

Araştırma Makalesi / Research Article

Mekanik Alaşımlama ve Yeni Geliştirilen Gaz Atomizasyon Yöntemi ile Üretilen AgCu Alaşımlarının Yapısal ve Isısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Alaaddin GÜNDEŞ¹, Hakan YAYKAŞLI^{2*}, Hakan ÖZGER¹

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kuyumculuk ve Takı Tasarım Bölümü, Kahramanmaraş,

²Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Elbistan Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Kahramanmaraş

(ORCID: [0000-0001-9030-0776](https://orcid.org/0000-0001-9030-0776)) (ORCID: [0000-0001-5729-9662](https://orcid.org/0000-0001-5729-9662)) (ORCID: [0000-0002-6422-4260](https://orcid.org/0000-0002-6422-4260))

Öz

Bu çalışmada, 3B (3 boyutlu) metal yazıcı füzyon makinelerinde kullanılan Ag_{92.5}Cu_{7.5} metal tozları iki farklı metot ile üretilmiştir. İlk olarak normal katılaştırma yöntemi ile Ag_{92.5}Cu_{7.5} külçe alaşımlar elde edilerek tel makinasında çekme işlemi sonrasında çubuk şeritler üretilmiştir. Ag_{92.5}Cu_{7.5} çubuk şeritler kullanılarak yeni geliştirilen gaz atomizasyon (YGGA) yöntemi ile sıvı nitrojen'e düşürülerek toz alaşım elde edilmiştir. İkinci yöntem olarak hidrometalurji (HM) yöntemi ile üretilen saf Cu (bakır) toz metali ve saf Ag (Gümüş) toz metalleri kullanılarak Ag_{92.5}Cu_{7.5} toz metal alaşımı mekanik alaşımlama (MA) tekniği ile üretilmiştir. İki farklı yöntem ile üretilen alaşımların yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu-enerji dağıtım x-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ve ısısal davranışları diferansiyel termal analiz (DTA) ile incelenmiştir. Her iki yöntemle elde edilen alaşımların XRD deseninde kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde toz tanelerinin ortalama büyüklüklerinin 10 µm olduğu belirlenmiştir. EDX sonuçları ile Ag_{92.5}Cu_{7.5} alaşımının nominal kompozisyon ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. DTA analizleri sonucunda gümüşün erime noktası olan 931 °C'de endotermik bir pik gözlenmiştir. Sonuç olarak Ag_{92.5}Cu_{7.5} alaşımı yeni geliştirilen gaz atomizasyonu ve mekanik alaşımlama ile toz şeklinde başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Anahtar kelimeler: AgCu alaşımı, 3B metal yazıcı, XRD, SEM, DTA

Comparison of Structural and Thermal Properties of AgCu Alloys Produced by Mechanical Alloying and Newly Developed Gas Atomization Method

Abstract

In this study, Ag_{92.5}Cu_{7.5} metal powders used in 3D (3 dimensional) metal printer fusion machines were produced by two different methods. Firstly, Ag_{92.5}Cu_{7.5} ingot alloys were obtained by normal solidification method, and rod strips were produced after the drawing process in the wire machine. A powder alloy was obtained using Ag_{92.5}Cu_{7.5} rod strips by using the newly developed gas atomization (NDGA) method by dropping it into liquid nitrogen. As the second method, Ag_{92.5}Cu_{7.5} powder metal alloy was produced by mechanical alloying (MA) technique using pure Cu (copper) powder metal and pure Ag (Silver) powder metals produced by hydrometallurgy (HM) method. The structural properties of the alloys produced by two different methods were examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX) and their thermal behavior by differential thermal analysis (DTA). It has been determined that the alloys obtained by both methods have a crystal structure in the XRD pattern. It was determined that the average size of the dust grains in SEM images was 10 µm. With the EDX results, it was determined that the Ag_{92.5}Cu_{7.5} alloy was compatible with the nominal composition. As a result of DTA analysis, an endothermic peak was observed at 931 °C, the melting point

* Sorumlu Yazar: hakan.yaykasli@istiklal.edu.tr

Geliş Tarihi: 17.02.2021, Kabul Tarihi: 06.10.2021

of silver. As a result, Ag_{92.5}Cu_{7.5} alloy has been successfully produced in powder form by newly developed gas atomization and mechanical alloying.

Keywords: AgCu alloy, 3D Metal printing, XRD, SEM, DTA

1. Giriş

Günümüzde teknolojinin gelişmesi ile birlikte güncel ihtiyaçlara hızlı şekilde cevap verecek makineler geliştirilmiştir. Bunların başında 3B yazıcılar gelmektedir. 3B yazıcılar tıp, havacılık, otomobil, tasarım ve kuyumculuk gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına göre prototip veya nihai ürün olarak ilk önce plastik ve daha sonra alaşımli tozların üretilmesiyle birlikte metal parça üretimi için birçok model ve boyutta 3B yazıcılar geliştirilmiştir. 3B metal yazıcılarla birlikte yazıcılarda parça üretiminde kullanılan malzemelerin çeşitliliği de bir hayli artmıştır. Bu çeşitliliğin fazla olması ile kullanım alanına ve üretim şartlarına göre malzeme gelişimi 3B yazıcılar ile birlikte hızla devam etmektedir [1, 2].

Son yıllarda 3B yazıcı teknolojisinin ilerlemesi ile birlikte günümüzde kuyumculuk sektöründe aktif olarak kullanılmaktadır. Kuyumculuk sektöründe hassas kalıp üretiminde 3B yazıcı metal füzyon yazıcıları kullanımı yaygındır. Ancak bu yazıcılarda kalıp üretimi için kullanılan metal toz alaşımlarının birim fiyat değeri oldukça yüksektir [3, 4]. Bunun nedeni, alaşımli metal tozlarının üretim sistemlerinin zor olmasından kaynaklanmaktadır. Kuyumculuk alanında değerli metaller (Au, Ag, Pt, Pd vb.) saf olarak kullanılmamaktadır. Değerli metaller çeşitli özelliklere sahip metallerle alaşım yapılarak kullanılmaktadır. Alaşımların elde edilmesinde, üretim maliyetinin düşürülmesi, renk, işlenebilirlik, iletkenlik ve pürüzsüzlük gibi kalitelerin artırılmasına yönelik alaşımların çalışılma sebeplerindedir [5]. Bununla birlikte alaşımların farklı üretim teknikleriyle geliştirilmesi alaşım özelliklerine katkı sağlamaktadır [6].

3B metal füzyon yazıcılarında kullanılan değerli metal tozları için yapılan Ar-Ge ve Ür-Ge çalışmaları gün geçtikçe artmaktadır. AgCu alaşım metal tozları kuyumculuk sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür kuyumculuk malzemelerinin, 3B metal füzyon yazıcılarında kullanımı için yeterli araştırma bulunmamaktadır. Son yıllarda atomizasyon tekniği ile metal toz üretimi yaygınlaşmaktadır. Beş farklı atomizasyon tekniği bulunmaktadır. Bunlar; su, gaz, santrifüj, döner elektrot ve vakum atomizasyonudur [7]. 3B metal füzyon yazıcılarında kullanılan toz alaşımların üretiminde, YGGA ve MA yöntemlerinin yeni malzemelerin keşfinin araştırılmasında ve uygulama alanlarının genişletilmesi için bilim dünyasının ilgisi çekmektedir. YGGA yöntemiyle üretimlerde üstün özelliklere sahip alaşımlar üretilebilmektedir [8, 9]. Bu teknikte üretilen alaşım tozlarının tanecek özellikleri; yapısı küresel, makroskopik boyutta pürüzsüz ve yüksek üretim hızı olabilmektedir.

MA ile deneysel çalışmalar da ve sanayide oda sıcaklığında alaşımların üretimi için kullanılan yeni bir tekniktir [10]. Metal tozlarının fiziksel, termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için uygulanabilmektedir. MA işlemi tozların belirli oranlarda karıştırılması, uygun öğütme süresinde ve öğütme bilyeleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu karışım, kararlı bir duruma ulaşan metal tozlarının elde edilmesi için uygun görülen süreye kadar öğütülmesidir. Literatürde, değerli metal alaşımlarının üretimi için YGGA ve MA teknikleri gibi iki yöntemi birlikte kullanarak üretim yapılması konusunda büyük boşluk bulunmaktadır. Toz metalürjisi yöntemleriyle, farklı element ilaveleri ile toz alaşımlarının YGGA ve MA gibi üretim teknikleri, yaygın olarak kullanılmakta ve performans gelişimleri önemli aşamalar göstermektedir.

Akkaş ve ark., (2018) gaz atomizasyonu yöntemi ile Al₁₂Si alaşımını üreterek, alaşımların tane yapısının boyutunda küçülme ve toz şeklinin genelde ligament, damla, çubuksu ve karmaşık şekilli olduğu tespit etmişlerdir. Toz dayanımının yüksek olması ve dendritik tozları oluşturabilmek amacıyla ötektik noktanın altında bulunan Al₁₂Si üretimi tercih edilmiştir [11]. Shafiei ve ark., (2012) yaptıkları çalışmada, Ag-Cu ikili alaşımını 5 ve 30 saat öğütme yaparak mekanik alaşımlama ile üretmişlerdir. Cu₈₀Ag₂₀ ve Cu_{96.36}Ag_{3.64} kompozisyonlarında üretilen alaşımların öğütme süresi arttıkça gümüş ve bakır XRD piklerinde değişimin olmadığı ve iki alaşımların ortalama tane büyüklüğü 30 nm olduğu Williamson-Hall yöntemi ile hesaplamışlardır [12]. Metal toz alaşım üretimi 20 yıldır yapılmaktadır. Toz üretimi için öğütücü kullanan bazı yöntemlerin yanı sıra erimiş sıvı eriyiğin atomizasyonu metal tozları üretiminde en yaygın kullanılan tekniktir [13]. Gaz atomizasyon ve mekanik alaşımlama yöntemi ile birçok alaşımların yapısal, ısıl, kimyasal ve mekanik özellikleri literatürde araştırılmıştır. İlk olarak

1985 yılında başlayan GA yöntemi ile araştırmaları özetleyecek olursak: ile Al-20 wt % Si [14], Al_{88,7}Ni_{7,9}Mn_{3,4} alaşımı [15], TiFe-based alaşımı [16], CuNb alaşımları [17] ve mükemmel lazer emiciliğine sahip bakır alaşımlı toz gibi birçok çalışma bulunmaktadır. MA yöntemi ile araştırmaları özetleyecek olursak: Cu-50wt%Ag [18], CuCo alaşımları [19], Ag-Cu alaşımları [20] ve nanokristalin AgCu alaşımları [21] gibi alaşım türleri çeşitli endüstriyel ve akademik çalışmalar için araştırmalar literatürde mevcuttur. Genellikle değerli metal alaşımlarının deneysel çalışmaları birim fiyatı yüksek olması nedeniyle çok çalışılmamaktadır. Ancak günümüzde 3B yazıcılarda kullanılan metal tozlarının güncelliği kuyumculuk gibi sektörlerde kullanıldığı için araştırmalar bu açıdan önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, yeni geliştirilen gaz atomizasyonu ve mekanik alaşımlama yöntemi ile Ag_{92,5}Cu_{7,5} değerli metal toz alaşımı üretilerek, kuyumculuk sektörünün gelişimine Türkiye ekonomisine katkı sağlaması hedeflenmiştir. Üretilen alaşımların mikroyapı özellikleri XRD, SEM ve EDX ile ve termal özellikleri DTA ile incelenmiştir. Ag dünyada pahalı maden olması, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, kolay şekil verilebilir olması bakımından önemli bir metaldir. Bu nedenlerden dolayı zühen eşyası olarak kullanımı yaygındır. Böylece iki farklı yöntemin toz alaşımlara etkisi araştırılmıştır.

Literatür araştırmaları sonucu, YGGA ve MA yöntemi ile Ag_{92,5}Cu_{7,5}alaşımı tozunun üretimi ile ilgili çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu amaçla, literatürdeki bu boşluğu doldurabileceği düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada yeni geliştirilen gaz atomizasyonu ve mekanik alaşımlama yöntemleri kullanılarak Ag_{92,5}Cu_{7,5} toz alaşımları üretilmiştir. Alaşımların yapısal ve ısıl özellikleri incelenerek, iki farklı yöntemin sonuçları karşılaştırılmıştır.

2.1. Yeni Geliştirilen Gaz Atomizasyon Yöntemi

Bu çalışmada, YGGA yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde YGGA kulesi tasarlanmış ve GA kulesinin alt kısmına sıvı nitrojen havuzu oluşturulmuştur. YGGA yönteminin deney seti görselleri Şekil 1’de verilmiştir. Öncelikle YGGA’da kullanılacak külçe Ag_{92,5}Cu_{7,5} alaşımının üretimi ingot yöntemi ile üretilmiştir. Saf Ag (gümüş), ve Cu (bakır) elementleri grafit pota içerisinde eritilerek külçe olarak elde edilmiştir. Ergitme işlemi sırasında potada oluşabilecek oksitleri önlemek için oksit önleyici boraks ile üzeri kapatılmıştır. Ergimiş alaşım tel dereceye dökülerek katılaşmaya bırakılmıştır. Bu işlem sonucunda Ag_{92,5}Cu_{7,5} külçe alaşımı elde edilmiştir. Ag_{92,5}Cu_{7,5} külçe alaşım kuyumcu tel ve silindir makinasında tel şerit çekilerek 100 mikron kalınlık olacak şekilde inceltilmiştir. Yaklaşık 1 cm uzunluğunda olacak şekilde tel şeritler kesilmiştir. Kesilen tel şerit Ag_{92,5}Cu_{7,5} alaşımları YGGA tekniğinde kullanıma için hazır hale getirilmiştir.

YGGA düzeneğinde, önceden ingot yöntemi ile hazırlanan Ag_{92,5}Cu_{7,5} metal alaşımı indüksiyon eritme ocağına yerleştirilmiştir. Asal gaz olarak yüksek saflıkta argon gazı kullanılmıştır. Şekil 1’de görülen GA ünitesinin de: fırın, kule, basınç nozulu ve tozların toplanma sıvı nitrojen havuzundan oluşmaktadır. Deneysel çalışma parametreleri: sıcaklık 1000 °C, nozul çapı 3 mm ve basınç 20 bar ve kule gaz açısı 5° olarak belirlenmiştir. Metal eriyiği nozuldan püskürtebilmek, mikronize etmek ve oksidasyonunu önlemek için 20 bar basınç ’ta argon gazı kullanılmıştır. YGGA kulesinin altına yerleştirilen sıvı nitrojen havuzunda tozların toplanması ve tekrar kırılğan yapısını artırarak ikinci kez mikronize edilmiştir.



Şekil 1. Yeni geliştirilen gaz atomizasyon deney seti

2.2. Mekanik Alaşımlama Tekniği

MA tekniği ile $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımı Fritsch Pulverisette-5 marka mekanik öğütme cihazında gerçekleştirmiştir. Üretimde kullanılan saf Ag (gümüş), ve Cu (bakır) toz elementleri hidrometalürji yöntemi ile nano boyutta saf (%99,5) Ag ve Cu toz elementlerinden üretilmiştir. Manyetik karıştırıcı da beher içerisine (1:1 oranında) HNO_3 saf su ilave edilerek oluşturulan çözelti içerisinde gümüş metalinin çözünmesi sağlanmıştır. Çözeltiye (1/3 oranında) saf su eklenerek çözelti derişik hale getirilmiştir. Bu derişik çözelti içerisine bakır levha yerleştirilerek yüzey alanı genişletilmiş redoks işlemi yapılmıştır. Bu redoks işlemi sonucunda bakır levha üzerine toplanan Ag tozları safsızlığını (%99,5) elde edebilmek için üç aşamalı yıkama sistemine tabi tutulmuştur. Birinci aşamada kaynar suda Ag tozları süzülerek yıkanmıştır. İkinci aşamada yıkanan Ag tozlarını amonyak ve sıcak su ile tekrar yıkanmıştır. Buradaki amaç Ag tozları içindeki Cu impüritelerini ve nitrat oksidasyonunu yok etmektir. Üçüncü aşamada kaynar suda Ag tozlarına tekrar yıkama işlemi yapılarak tamamen amonyak ve nitrattan arındırılmıştır. Kalan çözelti içerisine demir levha yerleştirilerek, Ag üretimindeki tüm işlem basamakları tekrarlanarak redoks işlemi sonucunda bakır tozları elde edilmiştir. HM yöntemi ile elde edilen saf Ag ve Cu toz elementleri kullanılarak $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımları 30 dakika, 1 saat ve 2 saat olmak üzere üç farklı öğütme sürelerinde MA yöntemi ile üretilmiştir. Bilye-toz oranı 10:1, dönme hızı olarak ise 300 dev/dak olarak belirlenmiştir. MA deneylerinde aşırı ısınmadan kaçınmak ve verimi artırmak için, her 10 dakika öğütme işleminden sonra 10 dakika bekleme yapılarak öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Mekanik alaşımlama deney seti

2.3. Karakterizasyon

Alaşımlarının mikroyapısı, morfolojisi ve ısıl özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) analizleri ile incelenmiştir. Philips X'Pert PRO marka XRD cihazının çalışma parametreleri: 40kV ve 30mA ayarlı, monokromotik CuK_{α} radyasyonu ($\lambda=0.154056$ nm) kullanılarak belirlendi. Ölçümler 20° 'den 100° 'ye kadar $0.02^{\circ}/s$ hızında 1 saniye bekletilerek alındı. SEM-EDX analizleri ZEISS EVO LS10 marka SEM cihazı ve

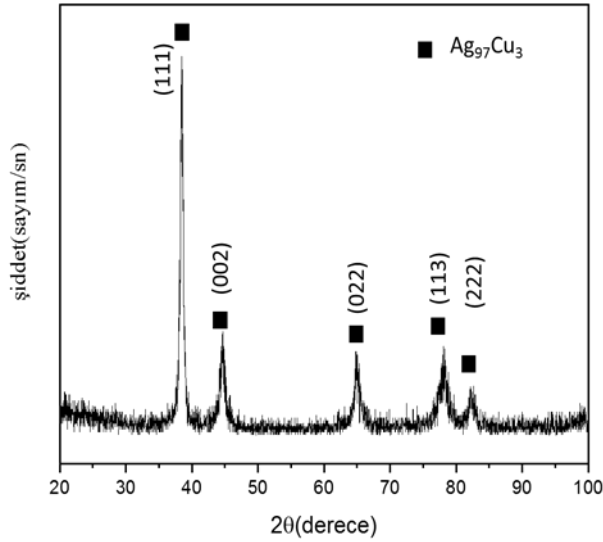
Bruker marka EDX dedektör kullanılarak yapılmıştır. DTA analizinde Perkin Elmer Sapphire ile yapılmıştır. DTA cihazının çalışma parametreleri: 50°C'den 1100°C'ye kadar ısıtma hız oranı 20°C/dak olarak belirlenmiştir. Numune kabı olarak yüksek sıcaklığa dayanan seramik kaplar kullanıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada yeni geliştirilen GA ve MA yöntemleri kullanılarak $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımları üretilmiştir. Alaşımların yapısal ve ısıl özellikleri incelenerek, iki farklı yöntemin sonuçları karşılaştırılmıştır.

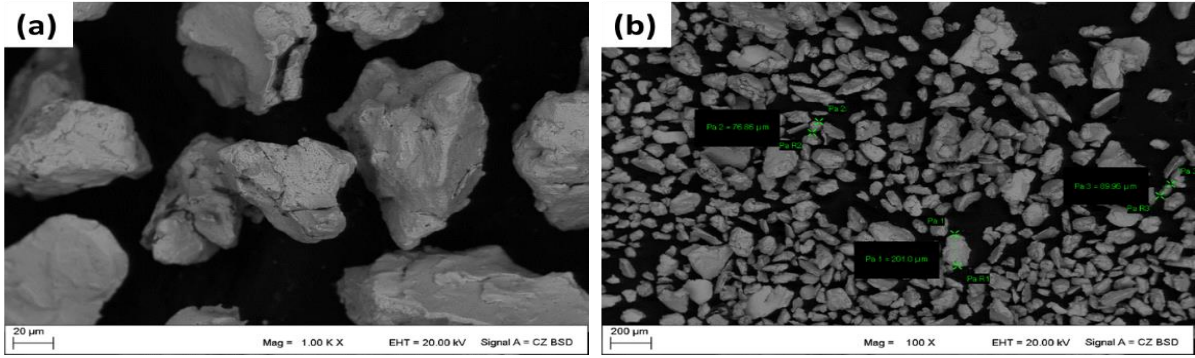
3.1. Yeni Geliştirilen Gaz Atomizasyonu Sonuçları

Bu çalışmada $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının GA yöntemiyle üretilmiştir. Şekil 3'de GA yöntemiyle üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının XRD grafiği verilmiştir. XRD sonucu incelendiğinde, mikroyapıda $Ag_{97}Cu_3$ fazı görülmektedir. $Ag_{97}Cu_3$ fazının kristalografik parametreleri: uzay grubu Fm-3m, COD Card No: 96-150-9855, kristal yapısı kübik, pik listesi $2\theta = 38.390^\circ, 44.623^\circ, 64.946^\circ, 78.037^\circ$ ve 82.229° yansıma açısı olarak tespit edilmiştir.



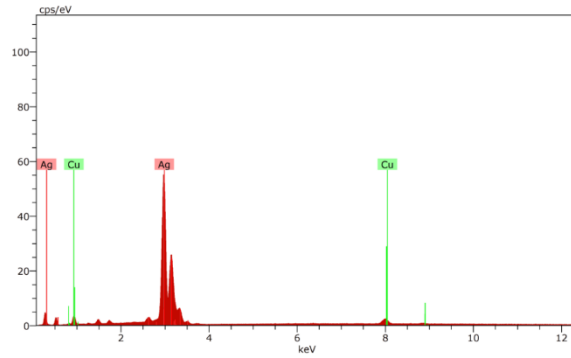
Şekil 3. YGGA yöntemiyle üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının x-ışını kırınımı (XRD) grafiği

Şekil 4 a-b'de YGGA tekniği ile üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının boyut dağılımı ve toz tane şekilleri, yurmuş ve çapraşık şekilde olduğu, toz yüzeylerinin gözenekli olduğu ve gaz basıncına ve sıvı nitrojendeki kırılmaya bağlı olarak bu gözeneklerin miktarının fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca yüzeyler dikkatli bir şekilde incelendiğinde, bir toz tanesinin alt tanelerden oluştuğu fark edilebilir. 3B metal yazıcılarda kuyumculuk sektörü için kullanılan toz metallerinin genel olarak formları küresel olmasıdır. Çalışmamızın amaçlarından biri de tozların küresel şekilde üretimi olmuştur. Çünkü 3B metal yazıcıların çalışma prensiplerinden biride kullanılan tozların küresel olup hareketinin sağlanmasıdır. Şekil 4-a'da görüldüğü gibi tozların küresel şekilde olmamasının sebebi sıvı nitrojenin toz metali tekrar kırmış ve çatlatmış olmasıdır. Bu toz alaşımlarının küresel şekle getirilebilmesi için YGGA yöntemi sonrası silindir öğütme işlemi uygulanması gerekmektedir. YGGA yöntemiyle toz üretiminde gaz basıncının toz boyutu ve şekli üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Ancak 50 mikron altı küresel toz alaşımları 3B yazıcılarda kullanılmaktadır. Tek başına gaz basıncı ile verimli şekilde toz alaşım üretilmemektedir. Bu nedenle GA yöntemi ile üretilen metal tozları sıvı nitrojen havuzunda toplanarak ikinci bir kırılma sağlanmıştır. Bunun yanı sıra küresel şekli sağlamak için küresel toz silindir işlem basamağının uygulanması gerekliliği sonucuna varılmıştır.



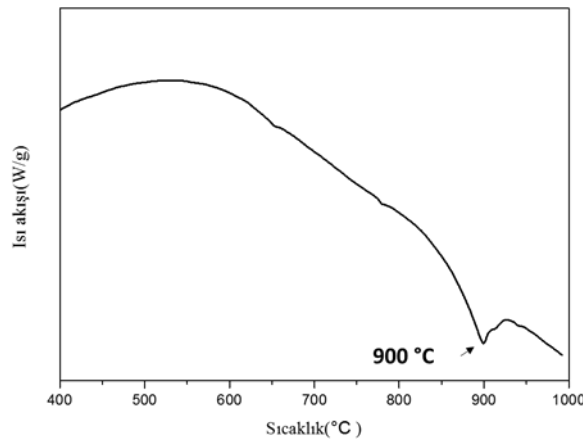
Şekil 4 a-b. YGGA yöntemiyle üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşım SEM görüntüleri

YGGA yöntemiyle üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının EDX analizi Şekil 5’ de verilmiştir. EDX analizleri sonucunda mikro yapıda Ag ana matris fazı ve Cu fazları gözlemlenmektedir. $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımın kimyasal bileşimi, nominal oran ile neredeyse aynı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5. YGGA yöntemiyle üretilen toz $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımının EDX spektrumu

Şekil 6’ da YGGA yöntemiyle üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının DTA grafiği görülmektedir. Üretim sonrası herhangi bir işleme tabi tutulmadan toz alaşımın erimesini temsil eden yaklaşık 900 °C’ de bir endotermik pik görülmüştür. XRD ile DTA sonuçları karşılaştırıldığında, 900 °C’de gözlenen bu endotermik pikin, Ag-Cu fazının ötektik erime noktası olduğu tespit edilmiştir.

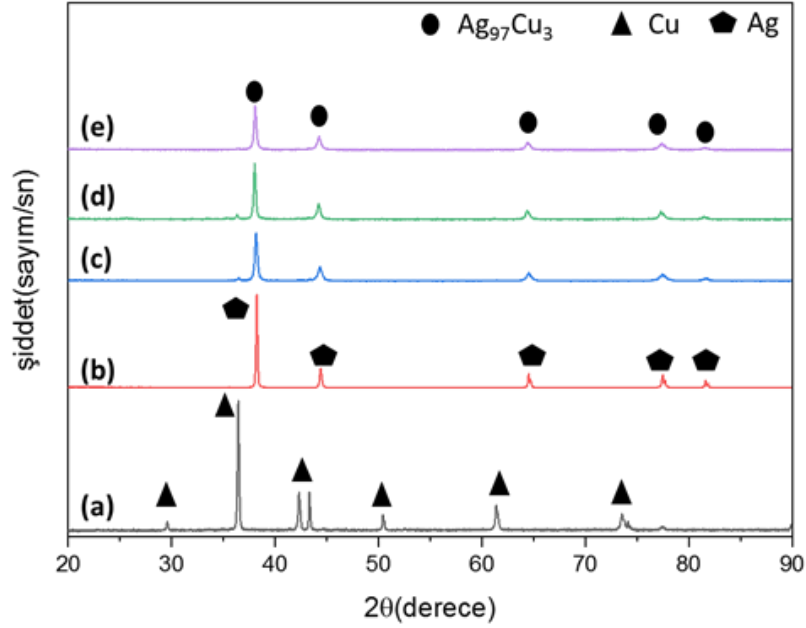


Şekil 6. YGGA yöntemi ile üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşım DTA grafiği

3.2. Mekanik Alaşımlama Sonuçları

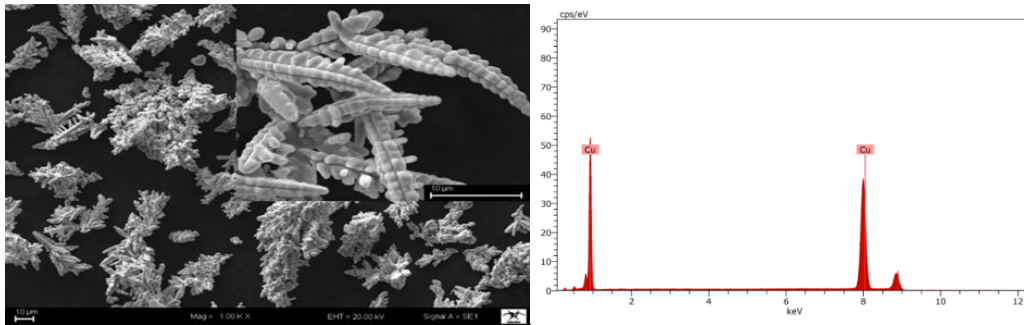
MA yöntemiyle 30, 60 ve 120 dakika süre ile öğütülmüş $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ kompozisyonunu oluşturan toz alaşımının XRD analiz sonuçları Şekil 7 a-e’de verilmiştir. Ayrıca hidrometalürji tekniği ile elde edilen saf Ag ve Cu tozlarının XRD sonuçları Şekil 7 a-b’de verilmiştir. Şekil 7 a-b’de XRD sonuçları

incelendiğinde saf Cu (ICSD Card No: 006-2938, kübik) ve saf Ag (ICSD Card No: 006-2941, kübik) fazlarına ait pikler görülmektedir. Bu sonuçları HM ile Ag ve Cu tozlarının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. Şekil 7 c-e’de XRD sonuçları incelendiğinde, MA ile elde edilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımlarının, ilk 30 dakikalık öğütme sonrasında başlangıç tozlarından (111), (002), (022), (113) ve (222) miller indisine sahip $Ag_{97}Cu_3$ fazına ait karakteristik pikleri belirlenmiştir. Pik listesi $2\theta = 38.214^\circ$, 44.416° , 64.624° , 77.627° ve 81.788° olarak tespit edilmiştir. Öğütmenin 60 ve 120 dakika sonrası alaşımda, Cu, Ag içerisinde katı çözeltisi oluşturarak $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ kübik yapıda fazı oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar EDX ve DTA ile uyum içerisinde.



Şekil 7. (a) Cu (Bakır), (b) Saf Ag (Gümüş), (c) 30 dak (d) 60 dak ve (e) 120 dak MA ile öğütme üretilen toz $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımının XRD grafiği

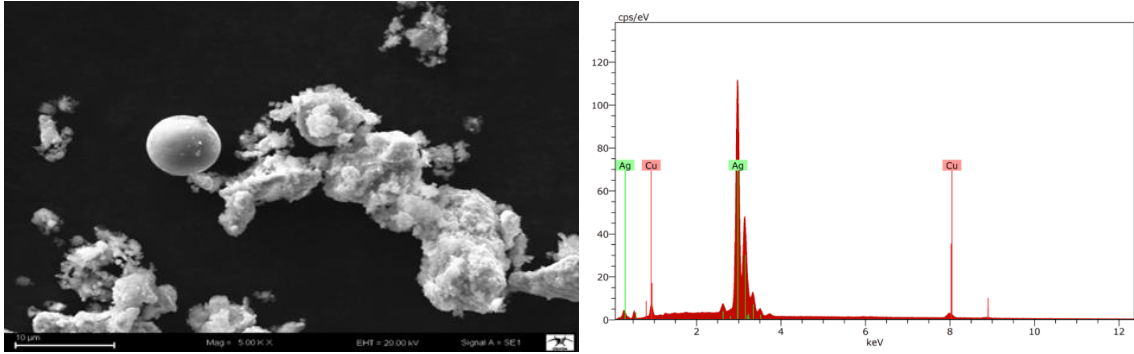
HM yöntemiyle elde edilen saf toz Cu elementinin morfolojik yapısı Şekil 8’de görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde saf toz bakır elementinin karakteristik saçaklı yapaksı morfolojik yapısı görülmektedir. SEM görüntülerinde Cu tozlarının yaklaşık boyutları 3-10 μm arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca elde edilen Cu elementinin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDX analiz spektrumu Şekil 9’da verilmiştir. Elde edilen Cu tozlarının saflık derecesinin %99 olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Saf Cu (Bakır) tozu SEM görüntüsü ve Saf Cu (Bakır) tozunun EDX analizi spektrumu

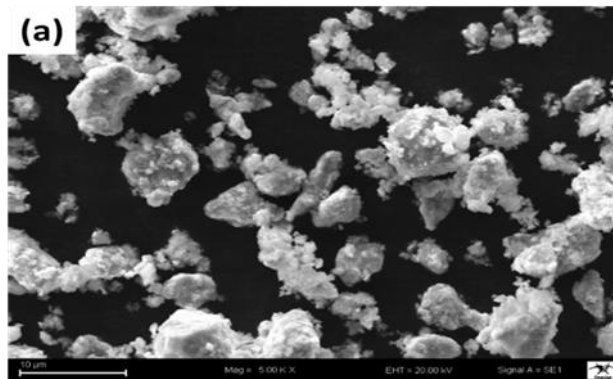
HM yöntemiyle elde edilen saf toz Ag elementinin morfolojik yapısı Şekil 10’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde saf toz Ag elementleri küresel ve karmaşık morfolojik yapıya da gözlenmiştir. SEM görüntülerinde Ag tozlarının küresel yapıları yaklaşık 5 μm boyutlarında ve diğer karmaşık yapılarda 3-5 μm arasında değiştiği görülmektedir. Bunlara ek olarak elde edilen Ag elementinin kimyasal kompozisyonu belirlemek için EDX analiz spektrumu Şekil 11’de verilmiştir.

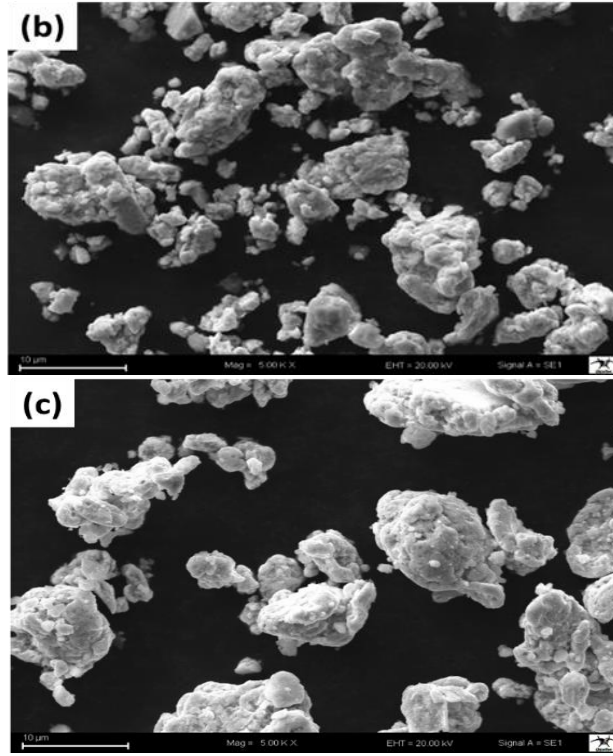
Elde edilen Ag tozlarının saflık derecesinin %99'a yakın olduğu tespit edilmiştir. Ag tozlarının kimyasal yapısında kısmi olarak bakır tozlarının olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi HM tekniğinde redoks işleminde ki impüritelere kaynaklanmaktadır.



Şekil 9. Saf Ag (Gümüş) tozu SEM görüntüsü ve Saf Ag (Gümüş) tozunun EDX analizi spektrumu

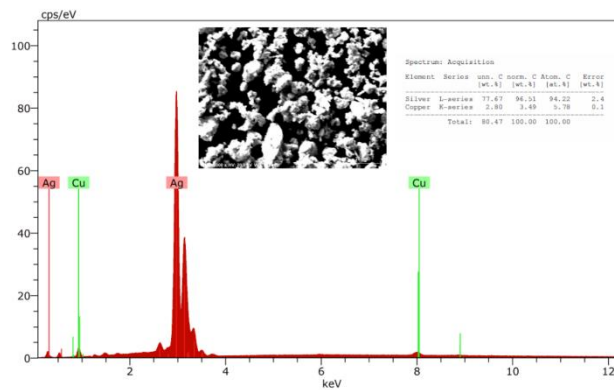
MA yöntemi ile 30, 60 ve 120 dakika öğütme sonrası elde edilen toz $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımlarının tane yapılarının değişim süreci Şekil 12 a-c'de SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 12'de SEM görüntüleri incelendiğinde ilk olarak 30 dakika öğütme sonrası Şekil 12-a'da toz parçacıklarının morfolojik boyut dağılımı Ag ve Cu tozlarından oluşmaktadır. Şekil 12-a'da görüldüğü gibi parçacık boyutları yaklaşık 1-8 μm arasındadır. MA ile 60 dakika öğütme sonrası SEM görüntüleri Şekil 12-b'de verilmiştir. MA işleminin ikinci aşamasında (60dak) soğuk kaynaşma ve parçalanma süreçlerinin başladığı durum olduğu gözlenmiştir. Toz Ag ve Cu parçacıklarının bir araya geldiği görülmekte ama soğuk kaynaşmanın tamamlanmadığı, toz yüzeylerinin detaylı incelenmesi ile yüzeyde çatlakların varlığı tespit edilmiştir. Son olarak MA yöntemi ile 120 dakika öğütme sonrası elde edilen SEM görüntüleri Şekil 12-c'de verilmiştir. Bu aşamada soğuk kaynaşmanın tamamlandığı tozların yapısında bütünleşmenin olduğu, katı bir çözelti oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca toz tanelerinin 30 ve 60 dakika öğütme sonrası büyümesi sonucunda 10-15 μm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 12'de verilen SEM görüntülerinden $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımlama süresine göre toz boyutu değişiminin SEM görüntüleri de toz tanelerinin yapısal değişimlerinin XRD analiz sonuçları ile uyumlu olduğunu görülmektedir. MA yöntemi ile 30, 60 ve 120 dakika öğütme sonrası elde edilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımlarının Şekil 12-c'deki 120 dakikalık öğütme sonrası SEM görüntüsü incelendiğinde; 2 saatlik MA işlemi süresince toz boyutu ve morfolojisinde, toz tanelerinin kırılmaya başladığı ve bunun sonucu olarak da toz tane yapılarının yumrumsu ve çapraşık şekiller aldığı gözlenmiştir. Nouri vd. [22] yaptıkları çalışmada MA sırasında tozların kırılması sonrası elde edilen toz morfolojisinin de yumrusu ve çapraşık şeklinde olduğunu rapor etmişlerdir. Kuyumculuk sektörü hedeflenerek yapılan bu çalışmada, YGGA'ye alternatif olarak MA ile küresel tozların üretilmesi amaçlanmıştır. Ancak MA'da farklı öğütme süresi ve bilye/toz oranı ve farklı kompozisyon oranlarının gibi parametreler çalışılarak, MA'da gerinim ve katı çözelti sertleşmenin etkisiyle küresel tozlar elde edilebileceği düşünülmektedir. MA ile elde edilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımlarının (Şekil 12-c) 2 saat öğütme sonrası toz tanelerinin boyutları ortalama 80 μm olarak gözlenmiştir.





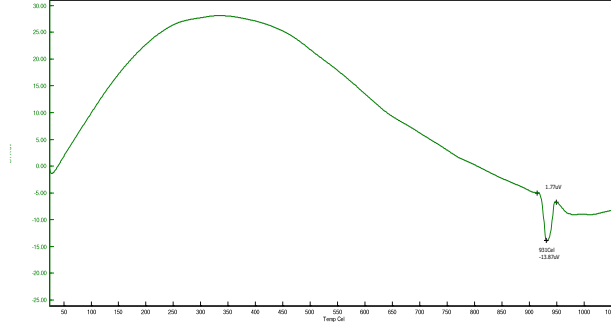
Şekil 10. (a) 30 dak (b) 60 dak ve (c) 120 dak öğütme ile MA üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının SEM görüntüleri

MA ile 2 saat öğütme sonrası toz $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımının EDX elementel analiz spektrumları Şekil 13’de verilmiştir. EDX analizi incelendiğinde tozların homojen bir dağılım gözlenmiştir. Ayrıca MA ile Wang vd. [13,15] yaptıkları çalışmalarında 24, 12, 8 ve 4 saat öğütme sonrası da sinterleme işlemi gerçekleştirmiş ve mikro yapı incelemelerinde tane boyutlarının öğütme sürenin artmasıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. EDX sonuçlarında Ag ve Cu elementleri tespit edilmiştir. Ancak nominal olarak hesaplanan Cu konsantrasyonunun az çıkmasının sebebi yapıda oluşan soğuk kaynaşma safhasında kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar 2 saatlik MA’dan sonra, öğütme işleminin devam etmesi gerektiğini göstermektedir. Öğütmenin devam etmesi sonucu soğuk kaynaşma sonrası toz tanelerinin kırılma aşamasına geçmesi beklenmektedir.



Şekil 11. MA ile üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ (2 saat) toz alaşımının EDX analiz spektrumu

MA yöntemi ile 2 saat öğütme sonrası elde edilen toz $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ alaşımının termal özellikleri DTA ile incelenerek, grafiği Şekil 12’te verilmiştir. Bu sonuç incelendiğinde, sadece tek endotermik pik tespit edilmiştir. Bu da yeni elde edilen toz alaşımın kararlı yapıda olduğunu ve $931^{\circ}C$ ’de endotermik pikin alaşımın erime pikine karşılık geldiğini göstermektedir. XRD ile DTA sonuçları uyumlu olduğu görülmüştür. MA ile üretilen $Ag_{92.5}Cu_{7.5}$ toz alaşımının mikro yapıda kararlı malzeme olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 12. MA ile üretilen Ag_{92.5}Cu_{7.5} (2 saat) toz alaşımının DTA grafiği

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmanın amacı YGGA ve MA yöntemi ile üretilen Ag_{92.5}Cu_{7.5} toz alaşımlarının (piyasada 925 ayar gümüş olarak bilinen Ag %92,5, Cu %7,5 oranında) yapısal ve ısıl özelliklerinin karşılaştırılmasıdır.

YGGA ve MA yöntemleri ile toz Ag_{92.5}Cu_{7.5} alaşımları başarıyla üretilmiştir. YGGA yönteminde kullanılan külçe alaşımlar döküm yöntemiyle üretilmiştir. MA yönteminde kullanılan Ag ve Cu toz malzemeleri HM ile üretilmiştir. Üretilen alaşımların yapısal, morfolojik özellikleri için XRD, SEM-EDX ve termal özellikler DTA ile incelenmiştir.

YGGA yönteminde üretilen toz alaşımlarının mikro yapı özellikleri XRD'de Ag₉₇Cu₃ fazlarına sahip olduğu, SEM'de toz tane şekilleri, yumrumsu ve çapraşık şekilde olduğu, toz yüzeylerinin gözenekli olduğu, EDX'de kimyasal bileşimin nominal oranlarla uyumlu olduğu ve DTA analizi sonucuna göre toz alaşımın kararlı ve erime sıcaklığına karşılık gelen endotermik pikine sahip olduğu gözlenmiştir.

MA tekniği üretilen Ag_{92.5}Cu_{7.5} toz alaşımlarının sonuçları şu şekilde özetlenebilir; MA ile öğütme işlemi sonucunda Ag₉₇Cu₃ katı çözümlü fazına sahip olduğu, SEM sonuçlarından, öğütme işleminin ilk safhalarında elementel tozların deformasyona uğrayarak birbiriyle reaksiyona girdiği anlaşılmıştır. Bu sayede tozların birbirleriyle kaynaştığı görülmekte, artan öğütme süresiyle beraber (2 saat) homojen bir yapı meydana gelmiştir. EDX analizi sonuçlarına göre homojen bir yapının oluştuğu görülmüştür. DTA analizinde 2 saat öğütme sonrası, kararlı faz da toz alaşımlarının üretildiği ve Ag_{92.5}Cu_{7.5} toz alaşımlarının ergimesini temsil eden 931°C de endotermik pik tespit edilmiştir.

İki yöntemde de üretilen alaşımların 3B metal yazıcıda kullanılmasında gözlenen en önemli sorun, toz tane yapılarının küresel şekilde olmamasıdır. Bunun içinde; YGGA yönteminde üretilen toz Ag_{92.5}Cu_{7.5} alaşımlarının, sıvı nitrojen havuzundan sonra dik milli yuvarlama silindirleriyle tekrar öğütme işleminin yapılması ve MA yöntemi ile 2 saatten daha uzun sürelerde öğütme işlemlerinin denemesi gerektiği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2017/6-8 YLS

Yazarların Katkısı

Makale, yazarların birlikte katkıları ile ortaya çıkarılmıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Kang J. W., Ma Q. X. 2017. The role and impact of 3d printing technologies in casting. *China Foundry*, 14 (3): 157-168.
- [2] Ramya A., Vanapalli S. L. 2016. 3D Printing technologies in various applications. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 7 (3): 396-409.
- [3] Reinman S.L., 2013. Patent research, *Information Literacy Instruction that Works: A Guide to Teaching by Discipline and Student Population*. Chicago (IL): Neal-Schuman, 299-311.
- [4] Shahrubudin N., Lee T. C., Ramlan R. 2019. An overview on 3D printing technology: technological materials, and applications. *Procedia Manufacturing*, 35: 1286-1296.
- [5] Yükçü S., Atağan G. 2014. Anadolu’da ilk paranın ayar ve alaşımı. *Muhasebe ve Finans Tarihi Araştırmaları Dergisi*, 7: 28-48.
- [6] Yan X., Hao L., Xiong W., Tang D. 2017. research on influencing factors and its optimization of metal powder injection molding without mold via an innovative 3D printing method. *RSC Advances*, 7 (87): 55232-55239.
- [7] Oğuz Ş., Öztürk Z., Uzun E., Kurt A., Boz M. 2011. Gaz Atomizasyonu Yöntemi ile Kalay Tozu Üretiminde Gaz Basıncının Toz Boyutu ve Şekline Etkisi. 6th International Advanced Technologies Symposium, 565-568.
- [8] Zhao X., Xu J., Zhu X., Zhang S. 2009. Effect of atomization gas pressure variation on gas flow field in supersonic gas atomization. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 52 (10): 3046-3053.
- [9] Uslan İ., Küçükarslan S. 2010. Kalay tozu üretimine gaz atomizasyonu parametrelerinin etkisinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25 (1).
- [10] Barış A. 2019. Nanokristal Co70Si15B15 toz alaşımların yapısal, termal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23 (1): 83-89.
- [11] Akkaş M., Çetin T., Mustafa B. 2018. Gaz atomizasyonu yöntemi ile Al₁₂Si tozu üretimi ve karakterizasyonu. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 9 (2): 795-804.
- [12] Shafiei B., Shahabpour J. 2012. Geochemical aspects of molybdenum and precious metals distribution in the sar cheshmeh porphyry copper deposit, Iran. *Mineralium Deposita*, 47 (5): 535-543.
- [13] Wallner S. 2019. Powder production technologies. *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte*, 164 (3): 108-111.
- [14] Rai G., Lavernia E., Grant N. 1985. Powder size and distribution in ultrasonic gas atomization. *JOM*, 37 (8): 22-26.
- [15] Hong S.-J., Chun B.-S. 2003. Extrusion behavior of gas atomized nanostructured Al_{88.7}Ni_{7.9}Mn_{3.4} alloy powders. *Materials Science and Engineering: A*, 348 (1-2): 262-270.
- [16] Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Neumann B., Schade C., Huot J. 2020. First hydrogenation of mechanically processed TiFe-based alloy synthesized by gas atomization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (10): 7381-7389.
- [17] Ellis T., Anderson I., Downing H., Verhoeven J. 1993. Deformation-processed wire prepared from gas-atomized Cu-Nb alloy powders. *Metallurgical Transactions A*, 24 (1):21-26.
- [18] Shen H., Li Z., Günther B., Korznikov A., Valiev R. 1995. Influence of powder consolidation methods on the structural and thermal properties of a nanophase Cu-50wt% Ag alloy. *Nanostructured Materials*, 6 (1-4): 385-388.
- [19] Enzo S., Cocco G., Macrí P. 1993. Phase analysis in materials prepared by mechanical alloying in key engineering materials. *Trans Tech Publications*, 81: 49-58.
- [20] Ghosh P., Kormout K., Todt J., Lienert U., Keckes J., Pippan R. 2019. An investigation on shear banding and crystallographic texture of Ag–Cu alloys deformed by high-pressure torsion. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 233 (3): 794-806.
- [21] Pu M., Li X., Liu H., Zhou J. 2018. The experimental investigation and modeling on the mechanical behavior of dual-phase approximate equiaxial nanocrystalline AgCu alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 734, 129-138.

- [22] Nouri A., Chen X., Li Y., Yamada Y., Hodgson P. D. 2008. Synthesis of Ti–Sn–Nb alloy by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: A*, 485 (1-2): 562-570.