

39495.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAPİLERİ EMME MEKANİZMASI İLE ENJEKSİYONDA

KALIPLANMIŞ PARÇADAN BAĞLAYICININ ALINMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met.Müh.Yüksel PALACI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Şubat 1994

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Adnan TEKİN

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Okan ADDEMİR

Doç. Dr. Ercan AÇMA

**V.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN YAYIN MERKEZİ**

ŞUBAT 1994

ÖNSÖZ

TÜBİTAK-MAM Malzeme Araştırma Bölümünde yürütülen "İleri Teknoloji Seramikleri" projesinin bir parçası olarak gerçekleştirdiğim tezim için bütün kapıları açan TÜBİTAK-MAM Malzeme Araştırma Bölümü Başkanı Sayın Dr.Tarık Baykara'ya ve tezin son aşamasına gelinceye kadar çeşitli safhalarında yardımlarda bulunan Sayın Prof. Dr.Adnan Tekin ve Prof.Dr.Emel Geçkinli hocalarıma çok teşekkür ederim

Tezimi oluştururken, ders seçiminden başlayarak yazımı dahil her aşamasında yardımını üstün özveriyle sergileyen çok kıymetli hocam ve proje koordinatörüm Sayın Dr.Çetin Toy'a nekadark teşekkür etsem azdır.

Ayrıca, deneylerin yapılmasında yardımını esirgemeyen iş arkadaşım Ömer Güneş'e ve tezin yazımında yardımcı olan arkadaşım Sayın Yük. Müh. Mustafa Arıkan'a ve desteklerini hiç esirgemeyen çok sevgili aileme teşekkürlerimi borç bilirim.

ŞUBAT 1994

Met. Müh. Yüksel PALACI

İÇİNDEKİLER

ÖZET	V
SUMMARY	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. BAĞLAYICI ALMA YÖNTEM VE MEKANİZMALARI	4
2.1. Isısal Bağlayıcı Alma Yöntemleri	6
2.1.1. Gaz Fazından Katkı Alınması	6
2.1.1.1. Isı ile Bağlayıcıyı Bozarak Katkının Alınması	7
2.1.1.2. Oksitleyerek Katkının Alınması	8
2.1.1.3. Buharlaştırarak Katkının Alınması	11
2.1.2. Sıvı Fazından Katkının Alınması	11
2.2. Çözücüyle Bağlayıcı Alma Yöntemleri	17
2.2.1. Çözücüye Numuneyi Daldırma Yöntemiyle Bağlayıcı Alınması	17
2.2.2. Yoğun Çözücüyle Bağlayıcı Alınması	18
2.2.3. Süperkritik Akışkan Çözücüyle Bağlayıcı Alınması	20
2.2.4. Katalitik Hızlı Bağlayıcı Alma Yöntemi	22
2.3. Bağlayıcı Alma Mekanizmaları	24
2.3.1. Katkının Yapıdan Uçurularak Alınması	24
2.3.2. Katkının Yapıdan Kılcal Çekim Yolu ile Alınması	29
BÖLÜM 3. DENEYSEL YÖNTEM	36
3.1. Kullanılan Hammaddeler	36
3.2. Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu	37
3.3. Deneylerde Kullanılan Teçhizat	42
3.4. Deneylerde Takip Edilen Yöntem	45

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Bağlayıcının Kılcal Çekim ile Alınması Sonuçları	48
4.1.1. Bağlayıcı Alma İşleminde Sıcaklığın Etkisi	49
4.1.2. Bağlayıcı Alma İşleminde Toz Boyutunun Etkisi	53
4.1.3. Kılcal Çekim Kuvveti ile Bağlayıcı Alma İşleminde Parça Kalınlığının Etkisi	58
4.2. Bağlayıcı Alınırken Parça İçinde Oluşan Gözeneklerin İncelenmesi	59
4.3. Bağlayıcıyı Gaz Olarak Alma Sonuçları	61
4.4. Hızlı Bağlayıcı Alma Modeli	62
BÖLÜM 5. SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	70

ÖZET

Düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama yöntemi; özellikle ufak boyut ve karmaşık şekillere sahip teknik seramik malzemelerin üretiminde yüksek basınçlı enjeksiyon kalıplama sistemini ikame etme durumundadır. Yüksek basınçlı kalıplama sistemi için geliştirilmiş bağlayıcı sistemi; düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama sisteminde kullanılan nispeten düşük sıcaklıklar ve basınçlar nedeni ile uygun olmayıp yeni bağlayıcı türlerinin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Yapılan bu çalışmada, parafin esaslı bağlayıcı sistemi alumina'nın kalıplanabilmesi için geliştirilmiştir. Bağlayıcı bileşenlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri aluminanın 120°C'de 5 atm. basınç altında şekillendirilmesine imkan sağlamaktadır.

Enjeksiyon kalıplamada karşılaşılan en büyük darboğaz, kalıplanmış parçadan bağlayıcının uzaklaştırılmasıdır. Bağlayıcı uzaklaştırma işleminin süratle yapılması, yöntemin diğer seramik şekillendirme yöntemlerine göre ekonomikliğini arttırmaktadır. Bu nedenle hızlı bağlayıcı uzaklaştırma yöntemlerinin geliştirilmesi enjeksiyon kalıplamanın başarılı olması için şarttır. Önerilen değişik katkı alma yöntemleri arasında kapiler etki ile bağlayıcıların alınması özel bir konuma sahiptir. Kalıplanmış parçanın toz içine gömülerek kontrollü şartlar altında ısıtılması kapiler etkinin oluşturulması için yeterlidir.

Yapılan bu çalışmada düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilmiş parçalarda bağlayıcının uzaklaştırılması sistematik olarak çalışılmıştır. 4, 1 ve 0.4µm ortalama partikül boyutuna sahip parçalar kalıplanarak, yine 4, 1 ve 0.4µm'lik partiküllerden oluşan yataklar içine gömülerek, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yataktaki partikül boyutunun parçanın partikül boyutundan küçük olması durumunda kapiler emme mekanizması ile bağlayıcının uzaklaştırılabildiğini ortaya koymuştur. Yatak tozunun partikül boyutunun, parçada kullanılan partikül boyutuna eşit veya büyük olması halinde ise viskoz akma yöntemi ile bağlayıcının alınabildiği ortaya konulmuştur. Kapiler emme'nin uygun bağlayıcı viskozitesi ile gerçekleştirilebilmesi için ortam sıcaklığının 160-200°C arasında olması gerekmektedir. Ayrıca, deneysel çalışmalar, enjeksiyonla kalıplanmış parçalardan bağlayıcının tamamının alınmasının gerekli olmadığını ve parçada %40-45 oranında bağlayıcı kalması durumunda normal sinterleme şartları altında teorik yoğunluklara ulaşılabileceğini göstermiştir.

SUMMARY

BINDER REMOVAL FROM INJECTION MOLDED PART BY CAPILLARY WICKING MECHANISM

Powder injection molding (PIM) is one of the forming techniques capable of mass producing small ceramic components with complicated shapes in an economical manner since the early 1930s. In recent years, injection molding technique has been attracting considerable attention in manufacturing industries due to its advantages such as near-net shape material production, elimination of grinding and finishing steps, its speed, reproducibility and efficient material utilization during the process. The main principle of PIM is to inject a powder-organic binder plastic mass into a die under pressure, and then debind and sinter the molded part. Accordingly, the main steps can be classified as follows; 1) powder preparation and binder formulation; 2) powder and binder mixing; 3) injection of the plastic powder-binder mixture into the mold; 4) removal of the binder from the molded part; 5) sintering at high temperature; and 6) finishing operations. The final component will ideally replicate the shape and surface texture of the mold cavity, but will be isotopically reduced in size due to debinding and sintering shrinkage.

PIM is commonly divided into two distinct categories based on the injection pressure: high pressure injection molding (HPIM) (pressure > 0.5 MPa) and low pressure injection molding (LPIM) (pressure < 0.5 MPa). High pressure injection molding which is a technique basically borrowed from the plastic industry, is the more common of the two techniques, but recently low pressure injection molding has been receiving attention as an alternative technique. The primary advantages of low pressure injection molding relative to high pressure PIM are : 1) It is a simple and low cost process with smaller dimensions, 2) with LPIM there is less wear on the machine parts in contact with the powder batch resulting in less contamination of ceramic mix by metallic tooling , 3) it is easier to control flow behavior of the batch in LPIM, and 4) the use of LPIM eliminates the separate mixing , pelletizing and granulation steps necessary in HPIM.

Binder formulation that is employed in the injection molding process is a very critical part of the processing steps. Binders act as a vehicle to carry the powder into the mold in a uniform fashion, and ideally do not affect the composition of the finished product. Binders must have the right flow

behavior during molding, must wet but not chemically degrade the powders, must lead to easy removal from the mold, and must also have physical or chemical properties which enable them to be easily removed during the debinding process. Paraffin is typically the major binder addition for the Al_2O_3 based ceramic materials in the low pressure injection molding process. However, there are problems due to poor wetting and compatibility. Al_2O_3 powder is wetted by paraffin with a contact angle of 15 degrees at 160°C . Therefore, empirical binder formulations have been developed to improve the molding conditions at temperatures lower than 160°C . Oleic acid is known to improve the molding conditions by enhancing the wetting behavior of Al_2O_3 powder when paraffin is used as the major binder. Two component binders usually result in a very narrow working range as far as molding conditions and debinding steps are concerned. In order to enlarge this narrow working range, multicomponent binder formulation systems are preferred.

After molding, the next stage is the removal of the binders from the green powder compacts. This is a critical step, and improper debinding can lead to distortion and the formation of defects inside the samples. There are two main debinding techniques, solvent and thermal processes. Solvent extraction involves immersing the compact in a fluid that dissolves some of the binder system, thereby leaving an open pore structure for subsequent further debinding by evaporation. One form of solvent debinding technique is condensed solvent extraction in which liquid and vapor extraction debinding techniques are used together. A solvent with a wide evaporation temperature range within which lies the melting temperatures of the soluble binder components, a porous substrate or wicking powder that can adsorb the outflowing binder-solvent solution, and an optimum temperature in extraction debinding are the required variables. Another one is supercritical solvent extraction in which solvent is pressurized and/or heated until it exceeds the critical condition where the liquid and vapor are indistinguishable. Another variant of solvent extraction is fast catalytic debinding in which the polyacetal-based binder is depolymerised in the presence of an acidic gas and volatilizes as formaldehyde starting from compact surface to the interior.

The alternative to solvent debinding is to remove binder by thermal mechanisms where weight loss can be identified when a ceramic-polymer suspension is heated. In the first place, thermal degradation of the polymer produces low molecular weight products of chain scission which, for an irreversible reaction, are generated uniformly throughout the organic phase. Some of these evaporate from the surface and the resulting concentration profile stimulates the outward diffusion of products. Secondly, in the presence of a reactive gas (e.g. oxygen) oxidative degradation occurs near the surface of the body and the reaction rate is limited by the diffusion of oxygen into the polymer melt. This results in shrinking unreacted organic core. Thirdly, if the organic vehicle incorporates a very low molecular weight thermoplastic such

as wax, evaporation from the surface of the body may occur without degradation process controlling the rate. In these three techniques binder will be removed in a gaseous form either by diffusion or permission. Lastly, liquid extraction using a contacting wicking substrate. This method is carried out at a temperature which is high enough so that the binder has sufficiently low viscosity to flow out of the compact into the pores of a wick substrate. Wicking is the general binder removal technique when the parts are produced via low pressure injection molding method by utilizing paraffin wax based binder formulation. Wicking binder from compact through the porous wick substrate is effected from those parameters; a) temperature which determines fluidity of the binder, b) powders particle size (in compact and in powder bed) which determines capillary attraction force magnitude, c) time, d) compact minimum thickness, e) fraction of the powder in compact, f) environmental conditions, and g) physical and chemical properties of the powders and binder system.

In this work, batch preparation, mixing and, molding operations were carried out using a Peltsmann MIGL-33 Model low pressure injection molding unit. This machine was especially designed for ceramic injection molding studies. In contrast to high pressure injection molding machine, it does not require granulation or a feeder. It consists of a tank assembled with a feeder pipe with independent temperature control. The batch is prepared within the tank reservoir under vacuum using a planetary double arm blade mixer that continuously mixes the batch. The batch, pipe and orifice temperatures can be monitored and controlled automatically by a set point adjustment on the instrumentation panel. The die is installed to the opening of the feeder pipe with an air cylinder. Molding is performed by applying air pressure to the surface of the ceramic mix in the tank under constant pressure.

In this study, melt wicking of the binder from part through powder bed by capillary action was investigated in detail. Those parameters, time, temperature, particle size of samples used in part, particle size of powder bed and part thickness were studied in order to understand effect of those variables for debinding time and debinding mechanism. Binder removal is typically carried out in two successive stages. The first stage is the removal of the lower melting binder components at temperatures just below their boiling temperature. This can be a lengthy process, but is significantly speeded up if it is placed in a bed of loosely packed powder with smaller average size. The finer size powders act as a wicking agent, drawing the binders out of the green component by action of capillary forces. Ideally, after completion of this stage the porosity should be interconnected and the compact is relatively permeable. For this purpose, samples were embedded in fine grade alumina powders in this study. The second step is the thermal degradation of the remaining binder. Here, the residual binder components are evaporated and depolymerized by action of the heat and oxidizing atmosphere. The gases generated during

depolymerization and oxidation process of carbonaceous residue readily diffuse through the open, porous structure. In developing an appropriate debinding cycle, the minimum compact thickness, the packing fraction, binder composition, and pore size are main variables which need to be considered. Because thermal degradation and evaporation produce gases, conventional thermal methods require heating rates of approximately 5-10°C/hour so that bubbles and defects do not form in the compact. However, in the wicking method, the most of the binders are removed in the liquid state, so by using this method fewer defects are introduced and remaining binders may be removed in a shorter time.

Starting powders were Alcoa A-16 and Bayer HVA Al_2O_3 to prepare the batches and also to use as a wick powder bed. Particle size distribution of the each powder used is measured by the X-ray sedimentation technique (Micromeritics 5000 D Sedigraph) and specific surface area of each powder were measured by BET method (Micromeritics). Alcoa A-16 SG Al_2O_3 powders have a very fine average particle size of 0.4 μm and with a specific surface area of 9 m^2/g . Bayer HVA Al_2O_3 powders have an average particle size of 4 μm and with a specific surface area of 0.85 m^2/g . In order to investigate three different powders instead of two powders, another powder with an average particle size of 1 μm was produced by attrition milling of the Bayer HVA powders for half hour. And powder specific surface area was increased to 4 m^2/g .

A commercial grade of low density polyethylene was used to modify binder properties in this study. The thermal degradation behavior of the binder components and batches were studied by TGA and DSC methods. These investigations showed that while paraffin has a thermal decomposition temperature around 200°C, polyethylene shows the same behavior around 400°C. The presence of small amounts of polyethylene expands the degradation range of paraffin and oleic acid binders to higher temperatures.

Powders were compounded with binder at 110°C using planetary double blade mixer under vacuum until it became fluid and homogeneous. The solid loading 55% by volume, and volume fractions of the binders were 40% paraffin, 3% oleic acid, and 2% polyethylene. The weight percentages of the different size powders in the batch were 86% Al_2O_3 .

The prepared batch was molded using the following machine settings. The die temperature was 50°C, and the tank, pipe and orifice temperatures were 140, 130 and 120°C, respectively. The molding pressure was 5 atm, and the injection hold time was 5 seconds. These machine settings were kept the same during the molding trials.

The thermal degradation of the binder commences at approximately 225

°C and is completed at 450°C. Therefore, the critical temperature range of debinding by thermal decomposition process for the batch is between 250 and 350 °C range where majority of the binder can be removed. On the other hand, when the samples were immersed in powder bed, wicking process for the binder removal becomes an important mechanism for easy debinding.

Different debinding programs were employed in experiments during which four different set-point temperatures, 80°C, 120°C, 160°C and, 200°C were applied to parts that were immersed in three different powder. For each program, the heating was continued until the preset temperatures were reached and then temperatures were kept constant during wicking. When the furnace reached the preset temperature, first samples were taken in order to weigh for weight losses then the rest of the parts were weighted in 20 minutes intervals.

After sintering at 1550°C for one hour, the relative density was found to be 93% of the theoretical density (3.94 gr/cc) and the linear shrinkage was 18%. There was not any significant density change in samples that were exposed to different binder removal processes. 5°C/min heating rate during sintering was sufficient to allow enough time to oxidize and remove the remaining binder. For example after 200°C of the debinding process only 5.8 vol % of the bulk body is covered by the organic binder, which can easily be removed during slow heating rate of sintering process.

In this study, aim was to investigate wicking mechanism in detail in order to decrease debinding time and reduce energy usage during debinding for the parts produced via low pressure injection molding method. For this reason, powder size(0.4, 1, 4µm), debinding temperature(80, 120, 160, 200°C) and part thickness(2, 4, 8, 12mm) were used as main parameters of wicking of binder from compact through porous powder bed. During study, binder system, volume fraction of the powders in the compact and environmental conditions were kept constant.

Three batches were prepared from Al₂O₃ powders with a mean particle size of 0.4, 1 and 4µm. These batches were injected into bar shape via low pressure injection molding method as described before. Parts from each batch were debinded with wicking mechanism in three different powder bed in order to find out effect of particle size to debinding. In other word, each part from three different batch was embedded into three different powder bed and they were heated to preset temperature and temperature was kept constant during this debinding operation. Those studies were repeated for 80, 120, 160 and 200°C temperatures in order to find out that what is effect of temperature to the amount of the binder removal.

In all of the experiments 9 parts were debinded same way to measure weight loss at 9 different time interval(0, 15, 30, 45, 60, 75, 135, 195, 255

minutes) and rest of the parameters were kept constant. Effect of minimum thickness of the parts, that were injected into the cylinder shape from batches of 0.4 and 4 μ m powders, to the amount of binder removal by wicking mechanism was examined by embedding parts into the 0.4 μ m powder bed at 180°C temperature. As a final study, critical amount of binder that can be safely left in the compact for normal sintering program not to have any defect after sintering was investigated for three batches. For this study, parts that consisting different amount of residual binder were sintered in air furnace and after sintering visual inspection and also density measurements were made. From these examinations defect free parts and their binder contents were found.

During wicking studies, depending on differences between size of the powder particle used in compact and in wick powder bed and also depending on the temperature, two mechanisms were observed. At higher temperature and bigger size differences, capillary suction was the dominant mechanism. When the size of the powder particle used in porous wick powder bed is equal and/or greater than particles used in compact, then viscous flow was observed as a dominant binder removal mechanism. When the particle size is larger it is easy for viscous flow to occur because of reduced side wall effect. On the other hand, capillary wicking process was the main mechanism at 160 and 200°C temperatures when parts that were produced from 4 and 1 μ m powder, were embedded into 0.4 μ m powder bed during debinding. 90% binder was removed in 30 minutes while capillary mechanism is in progress. Unlike capillary suction, viscous flow continuously removed binder as time pass.

As a conclusion, binder system that developed for this low pressure injection molding studies showed a bingham type of fluid behavior. At high temperature, viscosity of the batches increased when the number of the particle was increased in the unit batch volume. In other word, when the particle size is reduced while amount of the solid fraction in the batch is the same, then viscosity will increase. When the parts, that were produced via low pressure injection molding, were debinded, binder will be removed from compact through wick powder bed either with capillary wicking or with viscous flow mechanism. Capillary wicking is a main mechanism when wick powder particles are much smaller than compact particles. If wick powder particles are equal or bigger than compact particles then viscous flow will be main mechanism. Capillary wicking is much faster mechanism compare to viscous flow, since 90% binder can be removed from compact in 30 minutes via capillary wicking if the right environmental conditions are chosen. Temperature increase will decrease viscosity of the binder and this will actually lead to decrease in debinding time and increase in amount of the removed binder. When the parts, which have various amount of the binder, were sintered in a air furnace with a normal sintering regime, some of the part contained defects. If 35-40% of the binder is removed before sintering then they didn't have any defect but if it is less then they had defects. Neither

capillary wicking nor viscous flow show any dependence on to the part thickness. While the amount of the removed binder is increased, produced pore size and amount increased in the compact.



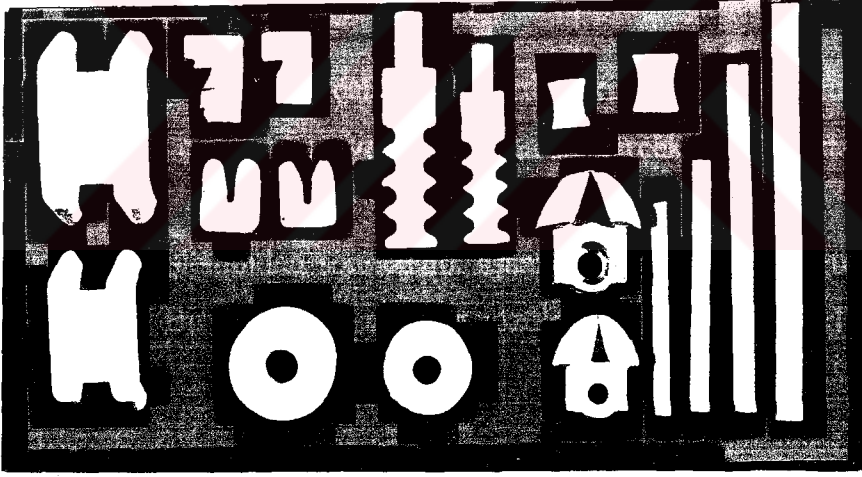
BÖLÜM 1- GİRİŞ

Plastik bir şekillendirme yöntemi olarak enjeksiyonla kalıplama tekniği kompleks şekilli parçaların ekonomik ve hızlı olarak üretilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem, plastik endüstrisinde uzun yıllardan beri kullanılmakla birlikte 1930'lu yıllardan beri seramik malzemelerin şekillendirilmesinde de zaman zaman kullanılmıştır[1]. Yapısal amaçlı seramik malzemelerin günümüzde daha fazla miktarlarda, hem kompleks şekiller, hemde aşınmaya dayanımlı makina parçaları olarak kullanımları enjeksiyonla kalıplayarak şekillendirme teknolojisinin de geliştirilmesini gerekli kılmıştır. Çoğunlukla yüksek basınç ile kalıplamanın yapıldığı ilk enjeksiyon kalıplama makinalarında sert seramik tozlarına bağlı olarak makinalarda gözlenen aşınma ve çamur akışkanlığının kolaylıkla kontrol edilememesi gibi nedenler, özellikle ufak boyutlu kompleks parçaların yapımı için düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama makinalarının geliştirilmesini gerektirmiştir. Düşük basınçlı enjeksiyonla kalıplama makinaları, yüksek basınçlı makinalar için gerekli olan karıştırma, peletleme ve granülasyon aşamalarını da ayrıca ortadan kaldırarak üretim ve yatırım maliyetini düşürmüştür.

Ergitilmiş termoplastik veya termocila esaslı polimerik malzemeler içerisinde homojen şekilde dağılmış seramik partiküllerinin basınç altında istenen şekildeki kalıp boşluğu içerisine doldurulması, enjeksiyon kalıplama yönteminin temel prensibini oluşturur. Doldurulmuş kalıbın soğutulması ile katılaştırılan polimer-seramik karışımından polimerin kontrollü şartlar altında uzaklaştırılması ile sinterlemeye hazır, kompleks nihai şekilli parçalar elde edilir. Yöntemin en büyük zorluğu şekillendirmeyi sağlayan bağlayıcıların yapıdan uzaklaştırılması ile başlangıçtaki kalıp maliyet yatırımının yüksekliğidir. Bu dezavantajları yanısıra, hızlı üretim kapasitelerine olan uygunluğu ve karışık şekilli parçaların kolaylıkla üretilmesine olan yatkınlığı yöntemin başlıca avantajları arasında sayılabilir.

Şekil 1-1'de gösterilen ve yapılan bu çalışma neticesinde elde edilmiş karmaşık şekilli seramik malzemelerden bazılarını alternatif bir seramik üretim yöntemi ile gerçekleştirmek oldukça zordur.

Enjeksiyonla kalıplama, uygulamada seramiklerin şekillendirilmesinde başvurulmuş en son yöntem olmasına rağmen ufak boyutlu parçaların büyük miktarlarda üretimleri söz konusu olduğunda, ham halde bir çok mekanik işlemlerle şekillendirilmenin yapıldığı karışık şekillerin üretiminde, asıltı döküm veya kuru presleme gibi diğer geleneksel şekillendirme yöntemleri yerine kullanılmaktadır. Ayrıca, yapıda oluşan homojen yoğunluk dağılımı sayesinde sinterleme sonucunda ortaya çıkabilecek şekilsel bozuklukların önlenmesi açısından da kullanılması tercih edilen bir yöntemdir. Günümüzde



Şekil 1-1: Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilmiş parçaların resimleri

arabalarda kullanılan türbin parçaları ve tekstil makinalarında kullanılan seramik iplik kılavuzlarının çoğu enjeksiyon kalıplama ile gerçekleştirilmektedir

Kalıplama işleminden sonraki ilk aşama ham parçalara uygulanan katkı uçurma işlemidir. Bu aşama ısı ve/veya çözücü yardımıyla gerçekleştirilebilir.

Her bir yöntemde de ulaşılması istenen temel amaç, en kısa süre içerisinde bağlayıcının uzaklaştırılarak, sinterlemenin gerçekleştirilmesidir. Her bir yöntemde bağlayıcı uzaklaştırma işlemini kolaylaştırıcı bazı önlemler alınması gerekmektedir. Örneğin, ısısal yöntemlerden kılcal çekme kuvvetiyle sıvı bağlayıcının emilmesi esaslarına göre katkı alınması aşamasında parça boyutu, toz paketlenmesi, katkı kompozisyonu ve gözenek boyutu önemli unsurlardır. Ufak partikül boyutlu toz içine gömerek yapılan ısı katkı uçuurma en çok kullanılan yöntemdir. Hızlı ısıtma neticesinde pek çok hatalar oluşabilir. Kılcal çekim ve polimeri çözebilen bir çözücü kullanımı, toplam katkı uçuurma süresini kısaltmak açısından daha iyi sonuçlar veren diğer bir yöntemdir.

Bu çalışmada enjeksiyonla kalıplama yönteminde en büyük darboğazı oluşturan, bağlayıcının yapıya zarar vermeden uzaklaştırılması detaylı olarak araştırılmıştır. Düşük basınçlı enjeksiyon kalıplamada kullanılan bağlayıcı kompozisyonunun yapıya zarar vermeden en kısa sürede mikroyapıdan uzaklaştırılmasına dönük yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada, kılcal çekim yöntemi ile bağlayıcı giderme mekanizması ve ısısal uçuurma yolu ile bağlayıcı giderme mekanizmalarının avantajlı kısımları değerlendirilerek hızlı katkı alma modeli geliştirilmiştir.

BÖLÜM 2-BAĞLAYICI GİDERME YÖNTEM VE MEKANİZMALARI

Bağlayıcı giderme, kalıplamadan sonraki en önemli aşama olup bu işlemde her hangi bir hatanın yapılması, parçanın sinterleme öncesi bozunmasına sebep olacaktır. Parçaya zarar vermeden bağlayıcıların alınması çok hassas bir işlem olup, çok dikkatlice, bir çok aşamada yapılmalıdır. Bağlayıcı, tozları bir arada tutmakta ve parçaya şeklini koruması için mukavemet vermektedir. Bağlayıcı ısıtıldığı zaman yumuşar ve kayma gerilmelerine artık karşı koyamayarak yerçekimi etkisi, ısısal gradyanlar veya gaz sıkışmasıyla mukavemetini yitiren parçayı ancak tozların birbirine olan sürtünmesi birarada tutar. Bağlayıcılar sıvı veya gaz olarak parça içinden dışarıya doğru alınmalı ama parçada da bu işlem sırasında hiç bir tahribat meydana gelmemelidir.

Bağlayıcı uzaklaştırmada 2 temel yöntem vardır; ısı ve çözücü yardımıyla bağlayıcı uzaklaştırılması. Bunları da, kendi içinde Şekil 2-1'de görüldüğü gibi gruplara ayırmak mümkündür.

BAĞLAYICI UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

ISI ETKİSİYLE

- a) Yayınma(düşük basınçta)
- b) Geçişme(yüksek basınçta)
- c) Kılcal çekimle

ÇÖZÜCÜ YARDIMIYLA

- a) Çözücüye daldırma
- b) Süper kritik çözücü
- c) Katalist

Şekil 2-1: Günümüzde enjeksiyon kalıplama işleminde kullanılan bağlayıcı giderme yöntemleri[2]

Çözücüyle bağlayıcı giderme işleminde parça çözücü içine daldırılır ve bağlayıcı bileşenlerinden bazılarının sıvı içinde çözünmesi sağlanır, böylece bir

sonraki aşamalar için yapıda açık gözenekler oluşmuş olur. Bu yöntem pratikte kullanılmasına rağmen; fiyat, atık sorunu, güvenlik nedenleri ve zehirli olması, başlıca dezavantajlarını oluşturmaktadır. Hızlı bağlayıcı uzaklaştırma için süper kritik çözücü yönteminde çözücüye yüksek basınç ve sıcaklık uygulandığında sıvı-gaz kritik noktası geçilerek çözücü süper kritik bölgeye geçer, bu bölgede çözücünün buhar ve sıvı fazı farksız olur, yani dengede olurlar. Böylece sıvıdan buhara geçme ve hacim değişimi problemi kalmadan bağlayıcı yapıdan çözücü yardımıyla çözülerek alınır. Diğer bir çözücüyle bağlayıcı uzaklaştırma yöntemi olan katalitik yöntem de; poliasetal bağlayıcı içeren numunenin asidik gaz atmosferinde dipolarize edilerek buharlaştırılması ve formaldehit olarak yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Bağlayıcı direk olarak katı halden gaz fazına geçerek uzaklaştırılmaktadır.

Isısal bağlayıcı uzaklaştırma yöntemleri, uygulamada kullanılan katkı alma yöntemlerinden ikinci gruptur. Bunlardan kılcal çekme kuvvetiyle sıvı bağlayıcının alınması, numunenin bir toz içine gömülmesi ve daha sonra uygulanan ısı ile parça içindeki bağlayıcının belli bir akışkanlığa ulaşp, toz yatağı içine doğru kılcal çekim kuvveti ile emilmesiyle olur. Bağlayıcının ısı etkisiyle gaz fazında uzaklaştırılması ise şu nedenlerden dolayı olabilmektedir; bağlayıcının oksitlenmesi, dipolarize olması veya zincir bağlarının kopmasıyla buharlaşarak parçadan uzaklaştırılması. Eğer basınç düşükse yayınma ile, eğer boşluklar büyük ve basınç yüksekse katkının alınması geçişme yoluyla oluşacaktır. Genel olarak burada özetlenen bu temel yöntemler uygulamada bir arada kombine edilerek bağlayıcı uzaklaştırma işlemi hızlandırılabilir.

Bağlayıcı giderme işleminde, parçadaki boşluk yapısı, bağlayıcıların kimyasal özellikleri, bağlayıcı uzaklaştırma koşulları, ve işlem süresi, parçanın son durumunu ve bağlayıcı uzaklaştırma hızını belirleyecektir. Bağlayıcı uzaklaştırmada en uygun ve kolay çözüm, çok katışıklı bağlayıcı formülü kullanmaktır. Bağlayıcı bileşenlerinden biri uzaklaştırılırken diğeri tozları bir

arada tutacak ve parçanın hasar görmesi önlenecektir.

Bağlayıcı uzaklaştırmada önceleri sadece ısısal etkiyle gaz fazından yapılan uzaklaştırma işlemlerinde 300 saat gibi uzun süreler gerekirken, yeni geliştirilen kolay çözünebilen ve zincirleri kolay kırılan bağlayıcılarla aynı işlemler 2 saat'e kadar indirilebilecek kısa sürede yapılabilmektedir[3].

2.1. Isısal Bağlayıcı Alma Yöntemleri

Isı etkisiyle bağlayıcı gidermede bağlayıcı, gaz veya sıvı olarak uzaklaştırılmaktadır. Sıvı olarak uzaklaştırmada eritilmiş ve belli bir akışkanlık kazanmış bağlayıcı kılcal çekim kuvveti ile yapıdan emilmektedir. Gaz olarak bağlayıcının alınmasında ise , bağlayıcı ısı etkisiyle daha düşük molekül ağırlıklı polimerlere(örneğin, su buharı, metan, CO₂ veya CO gibi) bozulur ve buharlaştırılır veyahut da oksitleyici ortamda oksitlenerek gaz haline dönüşür. Gaz halindeki bu bağlayıcı ise yapıdan geçişme veya yayınma mekanizmasıyla uzaklaştırılır. Bu iki mekanizma arasındaki fark, gaz moleküllerinin ortalama serbest hareket etme yolu ile belirlenmektedir. Bu özellik ise ortam basıncı, gaz molekül ağırlığı ve gözenek boyutuyla değişmektedir. Yayınma genelde düşük basınç ve düşük gözenek çapı olan sistemlerde, geçişme ise daha çok yüksek buhar basınçlı ve büyük gözenekli yapılarda etkili olur. Bu yöntemlerin hepsinde bağlayıcı uzaklaştırma süresini kısaltmak ve bu sırada yapıyı bozmamak için gerekli bütün tedbirler alınacak şekilde sistem değişkenleri ayarlanır.

2.1.1. Gaz Fazından Katkının Alınması

Seramik veya metal tozlarından TEK yöntemiyle üretilmiş ham numunelerden ısı etkisiyle gaz fazında bağlayıcı uzaklaştırılırken üç türlü etkiyle bağlayıcıdan gaz [4-10] fazı oluşturulur. Bunlarla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış ve modeller üretilmiştir. Isısal etkiyle bağlayıcı uzaklaştırma gruplarından ilki

ısısal polimer bozulmasıyla ve zincir kesişmesiyle daha düşük molekül ağırlıklı yeni polimerler oluşmasıdır. Bu yeni ürünler numune yüzeyine doğru yayınma yoluyla hareket ederler ve orada kolayca buharlaşarak gaz fazına geçerler. İkincisi ise reaktif gaz (örneğin oksijen) bulunan bir atmosfer içinde numune yüzeyinde oksit indirgenme yoluyla meydana gelen gaz oluşumlarıdır. Bu işlemde gaz oluşum hızı erimiş halde bulunan bağlayıcıya doğru reaktif gazın toz partikülleri arasındaki ilerleme hızıyla sınırlanmaktadır. Son olarak da, eğer bağlayıcı düşük molekül ağırlıklı bir termoplastikten oluşuyor ise bunlar ısısal indirgenmeye uğramadan direk buharlaşarak gaz fazına geçerler. Bu tür bağlayıcılar cilalar olmaktadır. Gaz fazından bağlayıcı uzaklaştırılırken belli bir sabit veya kademeli ısıtma hızı yerine ağırlık değişiminden yola çıkılarak daha kısa sürede yapılan ısıtma sistemleri geliştirilmiştir[11-14]. Bu sayede sadece ağırlık kaybı olan bölgede beklenerek, önceden verilen % ağırlık değişimine gelinmediği zaman bu sıcaklıklarda parçalar hızlı ısıtılarak zaman kaybı önlenmektedir. Gaz fazında bağlayıcı uzaklaştırmanın meydana geldiği üç farklı durum aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

2.1.1.1. Isı ile Bağlayıcıyı Bozarak Katkının Alınması

Isısal bozulma ve daha sonra buharlaşmanın olduğu cila türü bağlayıcılarda en çok metan oluşmaktadır. Diğer küçük molekül, etilen, etan, ve propilen gibi ürünler de ortaya çıkmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler uçucu olmadıkları için bağlayıcı atmosferinde genelde bulunmazlar. Cila ve sterik gibi bağlayıcılar düşük sıcaklıklarda eriyip daha düşük molekül polimerlere bozulurlar ve daha sonra buharlaşırlar. Bu mekanizma genelde 160°C ile 400°C arasında olmaktadır[2].

Bu ısı etkisiyle daha düşük molekül ağırlıklı polimerlere bozulan bağlayıcı, parça yüzeyinden buharlaşacağı için parça yüzeyi çok önemlidir. Gaz-bağlayıcı ara fazı parça yüzeyinden içlere doğru hareket ederek işlem son

bulmaktadır. Çalışmalarda polimer özellikleri ve polimer bozunumlarından meydana gelen oluşumlar ve bunların polimer matrikste yayınmaları ana inceleme konularıdır[10].

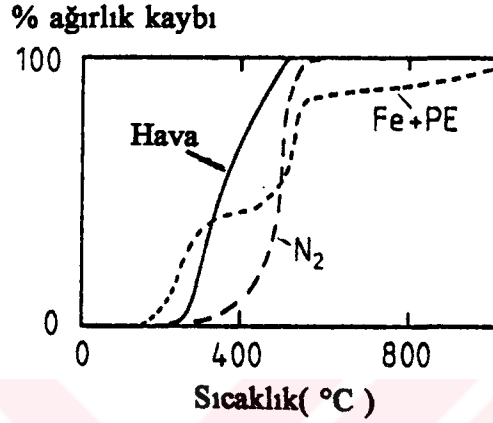
Polimer parçalanmaları sonucu monomerlerin oluşması ve bunların polimer içinde yayınma ile hareket etmelerinden dolayı bu mekanizmaları açıklamak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır[10]. Burada model olarak etil benzen kullanılarak stirenin polistiren içindeki yayınması çalışılmıştır. Maalesef polistiren monomerlere bozulmadığı için bu çalışmada iyi bir modelleme çıkarılamamıştır. Bir başka çalışmada ise polialfametilstiren çalışılmış ve çok güzel bir şekilde polimerlere ayrıldığı gözlenmiştir. Yine bu son çalışmada, süspansiyonda hava kabarcığı oluşmasına yol açan ısıtma hızı, parça buyutları, ısısal bozulma kinetiği ve ikili yayınma katsayılarının tespitine çalışılmıştır. Yapılan bir çalışmada, bilgisayarla kritik parametreler hesaplanarak oluşumların hepsini özetleyebilecek ve deney sonuçlarına çok yakın sonuçlar elde edilmiştir[11].

2.1.1.2. Oksitleyerek Katkının Alınması

Bu sistemde reaktif gaz yardımıyla bozunan bağlayıcı, buharlaşarak parça yüzeyinden yapıyı gaz olarak terk eder. Ancak, bazı yan etkiler de gözlenmektedir. Bu etkilerden ilki oksitleyici atmosferde yapıyı oluşturan partikül yüzeylerinde bozunması ve daha sonra tozların sinterlenme aşamasında problem çıkarmaları, ikincisi ise , bağlayıcı ve oksitleyici atmosfer arasındaki reaksiyonla oluşabilecek ekzotermik reaksiyon ve bunun meydana getireceği sıcaklık kontrol problemi olarak belirtilmiştir[3].

Bağlayıcının oksitlenerek uzaklaştırılması, oksitleyici ortam ve katkıının toz içinde olup olmamasına bağlı olarak farklılık gösterebilir. Bu durum Şekil 2-2' te saf polietilen ve polietilen-metal tozu karışımının normal hava ve azot gazı ortamlarında sıcaklık değişimine karşı % ağırlık değişimi olarak gösterilmektedir.

Şekilde görüldüğü gibi polietilen havada ısıtıldığında, azottakine göre daha farklı bir sıcaklık aralığında ağırlık kaybı göstermektedir. Yine tozla birlikte yapı içinde bulunan polietilen ağırlık kaybında yavaşlama ve gecikme gözlenmektedir.

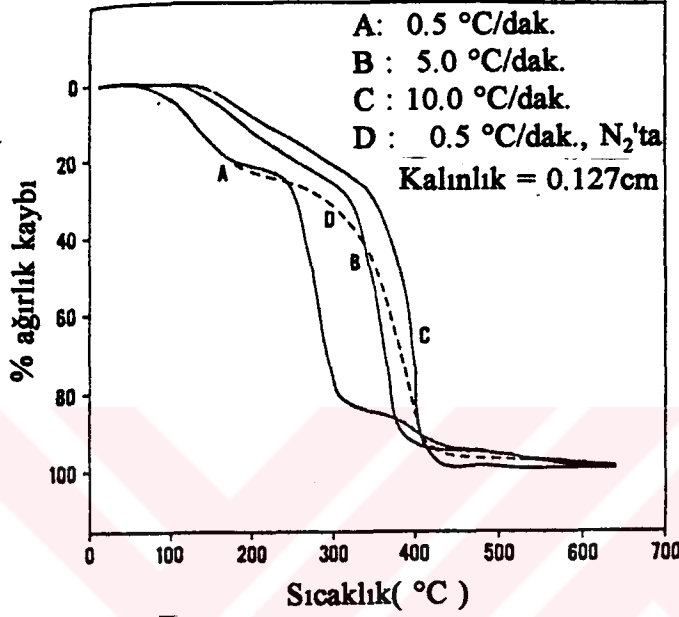


Şekil 2-2: Polietilen katkısının değişik atmosfer ve şartlardaki uzaklaştırılma
%si[3]

Yüksek sıcaklık uygulandığında katkı içindeki plastikleştiriciler ve düşük molekül ağırlıklı organik katkılar daha çabuk buharlaşırlar. Ayrıca, bu uçucu organikler, polimer matriks içinde belli bir hareket kabiliyetine sahip oldukları için, yayılabilir ve hatta ortamda bulunabilen oksijenle reaksiyona girebilirler[5], eğer yeterli termodinamik enerji verilebilirse parçadan buharlaşarak uzaklaşırlar. Parçanın gözenekli yapıya sahip olması durumunda uçucu bağlayıcılar yapıdan daha kolay uzaklaşabileceklerdir. Çok bileşenli bağlayıcılardan oluşan sistemlerde, önce uzaklaşan bağlayıcı yapıda geride kalan bağlayıcıların uzaklaşmasını kolaylaştıracak bağlantılı gözenekler bırakarak bu tür bağlayıcı sistemlerinin tercih edilmesine neden olmaktadır.

Genelde bağlayıcı uzaklaştırma işlemi normal hava atmosferinde gerçekleştirilir. Bu atmosferde devamlı pozitif bir hava akımı ve oksitleme potansiyeli bulunmaktadır. Nötr gazlar(örneğin azot) veya bağlayıcının

bozunması ile oluşan gazlar oksitlenmeyi veya bozulmayı yavaşlatabilmekte ve daha yüksek sıcaklıklara taşıyabilmektedir bu Şekil 2-3'te gösterilmektedir.



Şekil 2-3: Isıtma hızı ve atmosferin bağlayıcı giderme %'si ve kritik bağlayıcı giderme sıcaklığına etkisi[5].

Düşük sıcaklıklarda (<150°C) bağlayıcı kaybı genelde yağ buharlaşmasından olmaktadır. Bu yağların buharlaşması yüzeyden olacağı için gaz atmosferiyle pek etkilenmemektedir. Öte yandan, yüksek sıcaklıklarda özellikle oksitlenme önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme işleminde, bozunan katkının oluşturduğu gaz moleküllerinin atmosfer içindeki kısmi basıncının, parçanın bozulmasını önlemek için belirli bir değerin altında tutulması gerekmektedir.

Yapılan diğer bir çalışmada Şekil 2-4'te görüldüğü gibi ısınma hızına karşı sıcaklık çizilmiş ve çeşitli ısınma hızlarında bağlayıcı giderilirken meydana gelen hataların oluşmaya başladığı ve hata oluşumunun bittiği sınırlar belirlenmiş ve

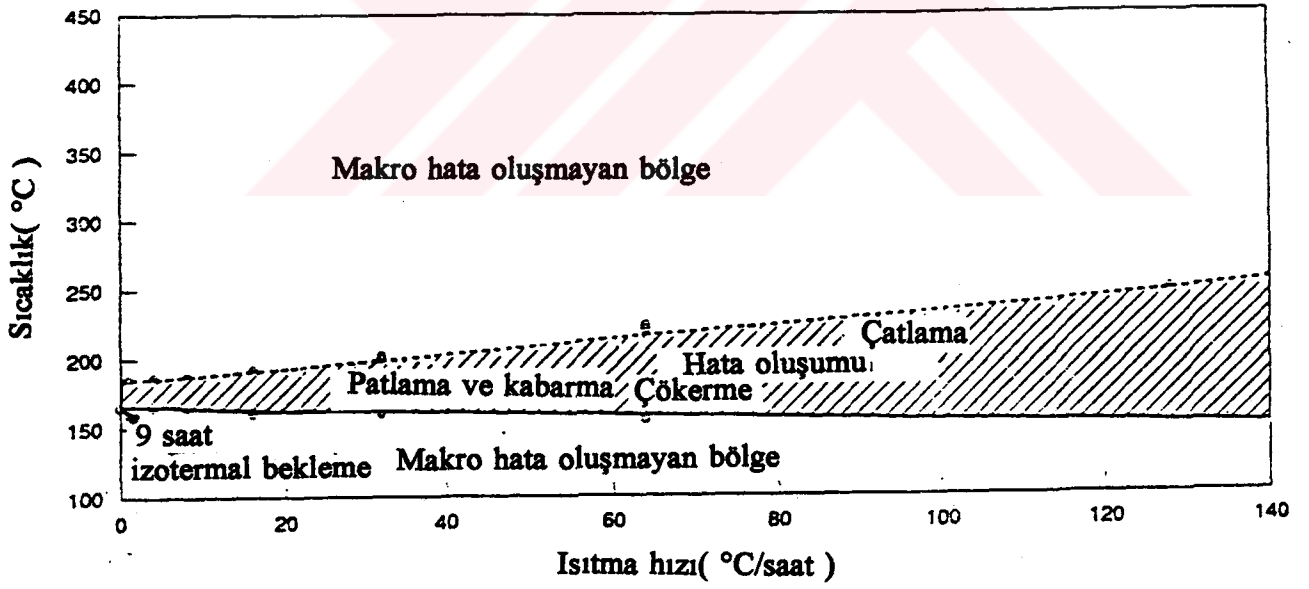
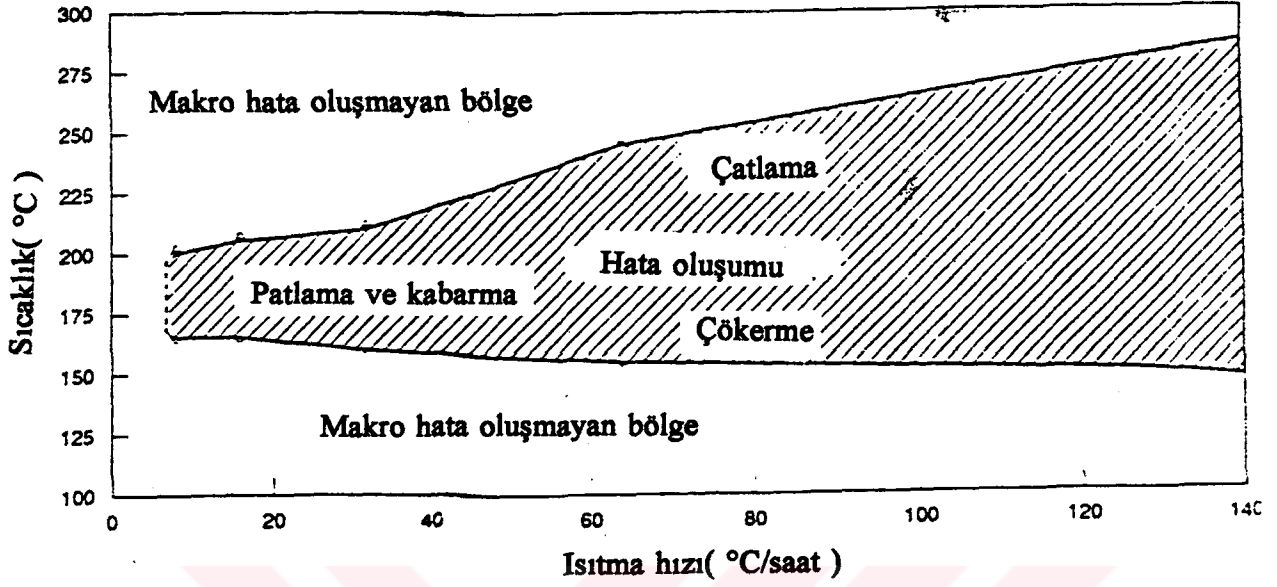
hava ile azot atmosferi altında görülen hata oluşum aralığı gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi azot atmosferinde hata oluşumları daha yüksek sıcaklıklara kadar taşınmakta ve ısınma hızları artıkcı hata oluşum sıcaklık aralığı genişlemektedir.

2.1.1.3. Buharlaştıracak Katkının Alınması

Buharlaştıracak katkıının uzaklaştırılması genelde cila türü bağlayıcılarda görülmektedir. Cila türündeki bağlayıcılar bozulmaya veya oksitlemeye uğramadan direk olarak parça yüzeyinden buharlaşarak gaz fazına geçer ve yapıdan uzaklaşırlar. Yaygın olarak kullanılan cilaların buharlaşma hızları gaz atmosferi ve bileşimi ile sıcaklığa bağlıdır. Şekil 2-5'te görüldüğü gibi cilaların buharlaşma sıcaklıkları molekül ağırlıklarına bağlı olarak değişmektedir. Toz Enjeksiyon Kalıplama(TEK)'da sıkça kullanılan cilalar sabit ısınma hızıyla ısıtıldığında sıcaklığa bağlı olarak değişen buharlaşma neticesindeki ağırlık değişimleri gösterilmiştir. Buharlaşmada en kritik parametrelerden biriside parça yüzeyidir. Çünkü buharlaşma, parça yüzeyinden başlayarak parça içlerine doğru gaz-bağlayıcı arafazının ilerlemesiyle meydana gelmektedir. Ancak, bunun yanında kılcal çekim etkisinden dolayı sıvı haldeki bağlayıcı buharlaşmanın ilk başladığı yüzeye doğru hareket edecektir.

2.1.2. Sıvı Fazdan Katkının Alınması

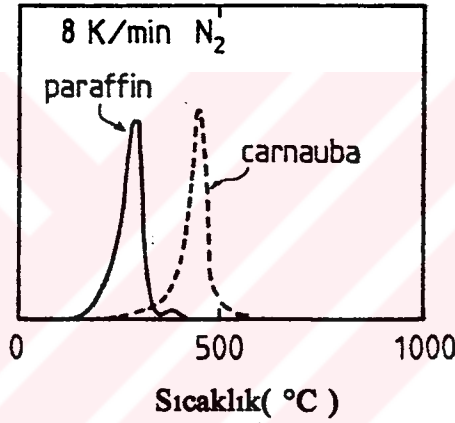
Isı etkisiyle bağlayıcı alınması mekanizmasının ikincisi Şekil 2-6'da çizildiği gibi emici bir yatak malzemesi yardımıyla bağlayıcının sıvı olarak alınmasıdır. Numune, emici malzeme üstüne veya içine konur ve numune içindeki bağlayıcının yeterli akışkanlığa ulaşması için ısıtılır, gerekli şartlar sağlandığında kılcal çekim kuvvetiyle bağlayıcı numunedan alınmış olur. Emici



Şekil 2-4: Katkı giderme işleminde, 3mm kalınlığındaki parçada ısıtma hızına bağlı olarak hataların meydana geldiği sıcaklıklar a) havada, b) azot atmosferinde[9]

malzeme, parçada kullanılan tozdan olacağı gibi her hangi bir toz da olabilir. Bağlayıcı, yatak içindeki gözeneklerde oluşan kapiler basınç ile uzaklaştırılır. Bağlayıcılar gaz yerine sıvı fazında alındığı için gaz fazına göre defalarca daha küçük hacimdeki bir yer değiştirme olur ki bu da parçanın bozulması için daha az tehlikeli bir işlemdir. Örneğin yapılan bir çalışmada bağlayıcı formülünde hacimce %90 kadar kullanılan parafin, sıvı yerine gaz fazında uzaklaştırılırsa

Nispi buharlaşma hızı



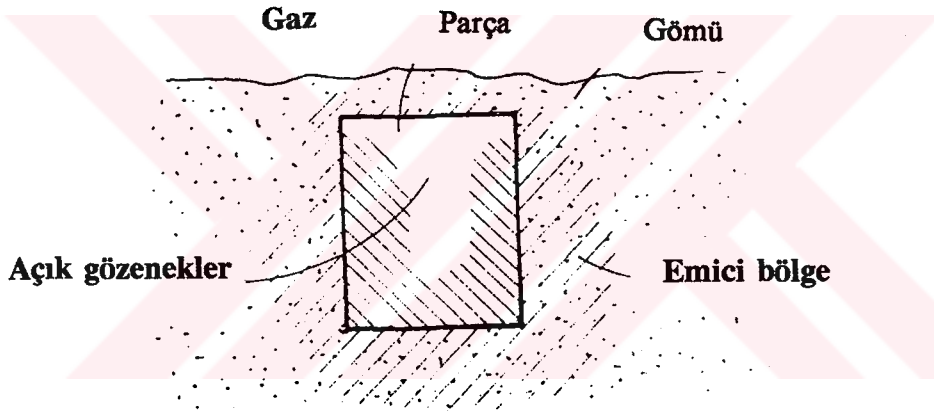
Şekil 2-5: Molekül ağırlığına bağlı olarak cilaların nisbi buharlaşma hızları[3]

hacim olarak 57 kat daha büyük bir hacim yapıdan dışarıya alınarak yer değiştirecek, eğer polipropilen gaz fazına dönüştürülürse, katı fazındaki hacmine göre 205 kat daha büyük hacimde olacaktır[16]. Kılcal çekimle bağlayıcı emilerek uzaklaştırıldığı için emme malzemesi şu özellikleri sağlamalıdır; reaktif olmama, sinterlenmeme, küçük gözenek boyutu ve yüksek gözenek miktarı, küçük partikül boyutu.

Kalıplama işleminden sonra tozların etrafındaki gözenekler bağlayıcıyla doldurulmuştur. Kapiler emme ile bağlayıcı uzaklaştırmaya başlandıktan sonra parça mikroyapısında iki tip ara yapı görülmektedir; fanikular ve pendüler yapılar.

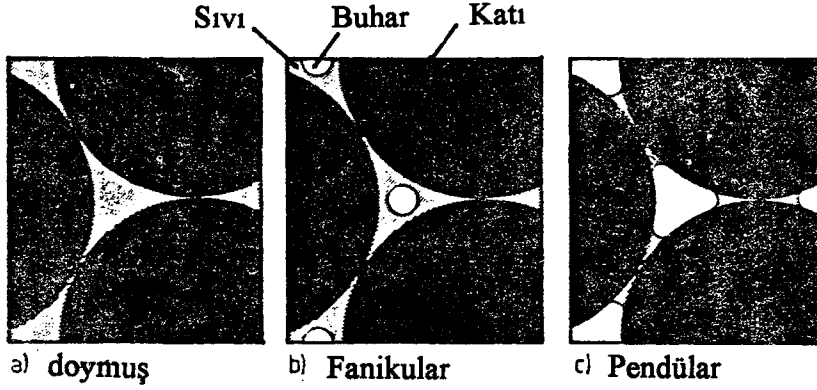
Şekil 2-7'de üç küresel parça çevresinde oluşan bağlayıcı yapısı gözlenmektedir. Burada en sınırlayıcı yapı pendular yapıdır, bu yapı toz parçacıklarının dokunduğu yerlerde kalan bağlayıcılardan oluşur ve kapiler emme sonunda ulaşılması gereken nihai yapıdır. Fanikular yapıda bulunan bağlayıcı ise bağlayıcı uzaklaştırma işleminin orta kademelerinde oluşur ve bağlayıcı içinde oluşan gözenekler bozunan bağlayıcı buhar fazıyla dolmuştur[17].

Tozlarla-bağlayıcı arasındaki en önemli faktör, sıvı ile tozlar arasındaki ıslatma kenar açısıdır. Islatma kenar açısının, çok iyi bir karışım ve yüksek yaş



Şekil 2-6: Kılcal çekim kuvvetiyle bağlayıcı alınması mekanizmasının şematik görünüşü

mukavemet için sıfır'a yakın olması istenir. Kılcal çekim kuvvetinin oluşmasının nedeni, sıvı faz olarak bulunan bağlayıcının gaz-sıvı ara yüzeyini minimize etme ve katı-sıvı ara yüzeyini maksimize etmeye çalışmasıdır. Enerjinin en iyi minimize edildiği durum iki parçacığın birbirine dokunacak kadar yaklaştığı durumdur. Burada oluşan kılcal çekim kuvveti parçaları bağlayıcı uzaklaştırma anında bir arada tutan kuvvettir. Aynı zamanda, bağlayıcının parçadan uzaklaştırılmasını sağlayan kuvvetde gömme tozu içinde oluşan kılcal



Şekil 2-7: Farklı miktarlarda katkı içeren parçaların şematik mikro yapıları

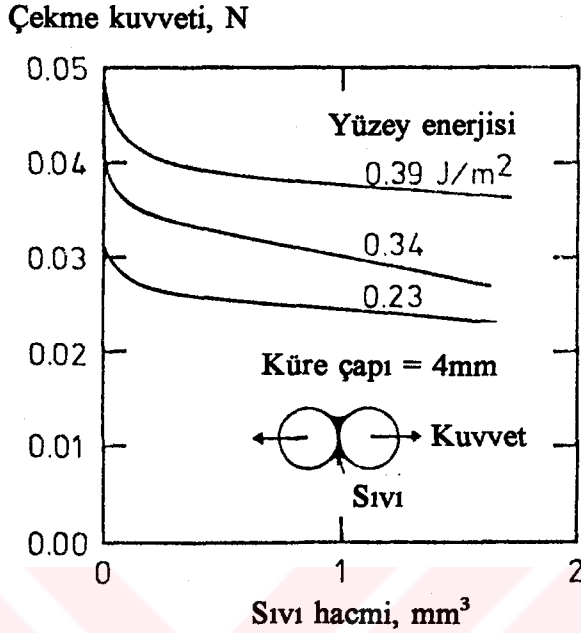
çekim kuvvetidir. Böylece bağlayıcı daha küçük gözeneklere gitmeyi tercih edecektir.

Laplace denklemine göre, bükümlü bir yüzeyde, iki yüzey arasında meydana gelen basınç farkı şu şekildedir[16],

$$\Delta P = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

R_1 ve R_2 , birbirine yüzey üzerinde dik olan iki büküm yarı çapıdır. Şekil 2-8'de üç farklı yüzey enerjili 4mm çapındaki çelik toplarda değişen sıvı miktarlarında bunları birbiriyle yapışık tutan kuvvetlerin ölçüm sonuçları verilmiştir. Yüzey ne kadar bükükse o kadar yüksek çekim kuvveti oluşmakta, böylece küçük boyutlu tozların yatak olarak kullanılması ile, düşük sıvı miktarı ve yüksek yüzey enerjisi ile en büyük çekim kuvveti elde edilebilmektedir.

Kılcal çekimin temeli, sıvı haldeki bağlayıcının küçük gözeneklere doğru akması ve tozların etrafını sarıp böylece yüzey enerjisini azaltmasıdır. Sıvının



Şekil 2-8: 2mm çaplı çelik küreler arasındaki çekme kuvvetinin, sıvı hacmi ve yüzey enerjisinin fonksiyonu olarak değişimi[18]

akma derinliği veya hareket derinliği zamanın karesiyle değişmektedir. Sıvı haldeki bağlayıcı kılcal çekim kuvveti ile emilirken iki nedenden dolayı bağlayıcının tümü alınmaz ve belli bir miktar yapı içinde kalır. Bunlardan birincisi; bağlayıcı emilirken bazı küçük gözeneklerde sıvı kütleyle ilişkisiz bağlayıcı kalabilir ve emilme artık mümkün olmayacağı için orada kalabilir, ikincisi ise; toz yüzeylerini çok iyi ıslatan çok ince bir bağlayıcı filminin kalmasıdır. Bu kalan bağlayıcılar daha sonra sinterleme esnasında yapıdan buharlaştırılarak uzaklaştırılırlar.

Bağlayıcılar kılcal çekim kuvvetiyle toz yatak veya gözenekli altlık tarafından emilirken, ilk önce boşaltılacak bağlayıcılar yüzeydeki büyük gözeneklerdeki bağlayıcılardır. Daha sonra ise yüzeydeki boşalmış küçük gözenekler sayesinde yapı içindeki büyük gözenekteki bağlayıcılar yüzeye taşınacaktır. Bunun anlamı ise zaman geçtikçe boşaltılan ortalama gözenek çapı

düşmektedir. Bu işlemler sırasında ise yer çekimi kuvveti pek etkili olmayıp ancak 100µm toz boyutundan daha büyük toz boyutuna sahip yapılarda etkili olabilir. Bu konu ile ilgili daha geniş bilgi, Bölüm 2'de 2.3.3' nolu başlık altında verilmiştir.

2.2. Çözücüyle Bağlayıcı Alma Yöntemleri

2.2.1. Çözücüye Numuneyi Daldırma Yöntemiyle Bağlayıcı Alınması

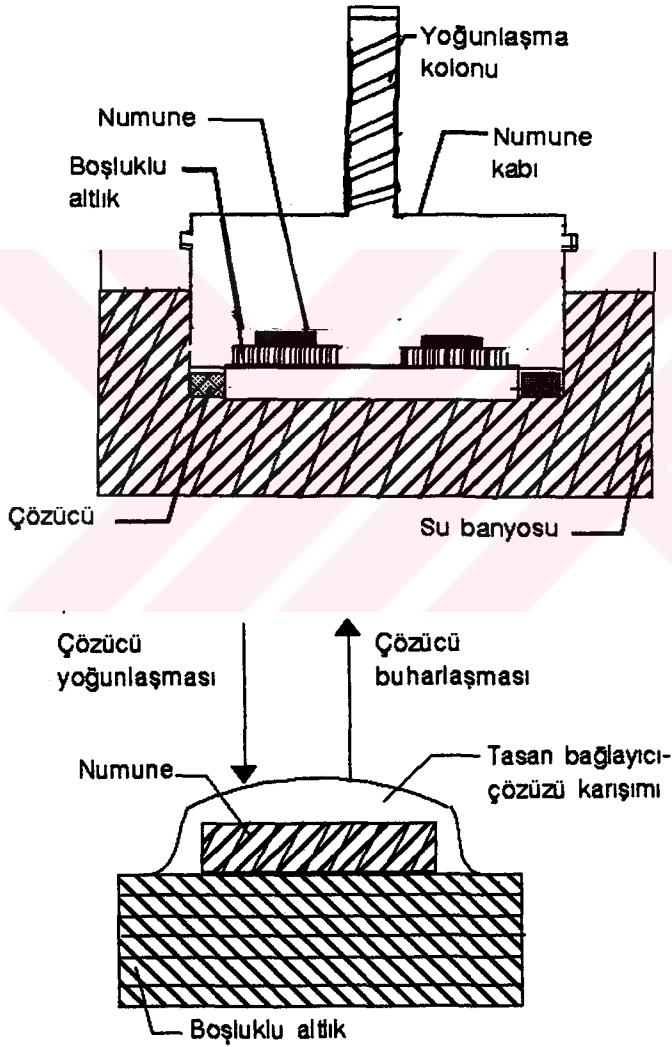
Çözücüyle bağlayıcı uzaklaştırma işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi için, seçilen çözücüde çözünebilir ve çözünemeyen katkıları içeren parçaların üretilmiş olması gerekir. Bu işlemin uygulanışında parçalar çözücü içine daldırılır ve zamanla çözücü, çözünebilir bağlayıcıları yapıdan çözerek uzaklaştırır. Çözünmeyen bağlayıcılar ise yapıyı oluşturan tozları bir arada tutarak yapıya herhangi bir zarar gelmesini önler. Bu yöntem ile bağlayıcı giderme işlemindeki en önemli kritik noktalardan birisi, çözünebilir bağlayıcının katkı bileşimi içindeki miktarı ve yapı içindeki dağılımıdır. Yapıda bulunan bağlayıcılar içinde en az %30 çözünebilir bağlayıcı olması tercih edilir. Çözünebilir bağlayıcının yapı içinde homojen şekilde dağılmış ve birbiriyle ilişkili olması gerekmektedir. Eğer çözünebilir bağlayıcılar yapıda diğer çözünmeyen bağlayıcılar tarafından hapsedilmiş olursa çözücü onlara ulaşarak yapıdan alamaz. Bu hapsedilmiş bağlayıcılar daha sonra buharlaştırma aşamasında önceden buharlaşarak yapı içerisinde basınç birikimi oluşturur ve yapıda çatlamalara yol açar. Bu işlem için yaygın olarak kullanılan bağlayıcı sistemlerinde polipropilen ve bitki yağı veya polistiren, polietilen ve bitki yağı gibi formüller kullanılır. Bu katkıları arasında bitki yağı çözünür, diğerleri çözünmez. Çözücü olarak ise etilen diklorid veya trikloreten gibi çözücüler kullanılır. Eğer çözücü 50°C kadar ısıtılırsa daha kısa sürede işlem tamamlanabilir. 10mm kalınlığındaki bir parça yaklaşık 6 saat kadar bir sürede çözünmektedir[3]. Çözücünün devamlı temiz tutulması için ise, işlem sırasında çözücüyü temizlemek mümkün olmaktadır. Kalan bağlayıcılar ise

hazır halde bulunan ilişikli gözenek yapısından buharlaştırılarak uzaklaştırılırlar.

2.2.2. Yoğun Çözücüyle Bağlayıcı Alınması

Bağlayıcının yapıdan uzaklaştırılması, uzun zaman gerektiren ve aynı zamanda geride kalan karbonun kontrolü oldukça zor olan bir işlemdir. 1cm kalınlıktaki bir parçanın bağlayıcısı geleneksel yöntemlerle ancak 1 gün gibi bir sürede alınabilir[19]. Bu yüzden, pratik olarak bağlayıcının bir çözücü yardımıyla uzaklaştırılması genel kullanıma geçmiştir[20-22]. Fakat, çözücü buharı ile yapılan bağlayıcı giderme çok yavaş bir işlemdir[20]. Öte yandan, iki kademedeki çözücü ile bağlayıcı gidermede [21]; ilk önce çözücü buharıyla, daha sonra da sıvı çözücü yardımıyla bağlayıcının giderilmesi de yine yavaş olan bir işlemdir. Direk çözücü içine daldırma[22] ise daha çok hirojenleştirilmiş yağ ve polimer karışımlarına uygulanabilmektedir. Bununla birlikte düşük yaş numune mukavemeti de bu yöntemler için bir dezavantaj teşkil eder. Yoğunlaşmış çözücü ile bağlayıcı uzaklaştırılmasında buharlaşma devam ettiği için ortamda hem gaz hemde sıvı çözücü vardır. Bu sayede hem buhar hemde sıvı çözücü ile bağlayıcı alınmasının avantajları, dezavantajlarından etkilenmeden, kullanılmaktadır. Sistem, Şekil 2-9'da görüldüğü gibi hassas sıcaklık kontrolü sağlamak için su banyosu içinde oluşturulmuştur ve şu bileşenleri içermektedir; boşluklu altlık, distilasyon(yoğunlaşma) kolonu ve su içinde sistemi çevreleyen cam bir kap. Bu yöntemde bağlayıcı formülünde özellikle, çözücüde çözünen ve çözünmeyen katışıklardan oluşan bağlayıcı bileşenleri vardır. Geniş bir buharlaşma sıcaklık aralığı bulunan çözücü ile erime sıcaklığı bu geniş buharlaşma sıcaklığının aralığına düşen ve çözücü tarafından çözünebilen bir bağlayıcı, boşluklu yapısı bulunan ve emme işlemini gerçekleştirebilecek bir toz yatağı veya bir altlık, sistemin en önemli bileşenlerindendir. Bağlayıcının bu yavaş işlemde çözünerek alınması iki kademedeki olmaktadır, ilk olarak çözücü numunedeki bağlayıcıya nüfuz eder ve orada bağlayıcıyla birlikte hacmini genişleterek bir şişkin jel oluşturur. Eğer kristalleşme veya kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı moleküler

etkileşim fazla ise bağlayıcının kabardığı gözlenecektir. Eğer etkileşim, kuvvetli bir bağlayıcı-çözücü etkileşimiyle meydana gelirse, bundan sonraki ikinci kademedede bağlayıcı çözünmesi başlayacak ve jel artık yavaş yavaş solüsyona geçecektir. Çözücünün bağlayıcı içindeki etkilerinden dolayı bağlayıcının hacmi büyüyecek bunun sonucu olarak viskozite ve erime sıcaklığını azaltacaktır. Kabarmadan dolayı malzeme içinde oluşan iç gerilmeler, daha sonra toz yatak veya boşluklu altlık yardımıyla numuneden solüsyon alınırken azaltılırlar.



Şekil 2-9: Şematik olarak, yoğun çözücü yöntemi ile enjeksiyonda kalıplanmış numuneden bağlayıcı alma düzeneği[23]

Parafin ve carnauba cilasları türündeki bağlayıcılar nafta çözücülerde(pentan,

hekzan, heptan v.s.) kolaylıkla çözünürler ancak polipropilen çok az bir kabarma ve yumuşama gösterir, çünkü kuvvetli bir zincir etkileşimi oluşur, polipropilen bu özelliklerden dolayı bağlayıcı formülünün içinde yer almaktadır. Çözünen bağlayıcılar alınırken kalan çözünmeyen bağlayıcılar(polipropilen) numunenin şeklinin korunmasını sağlar. Çözücüler, cila türündeki katkıları dışında yine yağ ve polimer karışımından oluşan bağlayıcı formüllerinde de başarıyla uygulanabilmektedir. Heptan çok yaygın olarak kullanılan bir çözücüdür. Bu çözücünün buharlaşma sıcaklığı 2°C ile 98°C gibi geniş bir aralıkta meydana gelmektedir. Cila türündeki bağlayıcıların erime sıcaklıkları, genel olarak bu sıcaklık aralığına düşmektedir.

2.2.3. Süperkritik Akışkan Çözücüyle Bağlayıcı Alınması

Süperkritik akışkan teknolojisi çok geniş bir alanda uygulama imkanı bulmuştur. Alışılmışın dışında fiziksel ve kimyasal özellikleri olan bu organik ve inorganik süperkritik akışkanların kritik sıcaklıkları, kritik basınçları ve kritik yoğunlukları Tablo 2-1'de verilmiştir. Süperkritik akışkanların kullanım alanı çözücü ve katışık olarak iki şekildedir. Bu yöntemle toz üretimi, ince film oluşturulması, kurutma, çok boşluklu malzeme yapımı, tek veya mikro kristal oluşturulması, bağlayıcıların veya diğer katkıların seramik bünyeden alınması gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Süperkritik akışkanlar veya aşırı sıkıştırılmış gazlar, sahip oldukları alışılmışın dışındaki bu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çözücü ve kurutucu madde olarak kullanılmaktadırlar. Seramik üretimi aşamalarında ise çözücü olarak kullanılmakta ve bu özelliğinden faydalanılarak yağ numunedeki bağlayıcılar alınarak numuneler sinterlemeye hazır hale getirilmektedir. Süperkritik akışkan çözücülerin ilk defa seramik parçaların bağlayıcısının giderilmesinde kullanılmaları 1980'lere kadar dayanmaktadır[24-25].

Süperkritik akışkanların yoğunlukları yüksek basınçtan dolayı normal koşullardakine göre 100'den 1000 kata kadar yükseldiği için moleküller arasındaki mesafe azalarak, moleküller arası etkileşim sıklığı artacaktır. Kullanım aşamasında bu akışkanları ısıtarak çözünürlüklerinde önemli bir iyileşme sağlanabilmektedir.

Süperkritik akışkanların katkıların alınmasında önemli bir alternatif yöntem oluşturmasının nedeni aşağıdaki gibi sıralanabilir. İlk olarak organik polimerlerin ve diğer katkıların bir çoğu, bilinen süper kritik akışkanlar içinde düşük sıcaklıklarda belli bir çözünürlük gösterir. İkinci olarak, süperkritik akışkanlar tek fazlı, yani gaz fazında oldukları için paketlenmiş toz parçacıkları arasına sıvılara göre daha iyi nüfuz etme özelliklerine sahiptirler. Son olarak da, sıcaklık veya basınç ile yoğunluk arasındaki kuvvetli ilişkiden dolayı devamlı bir döngü oluşturarak çözücü ve katkı maddelerini, bağlayıcıları ayırmak ve tekrar kullanabilmek mümkündür. CO₂ süperkritik akışkanı, sterik asit , oktadekonol , parafin 155 ve stearil alkolün alümina numuneden alınması Nakujima ve arkadaşlarının çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılmıştır[26].

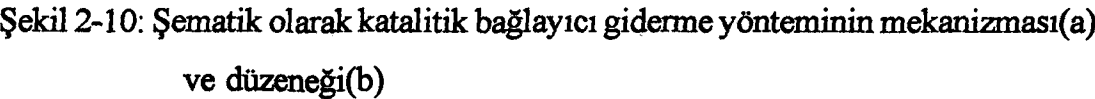
Tablo 2-1: Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

Bileşim	Kaynama noktası(°C)	Kritik Sıcaklık(°C)	Kritik basınç(atm)	Kritik Yoğunluk(g/cm ³)
CO ₂	-78.5	31.0	72.8	0.468
NH ₃	-33.5	132.5	111.3	0.235
H ₂ O	100.0	374.1	217.6	0.322
NO ₂	-88.5	36.4	71.5	0.452
Methan	-161.5	-82.6	45.4	0.162
Ethan	-88.7	32.2	48.2	0.203
Etilen	-103.8	9.2	49.7	0.218
Propan	-42.1	96.6	41.9	0.217
Propilen	-17.8	91.8	45.6	0.232
Benzen	80.1	288.9	48.3	0.302
Metanol	64.6	239.4	79.9	0.272
Etonol	78.3	243.0	63.0	0.276

2.2.4. Katalitik Hızlı Bağlayıcı Alma Yöntemi

Bağlayıcı alınmasında yeni bir yöntem olarak katalist yardımıyla bağlayıcı giderilmesi çalışılmış ve BASF firması tarafından bu yöntemle bağlayıcısı alınabilecek numune üretmek için hazır kalıplanabilir karışımlar piyasaya sürülmüştür[27]. Şekil 2-10'da bu yöntemde kullanılan mekanizma ve düzenek şematik olarak gösterilmiştir. Yöntem esas itibarı ile poliasetal bir bağlayıcının asidik bir gaz ile dipolimerize edilip buharlaştırılarak formaldehit olarak uçması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde bağlayıcı alma hızı , numune yüzeyinden içe doğru 2mm/saat'e kadar artırılabilir. Bu hız bilinen diğer yaygın yöntemlere göre 10 kat kadar fazla bir hızdır. Bu düşük sıcaklıktaki bağlayıcı alma yöntemi, parçanın çarpılması ve çökmesini de önlemektedir. Poliasetallerin depolimerizasyonlarını formaldehit'e çevirmek için en iyi asit gazı HNO_3 ve BF_3 olabilir. Katalitik bağlayıcı alma işlemi 100°C 'nin üzerinde hızla oluşturulabilir. Bu sıcaklık formaldehit'in kaynama sıcaklığının üstünde olmaktadır. Asit gazı etkisiyle poliasetal'in bütün zincirleri kırılmakta ve formaldehit gaz olarak buharlaşmaktadır.

Poliasetal bazlı bağlayıcılar, yumuşama sıcaklığı altında($150-160^\circ\text{C}$) bir sıcaklıkta bağlayıcı alındığı için diğer yaygın kullanılan yöntemlere göre şu avantajlara sahiptirler; a)düşük sıcaklıkta yüksek yaş mukavemeti olduğu için parçanın deformasyona uğramasının önlenmesi, b)polimerik zincirlerin kırılmasının direk katı halden sıvı hale geçerek olmasından dolayı kapileri(emme) kuvvetinin herhangi bir rolünün olmaması, c)zincir kırılmasının(depolimerizasyon) sadece bağlayıcı-gaz ara yüzeyinde olmasından dolayı bağlayıcı faz içinde pinolitik bozulmaya uğramasının mümkün olmaması, d)bağlayıcı alma işleminin sıcaklık ve katalist konsantrasyonu ayarlanması ile çok kolay olması, e)bu yöntemle bağlayıcı almanın çok daha kısa sürelerde yapılabilmesi. Bağlayıcı alındıktan sonra, yüzde bir iki kadar kalan organik katkı $50^\circ\text{C}/\text{dakika}$ gibi bir hızla 500°C 'ye ısıtılarak piroliz yapılır ve kalanlar uzaklaştırılır. Numuneler daha



2.3. Bağlayıcı Alma Mekanizmaları

2.3.1. Katkının Yapıdan Uçurularak Alınması

Isı etkisi ile bağlayıcı alınma mekanizmalarından olan kılcal çekim kuvveti ile bağlayıcı uzaklaştırma yönteminde, diğer yöntemlerden farklı olarak bağlayıcı sıvı halde parçadan alınır. Öte yandan, yayınma veya geçişme mekanizmaları ile bağlayıcı gaz halinde yapıdan uzaklaştırılır. Yayınma mekanizmasının oluşması, gaz moleküllerinin ortalama hareket etme mesafesinin parça içindeki gözenek boyutunun 10 katı olmasıyla tanımlanır. Böyle bir yayınma ortamında gaz moleküllerinin gözenek duvarlarına çarpma sıklığı, bağlayıcı uzaklaştırma hızını belirleyen parametredir. Gaz molekülleri arasındaki çarpışma yayınma için pek önemli olmadığından, gaz viskoziteside çok önemli değildir. Gaz moleküllerinin, çarpışmadan ortalama hareket etme mesafesi, basınçla ters ilişkilidir. Tablo 2-2'de gazlarla ilgili ortalama serbest hareket edebilme mesafeleri verilmiştir.

Tablo 2-2: Bazı gazların ortalama serbest hareket edebilme mesafeleri[2]

Gazlar	Buhar ortalama serbest yolu(nm)	Gaz viskozitesi kg(m.s)	Sıvı viskozitesi kg(m.s)	Sıvı yüzey enerjisi(kg/s ²)
NH ₃	66	10X10 ⁻⁶	2.8X10 ⁻²	0.023
Ar	99	22X10 ⁻⁶	-	0.013
CO	92	17X10 ⁻⁶	-	0.010
CO ₂	62	15X10 ⁻⁶	5.3X10 ⁻³	-
He	275	19X10 ⁻⁶	-	-
H ₂	174	87X10 ⁻⁶	-	-
CH ₄	-	11X10 ⁻⁶	-	-
N ₂	93	17X10 ⁻⁶	-	0.006
O ₂	99	20X10 ⁻⁶	-	0.013
H ₂ O	60	10X10 ⁻⁶	1.0X10 ⁻¹	0.073

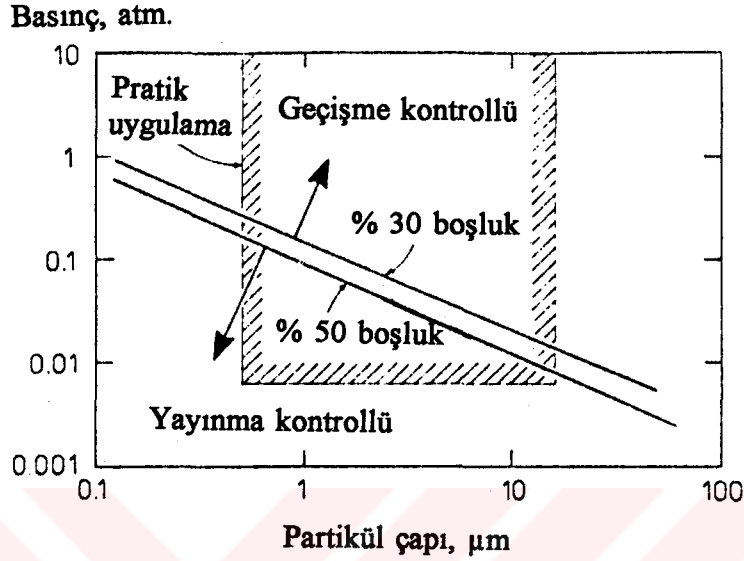
Gerek yayınma ve gerekse geçişme mekanizmaları ile bağlayıcı alınmasında, parçanın gözenek çapı, önemli bir parametre olarak işlem hızını etkiler. Katkı alma hızının kolay modellenmesi için teorik hesaplamalarda, deneysel yöntemlerle ölçülen gözenek çapı yerine hidrolik gözenek çapı(R) kullanılmaktadır[28]. Bu kavram hem paketlenen toz boyutunun hemde gözenek miktarının iyi bir temsilcisi olarak değerlendirilmekte olup yaklaşık olarak hidrolik gözenek çapı(R) ile partikül çapı(D) arasında aşağıda belirtilen ilişki vardır[28]:

$$R = 0.306 \times E \times D \quad (2.2)$$

Burada, E kısmi boşluk hacmidir, toz enjeksiyon kalıplamada E değerleri 0.3'den 0.6'ya kadar değişebilir.

Tablo 2-2'den ve denklem 2.2'den faydalanarak Şekil 2-11'de ortam basıncı ve partikül boyutunun fonksiyonu olarak azot gazı için yayınma ve geçişme bölgelerinin sınırları gösterilmiştir. Modellemede, azot gazının basınca ve içinden geçtiği toz paketinin partikül boyutuna bağlı olarak gösterdiği katkı alınma mekanizmaları için yapılan hesaplamalar sonucunda oluşan bölgeler Şekil 2-11'de görölmektedir. Çizginin alt kısmında yayınma mekanizmasıyla, üst kısmında ise geçişme mekanizmasıyla bağlayıcının oluşturduğu gazlar uzaklaşacaktır. Bu grafik, tek bir gaz ve sabit sıcaklık için çizilmekle birlikte, yayınma işleminin genelde küçük toz boyutlarında ve düşük toplam gaz basınç şartları altında oluştuğunu ifade etmektedir.

Uygulamada kullanılan tozlar 0.5µm ve daha büyük olacağından, ayrıca katkı uçurma işlemi 1 Atm. veya 1 Atm.'den az daha yüksek basınçlar altında gerçekleştiğinden, bağlayıcı uçurma işleminde geçişme mekanizmasının önemli olduğu söylenebilir.



Şekil 2-11: Azot gazının, basınca ve içinden geçtiği toz paketinin partikül boyutuna bağlı olarak gösterdiği geçiş mekanizmaları[2]

Yukarıda belirtilen modellemede aşağıda belirtilen hususların da göz önüne alınması gereklidir. Bağlayıcı-gaz ara yüzeyinde oluşan gazların tozlar arasındaki gözeneklerden parça dış yüzeyine doğru tek yönde hareket halinde olduğu kabul edilmiştir. Halbuki ters yönde de çeşitli gaz hareketleri oluşacaktır, örneğin bağlayıcının parçalanmasına yardımcı olan ve çeşitli gazlar oluşturan oksitleyici gazın bağlayıcıyla buluşmak için bağlayıcıya doğru hareket etmesi gibi. Yine bağlayıcı gaz arafazının düzlemsel olarak hareket ettiği, yani kenarsal etkilerin olmadığı varsayılmıştır. İlaveten bağlayıcı uzaklaştırmanın, izotermal koşullar altında gerçekleştiği ve oluşan gazın düşük molekül ağırlıklı sadece tek bir gaz olduğu kabul edilmiştir. Tipik bir bağlayıcı uzaklaştırmada bir çok bileşenden oluşan bir bağlayıcı sistemi olacağından, bir çok aşamada izotermal uzaklaştırma ve aralarda da yavaş ısıtma gerekmektedir.

Özellikle vakum şartları altında önem kazanan gaz fazında katkı alma mekanizması, düşük basınç ve düşük akış hızlarında gaz moleküllerinin birbiri ile çarpışması sonrası eğer gözenek boyutu kadar uzağa ulaşabilirlerse oluşur. Yayınma ile ilgili literatürlerde TEK yöntemi ile üretilmiş parçaların bağlayıcısı uzaklaştırılırken yaygın kullanılan yöntemlerde, yayınmanın etkili olmadığı belirtilmektedir[3]. 1 atmosfer basınç altında bazı moleküllerin(N_2 , O_2 , H_2O , CO_2) ortalama serbest hareket etme mesafesi yaklaşık $\lambda=0.1\mu m$ mertebesinde. Bu değer $0.5\mu m$ 'lik partikülden oluşmuş bir parçada bulunabilecek gözenek çapına yaklaşık olarak eşdeğer olduğundan gazın yayınması Knudsen mekanizması ile gerçekleşir. Gaz debisi, J , basınç gradyeni $\Delta P/L$ ve yayınma sabiti K 'ya bağlıdır.

$$J = - \frac{K \Delta P}{kTL} \quad (2.3)$$

(2.3)' nolu denklemde, k Boltzman sabitini, T mutlak sıcaklığı ve J ise gaz debisini göstermektedir. Gaz debisi gaz moleküllerinin birim alandan, birim zamanda geçen miktarıdır.

Eğer gözenek boyut dağılımı çok geniş bir aralıkta ise yayınma kontrolü kaybolmaktadır. Çünkü büyük gözenekler küçük gözeneklere kıyasla düşük basınçlarda daha viskoz akış gösterirler. Yüksek akış hızında ve yüksek basınçlarda büyük gözeneklerde akışkanın viskozitesi en etkili değişken olmaktadır. Akışkan toz yüzeylerine yapışır ve kayma gerilmeleri oluşturur, böylelikle yayınma kontrollü mekanizma değil, geçişme kontrollü bir mekanizma oluşturulmuş olur. Ayrıca, yüksek gaz basınçlarında gaz molekülleri arasındaki karşılıklı çarpışmalar yayınma ile bağlayıcı alınma hızını sınırlayacaktır. Boşluk yapısına doğru olan viskoz bir akış kabul edilirse, Darcy'nin kanunundan[17] faydalanarak geçişme mekanizması için aşağıdaki denklemi kullanmak mümkün olacaktır.

$$J = - \frac{AS(P^2 - P_0^2)}{2GLP} \quad (2.4)$$

Burada gaz debisi(J), geçişme direnci(A), numune dış yüzey alanı(S), bağlayıcı-gaz arafazındaki gaz basıncı(P), ortam basıncı(P₀), gaz vizkositesi(G) ve bağlayıcı-gaz arafazının numune yüzeyinden olan mesafesi(L) olarak gösterilmiştir. Yukarıdaki varsayımla yayınma kontrollü bağlayıcı alınması durumundan sonra bağlayıcı gaz yüzeyinin derinliğinin değişmesi (dl/dt), gaz fazı akış debisine şu şekilde bağlanabilir:

$$\frac{dl}{dt} = - \frac{FB}{SE} \quad (2.5)$$

Burada, F sabit gaz basıncı (P) altında, bağlayıcının katı fazındaki hacminin gaz fazındaki hacmine oranıdır. Eğer denklem (2.2), (2.3) ve (2.4) birleştirilirse ve gerekli türevler alınırsa aşağıdaki gibi bir denklem elde edilir,

$$A = \frac{E^4 D^2}{90 (1 - E)^2} \quad (2.6)$$

$$l \frac{dl}{dt} = \frac{E^3 D^2 F (P^2 - P_0^2)}{180 G P (1 - E)^2} \quad (2.7)$$

(2.7)' nolu denklemin $l = 0$ 'dan $l = H/2$ 'ye kadar integrali alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$t = \frac{22.5 H^2 (1 - E)^2 P G}{E^3 D^2 F (P^2 - P_0^2)} \quad (2.8)$$

Denklem (2.8)'den anlaşılacağı gibi bağlayıcı alma zamanı, buhar viskozitesi, numune kalınlığının karesi, toz ortalama çapının karesiyle ve basınç farkıyla ters orantılı olarak değişmektedir. Gözenek miktarı hem pay'da hemde payda'da

olduğu için etkisi komplekstir[2]. %74'lik paketlenme teorik olarak en üst sınır olarak görünmektedir. Hızlı bağlayıcı alınması için; ince numune kesiti, büyük tozlar, yüksek gözenek miktarı, büyük basınç farklılığı ve yüksek sıcaklık en uygun ortamı sağlayacaktır. Gaz viskozitesi(G) ve bağlayıcı-gaz ara yüzeydeki basınç(P), sıcaklığın artmasıyla artacaktır.

Isısal bağlayıcı alınmasında Toz Enjeksiyon Kalıplama (TEK) yöntemiyle üretilmiş numuneler için geçişme mekanizmasıyla bağlayıcı alınmaktadır. Bağlayıcı alınması zamanı için bu modelleme ile yapılan hesaplamada %50 yanılma olabildiği görülmüştür[2]. Ancak bu kadarlık bir yanılma kabul edilebilir derecededir.

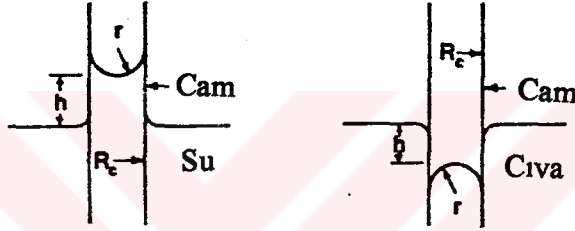
Uzun sürede bağlayıcı alınması işlemi TEK için oldukça normal bir yaklaşımdır çünkü polimerler normal bağlayıcı uzaklaştırmada düşük buhar basıncı göstereceklerdir[29-32], genelde TEK'de kullanılan polietilen ve polistiren zincirleri 400°C civarında hızla kırılmakla birlikte 500°C'de de buhar basınçları çok düşük olacaktır. Bu yüzden bağlayıcı uzaklaştırmada ısınma hızı çok kritiktir[18].

2.3.2. Katkının Yapıdan Kılcal Çekim Yolu ile Alınması

Seramik üretim aşamalarında tozların yüzeyleri çok önemli bir rol oynamaktadır. Çünkü, yüzey alanının, ağırlığa olan oranı çok yüksek rakamlara ulaşabilmektedir. Üretim aşamalarında kullanılan patiküller arasına emilen veya toz yüzeyine yayılan yağ ve diğer organik katkılar, yüzeylere dağılıp son safhaya gelindiğinde üretilmiş olan parçanın mikro yapısını ve mukavemetini etkileyecektir. Kullanılan tozların tam olarak partikül yüzeyini ıslatıp ıslatmama durumuna bağlı olarak mikro yapıda değişiklikler ve parça yaş mukavemetinde değişimler gözlenebilir. Ergimiş haldeki organik sıvıların toz yüzeyini tam ıslatması halinde Şekil 2-12'de görüldüğü gibi kapiler yükseliş, ıslatmaması

durumunda da kapiler emme gerçekleşmeyecektir.

Organik katkıların kalıplanmış parçadan uzaklaştırılmasında da bu mekanizma etkin bir şekilde kullanılabilir. Genel olarak kalıplanmış parçanın ufak partikül boyutlu bir yatak içinde iken ıslatması kapiler olarak katkının uzaklaştırılması için yeterlidir. Kapiler etkinin gerçekleşmesi için yatak(gömü) tozunun parçada kullanılan bağlayıcı tarafından ıslatılması gerekmektedir. Kapiler emme kuvvetinin hesaplanarak küçük çaplı



Şekil 2-12: Eğer sıvı yüzeyi ıslatılıyorsa kapileri'de yükselecek fakat ıslatmıyorsa basılı kalacaktır.

gözenekler içindeki sıvı menisküsünün yarım küre şeklinde olduğu kabul edilirse büyük yüzeyin iki tarafında oluşan basınç farkı; kapiler çapı, ıslatma kenar açısı ve sıvının yüzey enerjisi ile aşağıdaki şekilde bir ilişki gösterir:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{R_c} \quad (2.9)$$

R_c kapiler yarıçapıdır, gözenek çapı r ile aralarında ise şu ilişki vardır; $R_c = r\cos\theta$. Denklem (2.9)'da verilen basınç farkı bir kapiler içinde, H yüksekliğindeki sıvının hidrostatik basıncıyla denge halinde olacaktır. Kapiler emme ve hidrostatik basıncın denge halinde olduğu düşünülürse

kapiler emme hızı açısından, viskozite, gözenek boyutu, sıvı yüzey enerjisi ve ıslatma kenar açıları arasında aşağıda belirtilen ilişkinin oluşmasına yol açar.

$$H = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{D_L\rho R_c} \quad (2.10)$$

$$\nabla P = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{R_c} = D_L\rho H \quad (2.11)$$

Öte yandan, bir viskoz sıvının L uzunluğundaki yatay tüp içindeki ortalama akış hızı Poiseuille denklemi ile aşağıdaki şekilde verilmektedir[33],

$$\bar{v} = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{\eta} \frac{R_c}{4L} \quad (2.12)$$

$$\bar{v} = \frac{\nabla P R_c^2}{8\eta L} \quad (2.13)$$

(2.9) ve (2.13)'nolu denklemlerin bir arada değerlendirilmesinden görüleceği gibi kapiler yarıçapı, bağlayıcı uzaklaştırma hızına zıt yönde etki yapmaktadır. Kapiler basıncın çok fazla olması için kapiler yarı çapının düşük olması istenirken, bağlayıcı akışının kolay gerçekleşebilmesi için de kapiler yarı çapının büyük olması gerekmektedir. Bu yüzden emici toz boyutunun etkin bağlayıcı uzaklaştırması için dizayn edilmesi gerekmektedir. Parçada kullanılan partikül boyutu ile, emici yatakta kullanılan partikül boyut farklılıklarının en etkin bağlayıcı almaya yol açtığı kritik bir değerin mevcut olması gerekmektedir. Emici yatağın kılcal çekime direnç göstermesi hali istenmeyen bir durum olup, bağlayıcının devamlı olarak parçadan uzaklaştırılmasını sağlamak için aşağıdaki ilişkinin kurulması gerekmektedir.

$$D_c > D_w \text{ ve } A_c < A_w \quad (2.14)$$

(2.14) eşitsizliğinde D toz boyutu, A ise geçişme katsayısı, c notasyonu numuneyi ve w notasyonu ise yatağı temsil etmektedir. (2.12)'nolu eşitsizliklerden ve (2.6)'nolu denklemden yararlanırsak emme yatağı kısmi gözenek hacmi E_w için şu formül ilişkisi oluşturulur[2].

$$\frac{E_w^2}{1-E_w} > \frac{E_c^2 D_c}{D_w(1-E_c)} \quad (2.15)$$

Örneğin, eğer numune toz boyutu, emme yatağı toz boyutunun iki katı ise 2/1 geçişme direnci oranı istenir. Bunun yanında, %50'lik numuneki boşluk hacmi için emme yatağının %70'lik hacminin boşluk olması beklenecektir. Kılcal çekme kuvveti, küresel toz parçacıklarından oluşan boşluklu yapı için şu şekilde verilmiştir.

$$P = \frac{10WCos(\theta)}{D} \quad (2.16)$$

Burada ıslatma açısı sıfır kabul edilir ve sıvı hareketinde yerçekimi kuvveti ihmal edilir. Çünkü kılcal çekme kuvveti yer çekimi kuvvetinden defalarca büyüktür[16].

Darcy'nin sıkıştırılamayan sıvılar için vermiş olduğu hacimsel akış debisi B aşağıdaki şekilde belirtilmektedir [17]:

$$B = - \frac{AS(P_c - P_w)}{GL} \quad (2.17)$$

Geçişme direnci yine denklem (2.6)'da verilen yöntemle hesaplanmaktadır. Herbir malzeme için kılcal çekme kuvveti ise denklem (2.16)'da verilmiştir. Şekil 2-7'de verilen geometrik modelde alınmış bağlayıcı hacmi V_b ile yükseklik h arasında şu şekilde bir ilişki vardır.

$$V_b = SE_c h \quad (2.18)$$

Toplam yükseklik $H = h + l$ şeklindedir. Böylece, türev alındığında $dH/dt = 0$, dan $dh/dt = -dl/dt$ çıkar ve

$$\frac{dV_b}{dt} = SE_c \frac{dh}{dt} = -SE_c \frac{dl}{dt} \quad (2.19)$$

elde edilir. Burada bağlayıcı alma derinliğiyle viskoz akış debisi arasında bir ilişki çıkarılmış olur. Denklem (2.6), (2.16) ve (2.17)'nin birleşik incelenmesi; bağlayıcı alma derinliğinin türev formunu bütün parametrelerle birlikte aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$l \frac{dl}{dt} = - \frac{E_c^3 W D_c (D_c - D_w)}{9 G D_w (1 - E_c)^2} \quad (2.20)$$

Eğer denklem (2.20)'nin $l = H$ 'dan $l = 0$ 'a integrali alınırsa, $t = 0$ ve $t = t$ için toplam bağlayıcı alma süresi aşağıdaki şekilde olur.

$$t = - \frac{4.5(1 - E_c)^2 G H^2 D_w}{E_c^3 W D_c (D_c - D_w)} \quad (2.21)$$

Bu son formülden anlaşılacağı gibi toplam bağlayıcı alma süresi şu parametrelere bağlıdır: numune kalınlığının karesine, daha önceki iki modelde olduğu gibi boşluk geçişme kontrollü mekanizmada gösterdiği etkinin aynısını gösterir. Bağlayıcı alma zamanı tahmini lineer olarak viskozite ile değişecektir. Sıcaklık arttığında viskozite düşeceği için yüksek sıcaklıkta bağlayıcı alma en iyi

yoldur. Sıvı yüzey enerjisi payda'da gözükmektedir. Çünkü yüzey enerjisi arttıkça kapileri basıncı artmakta böylece daha büyük debi meydana gelmektedir. Son olarak numune ve yatak toz boyutları arasındaki fark paydada olduğu için bu farkın artması bağlayıcının alınmasını kolaylaştıracaktır. En ideal durum ise; küçük yatak toz boyutu, büyük numune toz boyutu, çok numune boşluğu, yatakta daha çok boşluk miktarı, yüksek yüzey enerjisi, düşük viskozite ve ince numunedir. Polietilen viskozitesi 190°C'de 300 ile 20,000 kg/m.s (pa-s) olabilmektedir [18]. Bu viskoziteler bağlayıcı emme işlemini 10 saat veya daha fazlaya çıkarabilmektedir.

Tablo 2-3; ana mekanizmalar arasında en önemli parametreler açısından bir karşılaştırma yapmaktadır.

Geçişme için vakum oluşturulmasının yararlı olacağı görülmektedir. Fakat ısı geçirgenliği vakum ortamında düşeceği ve polimerlerle reaksiyona girebilecek gazların numune içine nüfuz etmesini de ters yönde etkileyeceği için kısmi vakum en iyisidir.

Tablo 2-3: Isısal bağlayıcı giderme mekanizmalarının karşılaştırılması[3]

Parametre	Yayınma	Geçişme	Emme
Partikül çapı	D^{-1}	D^{-2}	$D_w/(D_c(D_c-D_w))$
Kısmi boşluk	E^{-2}	$(1-E)^2/E^3$	$(1-E_c)^2/E_c^3$
Parça kalınlığı	H^2	H^2	H^2
Viskozite	-	G	G
Basınç düşüşü	$(P-P_o)^{-1}$	$P/(P^2-P_o^2)$	-

Numunenin düşük sıcaklıkta veya kısa sürede yüksek yoğunluğa sinterlenmesi için küçük boyutlu parça kullanılması tercih edilmektedir, ancak

bağlayıcı alınmasında bütün parçalarda güçlük çıkarmaktadır. Bu nedenden dolayı yoğunlaşmayı arttırmak için sıvı faz sinterlemesi küçük toz boyutu yerine kullanılabilir.



BÖLÜM 3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışma çerçevesinde gerçekleştirilen deneylerde, düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama yöntemi için geliştirilmiş bağlayıcı sisteminin kapileri emme yöntemine göre yapıdan alınma mekanizması ve kinetiğinin çalışılması amaçlanmıştır. Bu amacı gerçekleştirmek için yapılan çalışmalarda takip edilen yöntem ve kullanılan malzemeler aşağıdaki kısımlarda detaylı olarak belirtilmiştir.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Alumina, özellikle teknik seramiklerin yapımında en fazla kullanılan ham madde olması nedeni ile bu çalışmada kullanılan tozların esasını oluşturmaktadır. Yapılan deneysel çalışmada Alcoa A-16 SG ve HVA olmak üzere iki ayrı türde alumina toz, kalıplama ve bağlayıcı alma çalışmalarında kullanılmıştır. Her iki tozda kalsine alumina olup, Alcoa A-16 SG ortalama 0.4 μm partikül boyutu ve 9.0 m^2/g birim yüzey alanına sahipken, HVA tozu ortalama 4 μm partikül boyutu ve 0.85 m^2/g birim yüzey alanına sahiptir. Kalıplamada kullanılan partikül boyutu değişken sayısını en az üçe çıkartmak için, HVA tozu atritör değirmende sulu ortamda yarım saat öğütülerek, ortalama partikül boyutu 1 μm 'ye ve birim yüzey alanı da 4 m^2/g olacak şekilde değiştirilmiştir. Yapılan bütün deneysel çalışmalarda bu üç toz 4, 1 ve 0.4 μm olarak atıf edilmiş ve kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan bağlayıcı düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama için özellikle geliştirilmiş üç bileşenli bağlayıcı sisteminden oluşmaktadır. Bağlayıcının hacimce % 90'dan fazlasını parafin (Alemdar Kimya A.Ş.) oluşturmakta olup, hacimce % 6 oranında karışıma ilave edilen oleik asit ile toz-bağlayıcı ıslatma özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, karışıma hacimce % 4 oranında ilave edilen polietilen(Yarpet A.Ş. I-20-2) ile de kapileri

etkiyle bağlayıcının alınma sonrası, numunelerin yaş mukavemetlerini muhafaza etmeleri amaçlanmıştır.

3.2. Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu çalışma çerçevesinde kullanılan seramik tozların bazı fiziksel özellikleri Tablo 3-1'de verilmektedir. Tozların en az % 99.5 kimyasal safiyette Al_2O_3 içerdiği ilgili firma broşürlerinde belirtilmektedir. Tablo 3.1'de verilen bazı değerler bu çalışma çerçevesinde tespit edilmiş ve bazıları da referans kitaplardan sağlanmıştır.

Tablo 3-1: Çalışmada kullanılan tozların fiziksel özellikleri

Toz özellikleri	(A)	(B)	(C)
Ortalama partikül boyutu* (μm)	4.01	1.01	0.38
Birim yüzey alanı* (m^2/g)	0.85	4.02	9.00
Toz yoğunluğu+ (g/cm^3)	3.97	3.97	3.97
1550°C Sinter yoğunluğu* % teorik yoğunluğu	65	90	98

* Bu çalışmada tespit edilmiştir

+ Referans kitaplardan temin edilmiştir

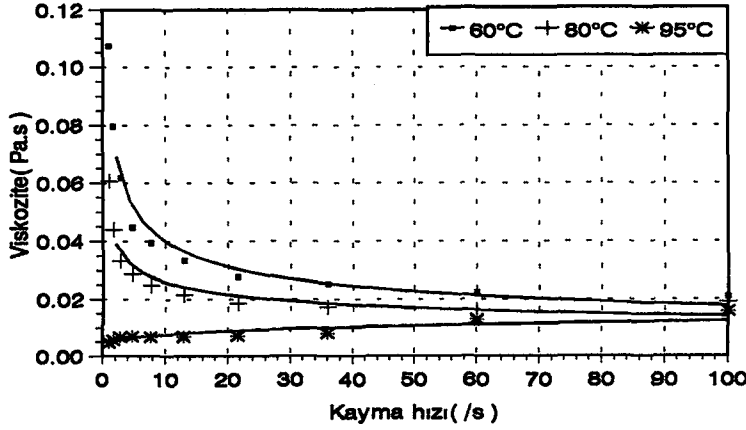
(A) HVA(4 μm), (B) HVA(1 μm), (C) Alcoa SG A-16(0.4 μm)

Organik katkılar ve hazırlanan enjeksiyon kalıplama karışımı üzerinde yapılan TGA ve DSC termal analiz neticeleri ile fiziksel özelliklerin Tablo 3-2'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre parafin bozunumu 350°C'de başlamakta ve 450°C'de sona ermektedir. Öte yandan polietilenin bozunumu 450°C'de başlamakta ve 600°C'de sona ermektedir.

Tablo 3-2: Kullanılan organik katkıların fiziksel ve ısısal özellikleri

Özellikler	Parafin	Oleik asit	Polietilen	Karışım
Yoğunluk(g/cm ³)	0.85	0.85	0.91	2.25
Erime Sıcaklığı(°C)	55	10	120	60
Bozunma sıcaklığı(°C)	350	225	450	250

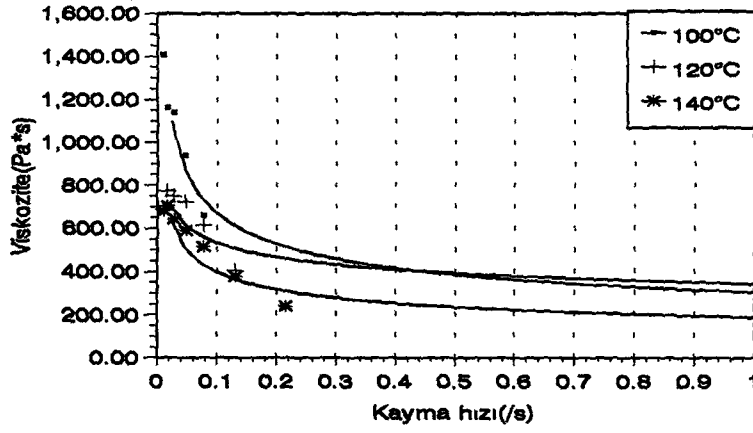
Enjeksiyon kalıplamada yöntemlerinde kullanılan karışımların reolojik davranışı, gerek parçaların kalıplanmasında ve gerekse katkıların kapiler yöntem ile uzaklaştırılmasında oldukça önemlidir. Yüksek viskoziteli karışımlar ile kalıplamada zorluklar ile karşılaşılacağı gibi kalıplama cihazında aşınmasını artırır. Kullanılan organik katkıların viskoelastik özelliklere sahip olması zamana bağlı olarak reolojik özelliklerinde değişiklikler göstermesine neden olabilir. Kılcal çekim kuvveti ile bağlayıcı giderme işleminde de sıvı bağlayıcı ile kullanılan toz etkileşim içinde olduğundan bağlayıcı giderme işlemi çamur viskozitesi ile değişebilmektedir. Kullanılan bağlayıcının en büyük bileşenini oluşturan parafinin viskozitesinin kayma hızı ve sıcaklığa bağlı olan değişimi Şekil 3-1'de verilmektedir. 95°C ve üstündeki sıcaklıklarda parafin viskozitesinin kayma hızından bağımsız olarak, ölçüm yapılan cihazın hassasiyet sınırları dahilinde 0.02 Pa-s'dan daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, kapile etki ile katkı alınma sıcaklıklarının 100°C'nin üzerinde gerçekleşmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Her bir toz grubundan hazırlanan enjeksiyon kalıplama karışımında hacimce % 55 oranında katı ve % 45 oranında bağlayıcı kullanılmıştır. Her bir karışımın sıcaklığın ve kayma hızının fonksiyonu olarak viskoziteleri iki farklı şekilde ölçülmüştür. Gerçek viskozite ölçümleri Haake RV 20 M5 sistemi ile 140°C'ye kadar gerçekleştirilirken, nispi viskoziteler ise 190°C'ye kadar yağ ısıtmalı Brookfield viskosimetre sisteminde 2 nolu disk kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



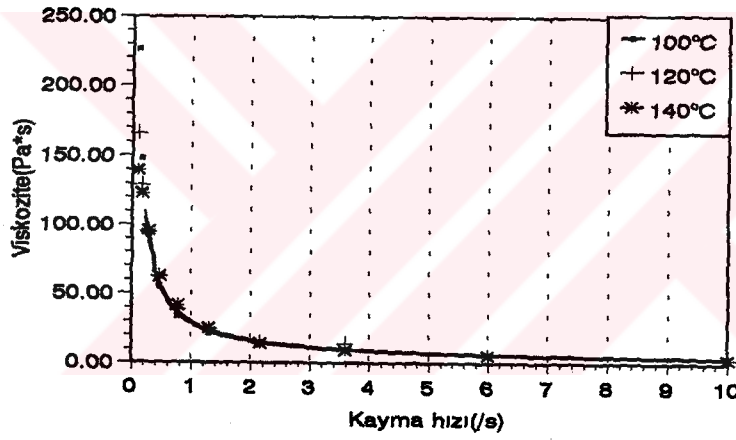
Şekil 3-1: Parafinin viskozitesinin 60-95°C sıcaklık aralığındaki değişimi

Gerçek viskozite ölçümleri Şekil 3-2a, b, ve c'de sıcaklığın ve kayma hızının fonksiyonu olarak verilmektedir. Karışımların tümünde sıcaklık ve kayma hızı arttıkça gerçek viskozite değerlerinde sürekli düşüş gözlenmektedir. Düşük kayma hızlarında 100-120°C arasında viskozitede büyük bir düşüş gözlenmektedir. Bu düşüşün nedeni polietilenin 120°C civarında yumuşaması ve genel viskoziteyi düşürmesinden kaynaklanabilir. 4µm'lik tozdan üretilmiş karışımda viskozitenin, kayma hızına bağlı değişimi 0 ile 70 Pa-s, arasında olmaktadır, bu 1µm'lik tozdan üretilmiş karışım için 0 ile 250 Pa-s, 0.4µm'lik tozdan üretilmiş karışım için ise 300 ile 1400 Pa-s arasında olmaktadır. 0.4µm'lik tozun birim yüzey alanı geniş ve tozların birbirine temas noktaları çok olduğu için, tozlar arası daha fazla sürtünme olmakta ve viskoziteyi yükseltmektedir.

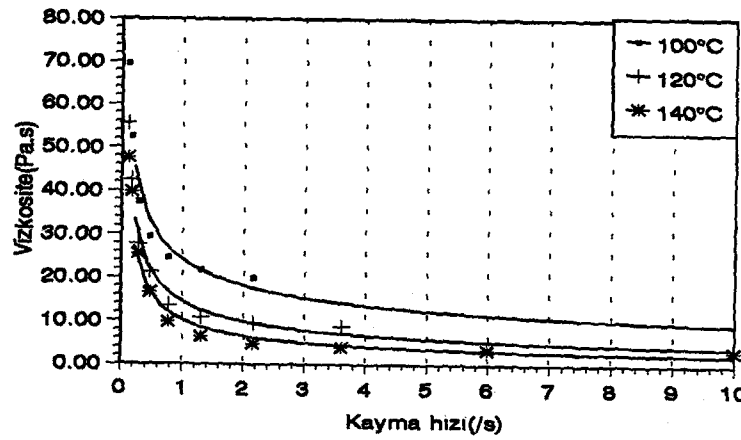
Şekil 3-3'te ise Brookfield viskozimetresiyle yapılan ölçüm sonunda 10/sn ve 20/sn sabit kayma hızları için sıcaklık değişimine karşı nispi viskozite değişimi gösterilmiştir. Viskozite ölçümleri 190°C'ye kadar yapılmıştır. 0.4µm'lik tozdan üretilmiş çamur için yapılan viskozite ölçümlerinde 190°C civarında iki kayma hızında da 210 Pa-s civarına düşülmüş, ancak bağlayıcı oksidasyonu ve bağlayıcı buharlaşmasından dolayı viskozite ölçümü için daha yüksek sıcaklıklara çıkılamamıştır.



(a)

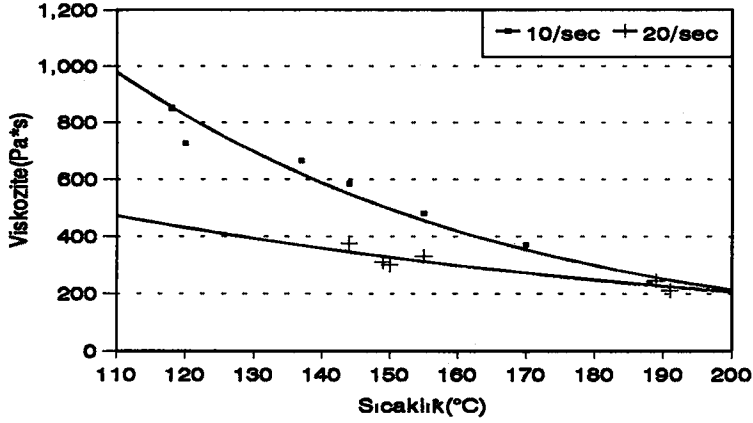


(b)



(c)

Şekil 3-2: Sıcaklığın ve kayma hızının fonksiyonu olarak 0.4µm(a), 1µm(b) ve 4µm'lik tozlardan üretilmiş karışımların gerçek viskoziteleri

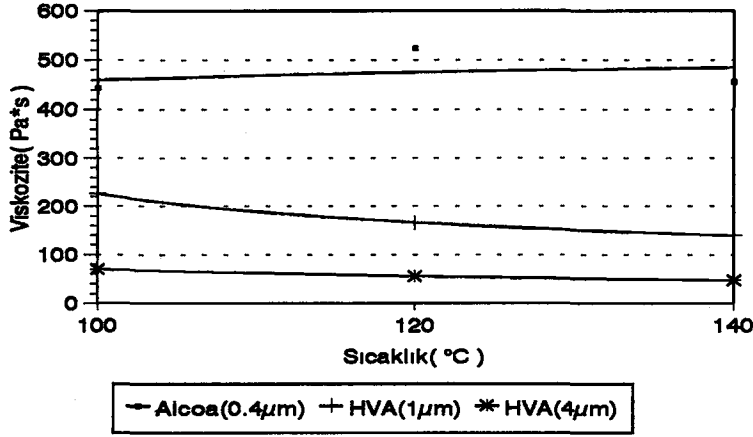


Şekil 3-3: % 55'lik Alcoa A-16(0.4µm) karışımı için nispi viskozite ölçümleri

Şekil 3-4'ten üç farklı toz boyutundan hazırlanmış karışımın 1/sn sabit kayma hızında sıcaklık değişimine göre gösterdiği viskozite davranışı gözlenmektedir. Üç çamurda da sıcaklığın artmasıyla viskozitenin düştüğü ve en küçük ortalama toz boyutuna sahip çamurun viskozitesinin 500 Pa-s civarında, 1µm ortalama toz boyutuna sahip tozdan hazırlanan çamurunkinin 170 Pa-s civarında, 4µm'lik tozdan hazırlanan çamurunkinin ise 60 Pa-s civarında olduğu görülmektedir. Şekil 3-4'teki dataların değerlendirilmesinden görüleceği gibi her üç karışım için de 100-140°C sıcaklık aralığında karışım gerçek viskozitelerinde fazla bir düşüş gözlenmektedir.

3.3. Deneylerde Kullanılan Teçhizat

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde ve özellikle kalıplama çalışmalarında değişik aletler kullanılmıştır. Düşük basınçla enjeksiyon kalıplama yöntemi özellikle son yıllarda ufak ve karmaşık şekilli seramik parçaların üretiminde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Diğer yüksek basınçlı kalıplama yöntemlerine göre en



Şekil 3-4: Sıcaklığa bağlı gerçek viskozite değişimi 0.1/sn sabit kayma hızı

büyük avantajı kalıp ve eküpmanda abrasiv seramik tozlarına bağlı olarak gözlenen aşınmanın minimum düzeye indirilmiş olmasıdır.

Bu çalışmada kullanılan düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama makinasının bir resmi ve şeması Şekil 3-5'te verilmekte olup ilgili teknik detayları Tablo 3-3'de sunulmaktadır. Makinanın en büyük özelliği, karıştırma işleminin vakum altında cihaz üzerindeki bir karıştırıcı ile yapılabilmesine imkan sağlaması ve böylece geleneksel enjeksiyon kalıplama yönteminde yapılması gereken granülasyon aşamasının ortadan kaldırılmasıdır. Kalıplama aşamasında ergimiş polimer-seramik karışımının kalıp içine alınması, karışım yüzeyine uygulanan 5 atmosfer hava basıncı ile gerçekleştirilmektedir. Karıştırma tankı, kalıp bağlama platformu ve basma nozül sıcaklıkları ayrı ayrı sıcaklık kontrolüne imkan verecek şekilde dizayn edilmiştir.

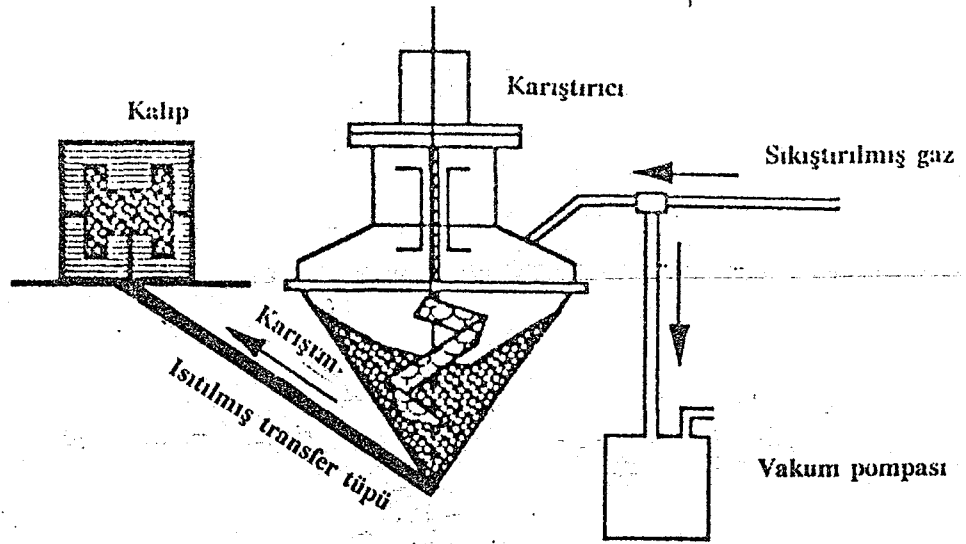
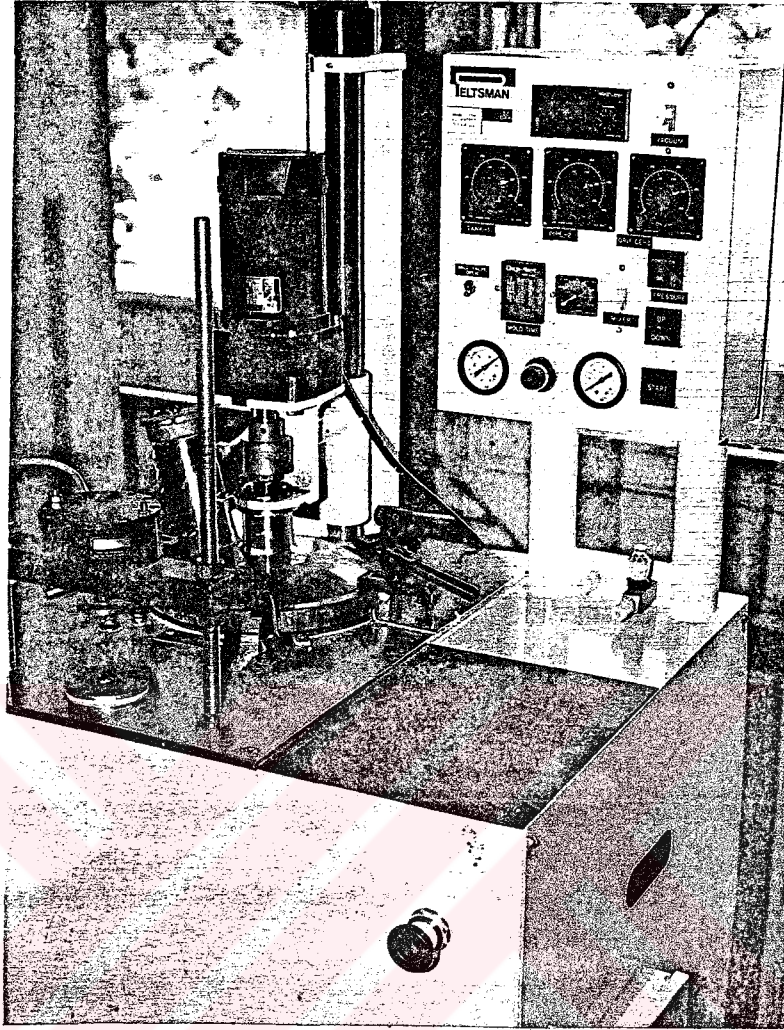
Çalışmanın karakterizasyon ile ilgili kısımlarında değişik aletler, toz, organik katkılar ve kalıplanmış parçaların karakterizasyonu ile ilgili olarak kullanılmıştır.

Tozların partikül boyutları sedimentasyon yöntemine göre Micromeritics sedigraph 5000 ile ölçülmüş ve birim yüzey alanları tek noktalı BET yöntemine göre Micromeritics Flowsorb II 2300 ile ölçülmüştür. Cihaz, 0.1 ile 280 m² arasında ölçüm yapabilmektedir. Degas (gaz giderme) bölümü 35 ile 400°C arasında çalışabilmektedir. Gaz olarak He ve N₂ gazları kullanılmıştır.

Organik bağlayıcıların ısısal karakterizasyonu ile hazırlanan karışımların ısısal karakterizasyonunda TGA ve DSC yöntemleri kullanılmıştır. Netzsch-Simultane Thermo Analyse Modell 429 marka TGA cihazı bu işlemlerde kullanılmıştır. TGA'nın çalışma aralığı 12.5-50mg., sıcaklık aralığı 20-160°C'dir.

Viskozite ölçüm işlemleri gerçek ve nispi olarak iki farklı yöntemde yapılmıştır. Çalışmada gerçek viskozite ölçümleri için Haake RV20 M5 viskozimetresinde NVSP/MV kapları kullanılarak yapılmıştır. Nispi viskozite ölçümü için ise Brookfield Dial Reading viskozimetresi kullanılarak ölçümler alınmıştır. Ölçme işleminde RV 2 nolu disk kullanılmış ve paslanmaz çelik beher içerisinde çamur ısıtılmıştır. Isınma sırasında homojenliği sağlamak için metal beher yağ banyosu içinde ısıtılmıştır. Sıcaklık ölçümü ise diske yakın bir yere daldırılmış termokupl ile yapılmıştır.

Kısmen bağlayıcısı alınmış parçalarda, gözenek karakterizasyonu, Micromeritics-Autopore-II 9229 model cıvalı porozimetre ile yapılmıştır. Porozimetrede ulaşılacak maksimum basınç, 60,000psi'dir ve bu basınçta ölçülebilecek gözenek çapı ise 0.003µm' dir.



Şekil 3-5: Düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama makinası ve şematik yapısı

Tablo 3-3: Peltsmann MIGL-33 marka düşük basınçlı enjeksiyon makinasının teknik özellikleri

Üretim hızı	: 50-70 adet/saat
Tank hacmi	: 3lt(4 kg Al_2O_3)
Mak. enerji tüketimi	: 1.5 kW
Hazırlık süresi	: 30-40 dakika
Mak. basınç	: 5 kg/cm ₂
Ortalama vakum	: 74 mm Hg
Makina boyutları	: 61.2x61.2x160cm
Kullanıcı sayısı	: 1(bir)
Mak. kalıplama sıcaklığı	: 150 °C
Bağlayıcı miktarı	: %25-50 hacimce

3.4. Deneylerde Takip Edilen Yöntem

Bu çalışmada parafin, oleik asit ve polietilen'den oluşan bağlayıcı formülü ile 4, 1 ve 0.4µm ortalama toz boyutuna sahip her bir Al_2O_3 tozundan hacimce %55 toz içeren 3 adet çamur hazırlanmıştır. Bu çamurlar düşük basınçlı enjeksiyon makinasının tankında karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra bu çamurlardan deneyler için yeterli olacak miktarda 3x6x60mm boyutlarında numuneler basılmıştır.

Deneylerin yapılışında Şekil 3-6'daki akım şemasındaki sıra takip edilmiş alüminyum kutular içine farklı boyuttaki tozlar konulmuş ve bu tozların içine farklı toz boyutlarında üretilmiş numuneler gömülmüştür. Her deneyde 3 ayrı toz yatağı ve 3 ayrı karışımdan hazırlanmış numuneler kullanılmıştır. Her bir çalışmada 27 adet alüminyum kutu kullanılmış . Her bir tozdan dokuz adet yatak hazırlanmıştır, bunun nedeni: dokuz farklı zaman aralığında numune

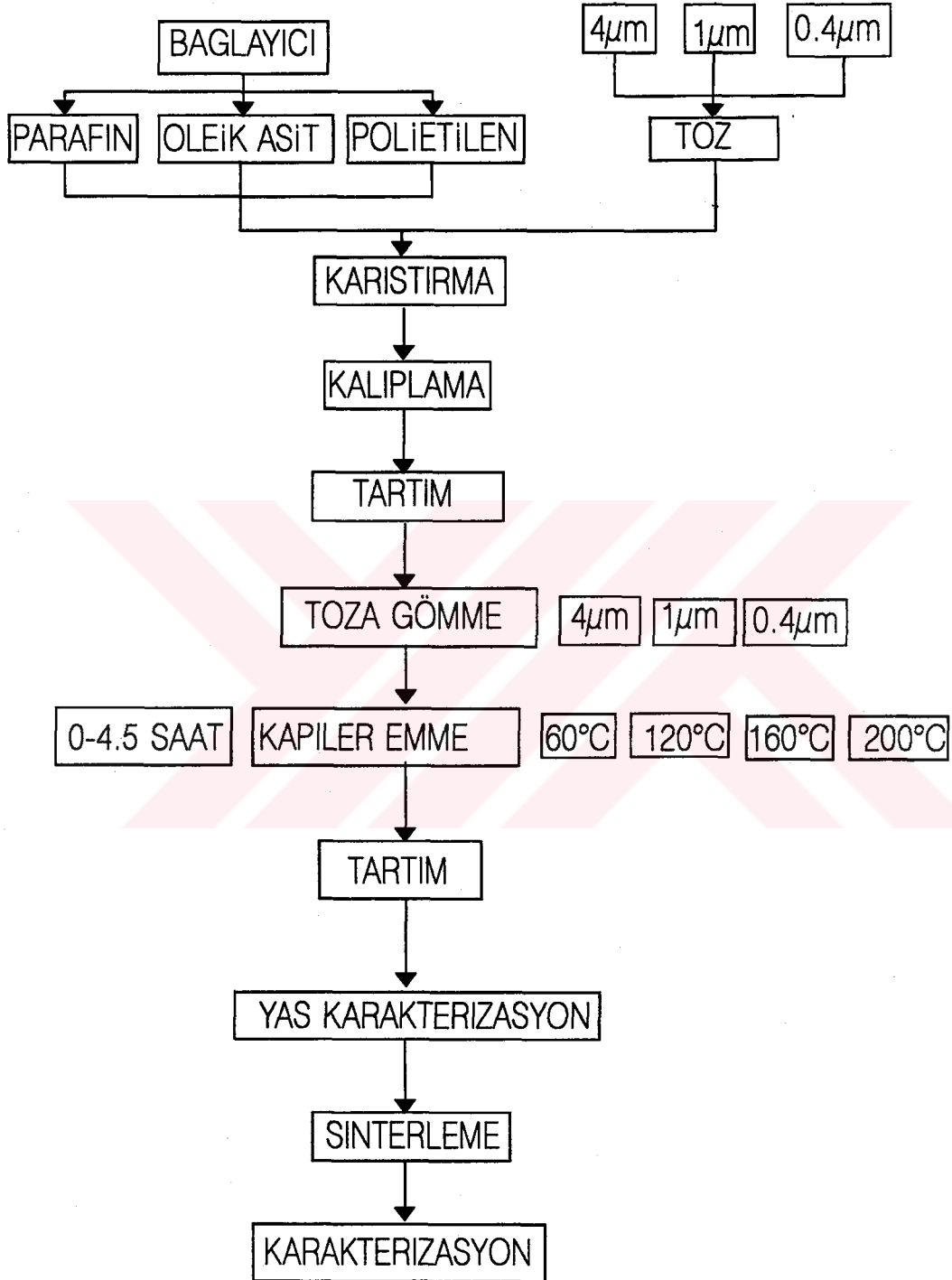
alınmasındandır. Her bir seferde üç ayrı toza gömülü numunelerden birer kutu alınıyordu yani alınan numuneler sayesinde üç ayrı toz boyutundan üretilmiş numunenin üç ayrı toz içindeki ağırlık değişimine uğrama miktarı ölçülmektedir.

Sıcaklık ölçümü pilot bir alüminyum kutu içindeki toz yatağının içinde bulunan termokupl ile 0.1°C hassasiyet ile alınmıştır. Yatak olarak kullanılan tozlar kullanılmadan önce 700°C sıcaklığa kadar ısıtılıp , içindeki nemden ve organiklerden uzaklaştırılmıştır.

200°C 'de yapılan deneylerde bağlayıcının oksitlenerek bozulduğu ve kahverengi bir görüntü aldığı gözlenmiştir. Bu oksitlenme sırasında ekzotermik bir reaksiyon oluştuğu ve sıcaklığı birden yükselttiği ve eğer geçişme imkanı yoksa hava kabarcıkları ile numunede patlamalar oluştuğu görülmüştür. Böylece ağırlık değişimine tozların etkisi minimuma indirilmiştir. Numuneler fırından çıkarılıp soğutulduktan sonra üzerindeki tozlar boya fırçası yardımı ile atılmış ve tartımlar böyle alınmıştır.

Üretilen numunelere numara verildikten sonra tartılmış ve çamur hazırlanırken kullanılan farklı toz boyutundaki toz yatakları içine numuneler arasında 1 cm boşluk kalacak şekilde gömülmüştür. Daha sonra numuneler fırın içine konmuş ve $80, 120, 160,$ ve 200°C sıcaklıklarına fırın ayarlanıp bu sıcaklıklara ısıtılmış ve 0, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, ve 300 dakikaları kadar geçen sürelerde numuneler alınmış ve ağırlıkları tekrar ölçülmüştür.

Bazı numunelerin boşluk yapıları cıvalı porozimetre ile karakterize edilmiştir. Daha sonra farklı bağlayıcı miktarına sahip numuneler direk sinterleme işlemine sokularak kritik bağlayıcı miktarı tespit edilmiştir. En son olarak sinterlenmiş numunelerde oluşabilecek çaklak ve patlamalar için gözle kontrol yapılmıştır. Daha sonra su içerisinde Arşimet prensibiyle yoğunlukları alınmıştır.



Şekil 3-6: Deneysel çalışmanın akım şeması

BÖLÜM 4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Bağlayıcının Kılcal Çekim ile Alınması Sonuçları

Kılcal çekim ile ilgili olarak bu çalışmada çamurdaki toz boyutu, yataktaki toz boyutu, sıcaklık, süre ve kalınlıkla ilgili parametreler çalışılmıştır. Bunlardan en ince toz ($0.4\mu\text{m}$)'a gömülerek yapılan bağlayıcı alma çalışmasında en büyük toz boyutuna sahip çamurdan üretilen numunelerin daha fazla bağlayıcı kaybettiği belirlenmiştir.

Sıcaklık artıkça viskozite düştüğü için yüksek sıcaklıkta daha çok miktarda bağlayıcı alınmıştır. Ancak 200°C 'da oksidasyon hızı arttığı için kılcal çekmeyle, oksidasyon prosesleri birbiri ile yarıştığından dolayı ve oksidasyon işleminin bağlayıcı uçurmayı kontrol etmesi nedeni ile numune kahverengi görünmektedir. İki prosesi böyle yüksek bir sıcaklıkta ayırmak söz konusu değildir. Oksidasyon sırasında ekzotermik reaksiyon olduğu için bu prosesi daha da içinden çıkılmaz hale getirmekte ve küçük boyutlu tozdan üretilmiş numunelerde hava kabarcıkları ile patlamalara neden olmaktadır.

Numunenin toz yatağı içinde kaldığı süre en çok düşük boyutlu çamurdan üretilmiş numunelerde kendini göstermektedir. Kapileri emme işlemi doğru toz ve sıcaklıklar seçilmişse çok kısa sürede oluşmaktadır 0.5 saat bile yeterli olmaktadır.

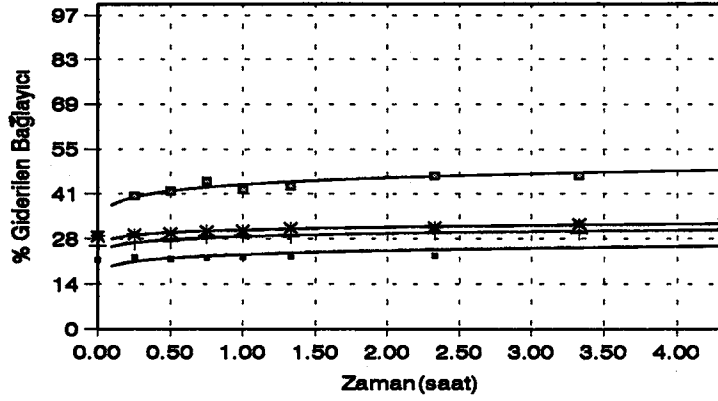
Numune kalınlığının; kapileri emme mekanizmasında yapılan çalışma neticesinde bu sistem için pek önemli olmadığı gözlenmiştir. Numunenin çok kalın veya ince olması alınan bağlayıcı miktarını pek etkilememiştir. Eğer daha uygun ortam mevcutsa numune kalınlığına bağlı olmadan çok kısa sürede

bağlayıcı alınabilmektedir.

4.1.1. Bağlayıcı Alma İşleminde Sıcaklığın Etkisi

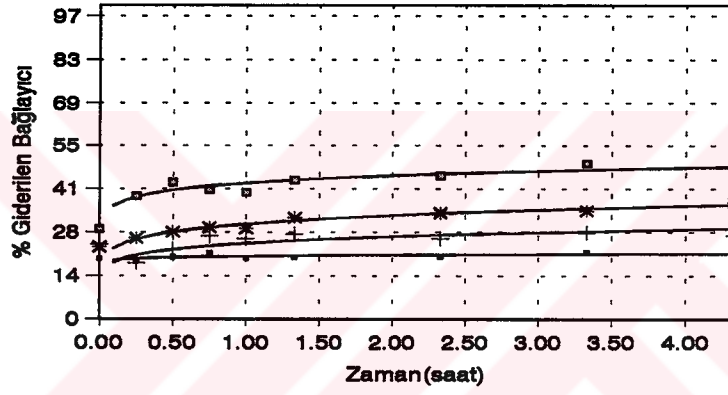
Şekil 4-1a, b, ve c incelendiğinde 0.4 μm toz boyutlu numuneler için sıcaklık arttıkça uzaklaştırılan bağlayıcı miktarının arttığı görülmektedir. Süre artışıyla, uzaklaştırılan bağlayıcı miktarında çok az bir artış görülmektedir. Fakat bu artış ilk 1 saat'lik zaman diliminde oluşmakta, daha sonra pek bir değişim görülmemektedir. 0.4 μm 'lik boyutlu tozdan üretilmiş parçaların gömüldüğü emici toz yatağının toz boyutu arttıkça emme miktarında bütün sıcaklıklar için azalma görülmüştür.

Şekil 4-2a, b, ve c'de ise sıcaklık, süre ve emici yataktaki toz boyutunun etkisi, 1 μm 'lik tozdan üretilmiş parçalar için gösterilmiştir. Değişkenlerin etkisi Şekil 4-1'dekinin hemen hemen aynısı olurken, yalnızca uzaklaştırılan bağlayıcı miktarlarının seviyelerinin %45'lerden %70 civarına arttığı gözlenmektedir. Şekil 4-3a, b, ve c'de ise bu artışın %90'lara ulaştığı gözlenmektedir. 4 μm 'lik tozdan üretilmiş parçaların yine aynı toz boyutundan oluşan toz yatağına gömülmesi durumunda(Şekil 4-3c) ise sıcaklığı arttırmanın, uzaklaştırılan bağlayıcının miktarına etkisi ancak 200°C'de gözlenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla uzaklaştırılan bağlayıcı miktarında artma görülürken, Şekil 4-3'te görüldüğü gibi, 80°C'den 120°C'e çıkıldığında, aynı deneyin iki defa yapılmasına rağmen uzaklaştırılan bağlayıcı miktarı 80°C'de daima fazlalık göstermektedir.



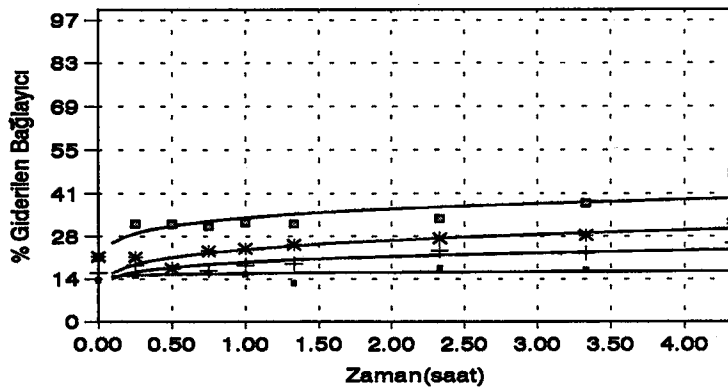
(a)

—○— 80°C —+— 120°C —*— 160°C —□— 200°C



(b)

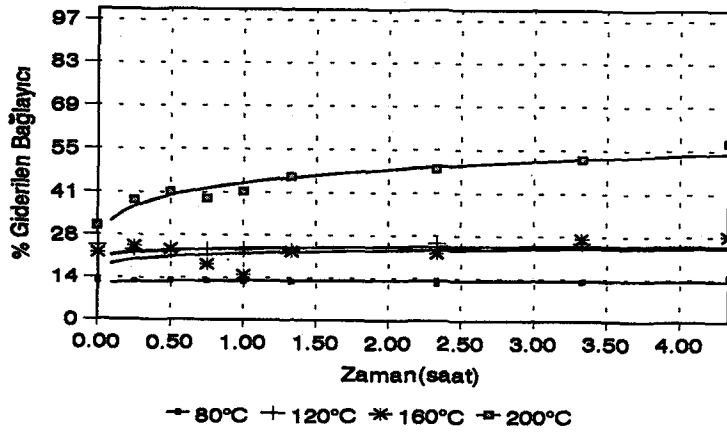
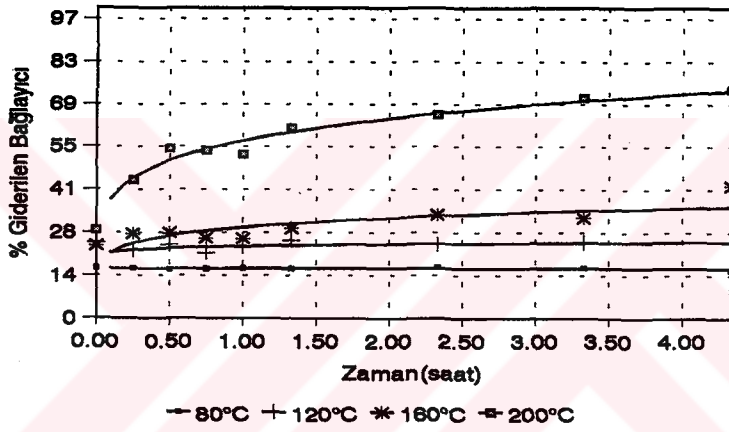
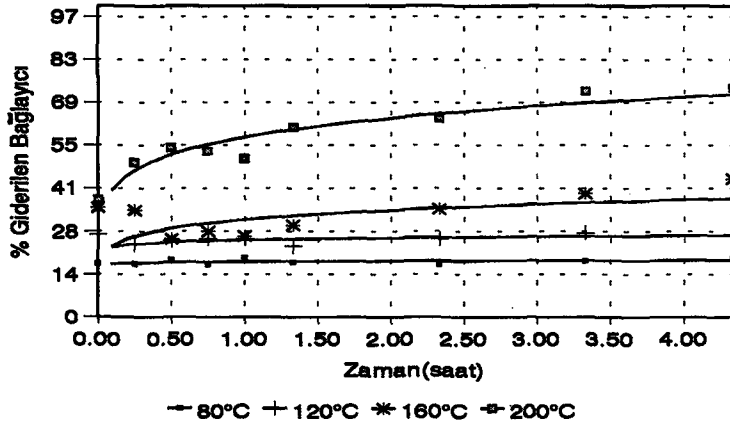
—○— 80°C —+— 120°C —*— 160°C —□— 200°C



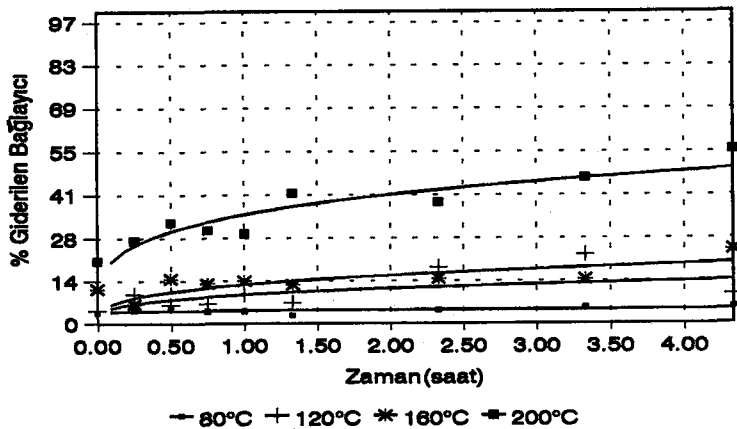
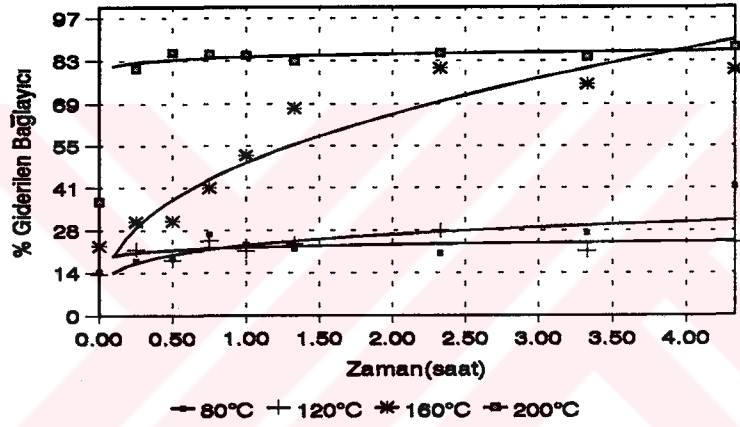
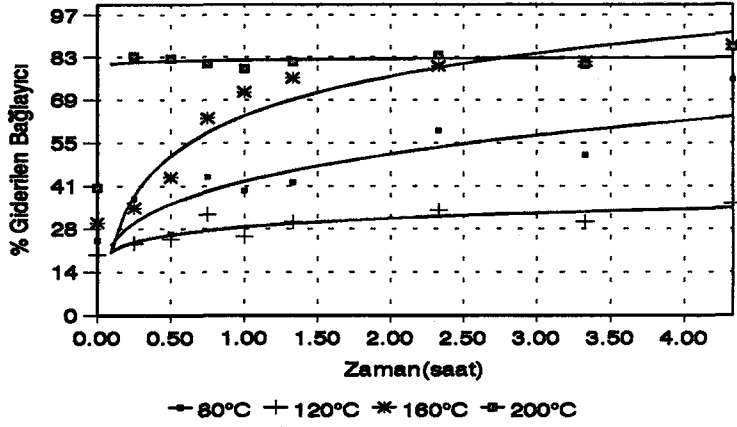
(c)

—○— 80°C —+— 120°C —*— 160°C —□— 200°C

Şekil 4-1: 0.4µm'lik tozdan üretilmiş parçaların, 80, 120, 160 ve 200°C'lerde, 0.4µm(a), 1µm(b) ve 4µm(c)'lik tozlardan oluşan yatak içindeki ağırlık kaybı %'si



Şekil 4-2: 1µm'lik tozdan üretilmiş parçaların, 80, 120, 160 ve 200°C'lerde, 0.4µm(a), 1µm(b) ve 4µm(c)'lik tozlardan oluşan yatak içindeki ağırlık kaybı %'si



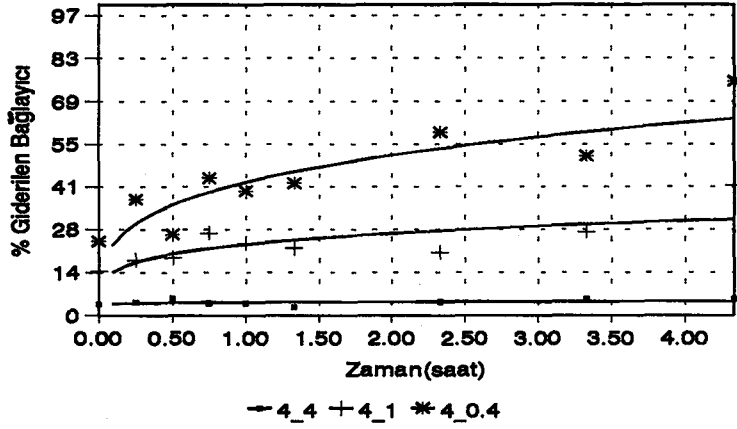
Şekil 4-3: 4µm'lik tozdan üretilmiş parçaların, 80, 120, 160 ve 200°C'lerde, 0.4µm(a), 1µm(b) ve 4µm(c)'lik tozlardan oluşan yatak içindeki ağırlık kaybı %'si

4.1.2. Bağlayıcı Alma İşleminde Toz Boyutunun Etkisi

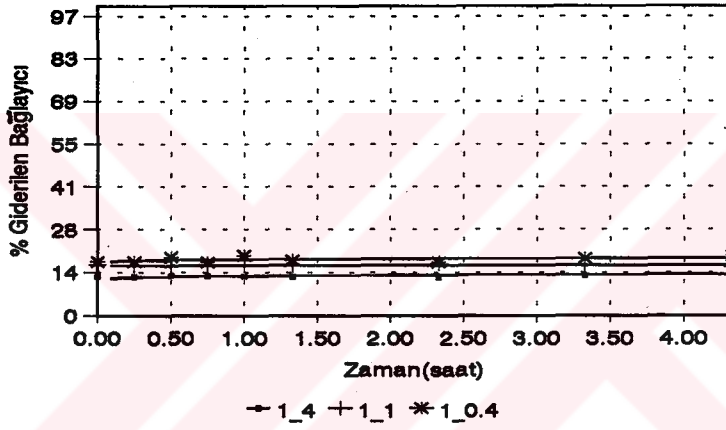
80°C sabit sıcaklıkta, 0.4 ve 1µm boyutlu tozdan üretilen parçaların gömüldüğü emici yatağın toz boyutunun artmasıyla uzaklaştırılan bağlayıcı miktarında önemli bir değişim gözlenmezken(Şekil 4-4a ve b) ve 4µm'lik tozdan üretilen parçaların gömüldüğü yatağın toz boyutunun artmasıyla uzaklaştırılan bağlayıcı miktarında önemli bir düşüş gözlenirken, süre artışıyla tüm emici yatak için uzaklaştırılan bağlayıcı miktarında artış gözlenmiştir. 120°C'de yapılan ölçümlerde, yukarıdaki davranışa yakın sonuçlar elde edilmiştir, ancak 4µm'lik tozdan üretilen parçaların gömüldüğü yatağın toz boyutunun artışıyla uzaklaştırılan bağlayıcı miktarındaki düşmenin 80°C'deki kadar fazla olmadığı ve süreden de fazla etkilenmediği gözlenmiştir(Şekil 4-5a, b, ve c). Yani parçaların uzun süre yatak içinde bekletilmesinin uzaklaştırılan bağlayıcı miktarının artmasına önemli bir etkisi olmayacaktır.

160°C'de, yine 0.4 ve 1µm'lik tozlardan üretilen parçalarda, yatağın toz boyutunun uzaklaştırılan bağlayıcı miktarına çok az etkisi olmuştur(Şekil 4-6a ve b). 4µm'lik tozdan üretilmiş parçalar ise; özellikle 0.4 ve 1µm'lik tozlardan oluşan emici yatağa gömüldüğünde, birbirine yakın ve öncekilere kıyasla büyük miktarda bağlayıcı uzaklaştırmıştır(Şekil 4-6c). Şekil 4-6c'de görüldüğü gibi bağlayıcı giderme ilk 1.5 saat içinde maksimum miktara ulaşmakta ve daha sonra sürenin pek bir etkisi olmamaktadır.

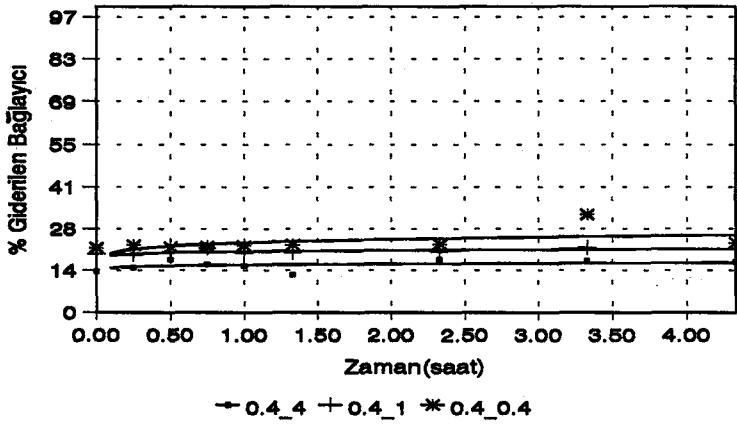
Şekil 4-7'de görüldüğü gibi 200°C sıcaklıkta bağlayıcı uzaklaştırılırken yataktaki toz boyutunun etkisi diğer sıcaklıklardan farklı olarak daha belirgin hale gelmiştir. 0.4 ve 1µm'lik tozlardan oluşan yatağın uzaklaştırdığı bağlayıcı miktarındaki artış, parçaların üretildiği toz boyutundan etkilenmeden



(a)

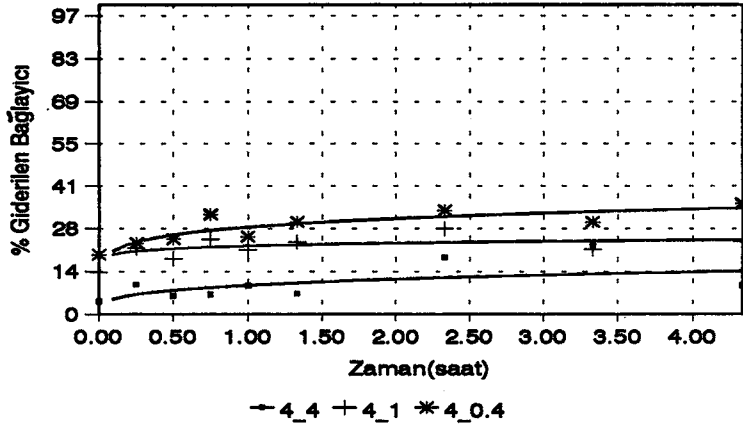


(b)

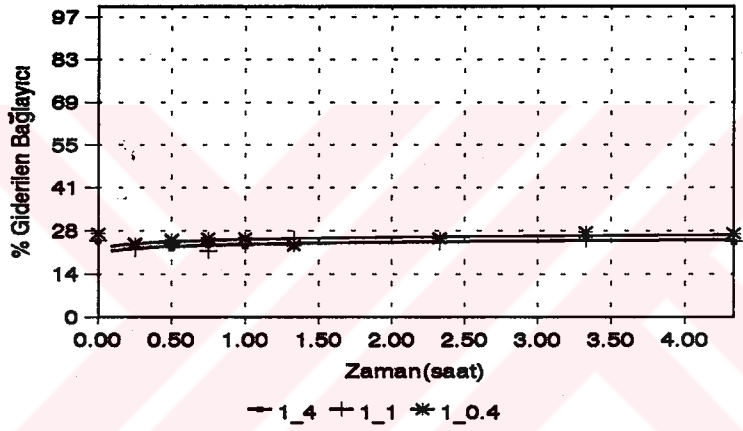


(c)

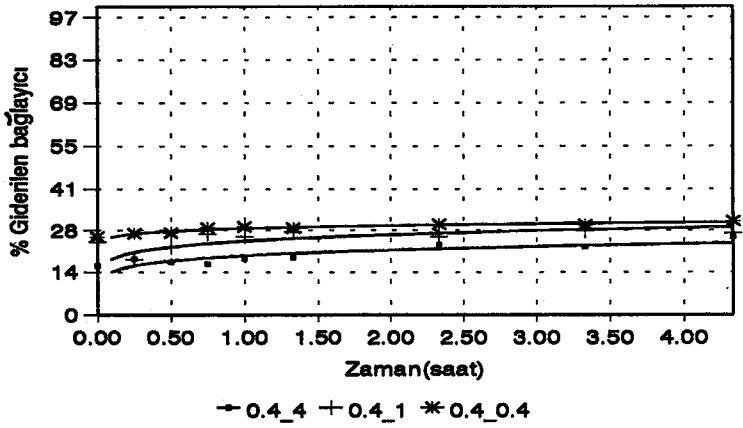
Şekil 4-4: 80°C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde, 4μm(a), 1μm(b) ve 0.4μm'lik tozlardan üretilmiş parçaların, 4μm, 1μm ve 0.4μm'lik tozlardan oluşan yataklara gömüldüğünde uzaklaştırılan bağlayıcı %'si



(a)

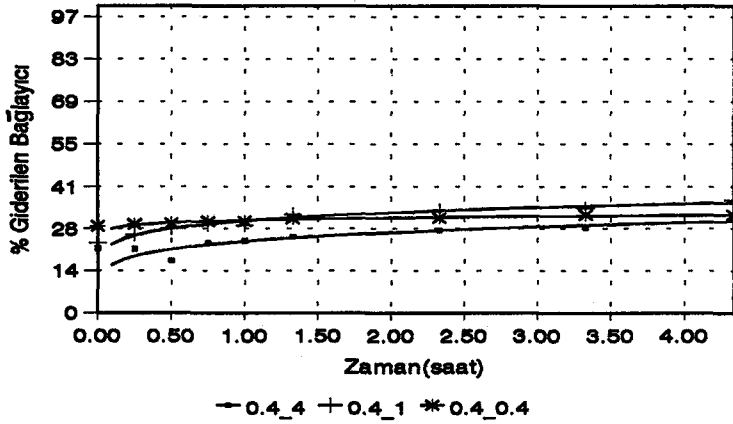
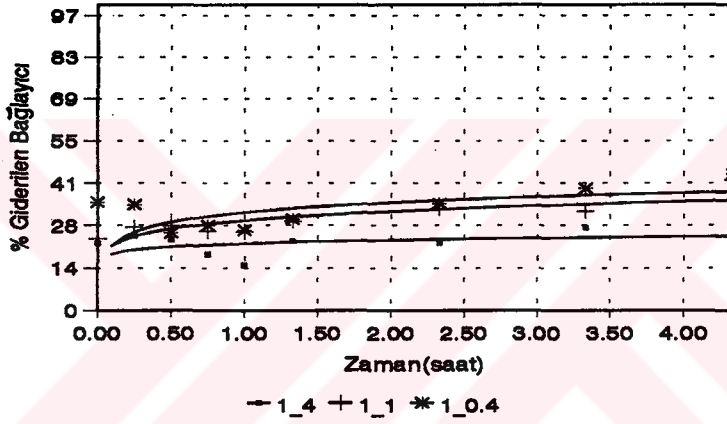
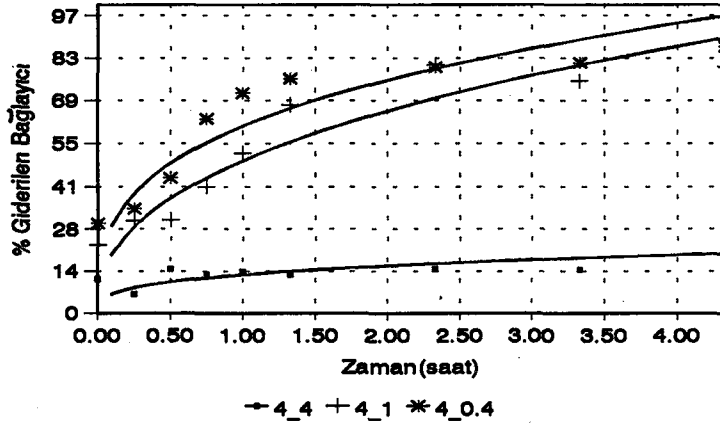


(b)

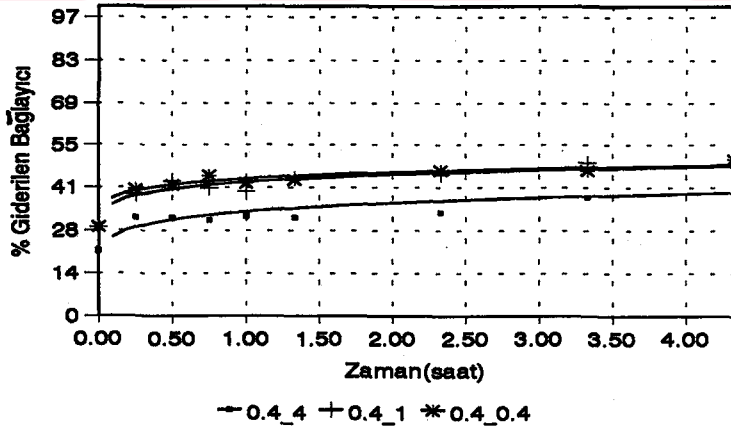
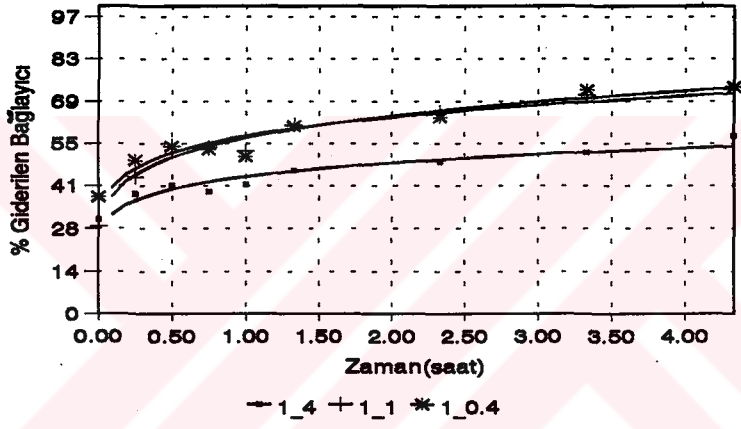
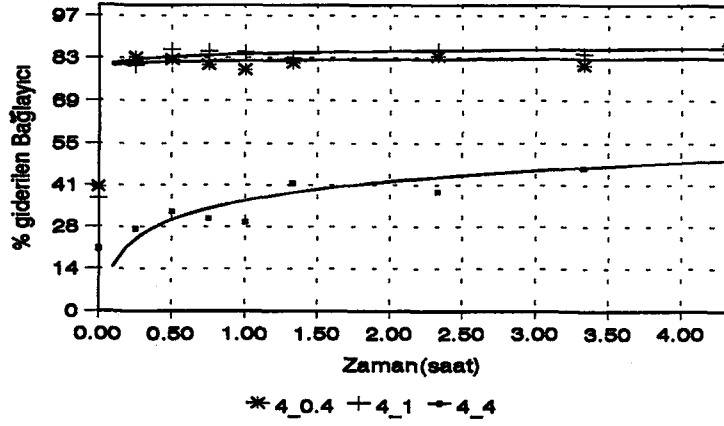


(c)

Şekil 4-5: 120°C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde, 4μm(a), 1μm(b) ve 0.4μm'lik tozlardan üretilmiş parçaların, 4μm, 1μm ve 0.4μm'lik tozlardan oluşan yataklara gömüldüğünde uzaklaştırılan bağlayıcı %'si



Şekil 4-6: 160°C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde, 4 μ m(a), 1 μ m(b) ve 0.4 μ m'lik tozlardan üretilmiş parçaların, 4 μ m, 1 μ m ve 0.4 μ m'lik tozlardan oluşan yataklara gömüldüğünde uzaklaştırılan bağlayıcı %'si



Şekil 4-7: 200°C'de yapılan bağlayıcı giderme işleminde, 4μm(a), 1μm(b) ve 0.4μm'lik tozlardan üretilmiş parçaların, 4μm, 1μm ve 0.4μm'lik tozlardan oluşan yataklara gömüldüğünde uzaklaştırılan bağlayıcı %'si

hemen hemen aynı olmuştur(Şekil 4-7a ve b). Yani yatağın 0.4µm veya 1µm tozdan oluşması, uzaklaştırılan bağlayıcı miktarını değiştirmemiştir. Bununla birlikte , 4µm'lik tozdan oluşan yatak diğer yataklara göre çok daha az bağlayıcı uzaklaştırırken, parçaların üretildiği toz boyutundan etkilenmeyerek uzaklaştırdığı bağlayıcı miktarı tüm parçalar için sabit kalmıştır(Şekil 4-7c). 200°C'de uzaklaştırılan bağlayıcı miktarı diğer sıcaklıklara göre maksimuma ulaşırken, ilk yarım saat'te uzaklaştırma işlemi tamamlanmış ve daha sonra sürenin etkisi olmamıştır. Bunun yanında 200°C'de bağlayıcı uzaklaştırma işleminde özellikle 0.4µm'lik tozdan üretilmiş parçalarda katkılarının oksitlendiği ve parçaların kahverengi görünüm aldığı gözlenmiştir. Oksitlenme işlemi ekzotermik bir reaksiyon olduğu için parçaların sıcaklığı 200°C'de sabit tutulamamış ve sıcaklığın yükseldiği gözlenmiştir.

4.1.3. Kılcal Çekim Kuvveti ile Bağlayıcı Alma İşleminde Parça Kalınlığının Etkisi

Parça kalınlığının artması, şu iki nedenden dolayı bağlayıcı uzaklaştırma işlemini etkileyebilmektedir; birincisi; parça yüzey alanının parça hacmine olan oranının azalması bunun ise, parça yüzeyinden emici yatağa geçecek olan bağlayıcının geçiş kapısını azaltmasıdır, ikincisi ise; bağlayıcının emici yatağa ulaşmaya kadar parça içinde daha uzun mesafe hareket etmesidir. Parça kalınlığının etkisini incelemek için 0.4µm ve 4µm'lik tozlardan 12mm çapında silindirler üretilmiştir. Bu silindirlerden 2, 4, 8, ve 12mm boyunda parçalar kesilmiş ve bu parçalar 0.4µm'den oluşan toz yatağı içinde 180°C'de bağlayıcı uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuşlardır.

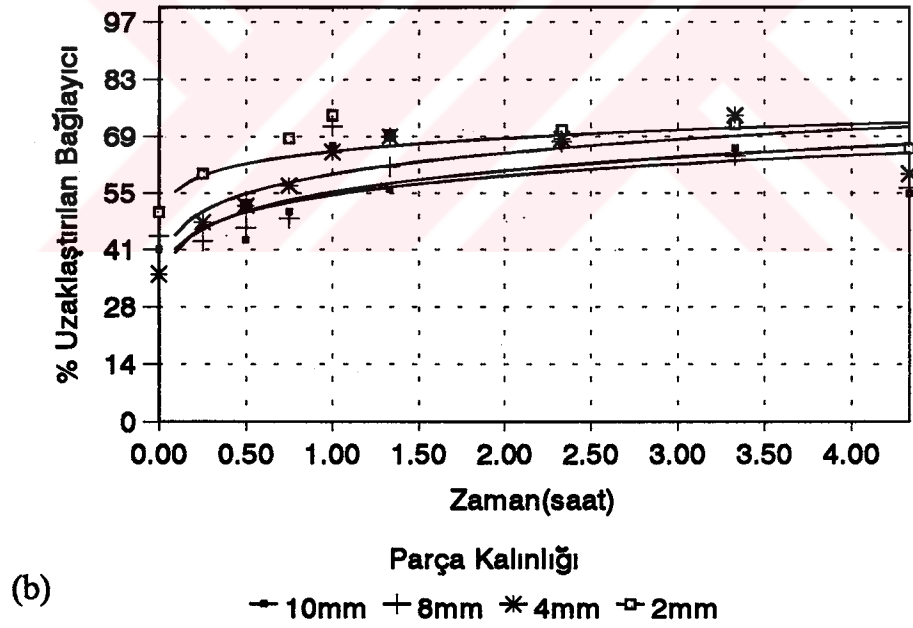
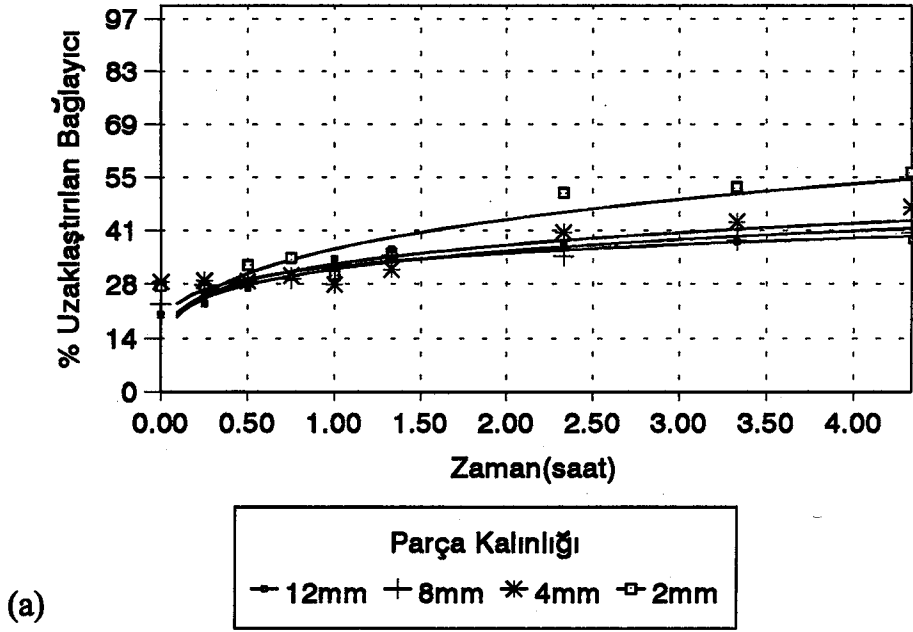
Şekil 4-8a ve b incelendiğinde, 2mm kalınlığındaki parçalarda diğerlerine göre çok az da olsa uzaklaştırılan bağlayıcı miktarında artış gözlenmektedir. Genelde uzaklaştırılan bağlayıcı miktarında süre ile fazla bir artış gözlenmemiştir. İlk bir saat içinde hemen hemen kapiler yöntemle bağlayıcı giderme işlemi

tamamlanmıştır. 0.4µm'lik tozdan oluşan parçalarda bağlayıcının %30'u ilk bir saat'te uzaklaştırılırken, bu; 4µm'lik tozdan oluşan parçalar için %55 olmuştur.

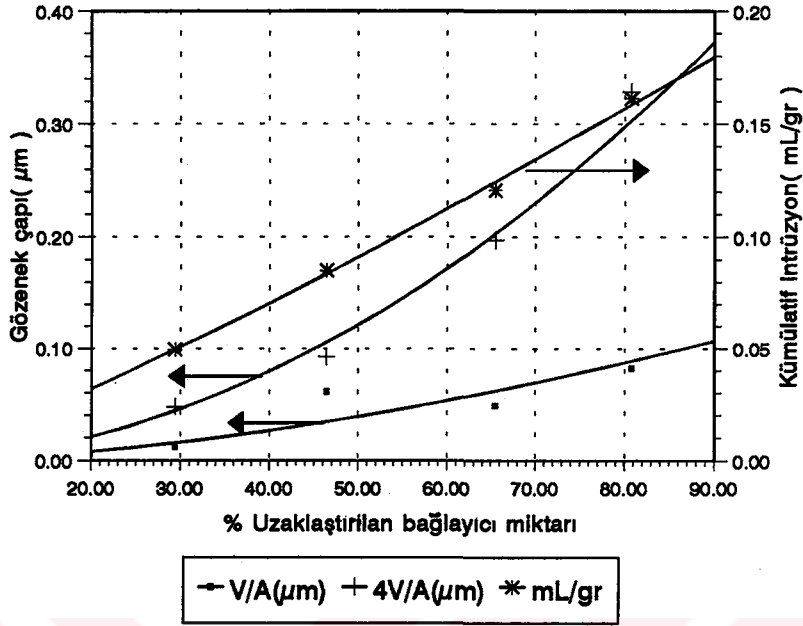
Şekil 4-8'den görüldüğü gibi bu bağlayıcı sistemiyle, kılcal çekim mekanizmasıyla bağlayıcı uzaklaştırma işleminde, parça kalınlığının pek etkili olmadığı görülmüştür. Çünkü, bağlayıcı uzaklaştırma bu mekanizmayla çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir, Bağlayıcının viskozitesi 180°C'de düşük olduğu için kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Ancak, bağlayıcı yavaş bir şekilde gaz fazından uzaklaştırılırken parça kalınlığı çok daha kritik bir parametre olacaktır.

4.2. Bağlayıcı Alınırken Parça İçinde Oluşan Gözeneklerin İncelenmesi

Uzaklaştırılan bağlayıcı miktarı arttıkça, gözenek hacmi artışı da beklenen bir durumdur. Bununla birlikte gözenek çapında da bir artış olduğu gözlenmektedir(Şekil 4-9). Şekilde gözenek çapı, V/A ve 4V/A gibi iki farklı orandan meydana gelen sonuçlar için çizilmiştir. Burada V toplam gözenek hacmi, A ise toplam gözenek yüzey alanıdır. Civalı porozimetre cihazından elde edilen değerlerden faydalanarak, oranlardan gözenek çapları hesaplanmıştır. İki oranla hesaplamanın nedeni; genelde gözenek çapının hem hacminin hemde alanının etkilendirilmesidir. Gözenek çapının, uzaklaştırılan bağlayıcı miktarının artışıyla artmasının nedeni Bölüm 2.2.1'de anlatıldığı gibi, bağlayıcının tozlar etrafında oluşturduğu fenikular yapıdan, pendular yapıya geçmesindendir. Ulaşılan maksimum gözenek çapı ise yaklaşık olarak toz yatağının ortalama parkikül boyutuna eşit olmuştur. Buradan anlaşılacağı gibi parça içinden bağlayıcı emilerek alınırken meydana gelen boşaltma işleminde yataktaki tozun boyutu etkili olmaktadır.



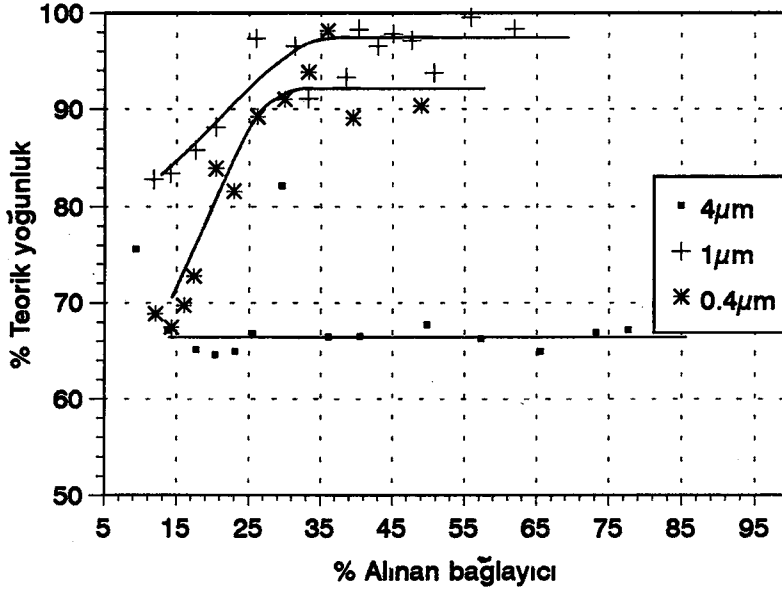
Şekil 4-8: 180°C sabit sıcaklıkta yapılan bağlayıcı uzaklaştırma işleminde, 0.4µm(a) ve 4µm(b)'lik tozlardan üretilmiş, 2, 4, 8 ve 12 mm boyundaki silindir şeklindeki parçalardan uzaklaştırılan bağlayıcı %'si



Şekil 4-9: 4μm'lik tozdan üretilmiş parçaların, 0.4μm'lik toz içine gömülerek farklı miktarlarda bağlayıcısı giderildikten sonra meydana gelen gözenek çapları ve hacimlerinin karakterizasyonu

4.3. Bağlayıcıyı Gaz Olarak Alma sonuçları

Bağlayıcının gaz olarak alınmasını çalışmak için en önemli parametre olarak yapıda kalan ve alınmayan bağlayıcı miktarı seçilmiştir. Bu çalışmada aynı tozdan üretilmiş ancak farklı miktarda bağlayıcı alınmış numuneler 5°C/dakika gibi bir ısıtma hızıyla sinterlemeye tabi tutulmuşlardır. Sinterlenen numunelerde önceden mevcut bulunan bağlayıcı miktarına göre farklı davranışlar gözlenmiştir. %40 bağlayıcıdan daha az bağlayıcısı alınan numunelerden oluşan gaz fazı, boşluk miktarı da az olduğu için numunede patlamalar ve çatlamlar oluşturmuştur. Sinterlenen numunelerde yapılan yoğunluk ölçümlerinden şu sonuç görülmüştür: eğer %40'tan daha az bağlayıcı alınırsa numuneler düşük yoğunluk gösteriyor. Bu Şekil 4.10'dan fark edileceği gibi alınan bağlayıcı miktarının %40 olduğu yerde yoğunluk birden yükselmektedir.



Şekil 4-10: 4µm, 1µm ve 0.4µm'lik tozdan üretilmiş ve farklı miktarda bağlayıcısı alınarak sintere konulan parçaların sinter sonrası % teorik yoğunlukları

Yine numune kalınlığının bağlayıcıyı gaz halinde sinterleme esnasında gidermeye olan etkisini çalışmak için 2, 4, 8, 12mm kalınlığında ve 12mm çapında silindir şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Farklı miktarlarda bağlayıcısı alınmış numuneler yine aynı sinterleme programına tabi tutulmuş ve daha sonra yoğunlukları ölçülmüştür. Çıkan sonuçlardan anlaşıldığı kadarıyla,

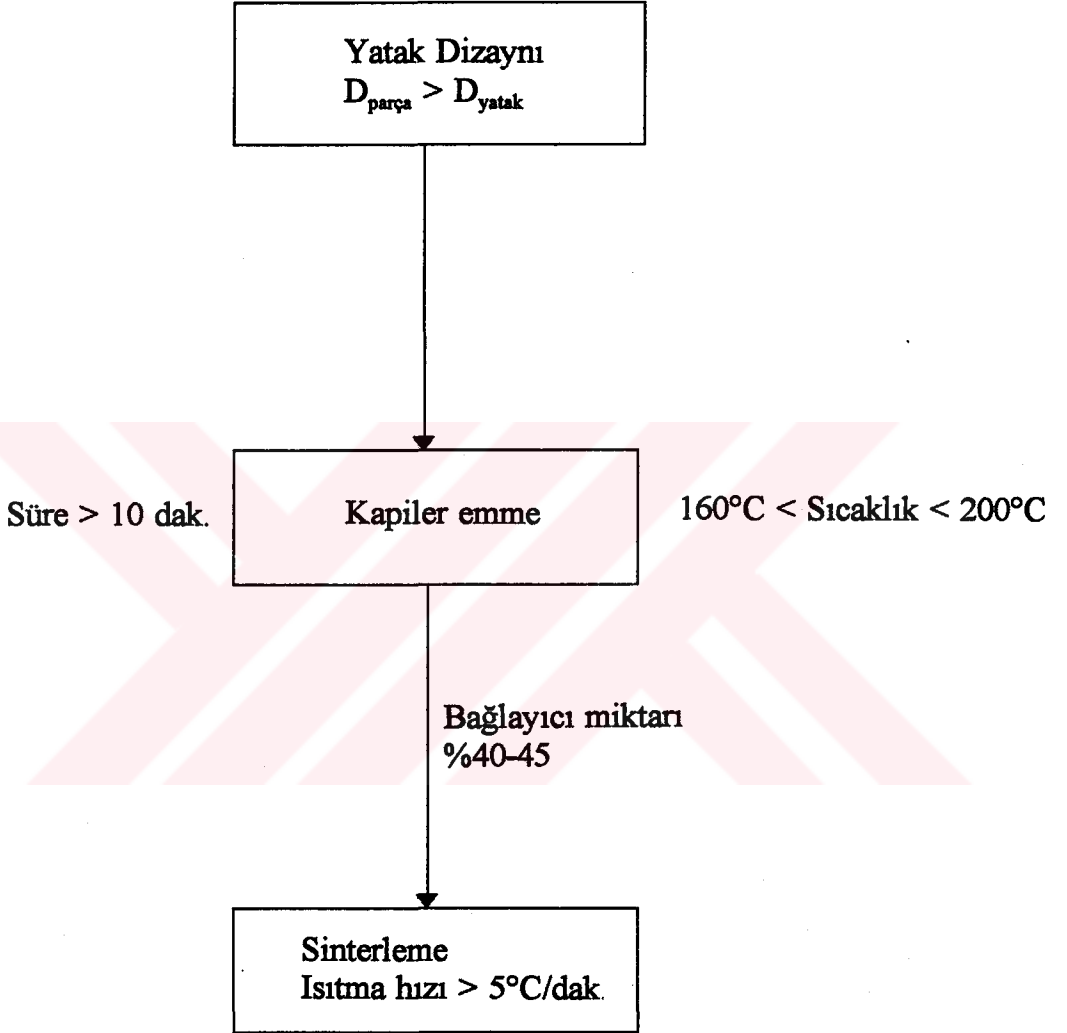
4.4. Hızlı Bağlayıcı Alma Modeli

Şekil 4-10'dan görüldüğü gibi kılcal çekme kuvvetiyle bağlayıcının minimum % 40'ının alınması, normal sinterleme işlemine geçmek için yeterlidir. Parçadan bağlayıcının sadece belli bir kısmının alınması, parçanın yaş mukavemetinin yüksek kalması yönünde de avantaj sağlar, çünkü kalan bağlayıcı, partikülleri bir arada tutarak parçanın yaş mukavemetini sağlar. Toz enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiş ve kalınlıklar 12mm'ye kadar olan numuneler

uygun şartların seçilmesiyle(partikül boyutları, sıcaklık, kalınlık, vb.) maksimum 2 saat gibi kısa bir süre içinde sinterlemeye hazır hale gelmiş olacaktır.

Şekil 4-11'de bu çalışma çerçevesinde gerçekleştirilen hızlı bağlayıcı uçurma modelinin akım şeması gösterilmektedir. Önerilen modele göre bağlayıcı giderme işlemindeki uygun yatak tozunun seçimi başarılı bir prosessin yapılabilmesi için en önemli şartlardan biridir. Elde edilen deneysel sonuçlar yatak partikül boyutunun parçada kullanılan partikül boyutundan mutlaka küçük olması gerektiğini ortaya koymuştur. Daha önce bilinen klasik düşüncenin aksine parçadaki ve yataktaki partikül boyutlarının eşit olması hızlı bağlayıcı alınma işleminin gerçekleşmesine yol açmamaktadır. Her iki partikül boyutunun birbirine eşit olması veya yatak partikül boyutunun parça partikül boyutundan büyük olması viskoz akış mekanizması ile bağlayıcının alınmasına yol açtığından bağlayıcı uzaklaştırma süreleri kapiler emmeye göre daha uzun sürelerde gerçekleşebilir. Kapiler emmenin hızlı bir şekilde gerçekleşebilmesi için bağlayıcı viskozitesinin de belirli bir değerin altında olması gerekmektedir. Bu çalışmada geliştirilen düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama bağlayıcı sistemi için uygun viskozite 160°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Öte yandan, bağlayıcının oksitlenerek kapiler emme işlemini engellememesi için üst sıcaklık sınırının 200°C olması gerekir. Bu şartların gerçekleşmesi halinde bağlayıcının en az %40-45 kadarı 10 dakika gibi kısa süreler içerisinde parçadan alınabilir.

Önerilen hızlı bağlayıcı uzaklaştırma modeline göre parça içindeki bağlayıcının hemen hepsinin alınmasına gerek yoktur. Bu çalışmanın ortaya koyduğu önemli bir bulgu da, bağlayıcının sadece yarısının alınması halinde geri kalan yarısının normal sinterleme şartları altında parçaya hasar vermeden oksidasyon mekanizmasıyla uzaklaştırılabileceği yönündedir.



Şekil 4-11: Bu çalışma çerçevesinde önerilen hızlı bağlayıcı uçurma aşamaları

BÖLÜM 5.SONUÇLAR

1. Bu çalışma çerçevesinde geliştirilen düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama bağlayıcı sistemi Bingham tipi viskozite davranışı göstermektedir.
2. Ölçülen yüksek sıcaklık karışım viskozite değerleri, birim hacime düşen partikül sayısındaki artışa bağlı olarak artmaktadır.
3. Düşük basınçlı enjeksiyonla kalıplanmış numunelerde katkıların uzaklaştırılması kapiler emme ve viskoz akma mekanizmaları ile gerçekleştirilebilir.
4. Kapiler emme mekanizması ile katkıların uzaklaştırılabilmesi için kullanılan yatak tozunun ortalama partikül boyutu, numunede kullanılan tozların ortalama partikül boyutundan daha küçük olma durumundadır.
5. Yatak tozunun ortalama partikül boyutunun, numune ortalama partikül boyutuna eşit veya daha büyük olması durumunda; viskoz akış mekanizması, bağlayıcının alınmasında karşılaşılan temel mekanizmadır.
6. Kapiler emme mekanizmasında karşılaşılan emme kuvveti ile bağlayıcının %90'ı 0.5 saat gibi kısa bir sürede alınabilmektedir. Bu yüzden kapiler emme ile bağlayıcının uzaklaştırılması, viskoz akış yöntemine göre daha hızlı gerçekleşmektedir.
7. Doğru kapiler emme şartları altında, işlem sıcaklığının artması, bağlayıcı viskozitelerindeki azalmaya bağlı olarak toplam bağlayıcı uzaklaştırma süresini kısaltmakta ve toplam uzaklaştırılan bağlayıcı miktarını da arttırmaktadır.

8. Düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama ile , sinterlenebilir tozlardan üretilmiş parçalarda, bağlayıcının ağırlıkça minimum % 35-40'nın uzaklaştırılması halinde, geri kalan bağlayıcılar standart sinterleme rejiminde parçaya zarar vermeden uzaklaştırılabilmektedir.
9. Yapılan çalışmanın deneysel limitleri çerçevesinde hem viskoz akış, hemde kapiler emme şartları altında yapıdaki bağlayıcı %'sinin numune kalınlığından fazla etkilenmediği gösterilmiştir.
10. Mikroyapıdan uzaklaştırılan bağlayıcı %'si arttıkça, ölçülen gözenek çapında da bir artış söz konusudur. Aynı zamanda parçaların toplam %gözenekliliğinde de bir artış söz konusudur.

KAYNAKLAR

- [1] SWARTZ, K. Walder, Amer. Ceram. Soc. Bull., 28, p. 459, (1949)
- [2] GERMAN, R. M., The Int. J. of Powder Met., No:4, 23, p. 237-45,(1987)
- [3] GERMAN, R. M. , "Powder Injection Molding", Metal Industries Federation, (1990)
- [4] WADA, S., and OYAMA Y., "Thermal Extraction of Binder Components from Injection-Molded Bodies"
- [5] SHUKLA, Vishwa N. and HILL, David C. , "Binder Evaluation from Powder Compact: Thermal Profile for Injection-Molded Articles", J. Am. Ceram. Soc. 72[10], p. 1797-803, (1989)
- [6] DONG, Chun and BOWEN H. Kent, "Hot Stage Bubble Formation During Binder Burnout", J. Am. Ceram. Soc. 72[6], p. 1082-87, (1989)
- [7] CIMA, Michael J., LEWIS, Jennifer Alan and DEVOE, Alan D. , "Binder Distribution in Ceramic Greenware During Thermalysis", J. Am. Ceram. Soc. 72 [7], p. 1192-99, (1989)
- [8] TARUTA, Seiichi , KITAJIMA Kunio , TAKUSAGAWA Nobuo, OKADA, Kiyashi and OTSUKA Nozomu, "Burn-out of Binder and Sintering Behavior of Powder Compacts of Bimodally Distributed Alumina Powders with Stearic acid and Polyethyleneglycol", J. of the Ceram. Soc. of Japan Int. Edd. Vol[99], p. 99-1150, (1991)
- [9] PINWILL, I. E., EDIRISINGHE M J. and BEWIS M.J , "Development of Temperature Heating Rate Diagrams for the Pyrolytic Removal of Binder Used for Powder Injection Moulding", J. of Mat. Sci. 27, p. 4381-4388(1992)
- [10] EVANS, J. R. G., EDIRISINGHE M J., WRIGHT J. K. and GRANK j., "On the Removal of Organic Vehicle from Molded Ceramic Bodies", Proc. R. Soc. Lond., A, p.312-340, (1991)
- [11] JOHNSON, A., CARLSTRÖM E., HERMANSSON L. and CARLSSON R., "Minimization of the Extraction Time for Injection-Moulded Ceramics", Pro. Brit. Ceram. Soc. No:33 May 1983.

- [12] JOHANSSON, A., CARLSTRÖM E., HERMANSSON L. and CARLSSON R., "Rate Controlled Thermal Extraction of Organic Binders from Injection-Moulded Bodies", *Advances in Ceramics*, Vol: 9
- [13] GILISSEN, R. and SMOLDERS A., "Binder Removal from Injection-Molded Ceramic bodies", 6. CIMTEC World Congress, (1988)
- [14] CARLSTRÖM, E., SJÖSTEDT M., MATTSSON B. and HERMANSSON L., "Binder Removal from Injection-Moulded Ceramic Turbocharger Rotors", *Sci. Ceram.*, P. 199-204, (1988)
- [15] WRIGHT, J. K. & EVANS J. R. G., "Removal of Organic Vehicle from Moulded Ceramic Bodies by Capillary Action", *Ceramic International* 17, P. 79-87, (1991)
- [16] HAWANG, K.S. and GERMAN R.M., *Metall.Trans. A*, 18A(1987)
- [17] COLLINS, R.E., "Flow of Fluids Through Porous Materials", *einhold. Newyork*, 47, (1961)
- [18] VAN KREVELEN D.W. and HAFTYZER P.J. , *Properties of Polymers*, Second Eddition Elsevier Scientific, Amsterdam, Netherlands, (1976)
- [19] LANGE, E and MULIER N., "P/M Injection Molding Technique for Ceramics and Metal Parts", *Powder Met. Int.*, 18, [6], p.416, (1986)
- [20] STRIVENS, MA, "Formation of Ceramic Mouldings", US Patent 2,239,199, June 7(1960)
- [21] WIECH, R.E. Jr., " Manufacturing of Parts from Particulate Materials", US Patent 4 197 118 April 8(1980)
- [22] JOHNSON K.P., "Process for Fabricating Parts from Particulate Materials", US Patent 765 950 [4], August 23(1988)
- [23] LIN, S.T. and GERMAN R.M., "Extraction Debinding of Injection Molded Parts by Condensed Solvent", *Powder Metalurgy International*, [5], 21, p. 19-24, (1989)
- [24] HANNAY, J.B. and HOGARDT J., "On the Solubility of Solids in Gasses", *Proc. R. Soc., London*, 29, p. 324-26, (1879)
- [25] HANNAY, J.B. and HOGARDT J., "On the Solubility of Solids in Gasses", *Proc. R. Soc., London*, 30, p. 178-88, (1880)

- [26] NAKAJIMA, N., YASUHARA S. and ISHIRA M., US Patent 4 731 208 (1988)
- [27] TER MAAT, J. H. H., EBENHÖCH J. AND STERZEL H. J., 4th Inter. Symp. on Ceramic Materials and components for engines, P. 544-51, (1991)
- [28] LIU, C.Y., MURAKAMI K. and OKAMOTO T., Acta Met., 34, p.159, (1986)
- [29] MEYER, B.A. and SMITH D.W., Ind. Eng. Chem. Fund.,24, p. 360, (1985)
- [30] BILLIET, R., Inter. J. Powder Met., Powder Tech.21, p. 119, (1985)
- [31] WILLERMET, P.A., PETT R.A. and WHALEN T.J., Ceramic Bull., 57, p. 744, (1978)
- [32] WIECH R.E. Jr., "Method of Making Inelastically Compressible Ductile Particulate Material Article and Subsequent Working There of", US. Patent 4, 445, 936, 1 May(1984)
- [33] REED James S., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, (1988)

U.S. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLARA KONTROL BÜROSU

ÖZGEÇMİŞ

Yüksel PALACI 1967 yılında Bilecik'te doğmuştur. Lise eğitimini İstanbul Kartal Endüstri Meslek Lisesi Tesviye bölümünde tamamladıktan sonra aynı yıl Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği bölümünü kazanmıştır; 1988 yılında Belçika'da State University of Gent'te Metalurji Mühendisliği bölümünde stajını tamamlamış ve 1990 yılında da ODTÜ'den Metalurji Mühendisi ünvanıyla mezun olmuştur.

1990 yılından beri TUBİTAK-MAM Malzeme Araştırma Bölümünde "İleri Teknoloji Seramikleri" projesinde araştırmacı olarak çalışmaktadır. Çalışmalar çerçevesinde Hollanda'da TNO-CTK araştırma merkezinde "Yüksek Basıncılı Enjeksiyon Kalıplama ve Basıncılı Slip Döküm" konularında araştırmalarda bulunmuştur.

1991 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.