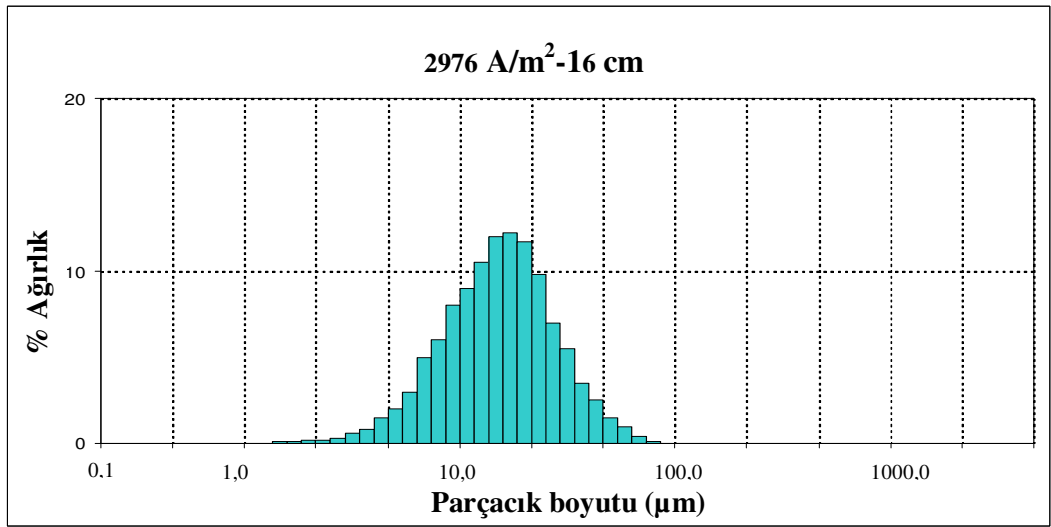
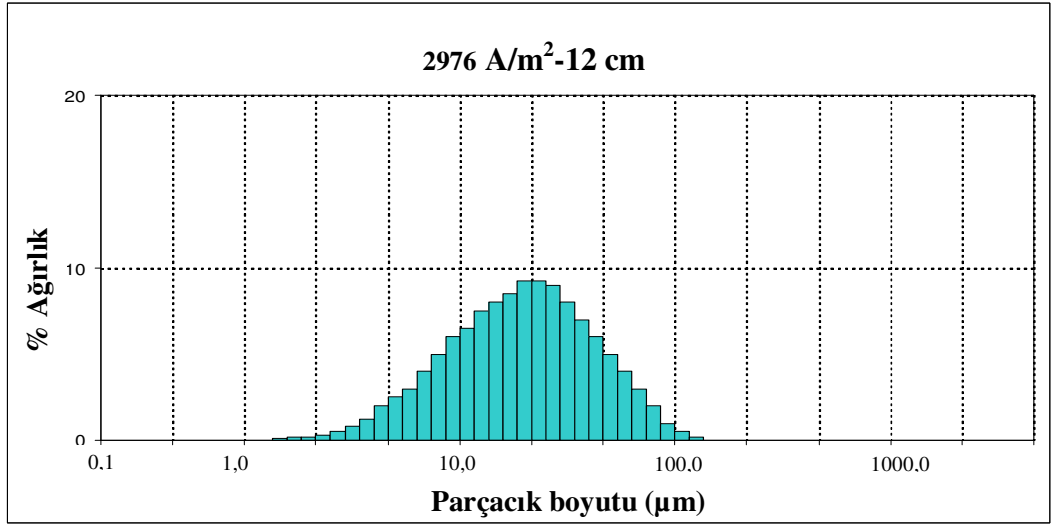
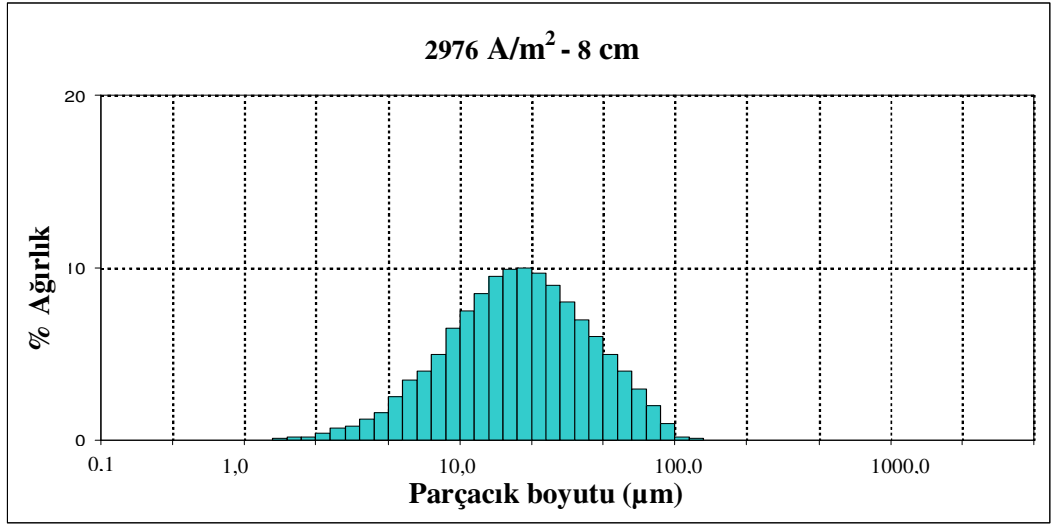


Şekil 5.6 Elektrolitik tozların spesifik yüzey alanına anot-katot arası mesafenin etkisi

Anot-katot arası mesafenin artması ile elektrolitik toz partiküllerinin spesifik yüzey alanlarının azaldığı Şekil 5.6'da görülmektedir. Bu durumu yine toz boyutunun artmasıyla ile açıklayabiliriz.



Şekil 5.7 Anot-katot arası mesafenin toz boyutuna etkisi



Şekil 5.7 (devam ediyor)

Sabit akım yoğunluğunda (2976 A/m^2), anot-katot arası mesafenin toz boyutuna etkisi Şekil 5.7' de görülmektedir. Şekilde, toz boyutu $1,50 - 600 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Ayrıca elektrolitik sıvının üst kısmında yüzen ve katot yüzeyinden alınamayan $1 \mu\text{m}$ 'den daha küçük olduğu sanılan tozların varlığı da gözlenmiştir. Anot-katot arası mesafenin artması ile toz boyutunun arttığı görülmektedir. 4 cm mesafede ortalama toz boyutu $38,44\mu\text{m}$ iken, sırasıyla bu değerler, 8 cm de $47,09 \mu\text{m}$, 12 cm de $61,8\mu\text{m}$ ve 16 cm de ise $75,36 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Anot-katot arası mesafenin artması ile toz tane boyutunun artmasının sebebi olarak; elektrolit içindeki reaksiyonunun yavaşlaması gösterilebilir.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 SONUÇLAR

Elektroliz yöntemi ile bakır tozu üretiminde yapılan deneyler de aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- Elektroliz yöntemi ile toz üretimi laboratuvar şartlarında gerçekleştirilerek, farklı şekil ve boyutlarda tozlar elde edilmiştir.
- Akım yoğunluğunun artması ile toz boyutu küçülürken, toz şekli küresel dendiritik yapıdan asiküler dendiritik yapıya doğru değişmiştir.
- Anot-katot arası mesafenin artması ile toz boyutu artarken, toz şeklinin asiküler dendiritikten küresel dendirite doğru değiştiği görülmüştür.
- Akım yoğunluğunun artmasıyla topaklanmanın (aglomera) arttığı gözlenmiştir.
- 2247 ve 2976 A/m² akım yoğunluklarında ve 8–12 cm anot-katot arası mesafelerde ideal sayılabilecek ince asiküler ve içerisinde bir miktar küresel tozlarında bulunduğu dendiritik tozlar üretilmiştir.
- 3571 A/m² akım yoğunluğunun üzerindeki çalışmalarda, hurda bakırdan (yani saflığı düşük) toz üretmek ilk birkaç dakikadan sonra mümkün olmamıştır.

6.2 ÖNERİLER

Gelecekte bu konu ile ilgili çalışmalarda yararlanılması için şu önerilerde bulunulması uygun görülmüştür.

- Labarotuvur şartlarında tasarımı ve imalatı yapılan elektroliz cihazı ilerideki çalışmalarda sanayi boyutuna da uyarlanabilir.
- 3000 A/m² ve yukarısı akım yoğunluğu için anot çubuğu uygun bir şekilde titreşim yaptırılarak toz üretimi araştırılabilir.
- Yapılan bu cihazla bakırdan başka alaşım elementlerinin de toz üretimi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Allen, T.**,(1997) Particle Size Measurement, fifth edition, *Chapman and Hail*, London, UK.
- Alman D. and J. Newkirk (eds.)**, (2000) Powder Metallurgy Alloys and Particulate Materials for Industrial Applications, The Minerals, *Metals, and Materials Society*, Warrendale, PA.
- Anderson K. J.**, (1990)"Materials for Incandescent Lighting: 110 Years for the Light Bulb", *MRS Bulletin*, vol. 15, no. 1, pp. 52-53.
- Anon.**, (1984) Metal Handbook, 9. Baskı, Cilt 7, *Powder Metallurgy A.S.M.* Amerika.
- Anon.**, (2002)Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, NJ.
- Antony L. V. M. and R. G. Reddy**, (2003) "Process for Production of High Purity Metal Powders", *Journal of Metals*, , March, pp.14-18.
- Baksan, B, ve Gürler, R.**, (1999)"Toz Metalurjisinin Savunma Sanayiinde Uygulanması" *O. Ü.,Metalurji Enstitüsü*, (sayfa 1-12) Eskişehir.
- Beiss, P, Kalal, K, and Peters, R.**, (2002) International Atlas of Powder Metallurgy Microstructures, *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, NJ.
- Bernhardt, C.**, (1994) Particle Size Analysis Classification and Sedimentation Methods, *Chapman and Hail*, London, UK.
- Boz, M.**, (1999) "Toz Metalurjisi ile Üretilmiş Bronz Esaslı Fren Balata Malzemelerinin Sürtünme - Aşınma Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Çiğdem, M.**, (1998)"İmal Usulleri", *YTÜ İstanbul*.
- Durisinova, A.**, (1991) "Factors Influencing Quality of elektrolitic Copper Powder" *Technial Note Powder Metallurgy* vol.191, No2 page139-141.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Fenn A. J., G. Cooley, D. Fray and L. Smith,** (2004) "Exploiting the FFC Cambridge Process", *Advanced Materials and Processes*, February, pp. 51-53.
- Ersümer, A,** (1970) "Toz Metalurjisi Sert Metal Sinterleme" *İstanbul Üniversitesi Matbası*, İstanbul.
- German R. M.** (2007) "POWDER METALLURGY & Particulate Metarials Processin" Çeviri Editörleri, Süleyman SARITAŞ, Mehmet TÜRKER, Nuri DURLU, *Türk Toz Metalurjisi Derneği*, Ankara.
- Goldstein A. N. (ed.),** (1997) Handbook of Nanophase Materials, *Marcel Dekker*, NewYork, NY.
- Jillavenkatesa, A, Dapkunas, S. J. and Lum, L, S, H,** (2001) Particle Size Characterization, Special Publication 9601, *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD.
- Kurt, A,** (1996) "Toz Metalden Bronz Yatağın Düşük Karbonlu Çeliğe Difüzyon Kaynağı İle Birleştirilmesi", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Lawley A.,** (1992) Atomization: The Production of Metal Powders, *Metal Powder Industries Federation*, Princetoni,NJ.
- Lu L. and O. Lai,**(1998)Mechanical Alloying, *Kluwer Academic Publishers*, Boston, MA.
- Luerkens, D, W,** (1991) Theory and Application of Morphological Analysis, *CRC Press*, Boca Raton, FL.
- Münir Z. A. and J. B. Holt (eds.),** (1990) Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, *VCH*, New York, NY.
- Narkis M. and N. Rosenzweig (eds.),** (1995) Polymer Powder Technology, *John Wiley and Sons*, New York, NY.
- Pavlovic, M,G,** (2001) "The Effect of Particle Structure on Apparent density of Electrolytic Copper Powder" *Belgrad and Faculty Of Technology and Metalurgy*, Belgrade, Yugoslavia.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Phillips G, C, A** (1991) Concise Introduction to Ceramics, *Van Nostrand Reinhold*, NewYork, NY.
- Pittenger, B, H,** (2002) "Bulk Properties of PM Powders, Part I", *PM Science and Technology Briefs*, vol. 4, no. 3, pp. 11-16.
- Pittenger, B, H,** (2003) "Bulk Properties of PM Powders: On the Topic of Bulk Density", *PM Science and Technology Briefs*, vol. 5, no. 1,pp. 18-24.
- Powder Metallurgy industry** (1997) "<http://www.mpif.org> ", Facts, 1-3 .
- Rhodes M. J. (ed.),** (1990) Principles of Powder Technology, *John Wiley and Sons*, New York, NY,
- Ring T. A.,** (1996) Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, *Ademic Press*, San Diego, CA.
- Schatt W. and Wieters K. P. ,** (1997) Powder Metallurgy Processing and Materials, *European Powder Metallurgy Assosiation (EPMA)*, Shrewsbury, UK.
- Tanberk, O,** (1997) "Toz Metalurjisinde Türkiye'nin yeri", *9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 11-15.
- United States Patent,** (2001) US 6322609 B1 "Low Densty High Surface area Copper Powder And Electrodepositon Process For Making Same" Nov.27.
- Uygur, M, E, I.** (1996) Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı, *Gazi Üniversitesi*, Ankara,
- Watts J, F, and Carney, T, J,** (1991) "Surface Chemical Characterization of Powders", *Powder Metallurgy - An Overview*, I. Jenkins and J. V. Wood (eds.), *The Institute of Materials*, London, UK, , pp. 76-91.
- Weimer A. W. (ed.),** (1997) Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing, *Chapman and Hail*, London, UK.
- Yule A. J. and Dunkley J. J,** (1994) Atomization of Melts for Powder Production and Spray Deposition, *Clarendon Pres*, Oxford, UK, 1994.

ÖZGEÇMİŞ

Musa İNCEKARA, 20.07.1977 tarihinde Karabük ili Eskipazar ilçesinde doğdu; ilköğretimi Eskipazar'da tamamlayıp, 1995 yılında Zonguldak Teknik Lise ve Endüstri Meslek Lisesi'ni bitirdi. 1996 yılında girdiği Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünden 2000 yılında mezun oldu. Aynı yıl Bozüyük T.L. ve Endüstri Meslek Lisesinde Metal İşleri öğretmeni olarak göreve başladı. Halen Zonguldak Kilimli Endüstri Meslek Lisesinde öğretmenlik görevine devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.

2005 yılında Z.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi ABD'da Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi ABD' da eğitimini sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Kilimli Endüstri Meslek Lisesi.
Kilimli Beldesi
67500 ZONGULDAK

Tel: (372) 265 2022
E-posta: incekaramus@hotmail.com