



BOR DERGISİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Toz enjeksiyon kalıplama tekniği için üretilen bor karbür besleme stoklarının reolojik ve bağlayıcı giderme özelliklerinin incelenmesi

Sezer Bilketay¹, Batuhan Soruşbay², H. Özkan Gülsoy^{2,*}

¹Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 34722, Türkiye

²Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, 34722, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 20 Şubat 2022

Kabul 5 Nisan 2022

Online 30 Haziran 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1076544

Anahtar kelimeler:

Bor karbür

Reolojik ve bağlayıcı giderme özellikleri

Toz enjeksiyon kalıplama

ÖZET

Bu çalışmada, bor karbür (B_4C) tozu ve çeşitli polimerik bağlayıcılar kullanılarak toz enjeksiyon kalıplama (TEK) besleme stoğu hazırlanmıştır. B_4C tozu ilavesinin besleme stoğundaki kritik toz yükleme değeri, reolojik ve bağlayıcı giderme davranışları üzerindeki etkisi farklı sıcaklıklarda rotasyonel reometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Hacimce %2,5'lük artışla %50-60 toz yükleme aralığında gerçekleştirilen incelemeler sonucunda kritik toz yükleme değerinin %55 olduğu tespit edilmiş olup bu katı yükleme oranındaki B_4C tozu polimerik bağlayıcılar ile karıştırılarak besleme stoğu elde edilmiştir. Uygun besleme stokları kalıplama aşamasının ardından elde edilen numunelerden bağlayıcıları uzaklaştırmak için solvent ve ısı bağlayıcı giderme teknikleri kullanılmıştır. Bağlayıcı giderilen numuneler yüksek saflıktaki Ar atmosferi altında sinterlenmiştir. Başlangıç toz morfolojileri, kalıplanmış, bağlayıcıları giderilmiş ve sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar hacimce %55 toz yükleme oranlarındaki besleme stokları başarılı şekilde kalıplanabilmekte ve 50-70°C sıcaklıklarında hasarsız solvent bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulabilmekte olduğunu göstermiştir. 2200°C'de 1 saat sinterleme sonrasında numunelerin yoğunlukları yaklaşık 1,92 g/cm³ (bağıl yoğunluk %75), boyutsal çekme ise %15,23 olarak ölçülmüştür.

Investigation of rheological and debinding properties of boron carbide feedstocks for powder injection molding

ARTICLE INFO

Article history:

Received February 20, 2022

Accepted April 5, 2022

Available online June 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1076544

Keywords:

Boron carbide

Rheology and debinding properties

Powder injection molding

ABSTRACT

In this study, powder injection molding (PIM) feedstock was prepared using boron carbide (B_4C) powder and various polymeric binders. The effects of B_4C powder addition on the attributes of feedstock, critical solid loading, rheological behavior and binder decomposition behavior device at different temperatures were investigated using rotational rheometer. As a result of the examinations carried out in the powder loading range of 50-60% with an increase of 2.5% in volume, it was determined that the critical powder loading value was 55%, and the feedstock was obtained by mixing the B_4C powder at this solid loading rate with polymeric binders. Solvent and thermal binder removal techniques were used to remove binders from samples obtained after the appropriate feedstock molding step. The debinded samples were sintered under a high purity Ar atmosphere. Initial powder morphologies, fractured surfaces of molded, debinded and sintered samples were investigated using scanning electron microscopy (SEM). Experimental results showed that feedstocks with powder loading rates of 55% by volume can be successfully molded and subjected to undamaged solvent binder removal at temperatures of 50-70°C. After sintering for 1 hour at 2200°C, densities of the samples were measured approximately 1.92 g/cm³ (relative density 75%), and the dimensional shrinkage was measured as 15.23%.

1. Giriş (Introduction)

Toz enjeksiyon kalıplama (TEK) yüksek hacimdeki küçük ve karmaşık şekilli metal veya seramik parçaların efektif bir biçimde üretilebilmesi için plastik en-

jenksiyon kalıplamadan türetilmiş olan bir toz metalurjisi (TM) yöntemidir. Diğer geleneksel TM yöntemleri ile karşılaştırıldığında talaşlı işleme ihtiyaç duyulmaması, daha düşük maliyetli oluşu ve yüksek sertlikteki malze-

*Corresponding author: ogulsoy@marmara.edu.tr

melerden üretilecek olan parçalar için oldukça hassas boyutsal tolerans sağlaması temel avantajlarıdır. TEK sırasıyla; toz karışımına termoplastik bağlayıcı karıştırılarak besleme stoğunun oluşturulması, istenilen şeklin elde edilmesi için besleme stoğunun basınç altında kalıba enjeksiyonu, sıcaklık veya çözücü kullanılarak yapılan bağlayıcı giderme ve son olarak numuneleri yoğunlaştırmak için yapılan sinterleme işlemlerinden oluşmaktadır [1,2].

B_4C , elmas ve kübik bor nitrürden sonraki en sert üçüncü malzeme olmasının yanı sıra düşük yoğunluk, yüksek nötron absorpsiyonu, iyi kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden ötürü yüksek aşınma dayanımı gerektiren uygulamalarda, yüksek sıcaklık termoelektrik uygulamalarında, hafif kişisel zırh, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu ve takviyeli seramik kompozitlerde elyaf olarak kullanılmaktadır [3-6]. Ancak sahip olduğu zayıf işlenebilirlik ve yüksek işleme maliyeti endüstriyel uygulamalarda B_4C 'ün karmaşık şekilli parçalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Buna ek olarak yüksek ergime noktası, düşük öz-yayınım katsayısı, yüksek buhar basıncı ve ağırlıklı olarak kovalent bağlı olması özellikleri nedeniyle yoğunlaştırma işlemi için yüksek sıcaklık sinterlemesi gerektirmektedir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda Al_2O_3 , MgO , SiC , ZrO_2 , WC ve diğer seramik malzemelerin TEK tekniği ile üretimi ve özellikleri üzerine olan etkisine odaklanılmıştır [6-9]. B_4C 'ün TEK yöntemi ile üretilmesi üzerine az sayıda çalışma yapıldığı, yapılan çalışmalarda ise verilerin yetersiz ve geliştirmeye açık olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, üstün özellikleri nedeniyle önemli bir mühendislik malzemesi olan B_4C seramiği bu çalışmada incelenmiştir.

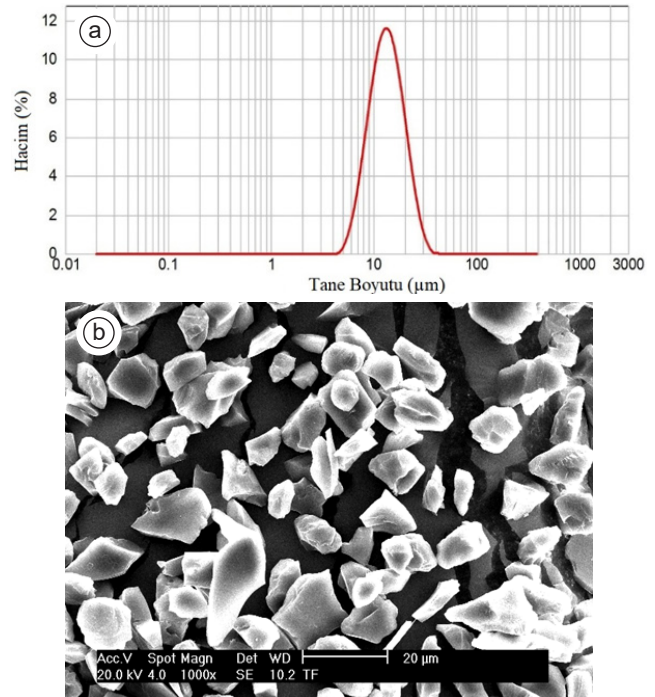
Bağlayıcı sistemi genellikle polimer karışımından oluşmakta olup TEK tekniğinin en önemli parçasıdır. Bağlayıcının, kalıplamaya uygun ve kolay uzaklaştırılabilmesi için düşük viskoziteye sahip olması gerekmektedir [10-13]. Gereğinden fazla bağlayıcı kullanımı, kalıplama sırasında bağlayıcıların tozlardan ayrışmasına ve homojen olmayan parçalara sebep olacağından istenmeyen bir durumdur. Diğer taraftan, aşırı toz yüklemesi yüksek besleme viskozitesi sebebiyle akışı kısıtlayarak enjeksiyon kalıplamanın başarısız olmasına neden olmaktadır [1,2,14,15]. Bu nedenle katı toz ve bağlayıcı hacim oranına bağlı olan akıcılık kalıplama aşaması için kritik öneme sahiptir. Besleme stoğunun viskozitesi, başarılı TEK prosesinde akış davranışını belirlemek için gerekli olan en önemli özelliktir [4,14,15].

Bu çalışmada TEK için besleme stoğunun hazırlanmasının yanı sıra B_4C 'ün reolojik ve solvent ile bağlayıcı giderme özellikleri üzerine de odaklanılmıştır. Besleme stoğunun reolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için bağlayıcıların ısı bozunma sıcaklığı, katı toz oranı ve karıştırma sıcaklığı tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu anlamda, katı oranı ile sıcaklık arasındaki ilişki deneysel

değerlendirme için büyük önem taşımaktadır. Uygun özelliklerdeki besleme stoklarının belirlenmesi sonrasında solvent bağlayıcı giderme davranışlarının belirlenmesi bir diğer araştırma konusu yapılmıştır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Besleme stoklarının hazırlanması için Absco Co. firmasından tedarik edilmiş olan ticari saflıktaki (%98,14) B_4C tozları kullanılmıştır. B_4C tozunun görünür ve vurğu yoğunlukları sırasıyla $0,65 \text{ g/cm}^3$ ve $1,12 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Şekil 1a'da Malvern Mastersizer cihazı ile analiz edilmiş olan B_4C tozunun parçacık boyut dağılım eğrisi verilmiştir. Tozların morfolojisinin belirlenmesi için SEM (FEI-Srion) ile görüntülenmiş ve Şekil 1b'de verilmiştir. B_4C tozunun toz boyut dağılımı D_{50} : $14,9 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca toz morfolojisinin köşeli ve düzensiz şekilli olduğu görülmektedir.



Şekil 1. (a) B_4C tozunun parçacık boyut dağılımı, (b) B_4C tozunun SEM görüntüsü ((a) Particle size distribution of B_4C powder, (b) SEM image of B_4C powder).

B_4C besleme stoğunun hazırlanmasında çok bileşenli polimerik bağlayıcı sistemi kullanılmış olup hacimce %69 paraffin mumu (PM), %20 carnauba mumu (CM), %10 polipropilen (PP) ve %1 stearik asit (SA) kullanılmıştır. Bağlayıcı bileşenlerinin karakteristik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Literatürde ve daha önceki çalışmalarımızda sıklıkla ve başarı ile kullanılan çok bileşenli bağlayıcılar, kalıplama aşaması için düşük viskozite sergiledikleri ve bağlayıcı giderme aşamalarında kısa sürede uzaklaştırılabildikleri için tercih edilmiştir [16,17]. Bağlayıcıların ısı bozunma sıcaklıklarının tespiti, SII 6300 TGA-DTA (SII Nanaotechnology Inc., Japonya) markalı termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

ile oda sıcaklığından 600°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Bağlayıcı bileşenlerinin özellikleri (Characteristics of binder components).

| Bağlayıcı | Üretici | Ergime Sıcaklığı (°C) | Bozunma Sıcaklığı (°C) | Yoğunluk (g/cm ³) |
|-----------|------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| PM | Merck | 58 | 242-270 | 0,90 |
| CM | Merck | 85 | 340-380 | 0,99 |
| PP | PETKİM | 170 | 450-480 | 0,95 |
| SA | Merck KGaA | 66 | 260-300 | 0,96 |

Katı yükleme oranlarının besleme stoğu reolojik davranışları üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için %2,5'lik artışlarla hacimce %50-60 karışımları hazırlanmıştır. B₄C tozundaki nemi gidermek için tozlar etüvde 105°C'de 1 saat kurutulmuştur. Her hacim değerindeki besleme stoğu, homojen karışım elde edebilmek için 180°C'de bıçaklı karıştırıcıda hazırlanmıştır. Besleme stoğunun reolojik davranışları 10-1000s⁻¹ kayma hızı ve 130-150°C sıcaklık aralığında rotasyonel reometre (Anton Paar Physica MCR51, Avustralya) cihazı ile analiz edilmiştir. Viskozite değeri, Eş. 1 kullanılarak kayma gerilmesinin kayma hızına bölünmesiyle bulunmuştur. Eşitlikte η viskozite, τ kayma gerilmesi ve $\dot{\gamma}$ kayma hızıdır.

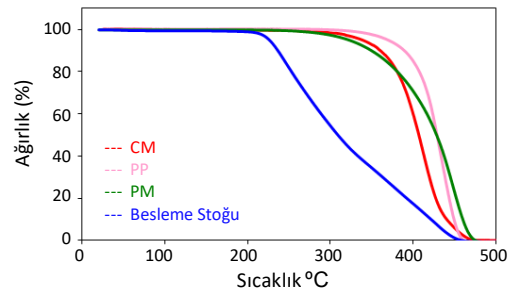
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Kalıplama işlemi, bu çalışma için özel olarak üretilmiş 13 mm çap ve 6 mm uzunluğunda ölçülere sahip olan silindirik kalıp kullanılarak 10 MPa basınç altında özel yapım enjeksiyon kalıplama cihazında gerçekleştirilmiştir. Kalıplama işlemi 140°C'de 20 saniye kalıplama süresi ile gerçekleştirilirken, işlem boyunca kalıp sıcaklığı 40°C'de tutulmuştur. Kalıplama işlemi sırasında kalıbın ısıtılması ve aşırı ısınmaya karşın soğutulması su banyosu vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Kalıplanmış numunelerin solvent bağlayıcı giderme işlemi 50, 60 ve 70°C'de heptan içerisinde 10 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda PW, CW ve SA gibi solvent içerisinde çözünebilir bağlayıcılar ham numuneden uzaklaştırılmıştır ve yapı içerisinde PP ikame edilmiştir. Solvent içerisinde kompleks olmayan bağlayıcıların çözündürülerek uzaklaştırılması numunelerde oluşabilecek çarpılma ve şekil bozukluklarının önüne geçmekte etkili bir yöntem olarak bilinmektedir [1,2,16,17]. Solvent içerisinde bağlayıcıların çözünmesi ve kesit boyunca solvent nüfuziyeti düşük hızlarda olduğundan dolayı uzun solvent bağlayıcı giderme süreleri seçilmiştir [10,16-18]. Bağlayıcı giderme işleminin ardından numuneler 50°C'deki fırında her saat sonunda ağırlık ölçümleri yapılarak toplamda 10 saat kurutulup, gider-

ilen bağlayıcı miktarı yapılan ağırlık ölçümleri ile tespit edilmiştir. Solvent bağlayıcı giderme işleminin ardından numunede kalan PP'nin giderilmesi için yüksek saflıktaki Ar atmosferi altında 900°C'de ön sinterlemeye tabii tutulmuştur. B₄C tozlarının sinterleme işlemi genellikle 2200-2280°C sıcaklıkları arasında 30 dakika olarak yapılmaktadır [5]. Sinterleme işlemi, özel olarak tasarlanmış grafit rezistanslı fırın kullanılarak yüksek saflıktaki Ar atmosferi altında 2200°C'de gerçekleştirilmiştir. Fırın sırasıyla 50°C/dk hızla 1500°C'ye, 20°C/dk hızla 2000°C'ye ve son olarak 10°C/dk hızla 2200°C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Sinterleme sıcaklıklarına çıkılırken toplam sinterleme süresinin azaltılması için yüksek hızlarda ısıtılan numuneler, sinterleme sıcaklıklarına yaklaştıkça homojen ısıtmanın sağlanması için ısıtma hızı kısmen düşük tutulmuştur. Soğutma işlemi ise fırının kendi rejiminde soğumasıyla yüksek hızlarda yapılmıştır [5,18,19]. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile ölçülmüştür. Metalografik incelemeler için numunelerden kesit alınarak zımparalama ve parlatma aşamalarının ardından elektrokimyasal olarak dağlanmıştır. Kalıplanmış, bağlayıcısı giderilmiş ve sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeyleri Polaron-SC 7640 (Gala Instrumente GmbH) kaplama cihazı kullanılarak yaklaşık 40Å kalınlığında karbon ile kaplanmış, sonrasında 10-30 kV operasyon voltaj aralıklarında SEM (FEI-Sirion, İsviçre) kullanılarak görüntülenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Bağlayıcıların TGA eğrileri besleme stoğunun hazırlanması ve termal bağlayıcı giderme işlemlerinin tasarımına yardımcı olmaktadır. Şekil 2'de bağlayıcıların sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı eğrileri verilmiştir.



Şekil 2. Bağlayıcıların TGA eğrileri (TGA curves of binders).

200°C'ye kadar bağlayıcılarda herhangi bir bozunma gözlenmezken 200°C üzerinde SA, 300°C'ye gelindiğinde ise diğer bağlayıcıların bozunmaya başladığı, 475°C üzerinde ise tüm bağlayıcıların tamamen bozulduğu görülmektedir. Bu durum bağlayıcı sistemindeki temel bir ayrışma mekanizmasıdır. Özellikle farklı polimerik bağlayıcılar kullanılarak bağlayıcıların sırasıyla bozunması ve bozunma sırasında kalıplanmış numunelerde herhangi bir hasara yol açmaması sinterleme öncesi önem arz etmektedir [2].

Besleme stoğunun reolojik özellikleri viskozitesinin, kayma hızı ve sıcaklık duyarlılığına dayanmaktadır. Besleme stoğunun farklı sıcaklık ve kayma hızındaki viskozite değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 3'de tüm kayma hızlarındaki toz yüklemesi ile birlikte viskozite değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bu durum besleme stoğunun akıcılığını zorlaştırmaktadır [2,14]. Toz yükleme oranının artması ile birlikte besleme stoklarının viskozite değerleri doğal olarak artmaktadır ve bu durum besleme stoklarının kalıplanabilirliğini güçleştirmektedir. Kayma hızı artış göstermesine rağmen artan toz besleme oranları akışı güçleştirmiş ve buna bağlı olarak viskozite değerleri artış göstermiştir. Toz besleme oranlarının artması partikül temas sayısını artırır ve doğal olarak tüm kayma hızlarında viskozite değerleri artar [2,10,20]. Bundan dolayı genel olarak TEK için arzu edilen besleme stoklarının 100 Pa.s değerlerini aşmaması istenmektedir [2]. Deneylerde elde edilen sonuçlara göre %57,5 ve %60 toz yükleme oranlarının yüksek viskozite değerlerinden dolayı kalıplanabilirliğinin güç olduğu kanısına varılmıştır. Her ne kadar kayma hızının artmasına bağlı olarak viskozi-

te değerleri düşüş gösterse de yüksek kayma hızlarında kalıplama yapılması pratikte pek mümkün değildir ve kalıplama sırasında kalıptan fıskırma problemlerini beraberinde getirmektedir [1,2]. Ayrıca Şekil 3c-e'den de görüleceği üzere artan toz yükleme oranları ve artan kayma hızlarına bağlı olarak toz ve bağlayıcı arasında ayrışmalar görülmektedir.

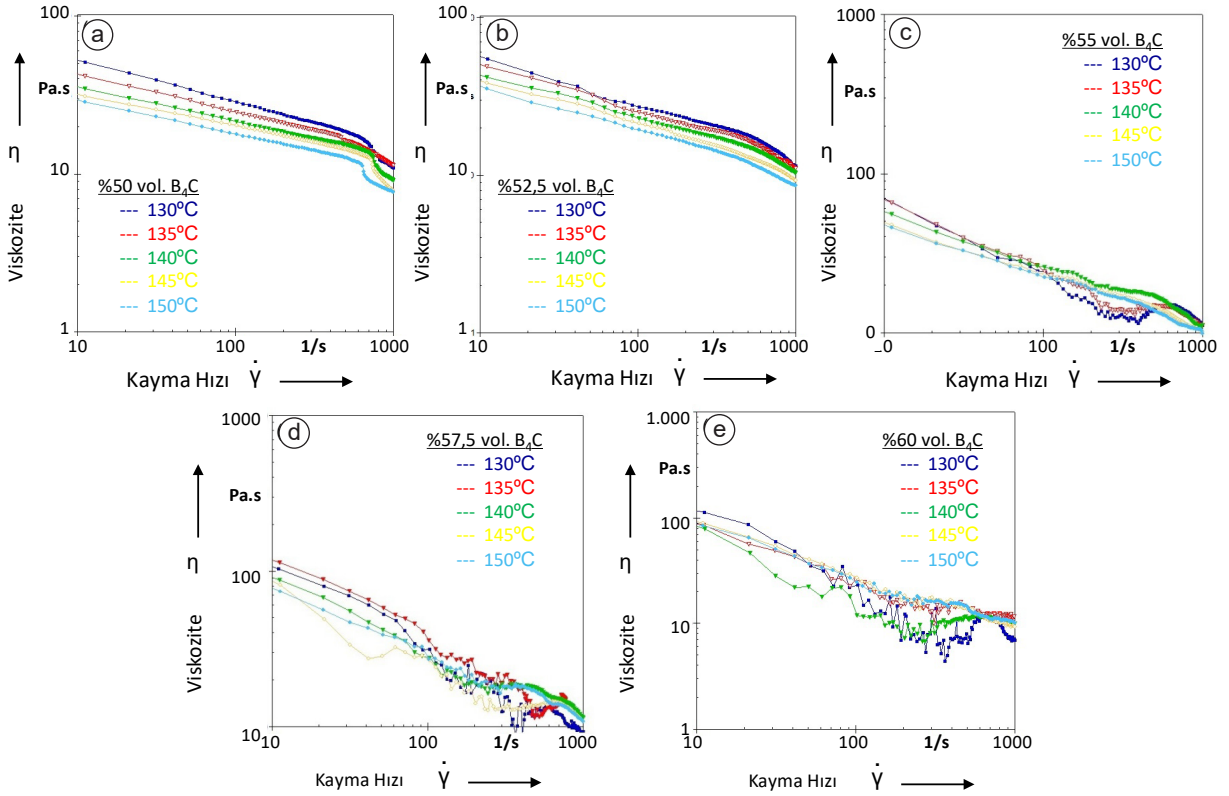
TEK besleme stoğu genellikle psödoplastik akışkan olarak kabul edilmektedir ve besleme stoklarının akış davranışlarının belirlenmesin için Eş. 2'de verilen Herschel-Bulkley modeli kullanılmıştır. Burada τ kayma gerilmesi, τ_0 akma gerilmesi, $\dot{\gamma}$ kayma hızı, k sabit ve n ise akış davranış indeksidir. n değeri kayma hassasiyetini göstermektedir.

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

Eğer $n > 1$ ise Herschel-Bulkley akışkanı katı, aksi halde sıvı olarak davranmaktadır. $n < 1$ değerleri için akışkan incelmeye (shear-thinning) uğrarken, $n > 1$ değer-

Tablo 2. Farklı sıcaklık ve kayma hızı değerlerinde B₄C besleme stoğunun viskozite değerleri (Viscosities of B₄C feedstocks at different temperatures and shear rates).

| Toz Miktarı (% v/v) | Sıcaklık (°C) | Kayma Hızı (s ⁻¹) | | | | | |
|---------------------|---------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 11 | 122 | 273 | 556 | 768 | 1000 |
| 50 | 130 | 51,12 | 27,41 | 22,14 | 18,05 | 13,73 | 11,09 |
| | 135 | 41,84 | 23,79 | 19,83 | 15,88 | 13,49 | 11,52 |
| | 140 | 34,79 | 20,76 | 17,48 | 15,10 | 11,57 | 9,28 |
| | 145 | 31,25 | 19,63 | 16,53 | 14,00 | 10,40 | 8,02 |
| | 150 | 28,91 | 17,33 | 14,73 | 12,35 | 8,82 | 7,85 |
| 52,5 | 130 | 54,84 | 26,24 | 21,48 | 17,31 | 14,32 | 11,62 |
| | 135 | 48,94 | 24,19 | 19,78 | 15,91 | 13,31 | 11,24 |
| | 140 | 42,04 | 21,90 | 18,09 | 14,61 | 12,32 | 10,49 |
| | 145 | 38,44 | 20,59 | 16,19 | 12,72 | 11,08 | 9,38 |
| | 150 | 39,76 | 23,19 | 19,40 | 16,18 | 10,43 | 8,80 |
| 55 | 130 | 66,69 | 20,89 | 13,12 | 14,93 | 14,10 | 11,34 |
| | 135 | 66,29 | 22,48 | 14,07 | 14,96 | 13,21 | 11,25 |
| | 140 | 56,24 | 24,92 | 19,26 | 16,52 | 13,42 | 11,32 |
| | 145 | 48,20 | 22,65 | 17,44 | 14,21 | 11,74 | 10,34 |
| | 150 | 46,29 | 21,96 | 17,19 | 13,41 | 11,35 | 10,11 |
| 57,5 | 130 | 105,05 | 25,30 | 18,90 | 13,54 | 10,77 | 9,45 |
| | 135 | 114,67 | 29,31 | 18,82 | 12,24 | 15,27 | 10,20 |
| | 140 | 88,53 | 21,32 | 18,60 | 16,80 | 14,66 | 11,55 |
| | 145 | 82,64 | 21,50 | 13,00 | 13,93 | 13,79 | 11,09 |
| | 150 | 74,24 | 26,30 | 18,05 | 15,98 | 13,58 | 10,93 |
| 60 | 130 | 113,05 | 16,87 | 5,46 | 10,58 | 10,43 | 7,02 |
| | 135 | 85,81 | 21,26 | 14,24 | 12,95 | 11,77 | 12,37 |
| | 140 | 79,81 | 11,65 | 6,91 | 11,51 | 11,02 | 10,07 |
| | 145 | 90,35 | 24,70 | 17,04 | 13,14 | 10,44 | 9,39 |
| | 150 | 84,81 | 20,35 | 16,84 | 12,52 | 11,25 | 10,27 |

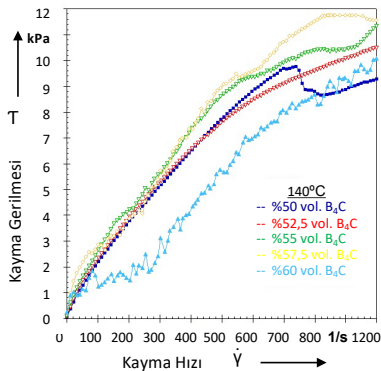


Şekil 3. Farklı sıcaklık ve kayma hızında B₄C besleme stoklarının viskozite eğrileri: (a) %50, (b) %52,5, (c) %55, (d) %57,5, (e) %60 (Viscosity curves of B₄C feedstocks at different temperatures and shear rates 50% (a), 52.5% (b), 55% (c), 57.5% (d), 60% (e)).

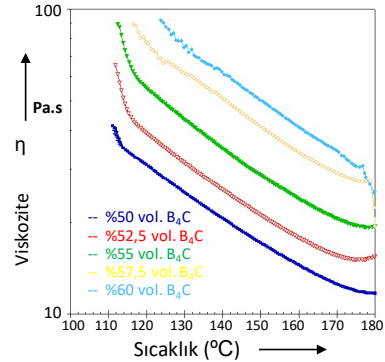
leri için kalınlaşmaya (shear-thickening) uğramaktadır. Eğer n değeri 1, τ değeri 0'a eşit ise model Newtonian tipi akış gösterir. n değeri ne kadar düşük ise viskozite kayma hızına o kadar hassasiyet gösterir. Kalıplama sırasında artan kayma hızı ile besleme stoğunun viskozitesinin hızla düşmesi arzu edilmektedir. Yüksek kayma hassasiyeti özellikle karmaşık şekilli parçaların üretimi için önemlidir fakat çok yüksek değerler de arzu edilmemektedir. Şekil 4'te hacimce farklı toz yükleme oranlarına sahip besleme stokları için 140°C'deki kayma gerilmesi-kayma hızı grafiği verilmiştir. Grafikten görüleceği gibi en düşük n değeri 0,97 olup %50 toz yükleme oranına sahip besleme stoğunda elde edilmiştir. n değeri toz yükleme oranının artışına bağlı ola-

rak artış göstermiştir. Kayma hızının artmasıyla birlikte besleme stoğunun akışının incelmesi (shear-thinning), partikül paketlenmesine ve bağlayıcı molekülünün akışla oryantasyonundan kaynaklanmaktadır [2,7].

Şekil 5'te besleme stoklarının, sabit kayma hızında sıcaklık-viskozite eğrileri verilmiştir. Tüm besleme stokları azalan viskozite ile beraber psödoplastik akış davranışı sergilemektedir. Bu davranış, sıvı bağlayıcının serbest kalarak partiküllerin parçalanmasından kaynaklanmaktadır [1,2,4]. Artan toz yükleme oranı ile birlikte viskozitenin de arttığı, viskoziteyi sabit tutmak için sıcaklığında artırılması gerektiği görülmektedir. Ayrıca besleme stoklarının katılma sıcaklıkları toz yükleme



Şekil 4. B₄C Besleme stoğunun 140°C'deki kayma gerilmesi-kayma hızı grafiği (Shear stress-shear rate plot at 140°C for B₄C feedstocks).

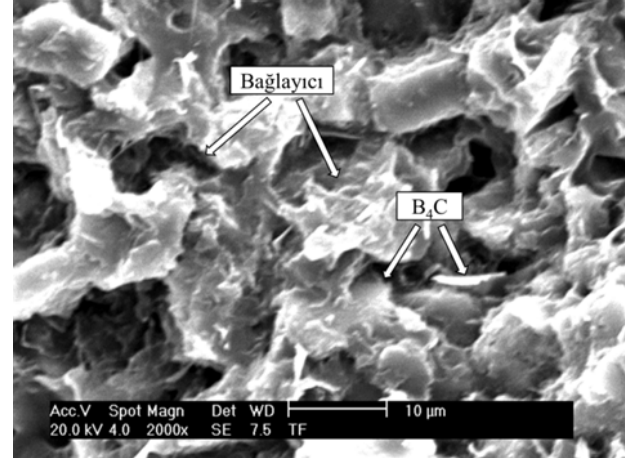


Şekil 5. Farklı toz oranlarında viskozitenin sıcaklığa bağlı değişimi (Correlation of viscosity and temperature at different powder ratios).

oranındaki artış ile birlikte artmaktadır. Sıcaklığın besleme stoğunun viskozitesine etkisi, besleme stoğunun kalıplanabilirliğini belirleyen en önemli değişkenlerden biridir. Artan sıcaklığın ise viskozitede düşüşe neden olduğu görülmüştür [3,4]. Isı uygulandığında daha büyük ısı genleşme katsayısına sahip olan bağlayıcının toz hacim oranını düşürmesi ve molekül zincirlerinin çözünmesiyle birlikte daha düzensiz moleküler yapının oluşması viskozitenin azalmasındaki iki temel sebeptir. Bu durum, TEK prosesinde viskozitenin sıcaklığa bağlılığının ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır. Viskozitenin sıcaklık değişimine karşı hassas oluşu, kalıplama sırasında meydana gelebilecek düşük sıcaklık değişimlerinin elde edilen parçalarda çatlak ve bozulmaların görülmesine neden olacaktır [10,12].

Şekil 6'da kalıplanmış ham numunelerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüsü verilmiştir. Numunenin merkezinden alınan bu görüntüde, bağlayıcıların numune boyunca düzenli bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Neredeyse tüm partiküllerin çevresinde görülmekte olan ince bağlayıcı tabakasının, kalıplama aşamasında akışı kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Kalıplanmış ham numunelerin yoğunlukları yaklaşık olarak 1,71 g/cm³ (bağıl yoğunluk: %68,3) olarak ölçülmüştür.

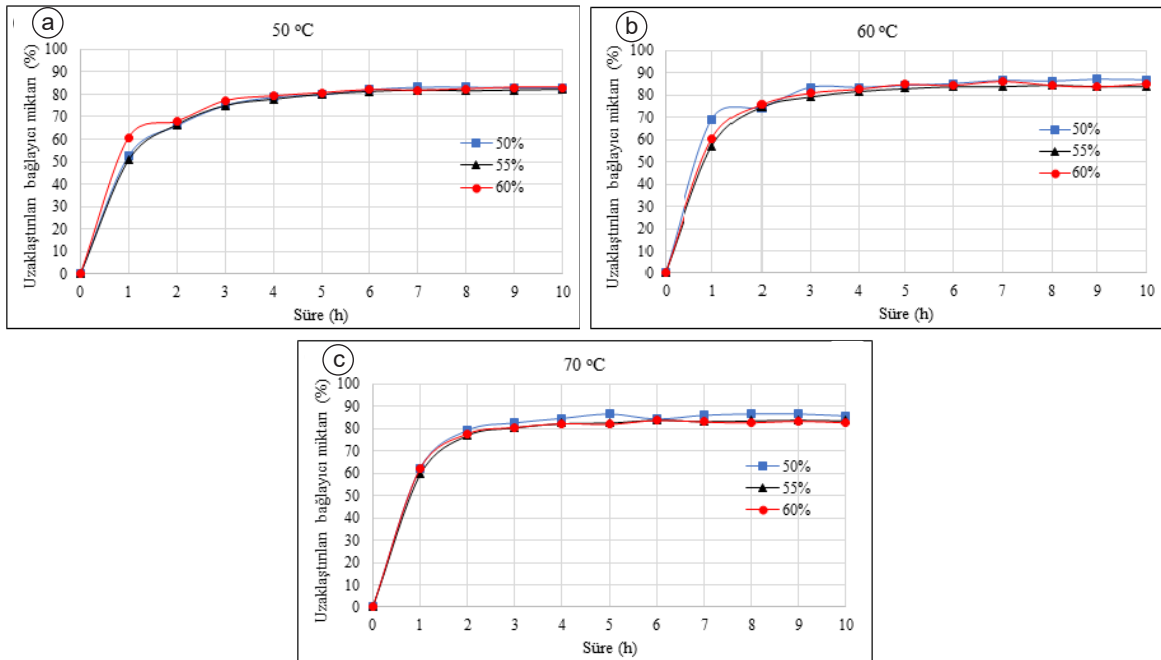
Solvent ile bağlayıcı giderme aşaması TEK prosesinin en önemli aşamalarından biridir [1,2]. Bu aşamada, organik çözücü içindeki düşük molekül ağırlıklı bağlayıcıların özelliklerinden yararlanılır [2]. Bağlayıcı giderme, moleküler hareketliliğe ve yüksek sıcaklığa bağlıdır. Solvent içerisinde bağlayıcının giderilmesi için uygun sıcaklık kullanılmalıdır. Düşük sıcaklıklarda çözücü sıvı bağlayıcının içerisine yayılacağı için numunede çatlama meydana gelebilmektedir. Ayrıca bağlayıcı-



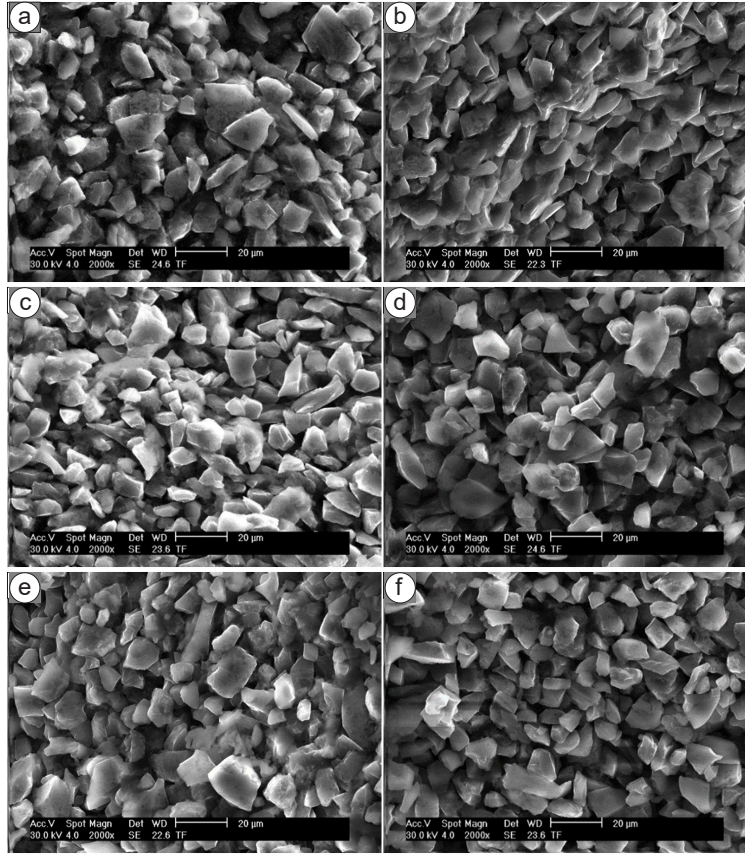
Şekil 6. Ham parçanın kırılma yüzeyinin merkezinden alınmış SEM görüntüsü (SEM micrograph taken from center of fracture surface of the raw piece).

nın çözücüye çok yavaş yayılması numunede şişme ve iç gerilmelere neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise bağlayıcıların erimesinden dolayı çökmeler gerçekleşmektedir [2-4].

Şekil 7'de kalıplanmış numunelerden uzaklaştırılan bağlayıcı miktarlarının sıcaklık ve zamana bağlı değişimleri gösterilmiştir. 50°C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde bağlayıcının %80'i 5 saatin sonunda giderilirken, sıcaklık 70°C'ye çıkarıldığında süre 2 saate düşmüştür. Bu durum, artan sıcaklıkla birlikte moleküler hareketliliğin ve difüzyonun artmasından kaynaklanmaktadır. Artan sıcaklık ve süre ile birlikte, uzaklaştırılan bağlayıcı miktarının bir noktaya kadar arttığı görülmektedir [1,2,17].



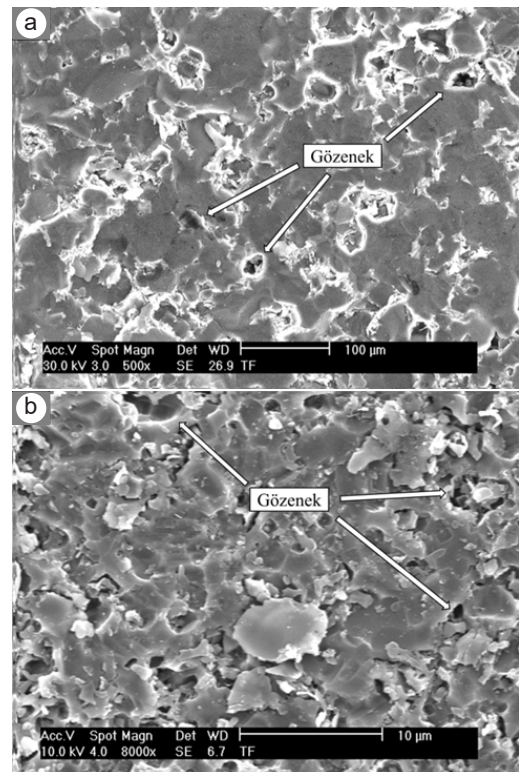
Şekil 7. Sıcaklık ve sürenin bağlayıcı giderme miktarlarına etkisi: (a) 50°C, (b) 60°C, (c) 70°C (Effect of extraction and time on amount of binder extracted: (a) 50°C, (b) 60°C, (c) 70°C).



Şekil 8. Farklı süre ve sıcaklıklarda solvent bağlayıcı giderme işlemi yapılmış numunelerin SEM görüntüleri: (a) 2 saat, 50°C, (b) 4 saat, 50°C, (c) 2 saat, 60°C, (d) 4 saat, 60°C, (e) 2 saat, 70°C ve (f) 4 saat, 70°C (SEM images of samples treated with solvent debinding at different times and temperatures: (a) 2h, 50°C, (b) 4h, 50°C, (c) 2h, 60°C, (d) 4h, 60°C, (e) 2h, 70°C, and (f) 4h, 70°C).

Şekil 8'de solvent bağlayıcı giderme işlemi sonrasında elde edilen ham numunelerin kırık yüzeyi SEM görüntüleri verilmiştir. Ana bağlayıcıların giderilmesinin ardından numunelerde oluşan açık gözenekler açık şekilde görülmektedir. Bu gözenekler, kalan bağlayıcıların termal bağlayıcı giderme sırasında herhangi bir çatlak veya kabarcık oluşmaksızın hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasına imkân sağlamaktadır. Mum bazlı bağlayıcıların giderilmesinin ardından yapıda kalan PP, numuneyi bir arada tutacak yeterli mukavemeti sağlamaktadır [8].

Şekil 9'da %55 toz yükleme oranına sahip kalıplanmış ve bağlayıcısı giderilmiş (solvent ve ısıl) numunenin 2200°C'de 1 saat sinterlendikten sonraki kırık yüzeyi SEM fotoğrafları iki farklı büyütme ile verilmiştir. Yapı içerisindeki gözenekler özellikle düşük büyütmedeki SEM fotoğrafında net bir şekilde görülmekte olup her iki büyütmedeki görüntü üzerinde gösterilmiştir. Genel olarak gözeneklerin yapı içerisinde homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu durum toz hazırlama, kalıplama ve bağlayıcı giderme aşamalarının başarılı şekilde tamamlandığının göstergesidir. Sinterleme işleminin ardından yoğunluk 1,92 g/cm³ (bağlı yoğunluk %75), boyutsal çekme ise %15,23 olarak ölçülmüştür. Her ne kadar sinterleme sonrası bağlı yoğunluk değerleri düşük olsa da elde edilen değerler B₄C sinterleme pratikleri ve literatür bilgilerine uygunluk taşımaktadır.



Şekil 9. 2200°C'de 1 saat sinterlenmiş numunenin kırılma yüzeyi SEM görüntüleri: (a) 500X, (b) 8000X (SEM images of fracture surface of the sintered samples at 2200°C for 1 h: (a) 500X, (b) 8000X).

Sinterleme sonrası yüksek bağıl yoğunluk değerlerinin eldesi için basınç destekli sinterleme teknikleri veya başlangıç tozları içerisinde bazı ilavelerin yapılması kaçınılmazdır [1,6,8,9].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Tüm toz-bağlayıcı sistemleri için kritik toz yüklemesinin hemen altında optimal bir toz yüklemesi vardır. Optimal toz yüklemesine sahip besleme stokları başarılı kalıplama şartlarının oluşması, uygun bağlayıcı giderme ve sinterleme davranışlarına bağlı olarak homojen mikroyapılı ve üstün mühendislik özelliklerine sahip TEK ürünlerinin eldesi için büyük bir öneme sahiptir. Yapılan bu çalışmada, besleme stoğunun farklı sıcaklık ve toz yükleme oranlarında farklı reolojik özellikler gösterdiği görülmüştür. Reolojik analizler sonucunda, toz yükleme artışının daha yüksek viskoziteye neden olduğu, %50 ve %60'lık toz yükleme oranlarının iyi karışım davranışı gösterdiği, yüksek toz yükleme oranlarının bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemleri için avantajlı olduğu, ancak %55'lik toz yükleme oranının daha iyi bir seçenek olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda %55'lik toz yükleme oranına sahip besleme stoklarının kolay bir kalıplama ve uygun bağlayıcı giderme koşulları sergilediği görülmüştür.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: 213M196) ve Marmara Üniversitesi (Proje No: FEN-C-DRP-110215-0039) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Heaney, D. F. (Ed.). (2018). *Handbook of metal injection molding*. Woodhead Publishing.
- [2] Atre, S. V., Weaver, T. J., & German, R. M. (1998). *Injection molding of metals and ceramics* (No. 982417). SAE Technical Paper.
- [3] Wang, C., Lu, Z., & Zhang, K. (2012). Microstructure, mechanical properties and sintering model of B4C nozzle with micro holes by powder injection molding. *Powder Technology*, 228, 334-338.
- [4] Wang, C., Lu, Z., & Zhang, K. (2013). Evaluation of thermal debinding of injection-molded boron carbide in an ambient atmosphere. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 64(9), 1751-1757.
- [5] Roy, T. K., Subramanian, C., & Suri, A. K. (2006). Pressureless sintering of boron carbide. *Ceramics International*, 32(3), 227-233.
- [6] Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., & Da Jornada, J. A. H. (2005). Hardness and wear resistance of B4C ceramics prepared with several additives. *Materials Letters*, 59(23), 2932-2935.
- [7] Yamada, S., Hirao, K., Yamauchi, Y., & Kanzaki, S. (2002). Densification behaviour and mechanical properties of pressureless-sintered B4C-CrB2 ceramics. *Journal of Materials Science*, 37(23), 5007-5012..
- [8] Yamada, S., Hirao, K., Yamauchi, Y., & Kanzaki, S. (2003). Mechanical and electrical properties of B4C-CrB2 ceramics fabricated by liquid phase sintering. *Ceramics International*, 29(3), 299-304.
- [9] Junlong, S., Changxia, L., Jin, T., & Baofu, F. (2012). Erosion behavior of B4C based ceramic nozzles by abrasive air-jet. *Ceramics International*, 38(8), 6599-6605.
- [10] Ahn, S., Park, S. J., Lee, S., Atre, S. V., & German, R. M. (2009). Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process. *Powder Technology*, 193(2), 162-169.
- [11] Li, Y., Li, L., & Khalil, K. A. (2007). Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 183(2-3), 432-439.
- [12] Blanco, A., Azpilgain, Z., Lozares, J., Kapranos, P., & Hurtado, I. (2010). Rheological characterization of A201 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(9), 1638-1642.
- [13] Krauss, V. A., Pires, E. N., Klein, A. N., & Fredel, M. C. (2005). Rheological properties of alumina injection feedstocks. *Materials Research*, 8(2), 187-189.
- [14] Huang, B., Liang, S., & Qu, X. (2003). The rheology of metal injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 137(1-3), 132-137.
- [15] Hausnerova, B., Marcanikova, L., Filip, P., & Saha, P. (2011). Optimization of powder injection molding of feedstock based on aluminum oxide and multicomponent water-soluble polymer binder. *Polymer Engineering & Science*, 51(7), 1376-1382.
- [16] Gülsoy, H. Ö., Özbek, S., & Baykara, T. (2007). Microstructural and mechanical properties of injection moulded gas and water atomised 17-4 PH stainless steel powder. *Powder Metallurgy*, 50(2), 120-126.
- [17] Özgün, Ö., Gülsoy, H. Ö., Yılmaz, R., & Findık, F. (2013). Microstructural and mechanical characterization of injection molded 718 superalloy powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 576, 140-153.
- [18] German, R. M. (2014). *Sintering Theory and Practice* (Gülsoy, H. Ö., Trans.). ISBN 978-605-133-730-2. (Original work published in 1996).
- [19] Lee, H., & Speyer, R. F. (2003). Pressureless sintering of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(9), 1468-1473.
- [20] Park, J. M., Han, J. S., Oh, J. W., & Park, S. J. (2021). Study on rheological behavior and mechanical properties of PMN-PZT ceramic feedstock. *Metals and Materials International*, 27(5), 1069-1082.