

127/22

**W-Nİ-B VE W-Nİ AĞIR ALAŞIMLARININ
KARŞILAŞTIRMALI SİNERLEME DAVRANIŞLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Pınar TURAN
506971120**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Ocak 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Ocak 2002**

**İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

127/22
Lütfi Öveçoğlu
S. Kayalı
M. Koz

ÖNSÖZ

Sunulan bu yüksek lisans tez çalışmasının her aşamasında bilgi ve desteğiyle bana ışık tutan, başta Sayın Hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na en derin teşekkürlerimi sunarım. İ.T.Ü.'deki öğrenim hayatım boyunca gerek derslerini alma fırsatı bulduğum, gerekse tez çalışmalarım esnasında bana bilgileriyle yön veren ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN, Prof. Dr. Süheyra AYDIN ve Doç. Dr. Servet TİMUR olmak üzere, tüm İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim görevlilerine teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım esnasında gerek fikirleriyle, gerekse deneysel çalışmalarına sağladıkları katkılardan ötürü Sayın Ar. Gör. Burak ÖZKAL, Ar. Gör. Dr. Sebahattin GÜRMEN, Ar. Gör. Levent ERYILMAZ, Ar. Gör. Uğur DEMİRLER, Ar. Gör. Dr. Selim YILDIRIM, Ar. Gör. Arda GENÇ başta olmak üzere çalışmalarına emeği geçen tüm İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü araştırma görevlilerine ve Sn. Kimya Müh. Nurten DİNÇER ve Kimya Müh. Müberra ASLAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Tüm hayatım boyunca maddi manevi destekleri için çok sevgili aileme ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

OCAK, 2002

Met. Müh. Pınar TURAN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii

1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
------------------	---

2. TOZ METALURJİSİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ	6
---	---

2.1. Toz Metalurjisi	6
----------------------	---

2.2. Toz Metalurjisinin Aşamaları	7
-----------------------------------	---

2.2.1. Metal Tozlarının Üretim Yöntemleri	7
---	---

2.2.2. Metal Tozlarının Şekillendirilme Süreçleri	12
---	----

2.2.3. Sinterleme	14
-------------------	----

2.2.4. Sinterleme Teknikleri	16
------------------------------	----

2.3. Toz Metalurjisinin Geleneksel ve Yeni Uygulama Alanları	18
--	----

3. VOLFRAM AĞIR ALAŞIMLARI VE AKIMSIZ NİKEL

KAPLAMA	20
---------	----

3.1. Volfram ve Volfram Ağırlı Alaşımları	20
---	----

3.2. Volfram Ağırlı Alaşımlarının Üretimi	24
---	----

3.2.1. Başlangıç Toz Özellikleri	24
----------------------------------	----

3.2.2. Ağırlı Alaşım Tozlarının Hazırlanması	25
--	----

3.2.3. Toz Karışımlarının Sıkıştırma Süreçleri	25
--	----

3.2.3.1. Sıkıştırma Aşamaları	25
-------------------------------	----

3.2.3.2. Toz Pekiştirme/Sıkıştırma Yöntemleri	27
---	----

3.2.4. Sıkıştırılmış Ağırlı Alaşım Tozlarının Sinterleme Süreçleri	29
--	----

3.2.4.1. Volframın Sinterleme Süreçlerinin Genel Değerlendirmesi	29
--	----

3.2.4.2. Ağırlı Alaşımların Sıvı Faz Sinterleme Süreçleri	30
---	----

3.3. W Ağır Alaşım Sistemleri ve Denge Diyagramları Açısından Etüdü	34
3.4. Kompozit Volfram Tozlarının Üretilmesi	39
3.4.1. Volfram Tozlarının Akımsız Nikel Kaplanması	40
3.5. Akımsız Kaplama	40
3.5.1. Akımsız Kaplama Banyoları ve Banyo Bileşenleri	41
3.5.2. Akımsız Nikel Kaplama	42
3.5.2.1. Akımsız Nikel Kaplama Banyoları	42
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
4.1. Başlangıç Toz Özellikleri	47
4.2. Başlangıç Tozlarının Hazırlanması	47
4.3. Kaplanmış Toz Üretimi ve Kaplanmış Tozların Karakterizasyonu	49
4.4. Kaplanmış Tozların Preslenmesi ve Preslenmiş Yaş Kompaktların Karakterizasyonu	53
4.5. W-Ni Ağır Alaşım Tozlarının Hazırlanması	56
4.6. Karşılaştırma Setlerinin Hazırlanması ve Presleme Çalışmaları	56
4.7. Karşılaştırma Setlerinin Sinterlenmesi	60
4.8. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları	61
4.8.1. 1050-1250 °C’de Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları	62
4.8.2. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunluk Ölçümü	64
4.8.3. Optik Mikroskop Çalışmaları	71
4.8.4. SEM-EDS Çalışmaları	74
4.8.5. Faz Analizleri	79
4.8.6. Mikrosertlik Ölçümleri	83
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	90

KISALTMALAR

VAA	: Volfram Ağır Alaşımları
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
CVD	: Kimyasal Buhar Çöktürme
PVD	: Fiziksel Buhar Çöktürme
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme
HMK	: Hacim Merkezi Kübik
DMAB	: Dimetil Amin Boran
DEAB	: Dietil Amin Boran
SEI	: İkincil Elektron Görüntüsü
BEI	: Geri Saçılım Elektron Görüntüsü
HV	: Vickers Sertlik Değeri

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Volfram metalinin özellikleri	20
Tablo 3.2. Bazı Volfram ağır alaşımlarının özellikleri.....	22
Tablo 4.1. Presleme ile elde edilen yaş kompaktların yaş ve teorik yoğunlukları arasındaki ilişki	55
Tablo 4.2. Preslenmiş W-Ni-B ve W-Ni ağır alaşımlarının ham yoğunluk tablosu	58
Tablo 4.3. Preslenmiş numunelerin oransal yoğunlukları tablosu.....	58
Tablo 4.4. 1050-1250 °C numunelerine ait yoğunluk tablosu	62
Tablo 4.5. Sinter numunelerinin yoğunluk ölçümleri tablosu	65
Tablo 4.6. Sinter numunelerinin teorik yoğunluğa göre ölçülen % yoğunluk değerleri	67
Tablo 4.7. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlaşma parametreleri.....	69
Tablo 4.8. Sinterlenmiş numunelerin EDS elementel analizleri.....	77
Tablo 4.9. 1490 °C'de sinterlenmiş %85W %15Ni ve %85W %15(Ni-B) bileşimindeki numunelerin matris ve W tane fazlarının mikrosertlik ölçümleri.....	83

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Sinterleme Prosesi şeması ve anahtar proses parametreleri	17
Şekil 3.1. W-Ni-Fe sistemi mikroyapı fotoğrafı.....	21
Şekil 3.2. Volfram ağır alaşımlarının kullanım alanlarına örnekler a)Titreşimli cihazlarda kullanılan titreşim kompansatörü b)Sıcak döküm kalıpları c)Ekstrüzyon kalıpları d)Radyasyon kalkanı e)Takım uçları.....	23
Şekil 3.3. Pekiştirme ve sıkıştırma aşamaları	26
Şekil 3.4. Geleneksel sıvı faz sinterlemesi aşamaları ve bu aşamalardaki mikroyapısal değişiklikler.....	32
Şekil 3.5. Yeniden düzenlenme ve çok kristal parçacıkların parçalanmasının şematik diyagramı.....	33
Şekil 3.6. Ni-W faz diyagramı	35
Şekil 3.7. Ni-B faz diyagramı	38
Şekil 4.1. Deneysel çalışmalara ait akış şeması	46
Şekil 4.2. Yüzey temizleme işlemi öncesi volfram tozlarının SEM'deki ikincil elektron görüntüsü a) 750 büyütme b)5000 büyütme	48
Şekil 4.3. HF sonrası volfram tozlarının SEM'deki ikincil elektron görüntüsü a)750 büyütme b)5000 büyütme	50
Şekil 4.4. Kaplanmış tozların SEM'de tesbit edilen ikincil elektron görüntüleri a) 200 büyütmede genel görünüm b) 1000 büyütmede tek bir aglomere yapısı	52
Şekil 4.5. Kaplanmış tozların SEM'de tesbit edilmiş ikincil elektron görüntüleri a)kaplanmış tozların 2000 büyütmedeki genel görüntüsü b)tane üzerinden EDS analizi alınan bölge.....	54
Şekil 4.6. 400MPa'da preslenen numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü	55
Şekil 4.7. W miktarının artışına göre preslenmiş numunelerin yoğunluk değişimi grafiği	59
Şekil 4.8. Teorik yoğunluğa göre yaş yoğunlukların % gerçekleşme grafiği ..	59
Şekil 4.9. Deneysel çalışmalarda kullanılan koruyucu hücrenin şematik gösterimi	60
Şekil 4.10. 1050 ve 1250 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM'de tesbit edilmiş ikincil elektron görüntüleri a) 1050 °C'de sinterlenmiş numunenin 1000 büyütmedeki genel görüntüsü b)1250 °C'de sinterlenmiş numunenin 1000 büyütmedeki genel görüntüsü	63
Şekil 4.11. W-Ni-B ağır alaşımının sıcaklığa bağlı sinter yoğunluğu değişimi .	66
Şekil 4.12. W-Ni ağır alaşımının sıcaklığa bağlı sinter yoğunluğu değişimi	66
Şekil 4.13. W-Ni-B ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % oransal yoğunluk değişimi	68
Şekil 4.14. W-Ni ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % oransal yoğunluk değişimi.	68
Şekil 4.15. W-Ni-B ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % yoğunlaşma parametresi değişimi	70

Şekil 4.16.	W-Ni ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % yoğunlaşma parametresi değişimi	70
Şekil 4.17.	%85 W içeren sinter numunelerinin 100X optik mikroskop fotoğrafları.....	71
Şekil 4.18.	%90 W içeren sinter numunelerinin 100X optik mikroskop fotoğrafları	72
Şekil 4.19.	%95 W içeren sinter numunelerinin 100X optik mikroskop fotoğrafları	73
Şekil 4.20.	1300 ve 1450 °C'ler arasında sinterlenmiş olan %85 W %15 Ni-B bileşimindeki kompozit tozların 1000X büyütmedeki SEM görüntüleri a) 1300 °C b) 1350 °C c) 1400 °C d) 1450 °C.....	75
Şekil 4.21.	1490 °C'de sinterlenmiş olan numunelerin 1000X büyütmedeki ikincil ve geri saçılım elektron görüntüleri a) %85W %15 Ni-B kompozit tozundan hazırlanan bünne (ikincil) b) %85W %15 Ni-B kompozit tozundan hazırlanan bünne (geri saçılım) c) %85W %15 Ni karışım tozundan hazırlanan bünne (ikincil) d) %85W %15 Ni karışım tozundan hazırlanan bünne (geri saçılım).....	76
Şekil 4.22.	1490 °C'de sinterlenmiş numunelerin 500X büyütme ikincil elektron görüntüleri a) %85W %15 Ni-B kompozit tozu b) %85 W %15 Ni karışım tozu	78
Şekil 4.23.	Akımsız Ni-B kaplanmış %85W %15Ni-B bileşimindeki tozun X-Işınları diyagramları	79
Şekil 4.24.	1050 °C , 1250 °C, 1350 °C ve 1490 °C'de sinterlenmiş %85W % 15Ni-B bileşimindeki numunelerin karşılaştırmalı X-Işınları diyagramları	80
Şekil 4.25.	1350 °C ve 1490 °C'de sinterlenmiş %85W %15Ni bileşimindeki numunelerin karşılaştırmalı X-Işınları diyagramı	81
Şekil 4.26.	1350 °C ve 1490 °C'de sinterlenmiş %85W %15Ni ve %85W %15Ni-B bileşimindeki numunelerin karşılaştırmalı X-Işınları diyagramları	82

SEMBOL LİSTESİ

W	: Volfram
Ni	: Nikel
B	: Bor
Cu	: Bakır
Co	: Kobalt
Mo	: Molibden
Ti	: Titanyum
Fe	: Demir
U	: Uranyum
Al	: Aliminyum
Pb	: Kurşun
Mg	: Magnezyum
Pd	: Pladyum
Au	: Altın
Zn	: Çinko
Be	: Berilyum
Sn	: Kalay
Be	: Berilyum
Mn	: Mangan
Si	: Silisyum
C	: Karbon
Bi	: Bizmut
O	: Oksijen
P	: Fosfor
Ag	: Gümüş
h	: Yükseklik
d	: Yarıçap
R	: Katı Parçacık Yarıçapı
L	: Numunenin Boyutu
ΔL	: Numunenin Boyut Değişimi
t	: Sinterleme Süresi
dn	: Elementel Yoğunluk
Wn	: Ağırlıkça Yüzde
Δd	: Yoğunlaşma Parametresi
d_g	: Yaş Yoğunluk
d_t	: Teorik Yoğunluk
d_s	: Sıvı İçerisindeki Yoğunluk
W_k	: Kuru Ağırlık
W_s	: Sıvı İçerisindeki Ağırlık
W_a	: Askı Ağırlığı

W-Ni-B ve W-Ni AĞIR ALAŞIMLARININ KARŞILAŞTIRMALI SİNERLEME DAVRANIŞLARI

ÖZET

Bu yüksek lisans tezinde; W-Ni-B ve W-Ni ağır alaşımlarının karşılaştırmalı yüksek sıcaklık sinterleme davranışları incelenmiştir. W-Ni-B ağır alaşımının hazırlanabilmesi için öncelikli olarak W tozları akımsız kaplama yolu ile Ni, B kaplanmıştır. Öte yandan karşılaştırma seti olarak kullanılacak olan benzer bileşimdeki W-Ni ağır alaşım tozu, W ve Ni tozlarının karıştırılması suretiyle hazırlanmıştır. Hem akımsız kaplama yoluyla elde edilen kompozit tozların ağır alaşım hazırlama ve sinterleme süreçlerine olan etkileri hem de kaplama yoluyla sisteme giren B alaşım katkısının özellikle sıvı oluşum sıcaklıklarına ve sonuç mekanik özelliklere olan katkılarının tespiti literatürde çalışılmamış konular olup ilginçtir.

Bu amaçla; öncelikli olarak mevcut Volfram tozları yüzey temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Yüzeyi temizlenen tozlar hedeflenen banyolarda kaplanmış ve kaplanan bu tozların yaş analiz yöntemleriyle kimyasal bileşimlerinin tespitine gelinmiştir. Kaplama işlemlerinde temel hedef mümkün olduğunca saf Ni-B tabakalarının toz yüzeylerinde homojen birikimlerinin sağlanabilmesi olmuştur. Elde edilen tozlarda kaplama sonrası toz morfolojisinin incelenebilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) destekli çalışmalar yapılmış ve kaplama sonrası meydana gelen değişiklikler tespit edilmiştir. Kaplanmış tozların preslenebilirlik özelliğinin tespiti amacıyla 150 MPa ve 400 MPa gibi iki farklı basınçta presleme işlemi gerçekleştirilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemeleri yapılmıştır.

Daha sonra hedef %85W %15Ni-B bileşiminde akımsız kaplama yöntemiyle hazırlanan tozlara başlangıç W tozu ilavesiyle %85W %90W %95W içerecek şekilde W-Ni-B ağır alaşım bileşimleri hazırlanmıştır. Sisteme katılan B'un etkisini tespit edebilmek amacıyla toz karışımı suretiyle %85W %90W %95W içeriklerinde W-Ni

ağır alaşımları karıştırma suretiyle hazırlanmış, preslenebilirlik ve yüksek sıcaklık sinterlenme davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Üretilen tüm numuneler üzerinden, yaş yoğunluk, sinterlenmiş yoğunluk ölçümleri ve optik mikroskopi ile mikroyapısal gözlemler gerçekleştirilmiştir. Seçilmiş numunelerin ise, elementel analiz destekli taramalı elektron mikroskobi (SEM + EDS) alışmaları, X-Işınları difraksiyonu ile faz analizleri ve farklı fazların mikrosertlik ölçümleri gerekleştirilmiştir.



THE COMPARATIVE SINTERING BEHAVIOURS OF W-Ni-B AND W-Ni HEAVY ALLOYS

SUMMARY

In this presented thesis, the comparative high temperature sintering behaviours of W-Ni-B and W-Ni heavy alloys, have been investigated. In order to prepare W-Ni-B heavy alloy, W powders have been electroless coated. On the other hand, the comparative set, which is W-Ni heavy alloy, has been prepared by mixing of W and Ni powders. Since it has not been studied so far in the literature, it is interesting to investigate not only the effects of composite powder preparation but also the effects of B addition that involves to the system during coating process, over sintering process during liquid phase formation and its effects over final mechanical properties.

With this aim, first of all, possible oxide layers on Wolfram powders have been removed by a surface cleaning process. These cleaned powders have been coated in the previously optimized electroless bath and have been chemically analyzed so as to prove the chemical composition after coating process. The main target in coating processes, has been to gain homogenous layers of deposited Ni-B on wolfram powders. The morphological changes in coated powders have been observed via scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). To well define the pressing ability of coated powders, they have been pressed under 150 MPa and 400 MPa pressures and then observed under SEM.

After preparation of 85% W 15% Ni-B composition, 90% and 95% W containing two other compositions have been gained by the addition of certain amounts of W powder in to this original composition. To determine the effects of B addition, 85%, 90% and 95% W containing, W-Ni powders have been prepared by mixing method as the comparative set so as to compare the pressing ability and sintering behaviours. Green density and sintered density values have been measured according to

Archimedes principle. Also optic microscopy and microstructural observations have been realized upon same samples. Whereas SEM+EDS studies, phase analysis with X-ray diffraction and micro hardness measurements are held only on selected processed samples.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Toz metalurjisi, geçen yüzyıl başında özellikle volfram gibi ergime sıcaklığı yüksek olan metallerin üretimlerine sağladığı alternatifsiz avantajlarla ilgi çeken ve sonrasında hızlı bir büyüme sürecine giren bir yöntemdir. Bu nedenle volfram metalinin üretimiyle ilgili gelişmelerin, toz metalurjisi alanındaki ilerlemelerle eş zamanlı olduğunu söylemek yanlış olmaz.

Volframın yüksek sıcaklık özellikleri bir çok mühendislik uygulaması açısından arzulanmaktadır. Ancak sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı, toz metalurjisini ticari açıdan üretime uygun yegane yöntem kılmaktadır.

Volfram, yüksek özgül ağırlık ($19,3 \text{ gr/cm}^3$) ve yüksek ergime noktası ($3410 \text{ }^\circ\text{C}$) gibi çekici özelliklere sahip olmasına rağmen oda sıcaklığında kırılgandır. Kırılganlık ve refrakterlik özelliklerinden ötürü volframın üretilmesinde zorunlu olarak toz metalurjisi teknikleri kullanılmaktadır. Toz metalurjisi yöntemleri ile volfram metalinin teorik yoğunluğa kadar sinterlenmesi yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Bu açıdan hem işlem sıcaklıklarını düşürmek hem de mekanik özellikleri geliştirmek için nikel, demir, bakır, kobalt gibi değişik alaşım elementleri volframa ilave edilir. Bu katkılar, volframın katı hal sinterlemesini aktive edecek küçük miktarlardaki katışıklar olabileceği gibi sinterleme sıcaklığında geçici ya da sürekli bir sıvı fazı oluşturacak katkılar da olabilir [1].

Volfram, ilk olarak, yüksek ergime noktası ve yüksek sıcaklıktaki düşük buhar basıncı sebebiyle akkor ampullerde filaman olarak kullanılmıştır. Bu filamanların sinterlenmesi, toz kompaktından elektrik akımının geçirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Günümüzde ise ilerleyen teknolojik gelişmeler; örülmüş volfram tellerinden elde edilen ısıtma elemanlarından, renyum katkısıyla üretilen X-Işınları döner hedeflerine ve yüksek sıcaklık ısı eleman çiftleri gibi değişik formda volfram son ürünlerinin eldesine olanak tanımaktadır [2].

Genellikle ağırlıkça %80-98 volfram içeren alaşım grupları literatürde “Volfram Ağır Alaşımları” olarak adlandırılır. Çoğu ticari volfram ağır alaşımları iki fazlı yapılardır, nerdeyse tamamına yakını saf volfram içeren ana faz, beraberinde geçiş elementi ihtiva eden bağlayıcı bir faz ve çözünmüş volframdan ibarettir [3]. Alaşım bileşimi seçiminde bir çok faktör göz önünde bulundurulur. En temel faktör uygulamada istenen yoğunluktur. Diğer faktörler korozyon direnci, manyetik karakteri ve mekanik özelliklerdir.

Geliştirilen ilk volfram ağır alaşımı W-Ni-Cu alaşımıdır. Bu sistemin alaşımları, ferromanyetik karakterin ve elektrik özelliklerin minimize edilmesi gereken bazı uygulamalarda hala kullanılmaktadır. Fakat W-Ni-Cu alaşımları endüstride düşük korozyon dirençleri ve kötü mekanik özellikleri nedeniyle yerini W-Ni-Fe esaslı alaşımlara bırakmıştır.

Günümüzde ise nikelin kobalta oranının 2’den 9’a kadar olduğu W-Ni-Co sistemleri ile daha yüksek mekanik özelliklerin eldesi mümkündür. Bu tür alaşımlar sadece daha yüksek quasi-statik çekme mukavemeti ve süneklik sağlamaz aynı zamanda kırılma tokluğunda da kayda değer bir iyileştirme sağlar.

Daha bir çok özel volfram ağır alaşımı üzerine literatürde çalışmalar mevcuttur. Sinterleme sırasında içerdiği Mo’nin, W’ın çözünmesini ve tane büyümesini engelleyerek daha yüksek mukavemet (fakat daha düşük süneklik) sağladığı, W-Mo-Ni-Fe dörtlü alaşımı buna bir örnektir. Daha verimli zırh savunması sağlayabilmek amacıyla tüketilmiş U-0,75Ti yerine kullanılabilecek ancak gelişme aşamasında olan daha bir çok volfram ağır alaşım sistemi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Volfram ağır alaşımlarının, yüksek yoğunluk, mukavemet, tokluk ve ısı iletkenlik gibi özellikleri ile; gama ve X-Işınlara karşı radyasyon kalkanları, nemlenen titreşimli cihazların karşı ağırlıkları, yarı iletken malzemler, sabit yön sistemlerinde dönen jiroskop elemanları ve roket, zırh gibi askeri uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmasına neden olmuştur [4].

Metalik parçaların üretiminde bilinen en modern ve aynı zamanda en eski üretim yöntemlerinden biri olan toz metalurjisi tüm metal işleme teknolojileri arasında içerisinde, sunduğu çeşitlilik açısından en kapsamlı şekillendirme ve üretim süreçlerine sahip teknolojidir.

Toz metalurjisini çekici kılan en önemli unsur yüksek kaliteye sahip karmaşık şekillerdeki parçaların istenilen toleranslarda kayıpsız ya da çok az kayıpla ekonomik olarak imal edilebilmesidir.

Toz Metalurjisi, elementel metal tozların , tam ve/veya yarı ön alaşımlanmış metal tozların bağlayıcılar ve yağlayıcılar ile harmanlanarak uygun pekiştirme yöntemleri ve sıcaklıklar kullanılarak arzu edilen şekillerde üretilmeleri süreçlerini içeren oldukça kapsamlı ve çok disiplinli bir malzeme üretim yöntemidir.

Üretim aşamalarında şekillendirilip, pekiştirilmesi ve ısıtılarak sinterlenmesi anahtar adımlar olduğundan, Toz Metalurjisi düşük enerji tüketimi, düşük maliyetlerde ve yüksek verimde malzeme kullanımı içeren otomasyon üretim süreçlerinden yararlanır.

Toz metalurjisinin şekillendirme ve pekiştirme aşamalarında hammadde olarak Toz Metalurjisi yöntemleri ile üretilen tozlar kullanılarak katı halde (dağılmayan ve ele gelebilen) metal yapıları üretilir. Toz metalurjisinin bir çok uygulaması için son üründe yüksek yoğunluklar istendiğinden pekiştirme ve kompaktlama süreçlerindeki parametreler çok önemlidir.

Preslenip şekil verme ile yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemleri birbirlerinden farklı olsa da amaç son üründe gözeneksiz, yapı kusurları olmayan pekişmiş bünyeler elde etmektir. Pekiştirme esnasında toz parçacıklarını bir arada tutmak için çeşitli bağlayıcılar kullanılır. Kısacası şekillendirme ve pekiştirme aşamasında presleme ve/veya kalıplama yöntemleri ile şekillendirilerek sonra belirli bir ham yoğunluğa ulaşmış kompaktlar yüksek sıcaklıklarda çeşitli atmosfer koşullarında ısıtılarak bünyede meydana gelen katı-hal yayınma olaylarının etkisiyle sinterlenir [5].

Volfram ağır alaşımlarının üretim yöntemleri klasik toz metalurjisi yöntemlerinden aslında farklılık göstermez. Öncelikle, çalışılan alaşım sistemine uygun özellikteki başlangıç elementel tozları seçilir. Alaşım sisteminde istenilen bileşimin elde edilebilmesi için toz seçiminde, tozun parça boyutu ve dağılımı, morfolojisi ve saflığı dikkate alınmalıdır. Alaşımlama için en çok kullanılan yöntem tozların karıştırılmasıdır. Karışımın homojen olması ve mikroyapının uniform olması sinterleme ile elde edilecek yoğunluk için çok önemlidir. Seçilen tozlar, istenilen

bileşime göre karıştırılır. Düzenli bir dağılım gösteren ağır alaşım bileşimi elde edildiğinde, tozlar; istenilen şekle, parçacıklar arası bağları geliştirecek şekilde sıkıştırılırlar. Bu aşamada önemli olan, istenilen şeklin parçaya kazandırılması ve parçanın sinterleme yapılacak fırına taşınabilmesi için ham bir mukavemetin eldesidir. Sıkıştırılan ağır alaşım tozları, daha sonra atmosfer kontrollü bir fırında sıvı faz sinterlemesine tabi tutulurlar. Sıvı fazın varlığı sinterleme esnasında parçacıklar arası bağ oluşumunu artırır.

Sıvı faz sinterlenmiş ağır alaşımları; kullanım yerlerine göre arzu edilen mikroyapısal parametreler doğrultusunda soğuk işleme, ısı işlemlere ve mekanik işlemlere tabi tutulurlar [6].

Genellikle karıştırma suretiyle en homojen karışım elde edilmeye çalışılır. Ancak burada farklı boyut ve yoğunluktaki tozlardan istenildiği gibi homojen bir karışımın elde edilmesi her zaman mümkün değildir. Bu amaçla mekanik alaşımlama ya da hızlı katılaştırma yolu ile elde edilen ön alaşımlanmış tozların eldesi literatürde rastlanan ilginç bir çözümdür. Diğer bir yöntem ise tozların kaplanmasıyla elde edilen kompozit toz üretimidir. Bu yöntemde tozlar istenilen alaşım elementi ile CVD, PVD, Akışkan yatak ve Akımsız Kaplama gibi yöntemlerle kaplanabilirler. Bu ve benzeri yöntemler içerisinde uygulaması en kolay, en hızlı, ve en verimli yöntem; akımsız kaplama yöntemidir.

Bu yüksek lisans tezinde; öncelikli olarak W tozlarının akımsız kaplama yolu ile Ni, B kaplanması ve bu suretle hazırlanan tozların benzer bileşimlerdeki W-Ni toz karışımından elde edilen bünyelerle karşılaştırmalı yüksek sıcaklık davranışlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Hem akımsız kaplama yoluyla elde edilen kompozit tozların ağır alaşım hazırlama ve sinterleme süreçlerine olan etkileri hem de kaplama yoluyla sisteme giren B alaşım katkısının özellikle sıvı oluşum sıcaklıklarına ve sonuç mekanik özelliklere olan katkılarının tespiti literatürde çalışılmamış konular olup ilginçtir.

Bu amaçla; öncelikli olarak mevcut Volfram tozları yüzey temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Yüzeyi temizlenen tozlar hedeflenen banyolarda kaplanmış ve kaplanan bu tozların yaş analiz yöntemleriyle kimyasal bileşimlerinin tespitine gelinmiştir. Kaplama işlemlerinde temel hedef mümkün olduğunca saf Ni-B tabakalarının toz

yüzeylerinde homojen birikimlerinin sağlanabilmesi olmuştur. Elde edilen tozlarda kaplama sonrası toz morfolojisinin incelenebilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) destekli çalışmalar yapılmış ve kaplama sonrası meydana gelen değişiklikler tespit edilmiştir. Kaplanmış tozların preslenebilirlik özelliğinin tespiti amacıyla 150 MPa ve 400 MPa gibi iki farklı basınçta presleme işlemi gerçekleştirilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemeleri yapılmıştır.

Daha sonra hedef %85W %15Ni-B bileşiminde akımsız kaplama yöntemiyle hazırlanan tozlara başlangıç W tozu ilavesiyle %85W %90W %95W içerecek şekilde W-Ni-B ağır alaşım bileşimleri hazırlanmıştır. Sisteme katılan B'un etkisini tespit edebilmek amacıyla toz karışımı suretiyle %85W %90W %95W içeriklerinde W-Ni ağır alaşımları hazırlanmış, preslenebilirlik ve yüksek sıcaklık sinterlenme davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Üretilen tüm numuneler üzerinden, yaş yoğunluk, sinterlenmiş yoğunluk ölçümleri ve optik mikroskopi ile mikroyapısal gözlemler gerçekleştirilmiştir. Seçilmiş numunelerin ise, elementel analiz destekli taramalı elektron mikroskobu (SEM + EDS) çalışmaları, X-Işınları difraksiyonu ile faz analizleri ve farklı fazların mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2. TOZ METALURJİSİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1. Toz Metalurjisi

Metalik Parçaların üretiminde bilinen en modern ve aynı zamanda en eski üretim yöntemlerinden biri olan toz metalurjisi yüksek kaliteye sahip karmaşık şekillerdeki parçaların istenilen toleranslarda kayıpsız ya da çok az kayıpla ekonomik olarak imal edilebilmesi mümkündür.

Toz Metalurjisi, elementel metal tozların , tam ve/veya yarı ön alaşımlanmış metal tozların bağlayıcılar ve yağlayıcılar ile harmanlanarak uygun pekiştirme yöntemleri ve sıcaklıklar kullanılarak arzu edilen şekillerde üretilmeleri süreçlerini içeren oldukça kapsamlı ve çok disiplinli bir malzeme üretim yöntemidir. Günümüzde Toz Metalurjisini endüstriyel üretim aşamalarının hemen tümünde uygulanabilir hale getiren zorlayıcı nedenler vardır. Bu nedenler arasında,

- malzemenin tasarruf edilmesi
- üretilen parçanın mikro yapısında ince tane boyutları ile kimyasal homojenizasyonun sağlanması
- karmaşık şekilli parçaların nispeten ekonomik olarak üretilmesi
- tam yoğunluk ile yüksek dayanım performansı

gibi faktörler sayılabilir.

Üretim aşamalarında şekillendirilip, pekiştirilmesi ve ısıtılarak sinterlenmesi anahtar adımlar olduğundan, toz metalurjisi düşük enerji tüketimi, düşük maliyetlerde ve yüksek verimde malzeme kullanımı içeren otomasyon üretim süreçlerinden yararlanır.

Bu özellikleri itibariyle toz metalurjisi, günümüz teknolojilerinde önemli kavramlar olan ;

- verimlilik
- enerji
- hammadde ile uyum içerisindedir.

Bu yüzden toz metalurjisi dünyada giderek yaygınlık kazanmakta olup gerek teknolojik açıdan gerekse ekonomik açılardan diğer metalurjik üretim süreç ve teknolojilerine alternatif oluşturan bir teknolojidir [7].

2.2. Toz Metalurjisinin Aşamaları

Şekillendirme ve üretim yöntemleri açısından metalurji, kimya, makine mühendisliği ve hatta elektrik-elektronik mühendisliği konularının kapsamına giren çok disiplinli bir bilim ve teknoloji dalı olan toz metalurjisi aşamalarını

- toz üretimi
- toz şekillendirmesi
- şekillendirilmiş kompaktların sinterlenmesi

olarak kısaca üçe ayırmak mümkündür [3].

2.2.1. Metal Tozlarının Üretim Yöntemleri

Metalik tozların üretim yöntemlerini bilmek, gerek son ürün gerekse de başlangıç tozların özelliklerini anlamak açısından temel teşkil eder.

Tüm malzemeleri toz haline getirmek mümkünse de, toz üretimi için seçilen yöntem ve üretim süreçleri malzemenin bazı spesifik özelliklerine bağlıdır. Metal tozlarının üretiminde temel olarak dört çeşit yöntem vardır.

- Kimyasal tepkimelerle toz üretimi
- Elektroliz Yöntemi
- Atomizasyon yöntemi
- Mekanik öğütme ve mekanik alaşımlama

Herhangi bir üretim süreci çoğunlukla iki veya üç farklı yöntemin birleşimidir.

Bu temel toz üretim yöntemlerinin dışında, tozların üretimleri sonrasında ilave olarak uygulanan bir takım yöntemler vardır. Bunlar genellikle ikincil işlemler olarak kabul edilir. Örnek olarak kompozit toz üretimi bunlardan bir tanesidir.

Kimyasal Üretim Yöntemleri:

Genelde tüm metal tozları kimyasal tekniklerle üretilebilir. Kimyasal yöntemlerle sentezlemede, katı, sıvı veya buhar fazı tepkimeleri ile toz üretimi gerçekleştirilir. Bu sentezleme yöntemlerini :

- a) Gaz altında katının ayrışması
- b) Termal ayrışma
- c) Sıvıdan çöktürme
- d) Gazdan çöktürme

olmak üzere dörde ayırmak mümkündür.

a)Gaz altında katının ayrışması

Metal toz üretiminin en klasik şekli metal oksitleri indirgeyici gaz ortamında indirgeyerek ayrıştırmaktır. Bu yöntemde saf metal oksit tozları gerek karbon monoksit gerekse de hidrojen gazı ile tepkimeye sokularak yüksek sıcaklıklarda metal oksit indirgenmesi gerçekleşir.

b)Termal Ayrışma

Buhar fazında ayrışma ve yoğunlaşma süreçlerinin birleşimi ile metal tozlarını üretmek mümkündür. Prosesin termal ayrışması için gereken yüksek enerji gereksinimi ile karbondioksit sirkülasyonunun beraberinde getireceği potansiyel tehlikelerden ve çok pahalı bir yöntem olmasından dolayı tam olarak benimsenmemiştir.

c)Sıvı fazdan çöktürme

Sıvı çözeltide nitrat, klorür ve sülfatlar olarak bulunan metalik tuzlar metalik çökelti veya çökelti oluşturan metali üretmek için işleme tabi tutulurlar . Çökeltilen ya da çökelti fazı haline getirilen metalik tuzlar toz üretimi için uygun kaynak teşkil ederler. Tuz suda eritilir ve ikinci bileşik yardımı ile çökeltir.

Sıvı fazdan çökelti ile geliştirilen toz üretim teknikleri özellikle kompozit tozların üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

d)Gazdan Çöktürme

Gaz bileşiklerinin oluşturduğu kimyasal tepkimeler sonucu reaktif metallere ve nano ölçekli partiküllerden tozlar üretilir.Gaz esaslı tepkimelerin en büyük avantajı tepkime sırasında toz üretiminde ergitmenin ortadan kalkması sonucu potanın kirlenmemesi ve yeniden kullanılabilir olmasıdır.

Elektroliz Teknikleri:

Yüksek iletkenliğe sahip metal tozlarını üretmenin bir başka yöntemi de elektroliz bir hücrenin katot çubuğunda metal tozlarını çöktürmektir. Bu yöntemi kullanarak yüksek safiyette Cu, Fe, Mn ve Ag tozlarını üretmek mümkündür.

Elektroliz hücresinde üretilen tozlar genellikle süngerimsi biçimlerde ve dentritik yapılara sahiptir.

Atomizasyon:

Basit anlamda atomizasyon bir sıvı metalin 100-150µm'dan daha az boyutlarda sıvı damlacıkları oluşturacak şekilde parçalanması ve bu parçacıkların ani ve aşırı soğuması ile toz haline gelmesi olarak tanımlanır.

Atomizasyon tekniğinin ortaya çıkmasından önce , tozların kimyası ile şekil ve biçimlerini kontrol edebilmek olanaksızdı. Atomizasyon ile bu tür sorunlar giderilmiş ve hem elementel hem de ön alaşımlanmış tozlar bu teknikle üretilebilmiştir. Kolay proses kontrolü sayesinde çeşitli alaşımlara rahatça uygulanabilirliği yüzünden atomizasyon endüstriyel üretimler içinde oldukça tercih edilen bir yöntemdir.

Geleneksel atomizasyon süreçlerinde atomize edilecek olan metal ergitme potasından sıvı hüzmeler halinde akarken tank içerisinde tank içersinde bu hüzmeye belirli bir açı ve hızla çarpan gaz veya su jetlerinin etkisiyle atomizasyon gerçekleşir.

Su ile atomizasyon: sağladığı yüksek soğuma hızları sayesinde kitlesel endüstriyel üretime uygun olmasına karşın üretilen tozlara düzensiz fleykler şeklindedir ve önemli miktarlarda oksit içerirler. Su ile atomizasyon 1600 °C'nin altında eriyen metaller den elementel veya alaşım tozları üretmek için yaygın olarak kullanılır.

Gaz ile atomizasyon: süreçlerinde ise hava , azot, helyum veya argon gazları kullanılır. Bu yöntemin su ile atomizasyon yöntemine olan en önemli üstünlüğü tozların küremsi biçimlerde üretilibilmeleridir. Gaz atomizasyon süreçleri ile Al, Ni, Mg, Co, Pd, Cu, Fe, Au, Zn ve Be alaşımları üretilmektedir.

Geleneksel atomizasyon süreçleri oldukça yaygın endüstriyel kullanıma sahip olmalarına karşın, ergimiş halde son derece reaktif özelliklere sahip, titanyum, zirkonyum gibi metaller ile nikel esaslı süper alaşımların geleneksel atomizasyon süreçleriyle üretilmeleri mümkün değildir. Bu tür reaktif metallerin toz haline

getirilmesinde dönen elektrot prosesi adı verilen bir savurma atomizasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle atomize edilecek olan metal çubuğu yatay eksen etrafında dönerken kullanılan volfram katot malzemesi bu çubuk üzerinde ark oluşturur. Bu ark sonucu kısmi ergitme gerçekleşir ve metal çubuktan savrulan damlacıklar atomize olurlar.

Bir başka atomizasyon yöntemi de vakum şartlarında gerçekleşen atomizasyon süreçleri ile gerçekleştirilir. Bu yöntem ile oksidasyona karşı duyarlı nikel, kobalt, demir ve alüminyum alaşımları için geliştirilmiş olup vakum ve hidrojen gazı altında atomizasyon gerçekleştirilir. Vakum atomizasyonu cihazında; metal, indüksiyon ocağında ertitilir ve yaratılan vakum sonucu eriyik içersine daldırılan bir seramik tıp vasıtasıyla atomizasyon kazanına iletilir. Bu iletim sonucu ani olarak genleşen sıvı metal önce damlacıklara ayrılır daha sonra bu damlacıklar ani ve aşırı soğuyarak toz haline geçerler.

Döner elektrot yöntemine oldukça benzer bir başka atomizasyon yöntemi de eriyik döndürme yöntemidir. Bu yöntemin uygulanması esnasında sıvı metal dönen bir metal silindir yüzeyine akıtılır ve ani olarak soğuyarak katılaşıır. Eğer ertitilen metal katı halde sünek ve tok ise, katılama sırasında amorf mikro yapıya sahip metalik şeritler elde edilir.

Mekanik Öğütme:

Öğütme ya da tanım itibariyle sert metal tozların çarpması sonucu darbe etkileri altında özellikle gevrek ve kırılan esaslı malzemelerin ufalanarak toz haline getirilmesi işlemi, toz üretim yöntemleri içersinde en eski ve en klasik olanıdır. Bu yöntem daha çok boyacılık ve baskı uygulama ları için fleyk metal tozu üretiminde kullanılır. Bu şekilde üretilen başlıca metal tozları Al, Cu ve pirinçtir, bunlardan başka Sn, Pb, Mn, Co, Si, Zn, Fe, Fe esaslı ve Cu esaslı tozlar üretilir. Mekanik öğütme yöntemleriyle özellikle oksit indirgenmiş ve sünger biçimindeki metalik keklerden toz üretimi gerçekleşir.

Mekanik öğütme sırasında üretilen tozun yapısına ve özelliklerine etki eden en önemli parametreler öğütmede kullanılan top:toz ağırlık oranı, öğütme süresi ve öğütmede kullanılan sıvı yada öğütme atmosferidir.

Klasik öğütme süreçlerinde toz boyutunun ufaltılması, boyut homojenizasyonunun sağlanması ve/veya çeşitli tozların birlikte öğütülmeleri ile kompozit toz üretiminin gerçekleştirilmesi hedeflenir.

Klasik öğütme süreçleri ile mümkün olmayan katı halde alaşımlama işlemi yüksek enerjili öğütme ortamı sağlayan atritör, gezegen top değirmeni, bazı titreşimli değirmenler ile laboratuvar ölçekli Spex™ değirmenlerinde mekanik alaşımlama ile gerçekleştirilir. Mekanik alaşımlama, çok ince mikro yapılar üretmek için tozların normal ve/veya inert ortamlarda sürekli kırılma ile yeniden kaynama ve yeniden kırılma ile yeniden kaynamaya maruz bırakıldığı bir düşük sıcaklık alaşım sentezleme yöntemidir. Bu yöntem sayesinde geleneksel ergitme ile üretimi mümkün olmayan alaşımların üretimi gerçekleşir.

Mekanik alaşımlama sırasında başlangıç tozları sürekli olarak kırılır, parçalanır ve bu parçacıklar başka toz parçacıkları ile birleşerek son aşamada kompozit tozları oluştururlar. Gerçek anlamda mekanik alaşımlanmış tozların kimyasal bileşimleri ve parçacık boyutları birbirlerine oldukça yakın olduğu gibi eşeksenslidir [3,8].

Kompozit Toz Üretimi :

Gelişmiş malzemelerin üretiminde, toz metalurjisi yöntemlerini kullanarak iki fazlı kompozit malzemelerin üretilmesi günümüzde önemli bir üretim yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Geleneksel toz metalurjisi üretim süreçlerinde bu tür kompozit malzemelerin üretilmesi, istenilen nitelikte alaşımın eldesi için tozların karıştırılarak elde edilmesi prensibine dayanır.

Mikro ölçekte kaplanmış tozlar, neredeyse her tür tozun alaşıma ait bir çok niteliğini bir arada bulundurarak, kompozit tozların elde edilebilmesi üzere, farklı malzemelerle kaplanması açısından oldukça esnek bir teknoloji sağlamaktadır, öte yandan yüksek sıcaklık alaşım tozlarında çok ince metal kaplamalarının, sinterlemeyi aktive ettiği ve daha kısa sürelerde ve/veya daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklu malzemeleri üretilebilmesine olanak vermektedir. Kaplanmış toz üretimi, toz metalurjisi endüstrisine, özgün niteliklere sahip malzemelerin geliştirilmesi için uygun altyapı sağlayan bir yaklaşımdır.

İstenilen niteliklerde tozların üretilebilmesi amacıyla, tozların kaplanması üzerine pek çok yöntem ve bu yöntemlerle yapılmış pek çok çalışma vardır.

Bu yöntemler arasında kimyasal buhar çöktürme (CVD), fiziksel buhar çöktürme (PVD), yer değiştirme reaksiyonu metodu, akışkan yatak ve akımsız kaplama prosesleri örnek olarak verilebilir.

2.2.2 Metal Tozlarının Şekillendirilme Süreçleri

Tozlar arzu edilen alaşım bileşimlerinde hazırlandıktan sonra istenilen son ürün şekillerinde ya da bu şekillere yakın kalıplarda preslenirler. Bu aşamada katı halde (dağılmayan ve ele gelebilen) metal yapıları üretilir. Toz metalurjisinin bir çok uygulaması için son üründe yüksek yoğunluklar istendiğinden presleme süreçlerindeki parametreler çok önemlidir. Tozların preslenmesi sinterleme öncesinde ayrı bir işlem olarak yapılabileceği gibi bu süreç sinterleme işlemiyle eş zamanlı olarak da gerçekleştirilebilir. Sıcak presleme, sıcak isostatik presleme (HIP), sıcak ekstrüzyon bu yöntemlere örnek olarak verilebilir.

Preslenip şekil verme ile yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemleri birbirlerinden farklı olsa da amaç son üründe gözeneksiz, yapı kusurları olmayan pekişmiş bünyeler elde etmektir. Pekiştirme esnasında toz parçacıklarını bir arada tutmak için çeşitli bağlayıcılar kullanılır. Kısacası şekillendirme ve pekiştirme aşamasında presleme ve/veya kalıplama yöntemleri ile şekillendirilerek sonra belirli bir ham yoğunluğa ulaşmış bünyeler yüksek sıcaklıklarda çeşitli atmosfer koşullarında ısıtılarak yapıda meydana gelen katı-hal yayınma olaylarının etkisiyle sinterlenir.

Geleneksel toz pekiştirmesi işleminde, tek eksen yada çift eksen boyunca uygulanan basınç sonucu kalıbı dolduran tozlar preslenerek şekillenir. Toz doldurulduktan sonra üst baskı plakası ile basma gerçekleşir ve kompakt alt pistonun hareketi ile çıkarılır. Seri üretim sırasında basma işlemi bir sonraki toz harmanı için tekrarlanır. Basma işlemi esnasında kullanılan basit geometrilerde olabileceği gibi karmaşık şekillerde de olabilir. Basma sırasında kalıbın aşınmasını ve toz kompaktının kalıptan daha kolay çıkarılabilmesi için yağlayıcılar ilave edilir. Kalıplar sementit karbür esaslı ve/veya ısıl işlemle sertleştirilmiş takım çeliğinden imal edilir. Tek ya da çift yönlü preslemede uygulanan basınç arttıkça toz kütlelerinin yoğunluğu artar yani bünyedeki gözeneklik miktarı düşer. Burada toz parçacıkları arasındaki sürtünme çok önemlidir. Bu sürtünmeyi en aza indirecek katkılar, preselenmeye olumlu katkılar yapar.

Maliyet, işçilik, basma ve hizmet süreleri göz önüne alındığında oldukça ekonomik bir yöntem olmasına karşın, tek yönlü preslemenin bazı dezavantaj ve sınırlamaları vardır. Bu sınırlamaların etkisi sonucu, karmaşık şekillerdeki parçalar ile boy/en oranı yüksek olan metalik parçalarda istenen ham yoğunluklar gerçekleşmez. Uygulamada karşılaşılan bu kısıtlamayı ortadan kaldırmak amacıyla son 25-30 yıl içerisinde karmaşık ve boy/en oranı fazla olan şekillerdeki parçaları basmak amacıyla soğuk isostatik yöntemlerle (CIP) tozların preslenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen CIP işleminde tozlar kauçuk bir kalıba doldurularak yağla dolu basma hücresinin içine yerleştirilir. Basma pistonu veya dalgıcı sayesinde medya olarak kullanılan yağ, kalıba her yönden eşit baskı yapar. Bu suretle CIP süreçleri kullanılarak basılmış numunelerin bünyelerinde herhangi bir yoğunluk farkı oluşmadığı için sinterleme sırasında parçanın tüm bünyesinde yoğunluk ve yapısal homojenizasyon sağlanır.

Günümüzde geleneksel presleme yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan ve plastik/polimer üretim endüstrilerindeki uygulamalardan esinlenen yöntemler arasında enjeksiyonla kalıplama ile ekstrüzyon yöntemleri belirtilebilir. Plastiklerde enjeksiyonla kalıplama ilk kez 1869 yılında gerçekleştirilirken, metal tozlarının ilk kez enjeksiyonla kalıplanması ancak 1977 yılında mümkün olmuştur. Toz enjeksiyon kalıplama yöntemleri polimer üretim süreçlerine oldukça benzer olarak gerçekleşir. Plastik ve akışkan özellikler kazandırmak amacıyla tozlara hacim olarak %8 - %20 mertebelerinde termoplastik polimer bağlayıcılar ve sentetik mumlar katılır. Bunların arasında en çok kullanılanlar polipropilen ve parafin mumlarıdır. Bağlayıcı katkılı tozlar 140-150 °C sıcaklıklarına kadar ısıtılıp akışkan ve homojen bir bulamaç haline getirilir daha sonra plastik nitelikli bu bulamaç hareket halindeki bir piston/dalgıç vasıtasıyla büyük kesit çaplı bir haddeden daha küçük çap açıklığına doğru itilir. Bu suretle oldukça yüksek ham yoğunluğa sahip çubuk ve/veya profil şeklindeki kompaktlar üretilir. Her iki yöntemle üretilen ham malzemeler son sinterleme işlemi öncesinde 350 °C – 450 °C sıcaklık aralıklarında uzun süre tutulurlar. Düşük sıcaklıktaki bu tutma işlemine bağlayıcı giderme basamağı ya da ön sinterleme işlemi de denir. Bu aşamada bağlayıcılar yakılarak bünyeden uzaklaştırılır ve böylece ham malzeme sinterleme için hazır hale gelir[8].

2.2.3. Sinterleme

Sinterleme yüksek sıcaklıklar kullanılarak preslenmiş ve ham kompaktlardaki toz parçacıklarının birleştirilmesi işlemi olarak tanımlanır. Sinterleme süreçlerinde kullanılan sıcaklıklar genellikle sinterlenecek olan parçada katı-hal atom yayınıması ve ergime sıcaklığının altında seçilirse de özellikle çok sistemli alaşımlarda sıvı faz sinterlemesi olarak bilinen bir sıvı fazın varlığında da gerçekleşebilir. Sıvı faz sinterlemesi sırasında sıvı bir faz sinterleme sıcaklığında katı bir toz kümesiyle aynı anda bulunur. Genellikle sıvı faz, sinterleme esnasında parçacıklar arası bağ oluşumunu artırır. Parçacıklar arası bağlanmaya eşlik eden mukavemet, süneklik, iletkenlik, manyetik geçirgenlik ve korozyon direnci gibi faktörler gözenek yapısında ve parça özelliklerindeki önemli değişikliklerdir [8,9].

Volfram ağır alaşımlarının, sıvı faz sinterlemesi; çözünme, yeniden çökelme süreci sayesinde, mikro yapının; çözülmüş volfram ve tranzisyon metali içeren östenitik bağlayıcı bir faz içerisinde neredeyse saf haldeki sferoid volfram olduğu, mükemmel bir yoğunlaştırıcıdır.

Bu tür bir yapı, daha az açılı taneler, verilen bir volfram içeriği için daha az volfram-volfram yaklaşımı, östenitik bağlayıcı katı çözeltisi içinde daha fazla oranda metastabil volfram bulundurması itibarıyla katı hal sinterlemesi ile elde edilebilecek mekanik özelliklerden çok daha iyi bir sonuç verir.

Genel soğuma değerleri için sinterlemeden alı konan volframın miktarı, içerdiği bağlayıcı fazın bileşimi nedeniyle denge değerlerinden daha fazladır. Soğuma oranı, sinterleme sıcaklığından ne kadar yavaşsa, bağlayıcı fazda tutulan metastabil volframın oranı o kadar düşüktür.

Tek bir unsurdan oluşan malzemelerin katı hal sinterlemesi en iyi bilinen sinterleme şeklidir. Bu durumda bile tozun ısıtılmasıyla birlikte geçirdiği evrelerde karışıklık söz konusudur. Bu duruma örnek olarak parça boyutu dağılımı verilebilir. Bu konu ile ilgili teorilerin büyük bir kısmı tek büyüklükteki küresel tozlar öngörmesine rağmen, uygulanan sinterleme yöntemlerinde elde edilen yapılar belli bir parça boyutu aralığı ve hatta küresellikten epeyce farklı biçimleri olan parçacıkları içerebilmektedir. Katı hal sinterlemesi yine de en iyi bilinen ve anlaşılan yöntem olmasına karşın, bir anlamda bu yöntemle rekabet eden sıvı faz sinterlemesi daha büyük endüstriyel

kullanım bulmuştur. Ancak büyük ölçüdeki bu kullanıma karşın bu sinterleme şekli iyi bir şekilde anlaşılamamıştır. Toz parçacıklarının yüksek yüzey enerjileri aşarak ya da ortadan kaldırılarak gerçekleşen sinterleme sonucu parçacıklar arasında tam ve mükemmel metalurjik bağlar oluşur ve bu suretle iç yapıdaki gözeneklilik sıfıra düşer. Hacim başına düşen yüzey enerjisi toz parçacık çapını tersi ile doğru orantılı olduğundan, küçük toz parçacıkları büyüklere kıyasla daha kolay sinterlenir. Sinterleme hızına etki eden parçacık boyutunun yanı sıra başka faktörler de vardır. Metalik tozlarda kristal tane sınırları boyunca yayınma ve tane sınırlarının keskin ya da yayvan oluşu da sinterlemeyi etkiler.

Endüstriyel sinter parça üretiminde geleneksel toz metalurjik sinterleme süreçleri birkaç bölümü olan sürekli uzun konveyör ya da bant fırınlarında gerçekleştirilir. Bu tür fırınların ilk bölümünde presleme için tozlara karıştırılan katışıkların yakılarak uçurulduğu bölümdür ve bu bölümde kullanılan en üst sıcaklık 400 °C civarındadır. Bu bölümden hemen sonra sinterleme zonu gelir. Burada sinterlenecek olan malzemenin cinsine göre 1180 °C sıcaklığına kadar herhangi bir sıcaklıkta sinterleme gerçekleşir. Bu sıcaklıklar için 1200 °C sıcaklığa dayanan Kanthal ısı elemanları kullanılabileceği gibi bazı fırınlarda SiC esaslı çubuk elemanlar da kullanılır. 1400 °C veya 1650 °C sıcaklığına kadar yüksek sıcaklıklar gerektiğinde ısı elemanları Mo olmalıdır. Sinterleme zonunu sinterlenecek olan malzemenin cinsine göre yavaş soğuma ve son soğuma zonları takip eder. Sinterleme sırasında sıcaklık ve sıcak zon ile soğuma zonundaki tutma süreleri önemli çalışma parametreleridir. Bu yüzden bu zonların uzunluğu malzemenin bu bölgede kalması gereken süre ve malzemenin yürüme hızına göre tasarlanır.

Günümüzde artık yaygın olarak bazı malzeme ve alaşımlar için hem presleme hem de yüksek sıcaklıkları birleştirerek pekiştirme ve sinterlemenin aynı süreçlerde birleştirilerek gerçekleştirildiği teknolojik süreçler geleneksel presleme ve sinterleme süreçlerinin yerini almaktadır. Bunların arasında en yaygın uygulama ve kullanıma sahip olanları sıcak presleme ve sıcak isostatik presleme (HIP) teknikleridir.

Sıcak tek yönlü preslemede çift taraflı, etki eden su soğutmalı baskı plakaları arasına yerleştirilen tozlar endüksiyon ısıtma etkisiyle ilk olarak preslenir daha sonra baskı altında yüksek sıcaklıklarda sinterlenir.

Tek yönlü sıcak presleme normal şartlarda gerçekleştirilebileceği gibi, tozların özel kalıplara yerleştirilmesi suretiyle vakum veya azot, argon gibi gazlar altında da gerçekleştirilebilir [10].

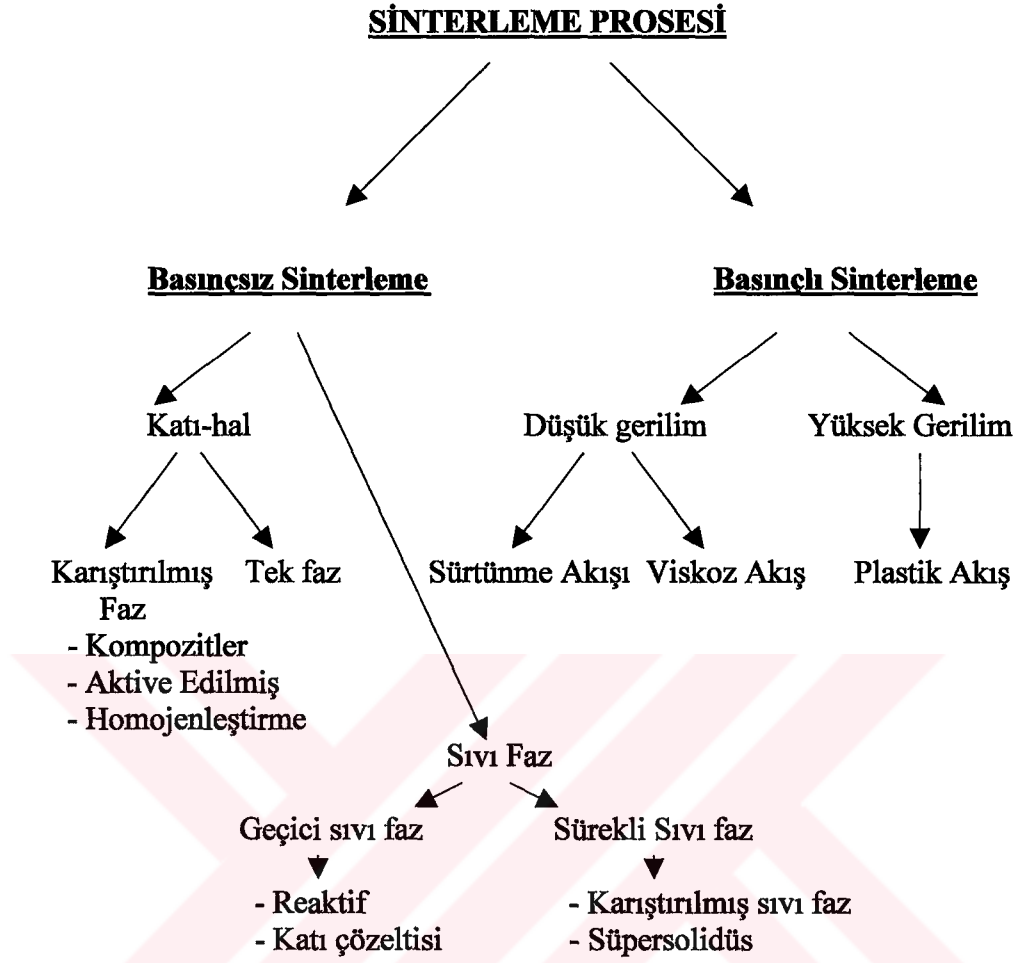
Tek yönlü sıcak preslemenin avantajlarının yanı sıra, karmaşık şekilli ve uzun boyutlardaki parçaların sinterlemesinin gerektiği durumlarda sıcak izostatik presleme (HIP) işleminin de kullanılması son yıllarda giderek yaygınlaşmıştır. Uygulama olarak HIP tekniğinin prensibi kalıp etrafına sarılan ısıtma hücresi haricinde CIP ile aynıdır. Isı hücrelerinin maliyet ve tasarımı dolayısıyla CIP'e kıyasla oldukça pahalı olan HIP yönteminin uygulamasında yağ yerine He gibi gazlar basma medyası olarak kullanıldığından dolayı oldukça yüksek sıcaklıklar sağlanabilir ve bu suretle sadece metalik tozlar değil aynı zamanda seramik esaslı tozlar da pekiştirilerek sinterlenir.

2.2.4. Sinterleme Teknikleri

Bir çok sinterleme sistemleri sıvı oluşumunun meydana getirdiği hatta yoğunlaşmanın artırılması için dışarıdan bir basıncın uygulandığı çoklu fazlardan ibarettir. Şekil 2.1. anahtar sinterleme tekniklerinin anlaşılabilmesine yardımcı olacak bir şemadır. Bu şema bir çok prosesin kavramsal haritasıdır.

Genel bir sınıflama yapılacak olursa, basınç ilk kabuldür. Sinterleme proseslerinin çoğu herhangi bir basıncın etkisi olmadan gerçekleştirilir (Basıncsız sinterleme)

Basıncılı sinterleme teknikleri daha yenidir ve sıcak izostatik pres ve basıncsız sinterleme gibi yüksek-basınç yaklaşımları arasında bir tekniği temsil eder. Bu yaklaşımlar gaz basıncı yardımıyla kalan poroziteyi gidermek yerine, malzemeyi düşük seviyede kalıcı porozite seviyesinde sinterlemeyi içerir. Malzemenin sinterlenmesi esnasında basınç uygulanması, geleneksel sinterleme aşamalarından etkilenmeyen malzemeler için en faydalı işlemlerdir. Kompozitler ve yüksek sıcaklık intermetalikler bu durum için örnek teşkil edebilirler. Yayınmalı sürünme ile yoğunlaşmanın kontrol edebildiği durumlarda, basınç düşük olabilir. Eğer etkin gerilim malzemenin akma gerilimini aşarsa, alternatif olarak yüksek basınçlarda yoğunlaşma çok ani gelişir. Basınç genellikle hidrostatik (sıcak izostatik presleme) yada tek yönlüdür (dövme ve sıcak presleme). Basıncsız sinterleme teknikleri arasındaki en büyük farklılık katı-hal ve sıvı faz sinterleme prosesleri arasındadır.



Şekil 2.1. Sinterleme Prosesi şeması ve anahtar proses parametreleri [10]

Tek fazlı katı hal sinterlemesi, teorik anlamda ya da bakır gibi saf malzemeler uygulanabilir. Katı hal prosesinin üzerinde, ikinci fazı içeren seçenekler mevcuttur. Kompakt homojenizasyon (birbiri içerisinde çözünen karışık tozların sinterlenmesinde ortaya çıkar), aktive edilmiş sinterleme, katı halde karışık fazlı sinterleme işlemleri bunlara dahildir. Bir sonraki proses, kompozitlerin sinterlenmesi için bir baz oluşturmaktadır. Aktive edilmiş sinterleme, ikinci katı fazın hızlı partikül bağı oluşturmaya katkıda bulunduğu bir katı-hal prosesidir. Böyle bir durumda, sinterleme iki fazlı bölgede denge halinde gerçekleşir. Örneğin; yüksek-karbonlu çeliklerde, ferrit (HMK Fe) ve sementitin (Fe_3C) yeniden oluştuğu sıcaklıklarda olduğu gibi. Homojenizasyon, tek fazlı ürünlerin oluştuğu karışık tozların sinterlenmesi esnasında ortaya çıkar, örneğin; katı-çözelti oluşturan alumina ve krom. Bir çok sinterleme döngüsü sıvı meydana getirir. Bu sıvı fazın varlığı anlık olabileceği gibi sinterleme süresince sürekli de olabilir.

Sıvı, kütle transportu seviyesini artırır. Ayrıca partiküller üzerinde dış basınca eşdeğer bir kapılar çekim yaratır. Maliyet ve verimlilik gibi avantajlardan ötürü endüstriyel sinterlemenin çok büyük bir kısmı, sıvı fazın varlığında gerçekleşir. Sinterlene ürünlerin %70'inden fazlasının sıvı fazın varlığında işlem gördüğü tahmin edilmektedir. Buna paslanmaz çelik, süper alaşımla, takım çelikleri, aluminidler, sialon, Fe-Nd-B, Co-Sm,, TiC-Fe, ZnO-Bi₂O₃, WC-CO, Fe-P, Mo-Cu, W-Ag, Cu-Sn, W-Ni-Fe ve Fe-Cu-C, genel örnekler olarak verilebilirler [10].

2.3. Toz Metalurjisinin Geleneksel ve Yeni Uygulama Alanları

İmalat endüstrisinde kullanılan toz metalurjisi parçaları büyük ölçüde demir, çelik ve alaşımları, bakır ve bakır esaslı alaşımlar (pirinç, tunç ve nikel, gümüş), alüminyum, paslanmaz çelik, nikel, kalay esaslı tozlardan elde edilen alaşımlardır. Kalay kendiliğinden yağlamalı tunç yatakların imalatında elementel bir ilave olarak kullanılmaktadır. Yine ilave bir element olarak kullanılan nikel ise, düşük alaşımlı nikel-çelik ve paslanmaz çelik parçalarda kullanılmaktadır. Dünya çapında üretilen tüm metalik tozlardan imal edilen sinter parçaların Pazar paylarında en büyük kısmı % 86 ile demir-çelik esaslı sinter parçalar almaktadır. Demir esaslı ürünlerden sonra ikinci sırada %11 Pazar payı toplamı ile bakır ve bakır esaslı sinter parçalar, üçüncü sırada %1,4 ile paslanmaz çelik parçalar yer almakta ve bunları sırasıyla %0,6 ile kalay ve %0,5 ile alüminyum takip etmektedir. Demir ve bakır esaslı tozlar toz metalurjisi uygulamalarının büyük bir kısmını teşkil etmesine rağmen tamamını oluşturmamaktadır. Metal esaslı tozların ve sinter parçaların veya başka bir deyişle toz metalurjisinin önemli uygulama alanları; uzay-havacılık, otomotiv, tarım ve gıda sektörü, ordu donatım, elektrik / elektronik ve manyetik, kimya mühendisliği, aşınma/sert metal/kaplama, tıp ve diş hekimliği, makine, beyaz eşya, işyeri, metalurji mühendisliği gibi alanlar olarak sıralanabilir.

Yukarıda belirtilen endüstriyel ve geleneksel uygulamaların yanısıra, son 20 yıldan beri laboratuarlarda veya pilot ölçekli uygulamalar ve bu uygulamalar için geliştirilen yüksek performans malzemeleri de vardır. Her geçen gün bilimsel literatüre artan sayıda giren bu malzemeleri üretim tekniklerine ve kullanıldıkları yerlere göre sınıflandırmak mümkündür. Esasında toz metalurjisi çok disiplinli bir teknoloji olduğundan kaçınılmaz olarak bu sınıflandırmada malzeme ve üretim

yöntemi birlikte değerlendirilir. Son yıllardaki bilimsel çalışmaların ışığında, sağladığı malzeme ve uygulama çeşitliliği açısından bu yöntemlerin içerisinde en önemlileri olarak: i) Mekanik alaşımlama ile ii) Gaz fazından nano ölçekli toz üretme yöntemini belirtmek mümkündür. Daha önce belirtildiği gibi, mekanik alaşımlama bir katı hal üretim ve sentezleme yöntemi olduğundan bu yöntemi kullanarak amorf tozlar, sentezlenmiş malzemeler ve dispersiyonla sertleştirilmiş toz bünyelerini geliştirir. Bu özelliklerinden ötürü mekanik alaşımlama süreçlerinin örneğin W-esaslı ordu donatım malzemelerinin geleneksel üretim yöntemlerinden farklı olarak imalinden kesici takım uçlar için WC sentezlemesi, nadir toprak elementi katkı kalıcı mıknatıs malzemesi üretmek ya da Ni-esaslı süper alaşımların mikroyapılarını sabitlemeye kadar sınırsız sayıda laboratuvar veya üretim çapında uygulaması bulunmuştur [1-10].



3. VOLFRAM AĞIR ALAŞIMLARI VE AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

3.1. Volfram ve Volfram Ağır Alaşımları

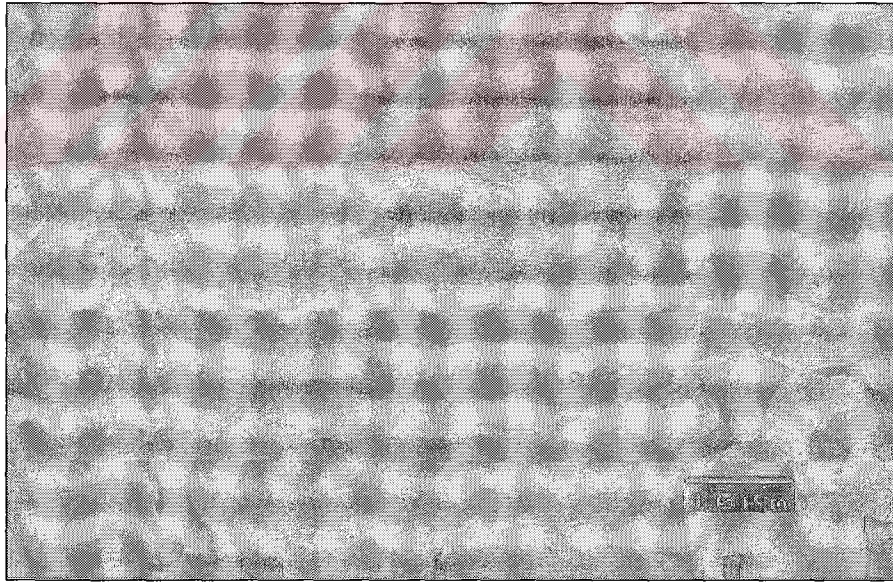
Volfram, endüstrinin bir çok alanında farklı amaçlarla kullanılan oldukça önemli ve kıymetli bir metaldir. Volfram 18. yüzyıl sonlarında Wolframit (WO_3) cevherinin indirgenmesiyle elde edilmiştir. Ancak endüstriyel uygulamalar bundan yarım yüzyıl sonra başlamıştır. Ve volfram ilk defa 1910 yılında akkor ampullerde filaman olarak kullanılmıştır. Bu filamanların sinterlenmesi, toz kompaktından elektrik akımının geçirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra örülmüş volfram tellerinden ya da levhalarından ısıtma elemanları da üretilmektedir. Renyum katkılı alaşım sistemleriyle üretilen dönen X-ışınları hedefleri ve ısıtma eleman çiftlerinin telleri ($3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) diğer uygulamalardır [6].

Tablo 3.1. Volfram metalinin özellikleri [6]

•Atom numarası	= 74	Atom ağırlığı	= 0,1839 kg/mol
•Yoğunluk	= 19,3 gr/cm ³	Kristal yapısı	= HMK
•Ergime sıcaklığı	= 3410 °C	Buharlaştırma sıcaklığı	= 5900 °C
•Atom hacmi	= 1,59x10 ⁻²⁹ m ³	Burgers vektörü	= 2,74 x 10 ⁻¹⁰ m
•Termal genleşme katsayısı (20 °C)		= 4,4 ppm/K	
•Isıl iletkenlik(20 °C)		= 166 W/m/K	
•Elektrik direnci (20 °C)		= 25 J/mol/K	
•Isı kapasitesi(20 °C)		= 5,5 mohm – cm	
•Elastik Modül (20 °C)		= 280-400 GPa	
•Kayma Modülü (20 °C)		= 160 GPa	
•Sertlik (20 °C)		= 360 DPH	
•Akma Mukavemeti (20 °C)		= 300 MPa (Tavlınmış)	
•Akma Mukavemeti (20 °C)		= 700 MPa (yeniden kristalleşmiş)	
•Akma Mukavemeti (20 °C)		= 3400 MPa (işlem görmüş)	
•Sünek gevrek geçiş sıcaklığı (20 °C)		= 200-500 °C	
•Yeniden kristalleştirme sıcaklığı (20 °C)		= 1420 °C	

Tablo 3.1.'de volfram metalinin genel özellikleri verilmiştir. Volfram yüksek özgül ağırlık ($19,3 \text{ gr/cm}^3$) ve yüksek ergime noktası ($3410 \text{ }^\circ\text{C}$) gibi çekici özelliklere sahip olmasına rağmen, volframın oda sıcaklığında kırılgan olması ve sinterleme sıcaklığının yüksek olması volframın saf halde kullanımına kısıtlamalar getirmiştir. Bu açıdan hem işlem sıcaklıklarını düşürmek hem de mekanik özellikleri geliştirmek için Ni, Co, Cu, Fe gibi geçiş elementleri volframa ilave edilir. Volframa yapılan bu ilavelerle elde edilen yeni alaşım grupları literatürde “Volfram Ağır Alaşımları” olarak bilinmektedir [6].

Volfram ağır alaşımları % 90-98 volfram içeren alaşımlardır. Genellikle iki fazlı yapılar olup; neredeyse tamamına yakını saf volfram içeren ana faz, içerisinde bir miktar çözünmüş haldeki volframla beraber geçiş elementlerinden meydana gelen matriks fazından ibarettir. Şekil 3.1.'de SEM'de 1500 büyütmede çekilmiş W-Ni-Fe sistemi mikro yapı fotoğrafı görülmektedir. Yuvarlak gözüken taneler volfram partikülleri olup etrafını kuşatan faz; sinterleme sırasında sıvı fazı oluşturan matriks fazıdır.



Şekil 3.1. W-Ni-Fe sistemi mikroyapı fotoğrafı

Alaşım elementleri daha düşük sıcaklıklarda sıvı bir faz oluşturacak şekilde seçilir. Bu elementler sıvı faz içerisinde volframın çözünürlüğünü artıracak elementlerdir. Böylece sinterleme esnasında volframın taşınımı kolay hale gelir ve sinterleme çabuklaşır.

İstenen bu durumun gerçekleşebilmesi için Ni, Cu, Fe ve Co gibi geçiş elementleri bir çok farklı bileşimde ötektik reaksiyon esnasında volframla sıvı faz oluşturmak için kullanılır.

Endüstride en çok kullanılan alaşım sistemleri 7:3 oranında Ni-Fe ilavesi ile elde edilen alaşım sistemleridir. Bunun yanı sıra 1:1 oranında Ni-Co ilavesi ile elde edilen alaşım sistemleri ve 2:1 oranında Ni-Cu ilavesi ile elde edilen alaşım sistemleri de oldukça sık kullanılan alaşım sistemlerine örnek gösterilebilir.[9]

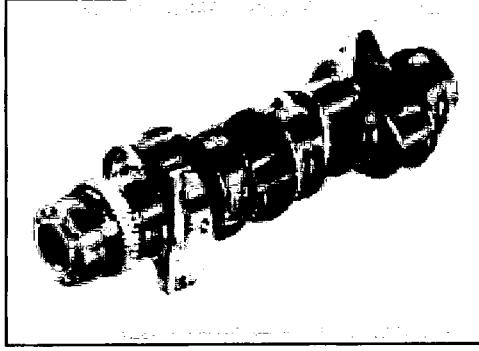
Geçiş elementlerinin ilavesi ile yüksek yoğunluk, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, yüksek tokluk, süneklik gibi pek çok özelliği bir arada bulunduran özgün bir yapı elde edilir.

Tablo 3.2. Bazı volfram ağır alaşımlarının özellikleri [9]

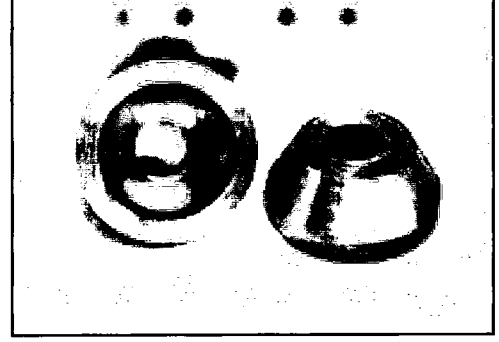
Bileşim % ağı.	Yoğunluk g/cm³	Elastik Modül,GPa	Mukavemet MPa	Uzama %
90W-7Ni-3Fe	17,1	345	900	29
93W-4,9Ni-2,1Fe	17,7	360	910	30
95W-3,5Ni-1,5Fe	18,2	375	940	32
97W-2,1Ni-0,9Fe	18,6	380	950	19

Tablo 3.2.'deki ağır alaşım sistemlerinde de görüldüğü üzere alaşım sistemindeki volfram miktarı ağırlıkça arttırıldığında yoğunluk, elastik modül ve mukavemet artmaktadır. Ancak ana faz volframın gevrek olması itibariyle volfram miktarı arttıkça % uzamanın belli bir bileşimden sonra hızlı bir şekilde düştüğü gözlenmektedir.

VAA sahip oldukları bu üstün özellikler sayesinde gerek sivil gerekse askeri amaçlı pek çok alanda kullanılmaktadır. Şekil 3.2. VAA'nın kullanım alanlarından bazı örnekleri göstermektedir. VAA; titreşimli cihazlarda titreşimi sönmülemde, sıcak döküm kalıplarında, ekstrüzyon kalıplarında, gama ve X-ışınlarına karşı radyasyon kalkanlarında, dönen jiroskop elemanlarında, kesici takım uçlarında, elektrik kontaktörlerinde, uçak ya da gemi iskeletlerinde ağırlık dengeleyici olarak, roket, zırh, mermi ve benzeri askeri uygulamalarda kullanılmaktadır.



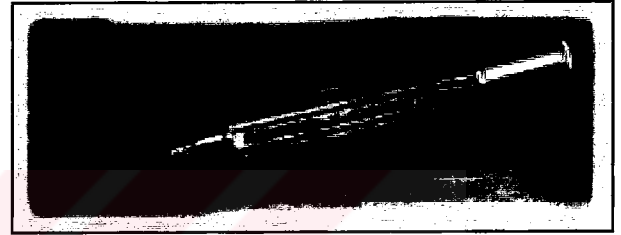
a)



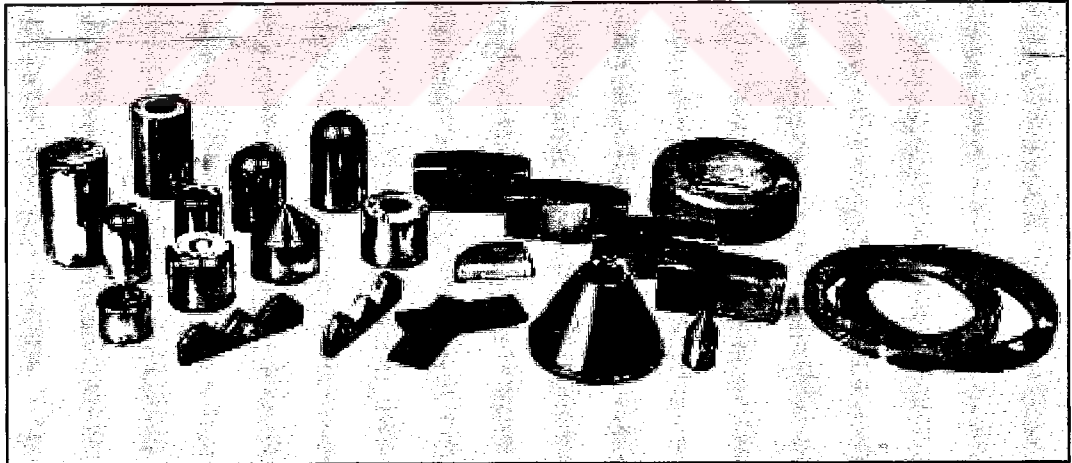
b)



c)



d)



e)

Şekil 3.2. Volfram ağır alaşımlarının kullanım alanlarına örnekler [8]

- a) Titreşimli cihazlarda kullanılan titreşim kompensatörü
- b) Sıcak döküm kalıpları
- c) Ekstrüzyon kalıpları
- d) Radyasyon kalkanı
- e) Takım uçları

3.2. Volfram Ağır Alaşımlarının Üretimi

Volfram ağır alaşımlarının üretim yöntemleri klasik Toz Metalurjisi yöntemlerinden aslında farklılık göstermez. Yine klasik toz metalurjisi yöntemlerinde olduğu gibi üretim aşamaları toz harmanlama, sıkıştırma ve sinterleme süreçlerinden ibarettir. Tek fark buradaki sinterlemenin sıvı faz sinterlemesi olmasıdır.

3.2.1. Başlangıç Toz Özellikleri

Volfram ağır alaşım sistemleri genellikle % 80 ve üzeri W ve de Ni/Fe yada Ni/Cu içermektedirler. Bu bileşimlerin hazırlanması genellikle doğrudan standart elementel tozlardan hareketle istenilen bileşimlerde karıştırılmak suretiyle yapılmaktadır. Kullanılacak tozların seçiminde tozun parça boyutu ve dağılımı, toz morfolijisi, saflık ve empürüte miktarları dikkate alınması gereken kriterlerdir. Başlangıç tozlarının yüksek saflıkta olması ve sonuç yapıda mekanik özellikleri etkileyecek empürütelerden büyük ölçüde arınmış halde olması istenir [1,6]. Tüm bu özellikler tozların üretim yöntemleri ve proses parametrelerinin bir sonucudur.

Saf volfram tozlarının üretiminde, geniş ölçekte, amonyum paratungstanatın ya da volframoksitin hidrojen atmosferinde indirgenmesi kullanılmaktadır. Bu üretim yönteminde volframın parça boyutu dağılımı, öncelikle sıcaklık, zaman, hidrojen akış hızı ve oksit tabakasının derinliği gibi indirgeme koşullarından etkilenir. Elde edilen tozlar sekiz ya da altı yüzlü yapılardır.

Ağır alaşım bileşimlerinde kullanılan Ni, Fe ve Cu tozlarının üretiminde bir çok seçenek vardır. Tüm bu tozlar atomizasyon ile üretilirler. Ancak özellikle W ile tane boyutu açısından uyumlu olmaları gerektiğinden Ni, Ni(CO)₄'den ve Fe, Fe(CO)₅'den ayırma yolu ile elde edilir.

Volfram ağır alaşımlarında toz parça boyutu ve dağılımının mikroyapısal yoğunlaşma üzerine çeşitli etkileri vardır. Buna göre düşük parça boyutu ve dar bir parça boyutu dağılımı istenmektedir. Fakat parça boyutu azaldıkça taneler arası büyük sürtünmeler meydana gelmektedir. Bu nedenle de tozların paketlenme özellikleri azalmakta ve doğal toz yapısı aglomere olma eğilimi göstermektedir.

Parçacıklar arası aglomerasyon, parçacıklar arası yüzey alanı arttıkça ve parçacık kütlesi azaldıkça artar. Tozların agregat oluşturması durumunda gözeneklilik artar ve bu gözenekliliğin azaltılabilmesi için daha uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç duyulur.

Morfolojik açıdan tozların eşeksenli olmaları istenir. Eşeksenli tozlar dar parça boyutu dağılımını teşvik ederler. Bunun yanı sıra toz morfolojileri presleme sırasında basınç etkisiyle tozların paketlenebilirliğine önemli ölçüde etki eden parametrelerden biridir.

3.2.2 Ağır Alaşım Tozlarının Hazırlanması

Ağır alaşım tozları başlangıç tozları kullanılarak karıştırılırlar. Karışımın homojen bir dağılım göstermesi sinterleme ile elde edilecek yoğunluk için çok önemlidir.

Volfram ağır alaşımları genelde parça boyutu 1-10 μm arası elementel haldeki tozlardan üretilirler. Karıştırmada tozların fiziksel karakteristikleri, karıştırıcı boyutu, karıştırıcıdaki toz hacmi, karıştırma hızı ve süresi karışımın homojenizasyonunu etkileyen parametrelerdir. Karıştırma işlemleri gezege bilyalı değirmenler ve atritörde yapılabilir.

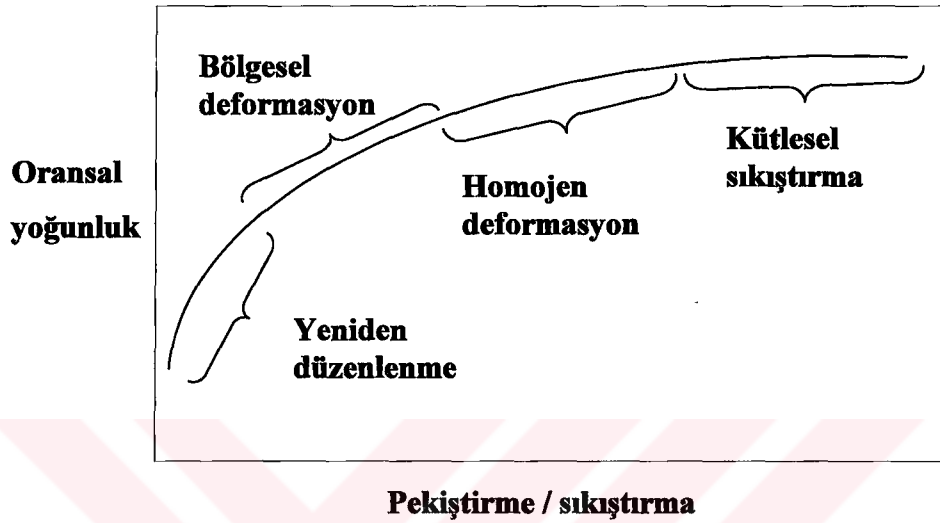
Karışım homojenizasyonu, mikroyapının uniform olması ve sinterleme ile elde edilecek yoğunluk için çok önemlidir. Ağır alaşımlar gibi farklı yoğunluktaki malzemelerin karıştırılması yerçekimi nedeniyle aynı boyut ve yoğunluğa sahip olan malzemeler arasında kümeleşmeler olur. Bu nedenle karıştırmanın süresi, hızı, toz parçacıklarının düşüş mesafesi karışımın homojenizasyonu açısından oldukça önemlidir [6].

3.2.3 Toz Karışımlarının Sıkıştırma Süreçleri

3.2.3.1. Sıkıştırma Aşamaları

Tozların kalıplarda arzu edilen şekillerde sıkıştırılması parçacıklar arası bağların gelişimine sebep olacak şekilde, parçacıkların yeniden düzenlenmesini ve deformasyonunu içerir. Tozların sıkıştırılması işleminde esnasında paketlenen yapılardaki değişimi gözlemlemek için taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu, optik metalografi, X-ışınları difraksiyonu, sertlik, mikrosertlik, yüzey alanı, civa

porozimetresi, geçirgenlik ve küçük açılı nötron saçılımı gibi bir çok ölçüm ve aletler kullanılmaktadır. Bugüne kadar yapılmış olan çalışmalarda sıkıştırma süreçlerinin dört bölgeye ayrıldığı kabul edilmektedir. Şekil 3.3. bu dört bölgeyi gösteren bir diyagramdır.



Şekil 3.3. Pekiştirme ve sıkıştırma aşamaları [8]

Basıncın uygulanmasıyla ilk anda noktasal temaslarda elastik deformasyon meydana gelmektedir. Artan basınç ile gerçekleşen parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve kayma ile temasların sayısı artar. Eş zamanlı olarak, temas alanları genişler ve her temas etrafındaki plastik deformasyon bölgesi yayılır. Yüzey sıkıştırma basınçlarında yeniden düzenlenme biter ve yoğunlaşma temas genişlemesiyle gerçekleşir. Temas noktalarında konsantre olan basınç, gözenek boyutu ve gözenekliliği azaltacak şekilde komşu gözeneklere kütle akışına sebep olur. Temas genişlemesiyle beraber deformasyon sertleşmesi meydana gelir. Bu iki etken daha ileri seviyelerdeki yoğunlaşma için gerekli gerilme miktarını artırır. Yüksek yoğunluklarda etkili bir deformasyon yer alır ve gerçek parçacık karakteri kaybolur.

Basıncın etkisiyle parçacıklar daha yakın paketlenmeye yönelmektedir. “Yeniden düzenlenme” olarak isimlendirilen bu bölgede düşük basınçların etkisiyle paketlenme yoğunluğu ve koordinasyon sayısı artmaktadır. Genellikle yeniden düzenlenme 0,05 MPa’da düşük basınçlarda gerçekleşmektedir. Küresel olmayan parçacıklar için düzenlenme için hacim azalması küresel olanlara göre çok daha fazladır.

Sıkıştırmanın ikinci aşaması parçacıklar arası noktasal temaslarda başlayan bölgesel deformasyonla ilişkilidir. Basınç arttıkça bölgesel deformasyon, pürüzleri yassılaştırır ve deformasyon temas bölgesi boyunca yayılır. Temas yerinde gerilme dağılımı değişkenlik göstermektedir. En büyük gerilme temasın merkezinde iken en küçük basma gerilmesi temasın kenarlarındadır.

Düşük basınçlarda gerilme temas noktalarında yoğunlaşır. Daha yüksek basınçlarda kompakt boyunca homojen deformasyon meydana gelir. Sıkıştırmanın bu üçüncü aşaması parçacık kütlesi boyunca deformasyonla karakterize edilir ki, bu durum sertlik gibi kütleli özelliklerden anlaşılabilir.

Çok yüksek sıkıştırma basınçlarında üç ya da daha fazla parçacığın birleşme noktalarında küçük gözenekler bırakacak şekilde kütleli deformasyon meydana gelir. Sıkıştırmanın bu aşaması çok ender görülür. Sıkıştırmadan sonra dış basınç ortadan kalkınca kompakt elastik olarak rahatlayabilecek pozisyona gelir. Bu durum geriye doğru yayılma olarak düşünülebilir. Direngen kalıplarda sıkıştırma boşluğundan kompaktın çıkarılmasını takiben bozulması durumunda elastik rahatlama çok barizdir. Düşük kompaktlama basınçlarında geriye doğru yayılma çok düşüktür. Yüksek sıkıştırma basınçlarında ise geriye doğru yayılma sıkıştırma basıncının yaklaşık olarak kare köküne doğru orantılı olarak artar. Aynı zamanda parçacık sertliği arttıkça benzer olarak geriye doğru yayılma artacaktır [1-10].

3.2.3.2. Toz Pekiştirme / Sıkıştırma Yöntemleri

Volfram ağır alaşımlarının toz metalurjisi yöntemleri ile sıkıştırılmasında geleneksel direngen kalıplarda tek yönlü ya da çift yönlü sıkıştırma, soğuk ya da sıcak isostatik sıkıştırma, levhaların yapımında ekstrüzyon ve çok yeni olarak da toz enjeksiyon kalıplama kullanılmaktadır.

Direngen kalıplarda yapılan sıkıştırma işlemlerinde toz, daha önceden istenilen şekle göre dizayn edilen kalıp boşluğuna doldurulur. Sıkıştırma tek yönlü ya da çift yönlü olarak yapılabilir. Direngen kalıplarda yapılan sıkıştırma çalışmalarında kalıp duvarlarının sürtünmesi önemli bir parametredir. Bu sürtünme sebebiyle sıkışmış numunenin yüksekliği boyunca bir basınç değişimi oluşacaktır. Bu durum çift yönlü preslerde tek yönlü preslere nazaran daha azdır. Kalıp duvarlarının sürtünmesini azaltmak için çinko stearat gibi sürtünmeyi azaltan katışıklar kullanılır.

Numunenin yüksekliğinin çapına oran (h/d) önemli bir parametredir. Bu oranın beşten büyük olması ($h/d > 5$) durumunda kompaktlama başarısızlıkla sonuçlanır. Ayrıca kalıp maliyetleri açısından boyutsal sınırlamalar vardır.

Karmaşık şekiller ve yüksek h/d oranlarında soğuk isostatik presleme (CIP) işlemi oldukça uygundur. Hidrostatik basınçlar etkisiyle, esnek elastomerik kalıplarda yapılan kompaktlama işleminin bir çok avantajı vardır. Öncelikle tüm yönlerde eşit mukavemet ve yoğunluk dağılımı, yüksek h/d oranlarında şekillendirme, yüksek yaş yoğunluk, sınırsız şekiller ve daha büyük parçalar için üretime imkan sağlaması başlıca avantajlarıdır. Ayrıca direngen kalıplara kıyasla düşük ekipman maliyeti, düşük kalıp maliyeti, az yer kaplaması ve aynı anda değişik şekillerde malzemelerin pekiştirilmesine olanak sağlaması gibi endüstriyel açıdan büyük avantajlara da sahiptir. Soğuk isostatik presleme özellikle yüksek h/d oranlarına ihtiyaç duyulan volfram ağır alaşım sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sıcak isostatik presleme (HIP) sıkıştırma ve sinterleme aşamalarını bir arada içermektedir. Kullanılan sıcaklıklar $510 - 1980$ °C arasında olup herhangi bir sistem için seçilen sıcaklık katı hal yayınmasına izin veren bir sıcaklıktır. Genelde herhangi bir sıvı oluşumundan kaçılır ve volfram esaslı ağır alaşımlar sıvı faz sinterlemesi ile üretildikleri için sinterleme sıcaklığında sıvı faz varlığı söz konusudur. Sonuç özellikler açısından sıvı faz sinterlemenin gerisinde olmasına rağmen, yüksek basınçlar ve kısa işlem süreleri bu yöntemi cazip kılmaktadır.

Toz enjeksiyonla kalıplama, karmaşık şekillerin düşük maliyet ve yüksek performans seviyelerinde üretimi için yakın zamanda ortaya çıkan bir yöntemdir. Bu yöntem kesin boyutlar ve pürüzsüz yüzeylere gereksinim duyulan plastik endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Viskoz akış, kalıp doldurma ve paketlenme üniformluğu gibi polimer karakteristik avantajlarından yararlanarak tozlar en uygun miktarlarda bağlayıcı ile karıştırılır, bu karışım granüle edildikten sonra istenilen şekilde enjeksiyon ile kalıplanır.

Toz enjeksiyon kalıplama, şekillendirici hidrostatik basınçlar yolu ile yoğunluk değişimlerini en aza indirmektedir ve direngen kalıplarda sıkıştırmanın ötesinde sinterlenmiş özelliklerin tahminini kolaylaştırmaktadır. Toz enjeksiyonla kalıplamanın diğer bir avantajı çelikler, seramikler, intermetalikler, (hem fiber hem de partikül) kompozitlerden ağır alaşımlara kadar geniş bir aralıktaki malzeme

kompozisyonlarında çalışılabilmesidir. Toz enjeksiyonla kalıplamanın volfram ağır alaşım sistemlerindeki uygulaması, sıvı faz sinterlenmesinde kullanılan tozların, küçük parça boyutuna sahip olmasının doğal bir sonucudur [10].

3.2.4. Sıkıştırılmış Ağır Alaşım Tozlarının Sinterleme Süreçleri

3.2.4.1. Volframın Sinterleme Süreçlerinin Genel Değerlendirilmesi

Volframın yüksek sıcaklıklarda katışıksız olarak katı hal sinterleme yolu ile yoğunlaştırılması mümkündür. Oksit indirgemesiyle elde edilen küçük tozlar için hidrojen atmosferinde kısa zamanlar için sinterleme sıcaklıkları 3000 °C'a kadar ulaşmaktadır. Eğer mümkün ise ısıtma, pekiştirilmiş volfram tozu üzerinden doğrudan akım geçirimi ile yapılır. Bu durum yaklaşık %93 teorik yoğunluğa yakın sinterlenmiş yoğunlukların elde edilmesini sağlar. Net şekillerin üretimi için sıkıştırılmış numunenin refrakter metal bir fırın içerisinde ısı radyasyonuna maruz kalması gerekir.

Volframın temel sinterleme davranışı, iyi bir şekilde etüt edilmiş olup, çok mekanizmalı bilgisayar benzetimleri kullanılarak tam olarak tahmin edilebilecek düzeydedir. 600-1000 °C sıcaklıklar arasında yüzey yayınması baskın olduğu için başlangıç boyun büyümesi yoğunlaşmasız meydana gelmektedir. Tane sınırları yayınmasının baskın hale geldiği yaklaşık 1000 °C'a kadar yoğunlaşma başlamamak tadır.

Yüzey yayınması için gerekli aktivasyon enerjisi 326 KJ/mol olup tane sınırı ve kafes yayınması için gerekli olan sırasıyla 378 KJ/mol ve 585 KJ/mol değerlerinden daha küçüktür. Bu durum kısmen sinterlenmiş volframın yüzey düzgünlüğü ile uyumludur ve katı hal sinterlenmesi sırasında sıkça görülen gözenek genişlemesini açıklar. Yüzey yayınması ile boyun büyümesi yoğunlaşma sağlamaz, fakat parçacık temaslarında tane sınırlarının oluşmasına yol açar. Daha yüksek sıcaklıklarda artan tane sınırı alanı, azalan yüzey alanı ve artan ısı enerjisi tane sınırı yayınması ile daha büyük sinterleme katkılarını teşvik ederler.

Volframın sinterleme yoğunlaşması tozlar üzerine gerilme uygulaması ile artırılabilir. Volframın mukavemeti sıcaklıkla hızla düştüğü için, yüksek sıcaklıklarda bir dış gerilme ya da basınç plastik deformasyon ile temel yayınmasal

akışa katkıda bulunmaktadır. Örneğin 100 MPa basınç altında 1 saatlik sinterleme süresi içinde %90 teorik yoğunluğun üzerine çıkmak mümkündür.

Bunun dışında volframın yoğunlaşma hızında bir artışa neden olan küçük miktarlarda katışıqlarla sinterleme aktive edilebilmektedir. Katışığın rolü, yüksek bir yayınmasal nakil yolu oluşturacak şekilde, volframın kütlesele nakli için gerekli aktivasyon enerjisini azaltmaktadır. Katışık sonuç olarak ergime noktası saf volframdan çok daha düşük olan bir faz oluşturur. Katışıqlar, saf yapı ile kıyaslandığında, hızlı bir aktarım için daha zayıf bağların bir araya toparlandığı bir tabaka yaratarak yayınmayı arttırlar. Ni-W sistemi belki de en iyi şekilde dökümante edilmiş sinterleme sistemidir. Çok düşük miktarlardaki Ni ilavesi ile volframın sinterleme sıcaklığı önemli ölçüde düşmektedir. German ve Munir volframın sinterlenmesinde değişik değişkenlerin etkisini incelemişler ve Pd ile Ni'i en etkili katışıqlar olarak belirtmişlerdir.

Ağır alaşım durumunda aktive edilmiş sinterleme genellikle yoğunlaşmayı teşvik etmek için sıvı faz sinterlenmesiyle birleştirilir. Bu durum, bir ya da iki aşamalı bir süreçle sağlanır. İki aşamalı durumda aktive edilmiş sinterleme, sonradan sıvı faz ile emdirilecek şekilde volfram iskeletinin oluşturulmasında kullanılır. Günümüzde bu teknoloji mikro elektronik endüstrisinde olası ısı dağıtım uygulamaları için yeniden değerlendirilmektedir.

Sıvı varlığında sinterleme, yoğunlaşma hızını aktive edilmiş sinterleme ile mümkün olandan çok daha hızlı bir şekilde ivmelendirmektedir. Bir ısıtıcı sıvı, yeterli kılcal kuvvet göstererek tam yoğunluğa ulaşmak için dış kuvvetlere olan ihtiyacı ortadan kaldırır. Bu sıvı aynı zamanda parçacıklar arası sürtünmeyi azaltır ve sert parçacık köşelerini çözer ve bu şekilde katı parçacıklarının yeniden düzenlenmesine yardımcı olur. Bu sıvı faz katı hal süreçlerine kıyasla daha hızlı atomik yayınma sağlar [5].

3.2.4.2. Ağır Alaşımların Sıvı Faz Sinterleme Süreçleri

Sıkıştırılan metal tozları, mutlak erime sıcaklıklarının yaklaşık yarısı üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında aralarında sıkı bağ oluştururlar. Bu olay sinterleme olarak isimlendirilir. Sinterleme şekillerinin hepsinde bulunan ortak bir özellik yüzey alanında meydana gelen bir azalma ve buna eşlik eden parça mukavemetinin artmasıdır.

Bu durum sinterleme sıcaklığındaki atomik hareketlerin neden olduğu parçacıklar arası neden olduğu parçacıklar arası bağların oluşumu ile meydana gelir. Sıvı faz sinterlemesi sırasında sıvı bir faz sinterleme sıcaklığında katı bir toz kümesiyle aynı anda bulunur. Genellikle sıvı faz sinterleme esnasında parçacıklar arası bağ oluşumunu artırır. Parçacıklar arası bağlanmaya eşlik eden mukavemet, süneklik, iletkenlik, manyetik geçirgenlik ve korozyon direnci gibi faktörler gözenek yapısında ve parça özelliklerindeki önemli değişikliklerdir.

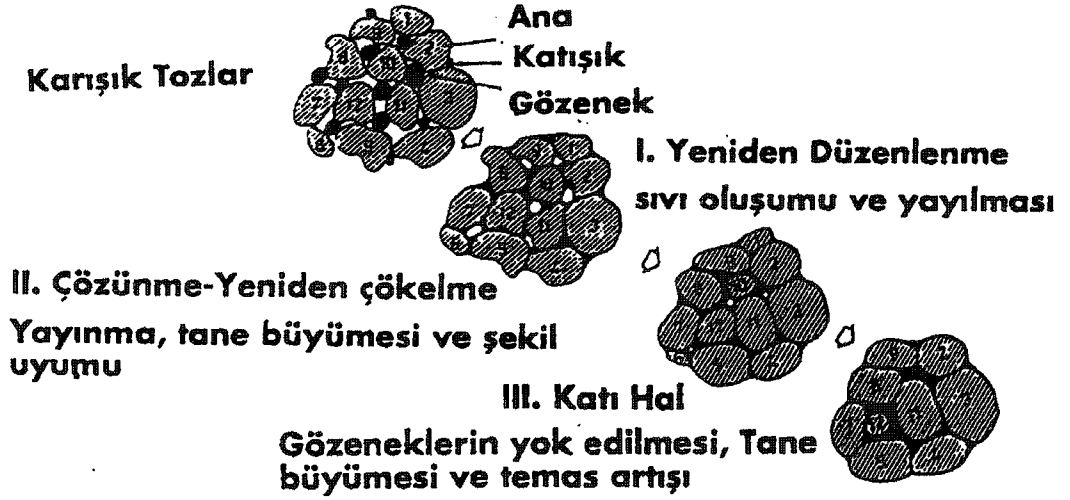
Sıvı faz sinterlemesi esnasında sıvı faz elde etmenin iki temel yolu vardır. Bunlardan ilki farklı kimyasal yapılardaki tozların kullanımıdır. İki tozun birbiriyle etkileşimi sinterleme sırasında bir sıvının oluşumuna yol açar. Bu sıvı bileşenlerinden birinin erimesi veya ötektik oluşumu sonucunda meydana gelebilir. Ayrıca oluşan bu sıvı, çözünürlük ilişkilerine bağlı olarak sinterleme boyunca sürekli yada geçici olabilmektedir. Diğer bir yöntemde ise, ön alaşımlandırılmış bir metal tozu sıvılaştırma ve katılaşma eğrileri arasındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılabilir. Sonuçta oluşan sıvı ve katı fazların karışımı “süpersolidüs” sinterlemesine yol açar.

Yukarıda bahsedilen sıvı faz sinterlemesinin ana sınıfları içerisinde malzeme özelliklerine bağlı olarak yer alan birkaç olası çeşidi vardır. Örneğin katı, oluşan sıvı içerisinde çözünebilir ya da çözünemez. Böyle bir farklılık sinterleme hızı ve mikroyapı gelişimini büyük ölçüde etkiler. Diğer temel etkenler, sıvı ve katı fazlar arasındaki ara yüzey enerjileri ve katı-katı tane sınırları boyunca sıvının göreceli nüfuz yeteneği ile ilişkilidir. Parça büyüklüğü, sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinterleme atmosferi ve yaş yoğunluk gibi işlem değişkenleri bir araya geldiklerinde, bu çeşitlendirmeler; sıvı faz sinterlemesiyle oluşan malzeme tipi üzerinde daha da geniş etkilere sahip olmaktadır. Bu etkenlerin hepsinin birbirleriyle çapraz etkileşimi sıvı faz sinterlemesinin incelenmesindeki güçlüğe katkıda bulunmaktadır.

Bu farklı özelliklerin birlikte bulunduğu geniş aralık, hem metal hem de seramiklerde yaygın olarak kullanılabilen çok esnek bir üretim tekniğine de yol açmaktadır.

Geleneksel sıvı faz sinterleme süreçleri birbiri üzerine binen üç aşama ile açıklanır. Şekil 3.4. bu aşamaların şematik gelişimini göstermektedir. İlk olarak karışık tozlar bir sıvının oluştuğu sıcaklığa kadar ısıtılır. Sıvı oluşumu ile katı parçacıklar üzerinde ıslatıcı sıvının ortaya koyduğu kuvvete bağlı olarak hızlı başlangıç yoğunlaşması söz konusudur.

Sistem yüzey enerjisini en düşük konuma indirmeye çalışırken gözeneklerin giderilmesi gerçekleşir. Yeniden düzenlenme boyunca kompakt kılcak harekete doğru viskoz bir katı olarak davranır. Gözeneklerin giderilmesi sinterlenen numunenin viskozitesi artar. Sonuç olarak yoğunlaşma hızı sürekli olarak azalır.



- I. Yeniden düzenlenme: Eriyik akışı ve nüfuziyet, Yeniden paketlenme : Hızlı yoğunlaşma ya da şişme parçacık kayması
- II. Çözünme yeniden çökme: yayınma kontrollü yoğunlaşma, şekil uyumu, tane büyümesi, boyun oluşumu
- III. Katı hal: Rijit yapı, boyun büyümesi, tane büyümesi, irileşme, por kabalaşması

Şekil 3.4. Geleneksel sıvı faz sinterlemesi aşamaları ve bu aşamalardaki mikroyapısal Değişiklikler [9]

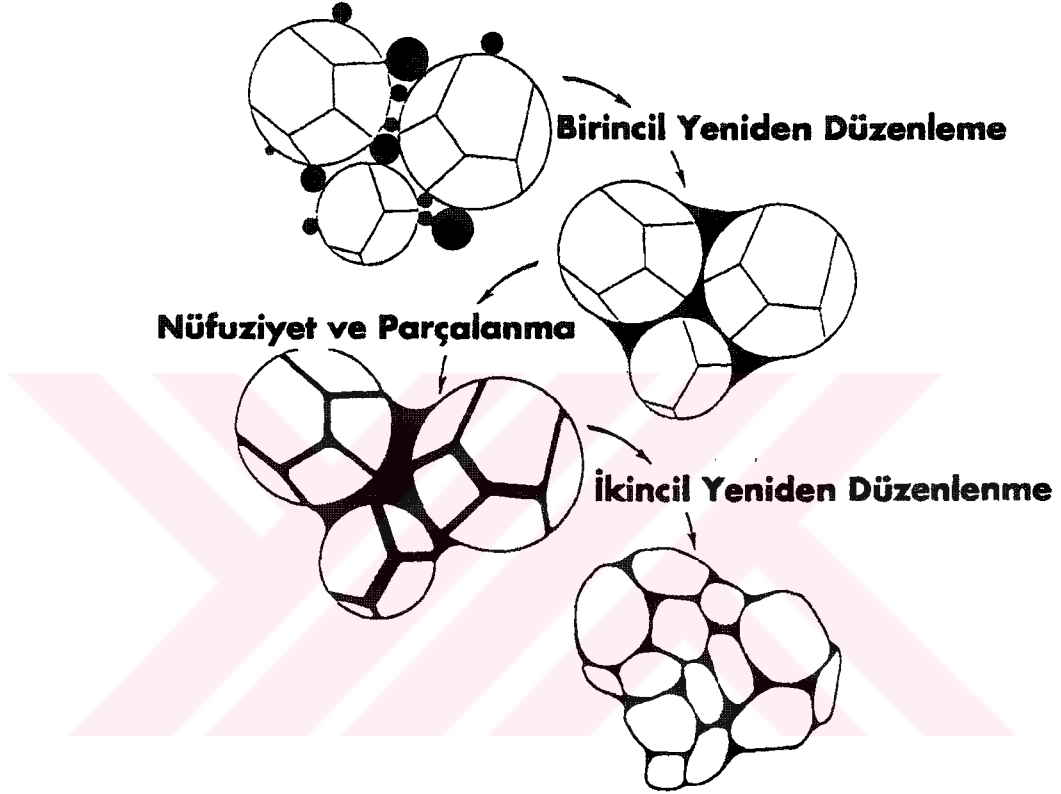
Sıvı ayrıca bir arada bulunan parçacıklara atak yaparak bu çok kristal parçacıkları ayırır ve bu şekilde paketlenmeyi artırır. Yeniden paketlenme büyük parçacıklar arasında küçük parçacıkların Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi yeniden dağılımı yolu ile takip edilir.

Cannon ve Lenel'e dayanarak Kingery bu süreci modellemiş ve zamana bağlı olarak yeniden düzenlenme çekilmesi öngörmüştür.

$$\Delta L / L_0 = R^{-1} \cdot t^{1+y} \quad (3.1.)$$

Burada R katı parçacık yarıçapı, $\Delta L / L_0$ numune boyutlarındaki değişimin başlangıç boyuta oranı ve t izotermal sinterleme süresidir. Sinterleme esnasında, kapiler ve viskoz akıştaki azalmayı düzeltmek için 1+y üssü kullanılmıştır.

Yeniden düzenlenme aşamasını etkileyen faktörler; parça boyutu, dihedral açı, ıslatma yaş yoğunluk ve gözenekliliktir. Eşitlik 3.1.'den küçük parça boyutunun çekilmeyi arttırdığı açıkça görülebilir. Düşük dihedral ve temas açılarında yüksek çekilme hızları gözlenir. Kaba parçacık yüzeyleri mekanik olarak birbirine bağlanma ile sonuçlanır ve dolayısıyla gözenekli bir yapıya neden olacak şekilde, ya yeniden düzenlenmeyi geciktirir ya da engel olur.



Şekil 3.5. Yeniden düzenlenme ve çok kristal parçacıkların parçalanmasının şematik Diyagramı [9]

Yaş yoğunluğun etkisi çok daha karışıktır. Gerçekten yüksek yaş yoğunluklarda parçacıklar hareket etmek için serbest değildir ve kılcal kuvvetler yeniden düzenlenmeye çok az katkıda bulunabilirler. Düşük bir yaş yoğunlukta ise, yapı gözeneklidir ve daha az gözenek yoğunluğundan daha yüksek yoğunluklara ulaşmak için uzun zamanlar ve/veya yüksek sıcaklıklar gereklidir.

Gözenek oluşumu, düzenli olmayan yeniden düzenlenmeye ve daha az gözenek yoğunluğunda daha yüksek ortalama gözeneklilik ile sonuçlanan geniş kılcal boşluklara sıvı akışına bağlıdır. Huppmann ve arkadaşları W-Cu sisteminde parçacık paketlenmesinin ve uniform karıştırmanın yeniden düzenlenme kademesinde başlıca parametreler olduğunu göstermişlerdir.

Bu durum ayrıca W-Ni-Cu alaşımlarında genişletilmişlerdir. Hupmann ve arkadaşları yeniden düzenlenmenin, sürekli olamayan bir süreç olduğunu gözlemlemişlerdir. Direngen volfram iskeletinin oluşumundan sonra parçacıkların küçük bir kısmı ya da grubu yeniden düzenlenmek için serbesttirler.

Shatt ve arkadaşları W-Ni sistemine ait çalışmalarında kompaktlanma esnasında tane sınırlarında dislokasyon yığılmasının eriyiğin nüfuziyetini kolaylaştıran tane sınırı enerjisindeki artış ile sonuçlandığını belirtmişlerdir. Hacimce %30-35 gibi yüksek sıvı içeriklerine tam yoğunlaşma yeniden düzenlenme aşamasında sağlanabilir. Sıvı içeriği azaldıkça çözünme-yeniden çökme gibi diğer sinterleme süreçleri devreye girer. Bununla beraber, W-Ni-Fe gibi volframın Ni-Fe iç düzey fazında çözünebilir olduğu ağır alaşım sistemlerinde düşük ısıtma hızlarında yeniden düzenlenme aşamasından önce, önemli derecede katı hal sinterlemesi yer alır [1-10].

3.3. W Ağır Alaşım Sistemleri ve Denge Diyagramları Açısından Etüdü

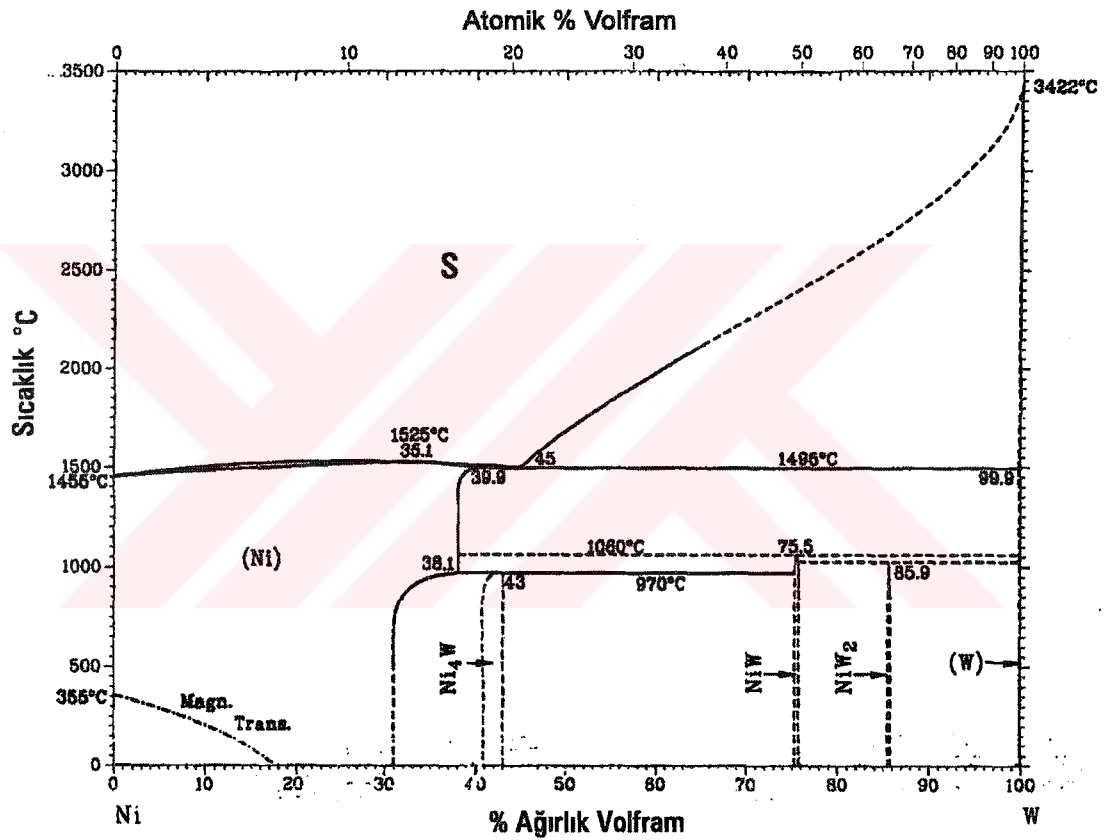
Sıvı faz sinterlemesi sert metallerin, ağır alaşımların, kontaktör malzemelerin, çeşitli seramik malzemelerin ve daha pek çok malzemenin üretimi için oldukça önemli bir prosesdir. Çekme ve/veya tane büyümesine neden olan bir çok değişik mekanizma hala çok net bir şekilde anlaşılamamıştır [11].

Sıvı faz sinterleme teorisi çözünmüş atomların matris içerisinde difüzyonu yada tane yüzeyinde çözünme ve çökme reaksiyonları ile kontrol edilen büyüme kinetiği temeline dayanır. Bu teoriye göre, yeterli bir ısıtma işlem sonrası, tane boyutu dağılımının, büyüme kinetiği için olan predominant kontrol mekanizması ile belirlenen, sabit karakteristik bir fonksiyona yaklaştığı tahmin edilmektedir. Bunun ötesinde teori ortalama tane boyutunun ısıtma işlem süresi ile arttığını göstermektedir [12].

Geçiş elementlerinin çok küçük miktarlarda ilavesi W, Mo ve Ta gibi refrakter metallerin sinterleme proseslerini ivmelendirir. Aktive edilmiş sinterleme prosesi olarak adlandırılan bu proses için, Ni'in en efektif aktive edici olduğu tesbit edilmiştir. Aktive edici Ni sayesinde W'ın artırılmış difüzyonu, aktive edilmiş sinterleme için en fazla kabul edilen mekanizma olarak görülmektedir.

Buna göre kompkatların yoğunlaşma mekanizması Ni katkısının miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ağır alaşımların mekanik özellikleri, sıvı faz esnasında oluşan mikroyapıya bağlıdır[14]. Bu nedenle W-Ni sisteminin yoğunlaşma prosesi esnasında Ni miktarının ne derece etkin olduğunun tesbit edilebilmesi açısından oldukça önemlidir [13].

Keşfedilmiş olan Ni-W denge diyagramı, 3 adet ara bileşimle karakterize edilir ve Ellinger, Walsh ve Poulsen'in çalışmalarına dayanır [17]. Şekil 3.6.'da Ni-W faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.6. Ni-W faz diyagramı [17]

Ellinger'e göre W'ın Ni içerisindeki çözünürlüğü 1495 °C olan ötektik sıcaklığında (at. Ağ.) %17,5'dan 970 °C'deki peritektoid sıcaklığında (at. Ağ.) %16,4'e düşer . Ni katı çözeltilisindeki en büyük düşüş, 970 ve 800 °C sıcaklıkları arasında (at. Ağ.) %16,4 ile %13,1 bileşimlerindeki W'dan meydana gelir. 800 ve 500 °C arasında (at. Ağ.)%13,1 ile %11,8 bileşimlerinde ise W'da çok daha düşük çözünürlük değişiklikleri meydana gelir [17].

Kozma, Ni'in W içerisindeki çözünürlüğünün 1927 °C'de (at. Ağ.) % 0,6 Ni'den 1187 °C civarında %0,05'e düştüğünü belirterek değişik sıcaklıklar için çözünürlük değerlerini bildirmiştir [17].

Öte yandan keşfedilmiş olan faz diyagramında, 1640 °C'de (at. Ağ.) %0,46 Ni'in çözünürlük değeri, 1495 °C'deki %0,3 Ni'e göre ayarlanmıştır.

Ni fazındaki Curie sıcaklığının, W içeriğinin artmasıyla düştüğü tesbit edilmiştir. Hansen tarafından ortaya çıkarılan data bu oluşum çerçevesinde kabul edilmiştir ve Nash'ın şu anda kabul edilen değeri olan, Ni'in Curie sıcaklığının 355 °C olarak değiştirilmesi haricinde, keşfedilen diyagramda birleştirilmiştir.

Poulsen'in çalıştığı sistemdeki çok oksijen kalıntılarının varlığı, NiW₂'nin oluşumu açısından oldukça hassas bir durumdur.

Ni₄W'ın 970 °C'de nikelce zengin katı çözelti (γ) ve volframdan peritektoid olarak dönüştüğü düşünülmektedir. Daha sonra yapılan çalışmalarda ise, Ni₄W ve Ni katı çözeltisinden peritektoid olarak Ni₆W'ın varlığı oldukça şüphelidir. Öte yandan Poulsen ve arkadaşları tarafından, saf nikel matrisi içerisine yerleştirilen W tellerinden ibaret olan fiber takviyeli kompozit malzemeler üzerine yapılmış deneysel çalışmalarda, Ni₄W'ın yanısıra iki katı fazın varlığını göstermişler ancak Ni₆W'dan hiç bahsetmemişlerdir.

1093 ve 1038 °C'ler arasında bir sıcaklıkta Nikel katı fazı (γ) ile W'dan meydana gelen ortorombik kristal yapısı ile karakterize edilen NiW katı çözeltisi, 1040 ve 1010 °C'ler arasında bir sıcaklıkta ise NiW₂ katı çözeltisi bulunmaktadır.

Bu nedenle 970 °C'deki reaksiyon %43 W (ağ.) bileşimindeki Ni₄W'ın Ni katı çözeltisi ve NiW'dan oluşabilmesi için peritektoid bir bir oluşum olması gerekmektedir. Ni₄W'ın homojenlik aralığı sıcaklık değiştikçe genişlemektedir. Bu aralık 800 °C'de %41 ile %43 W aralığına ulaşır.

%40 W içeren Ni zengini katı çözelti 1495 °C'de çok az Ni içeren, W zengini katı çözelti ile denge halindedir. Nikel zengini katı çözeltinin likidüsü %35 ile 1525 °C'ye ulaşır. 1495 °C'de ötektik yapar ve %45 W içerir. Burada sıvı faz Ni katı çözeltisi ve W'a dönüşür.

Çoğu volfram ağır alaşımları bileşenlerden birinin sıvı oluşumuna kadar neredeyse tam yoğunluğu ulaşır. Sıvı oluşumundan sonra, mevcut sıvı, W tanelerini ıslatır ve yoğunlaşmayı kapılar kuvvetlerle sağlar. Bu kademe yeniden toparlanma olarak adlandırılır [15].

Ağır alaşımlarda W taneleri sıvı içerisinde çözünürlük gösterir. Ayrıca sıvı oluşumu tane şeklinin oluşumunda, tercihli çözünmeye neden olarak keskin köşe ve kenarların yuvarlaklaşmasını sağlar.

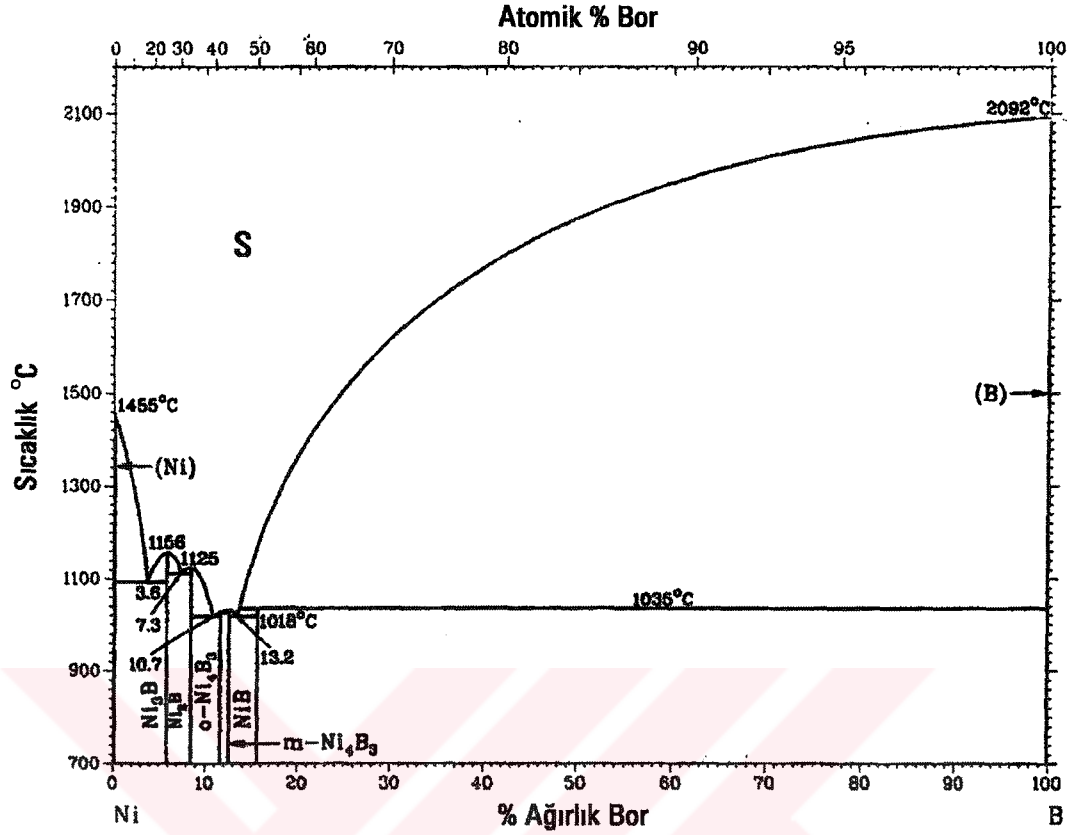
Buna ilaveten, küçük W taneleri sıvılaşmış olan matris içerisinde selektif olarak çözünür, dağılır ve daha büyük W taneleri üzerinde yeniden çöker. Buna çözeltinin yeniden çökmesi veya Ostwald oluşumu mekanizması denir. Sıvı faz esnasında; yeniden toparlanma, çözünme-yeniden çökme, tane şekli oluşumu, Ostwald oluşumu, birleşme aşamaları sinterleme esnasında artarda olurlar ve mikro yapının modifikasyonunu ve yoğunlaşmayı sağlarlar. Nihai mikro yapı, katı matris içerisinde dağılmış (20-60µm) daha büyük W tanelerinden ibarettir [16].

Hansen ve Aderko (1958) yılında göstermişlerdir ki, nikelin ergime sıcaklığı % 4-13 B katkısı ile 1453 °C'ten sırasıyla 1140 ve 990 °C'ye düşürülebilmektedir. Ni-B sistemi 5 Adet intermetalik bileşikten (Ni_3B , Ni_2B , ortorombik ve monoklinik Ni_4B_3 ve NiB) ve fcc(Ni) ve rombohedral (β) terminal katı çözeltilerden oluşmaktadır. Şekil 3.7.'de Ni-B faz diyagramı görülmektedir.

Keşfedilmiş olan faz diyagramında öncelikli olarak Schobel'in çalışması temel alınmıştır [17]. % ağı. 20 B'dan daha büyük olan bileşimlerin likidüs sıcaklığı, 30'dan 100 °C'ye kadar kesin değildir.

Terminal elementlerin karşılıklı katı çözünürlüğü düşük ve intermetalik bileşiklerin homojenleşme aralığı oldukça dardır. 1093 °C'deki ötektik sıcaklığında B'un maksimum çözünürlüğünü %0,03 (atomik ağırlık) şeklinde bir değer olarak vermiştir.

Ortorombik Ni_4B_3 ve monoklinik Ni_4B_3 'e tekabül eden bileşimlerdeki alaşımların ergime sıcaklığı sırasıyla 1025 ve 1031 °C'dir., ve bu bileşiklerin ötektik sıcaklıkları bitişik bileşiklerle çok az değişir. NiB bileşiği sıvı faz ve B'un 1035 °C'deki peritektik reaksiyonu ile oluşur.



Şekil 3.7. Ni-B faz diyagramı [17].

NiB kompozit tozları üzerine yapılan laboratuvar çalışmalarında, 1170 °C’de alev püskürtülmüş ve eritilmiş kompozit tozların %2-5-10 ve 15 B içeriklerine göre sırasıyla 250, 500, 1200 ve 1450 kg/mm² mikro sertlik gösterdiği gözlenmiştir.

Altlık olarak kullanılan malzemenin örtüsünün çok iyi olduğu ve kaplamanın aşınmasının tüm kompozitler için oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

Ni/Al kompozit tozlar, Ditrich (1965) ve Longo (1966) tarafından bildirildiği üzere alev veya plazma püskürtme uygulamalarında kendine yer bulmuştur. Nikel aluminite kompozit kaplamalar diğer metaller için oldukça iyi bir taban oluştururlar.

Yüksek sıcaklık alaşım tozlarında çok ince metal kaplamalarının, sinterlemeyi aktive ettiği ve daha kısa sürelerde ve/veya daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklu malzemelerin üretilmesine olanak verdiği bilinmektedir [11-17].

3.4. Kompozit Volfram Tozlarının Üretilmesi

Toz aşamasında, minor bileşiklerin yapı içerisinde homojen olarak dağılmış olması sinterleme davranışlarını, dolayısıyla sinterlenmiş ürünün özelliklerini ve yoğunluğunu doğrudan etkileyen bir faktördür [20,21]. Günümüzde, toz metalurjisi endüstrisi, kompozit tozların üretilmesinde, önalaşımlanmış tozları ya da ayrı ayrı tozların karıştırılması ile elde edilmiş toz karışımlarını kullanır [22,23]. Metal tozlarını, alaşım elementi ile uniform ve yüzeyden sıyrılamayacak şekilde akımsız kaplama yolu ile kaplamak ilgi çekici bir teknik olarak alternatif oluşturmaktadır[20].

Bu teknik; sinterleme sürecinde difuzyon mesafesini azaltması nedeniyle karışık tozların üretilmesi esnasında karşılaşılan problemleri engeller. Toz metalurjisi teknikleri ile üretilcek olan karmaşık şekilli parçaların üretiminde oldukça önemli olan yoğunluk daha isotropik bir davranış gösterir.

Geleneksel yöntemlerle, elementel haldeki tozların harmanlanması ile elde edilen volfram ağır alaşımlarında, volfram ve metal fazları arasındaki yüksek gravitasyon farkı, yüksek volfram içeriğine bağlı olarak matriks fazının homojen olarak dağılmasına engel olur. Nikel, bakır, kobalt bazı bölgelerde zenginleşirken bazı bölgelerde fakir bir halde bulunabilir. Direk volfram-volfram temasları genellikle önlenemeyecek bir durumdur ve bu temas noktaları kompozit malzeme içerisindeki en zayıf noktalardır. Ve en önemlisi bu noktalar, malzemenin servis koşullarında tercihli çatlakların başlayabileceği noktalardır. Bütün bunlar volfram ağır alaşımının düşük mukavemet ve sünekliğine sebep olmaktadır.

Ağır alaşımların mikroyapılarını iyileştirmek ve özelliklerini geliştirmek için pek çok teknik kullanılmaktadır. Örneğin matriks fazının porozitesinin azaltılması veya giderilmesi için post-sinter işlemi, sıcak isostatik presleme (HIP), segregasyonun önlenmesi için sinterleme sonrası kontrollü soğutma bunlara örnek olarak verilebilir. Ancak hiçbir volfram-volfram temasını engelleyemeyeceği için istenilen sonuçların elde edilebilmesi için yeterli değildir [24].

Tozların kaplanması için plazma, akışkan yatak, PVD, CVD gibi pek çok yöntem kullanılabilir. Bu ve benzer bir çok tekniğin yanında kompozit toz malzemelerin üretiminde gerek proses verimliliği gerekse uygulama kolaylığı açısından akımsız kaplama tekniği oldukça cazip gözükmemektedir [24-27].

3.4.1. Volfram Tozlarının Akımsız Nikel Kaplanması

Nikel, kaplama için çok ideal bir elementtir. Nikel sinterleme esnasında çözünürlük ve ıslatma için çok önemlidir. Ancak akımsız kaplama yolu ile nikeli saf halde sisteme eklemek mümkün olmadığından, nikel NiP veya NiB bileşiği halinde sisteme girer. Bu nedenle Ni, sisteme ilave edilen indirgeyici ajanın cinsine göre fosfor veya bor ile beraber kaplanır.

Ancak volfram ağır alaşımlarında fosforun sisteme girmesi mekanik özellikler açısından çok olumlu ve tercih edilebilen bir bileşik değildir. Literatürde bu konu ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bunun yanı sıra NiB filmleri NiP filmlerine nazaran daha sünek ve daha iyi bağ yapma kabiliyetine sahiptirler [25].

3.5. Akımsız Kaplama

“Akımsız metal kaplama” terimi akımsız Nikel kaplama prosesinin yaratıcıları olan Brenner ve Riddel tarafından, dış bir kuvvet olan elektrik akımı olmadan yüzeyin metalle kaplanmasını sağlayan otokatalitik reaksiyonu tanımlama için verilmiş bir isimdir. Proses esnasında, kaplayan metalin kendisi; kaplamanın devam edebilmesi için bir katalist olarak davranır. Kalın ve porozitesiz bir kaplama tabakasının üretilmesi için akımsız kaplama tercih edilir.

Oto katalitik olarak kaplaması yapılabilecek olan metaller Ni, Co, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru ve Sn'dir. Bunların yanı sıra pek çok alaşım da kaplama yapmak üzere kullanılabilir. Örneğin; Nikel, P, B, V, Mo, W, Mn, Re, Fe, Zn ve Ti ile beraber kaplanabilir.

Otokatalitik olarak kaplanabilecek diğer alaşımlar içerisinde CuNi, CuCo, CuCd, CuAu, PdNiP, PdCoP, PdZnP, AuAg, AuSn ve AuIn sayılabilir. Yukarıda belirtilen metal ve alaşımlardan, akımsız Ni ve Co (ve bunların alaşımları), Cu ve Au endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılan ve en çok tercih edilenlerdir.

19 yy'ın ilk yarısında, metal biriktirme uygulamaları öncelikli olarak dekoratif amaçlı kaplamalardan ibaretti, ancak daha sonra kaplamanın özelliklerine göre daha fonksiyonel amaçlı olarak yapılmaya başladı. Endüstriyel anlamda yüzey kaplama, korozyona, aşınmaya dayanıklılık ve benzeri bir çok amaçla yapılmaktadır [26-29].

3.5.1. Akımsız Kaplama Banyoları ve Banyo Bileşenleri

Akımsız banyo bileşenleri, metal iyonlarının sulu bir çözeltisi, indirgeyici ajan(lar), birleştirici ajan(lar) ve banyo dengeleyici(ler)den ibaret olup spesifik metal iyonu konsantrasyonu, sıcaklık ve pH aralıklarında çalışır.

Konvansiyonel akımlı kaplamalardan farklı olarak kaplama için elektrik akımına ihtiyaç yoktur. Akımsız kaplama banyoları, malzemenin tüm konturlarında kenar ve köşeler gözetmeksizin kaplamanın yapılmasını sağlar. Keskin bir köşe, kör bir çukurla aynı kalınlıkta kaplanır.

Kaplanacak olan asıl malzeme, doğal olarak katalitik olmalıdır. Özenle hazırlanmış bir çalışma numunesi katalize edilmiş bir yüzey sağlar ve akımsız kaplama banyosuna daldırılır daldırılmaz uniform bir kaplama başlar. Akımsız metalin (Ni, Cu) çok az bir miktarı bile reaksiyonu katalize etmek için yeterlidir, bundan dolayı orijinal yüzey kaplandıktan sonra çökme artık otokatalitiktir. Eğer hava veya oluşan gaz, kör bir delikte hapis olur veya yüzey gerilimini düşürecek olursa, bu durum bu tür alanların kaplanmasına engel olur.

Akımsız kaplamada; metal iyonları indirgeyici kimyasal ajanların, ki bunlar elektron vericidir, hareketleriyle metale indirgenir. Metal iyonları elektron vericileri ile reaksiyona giren elektron alıcılarıdır. Malzemenin kendisi (numune veya metal yüzey) indirgeyici ajanın oksitlenmesini engellemeyerek akımsız kimyasal reaksiyonu ivmelendiren katalisttir.

Metal iyonu ve redükleyicinin konsantrasyonu, uygun oran ve kaplama banyosunun tüm kimyasal dengesinin sağlanabilmesi için yakından takip ve kontrol edilmelidir. Akımsız kaplama oranı, sıcaklık, pH ve metal iyonu /indirgeyici konsantrasyonu ile kontrol edilir. Her bir kaplama reaksiyonu, banyonun çalıştırılabileceği optimum aralıklara sahiptir.

Birleştirici ajan(lar); pH'ın dengede tutulabilmesi için bir körük vazifesi görür ve çözeltiye geçecek serbest metal tuzları iyonun kontrolünü sağlar. Dengeleyici(ler); akımsız banyonun potansiyel doğal bozunmasını geciktirerek, katalitik bir inhibitör görevi görür.

Dengeleyici çok az miktarda; 10 ppm mertebesinde kullanılır, çünkü akımsız banyo sisteme katılan dengeleyiciye belli bir oranda tolerans gösterir. Dengeliyici malzeme(ler)nin fazla kullanılması kaplama oranının düşmesine, banyo ömrünün azalmasına ve düşük metalurjik kaplama özelliklerine sebep olur.

Banyo içerisindeki impüriteler, organik kalıntılar, kaplama özellik ve görüntüsüne etki ederler. Yabancı inorganik iyonlarda benzer etkiler gösterirler. Uygun olmayan denge ve kontrol, kaplama pürüzlülüğüne, poroziteye, nihai renkte değişikliklere, yabancı inklüzyonlara ve zayıf adhezyona sebep olur [18].

3.5.2. Akımsız Nikel Kaplama

Akımsız kaplama Brennel ve Riddel tarafından keşfedilmişse de, akımsız NiP kaplaması pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. NiP filminin değişen banyo koşullarında kolayca kontrol edilebilmesi ve NiP filminin içerisindeki diğer metallerin de kolayca çöktürülebilmesi, bunun temel nedenidir.

NiP filminin yapısının ve özelliklerinin, örneğin elektrik direncinin, manyetik özelliklerinin, korozyon direncinin değiştirilebilmesi fosfor içeriğinin ayarlanması ile sağlanabilir. Yüksek spesifik dirence ve düşük termal direnç katsayısına sahip amorf bir film, fosfor içeriğinin optimize edilmesiyle kolayca elde edilebilir.

Eğer banyoda indirgeyici ajan olarak borohidrid ve dimetilaminboran kullanılırsa, NiP filmi yerine NiB filmleri elde edilir. NiB filmlerinde ağırlıkça % 0,7 B içeriğiyle neredeyse saf Ni filmi elde edilebilir. Bu tür filmler, daha sünek, daha iyi bağ yapma ve NiP filmlerinden daha fazla işlenebilme özelliklerine sahiptir. Amorf NiB filmleri daha yüksek B içeriği ile sağlanabilir (> % 0,6) [18].

3.5.2.1. Akımsız Nikel Kaplama Banyoları

Akımsız nikel kaplama çözeltileri; farklı fonksiyonlardaki değişik kimyasalların karışımından ibarettir.

Akımsız nikel kaplama banyoları şu bileşenlerden ibarettir;

- Nikel kaynağı, genellikle; nikelsulfat ve nikelklorid
- İndirgeyici ajan, nikelin indirgenmesini gerçekleştiren elektronları sağlar.

- Birleştirici ajan, reaksiyon için gerekli serbest nikeli kontrol altında tutar.
- K r kleyici ajanlar, kaplama esnasında açığa çıkan hidrojen nedeniyle banyoda meydana gelen pH değişikliklerine karşı dengeyi sa lar.
- İvmelendiriciler, reaksiyonun hızının arttırılmasını sa lar.
- İnhibitörler, indirgemenin kontrol altında tutulmasını sa lar.
- Yan  r nlerin reaksiyonu

Akımsız nikel kaplama banyosunun ve kaplamanın özellikleri bu bileşenlerin kompozisyonları ile belirlenir.

Akımsız nikel banyoları dört grupta toplanabilir:

- Alkalın, nikel-fosfor
- Asit, nikel-fosfor
- Alkalın, nikel-boron
- Asit, nikel-boron

En çok kullanılan kimyasal indirgeyici ajan sodyum hipofosfit olup diğerleri, Sodyum borohidrid, n-dimetilaminboran (DMAB), n-dietilaminboran (DEAB) ve hidrazindir.

Alkalın nikel-fosfor kaplamaları genellikle sodyum hipofosfit ile indirgenir. Bu alkalın banyolar düşük sıcaklıklarda plastiklerin kaplanması için kullanılır.

Kaplamalar, elektrik endüstrisi için iyi lehimlenebilme sa lar ve bazı banyoların düşük çalışma sıcaklıklarına sahip olması nedeni ile maliyetleri d ş rt rl r. Fosfor içeriği banyonun çalışma sıcaklığı ile değişkenlik gösterebilirler.

Böyle bir banyonun bileşenleri şöyle sıralanabilir:

Nikel sulfat	30 g/l
Sodyum hipofosfit	30 g/l
Sodyum pirofosfit	60 g/l
Trietanolamin	100 ml/l
pH	10
Sıcaklık	30-35 �C

Yüksek sıcaklık alkalın nikel-fosfor banyosuna bir örnek ise;

Nikel sulfat	33 g/l
Sodyum sitrat	84 g/l
Amonyum klorid	50 g/l
Sodyum hipofosfit	17 g/l
pH	9,5
Sıcaklık	85 °C

şeklindedir.

Asit nikel-fosfor kaplaması % 88-94 arası nikel % 6-12 arası fosfor içerir ve çalışma sıcaklığı 77-93 °C arası olup, pH değeri 4,4 ile 5,2 arasındadır. İndirgeyici ajan genellikle sodyum hipofosfittir.

Çözeltinin pH'ı kaplamadaki fosfor miktarını kontrol eden faktördür. Genellikle pH yükseldikçe, fosfor miktarı azalır ve kaplamanın özellikleri buna bağlı olarak değişir. Düşük fosfor içeren kaplamalar (%6) tipik olarak , %9'luk alaşımlardan daha az korozyon direncine sahiptirler. Ayrıca %8'den fazla fosfor içeren kaplamalar manyetik değildir. pH 4'ün altına düştüğünde fosfor çökmesi durur.

Sıcaklık son kaplama sertliğinin belirlenmesinde en baskın faktördür. Orijinal malzemenin yapısının değişmemesi için sıcaklık seçimine özen gösterilmelidir. Ayrıca hidrojen kırılabilirliğini önlemek için düşük sıcaklıklar kullanılır.

Nikel fosfor kaplama kalınlığı 2,5 ile 250 µm arasında değişir. Kaplamaların kalınlık ölçümleri için manyetik cihazlar, mikrometreler, beta backscatter, x-ışınları floresansı kullanılır.

Aşağıdaki banyo asit hipofosfit indirgeyici banyosuna bir örnektir.

Nikel sulfat	28 g/l
Sodyum asetat	17 g/l
Sodyum hipofosfit	24 g/l
Kurşun asetat	0,0015 g/l
pH	4,6
Sıcaklık	82-88 °C

Alkalın nikel boron çözeltilerinde, ağırlıkça %5-6 ve %94-95 nikel içeren kaplamaların üretilmesi için kuvvetli bir indirgeyici olan sodyum borohidrit kullanılır. Bu yüksek alkalın banyolar pH 12-14 ve 90-95 °C sıcaklıklarda çalışır. Bu tür banyolar yüksek alkalın olmaları nedeniyle daha az kararlıdır ve banyo pH'nın 12'nin altına düşmesiyle bozunabilirler.

Aşağıdaki banyo sodyum borohidrit ile indirgenmiş akımsız nikel kaplama banyosuna bir örnektir.

Nikel klorit	31 g/l
Sodyum borohidrit	42 g/l
Etilendiamin %98	52 g/l
Sodyum borohidrit	1,2 g/l
Tallumnitrat	0,022 g/l
pH	14
Sıcaklık	93-95 °C

Asit nikel boron, banyo formülasyonuna bağlı olarak ağırlıkça % 0,1-4 oranında boron içerir. Akımsız nikelin boron içeriği, hem n-dimetilaminboran (DMAB) hem de dietilaminboran (DEAB) ile indirgenir. Banyo parametreleri, 4,8-7,5 pH ve 65-77 °C arasında değişen çalışma sıcaklığına bağlıdır.

DMAB ve DEAB ile indirgenen kaplamalar 1350 °C civarında yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. %1'den daha az boron içeren banyolar iyi kaynak ve iyi ultrasonik bağ yapma karakterine sahiptir.

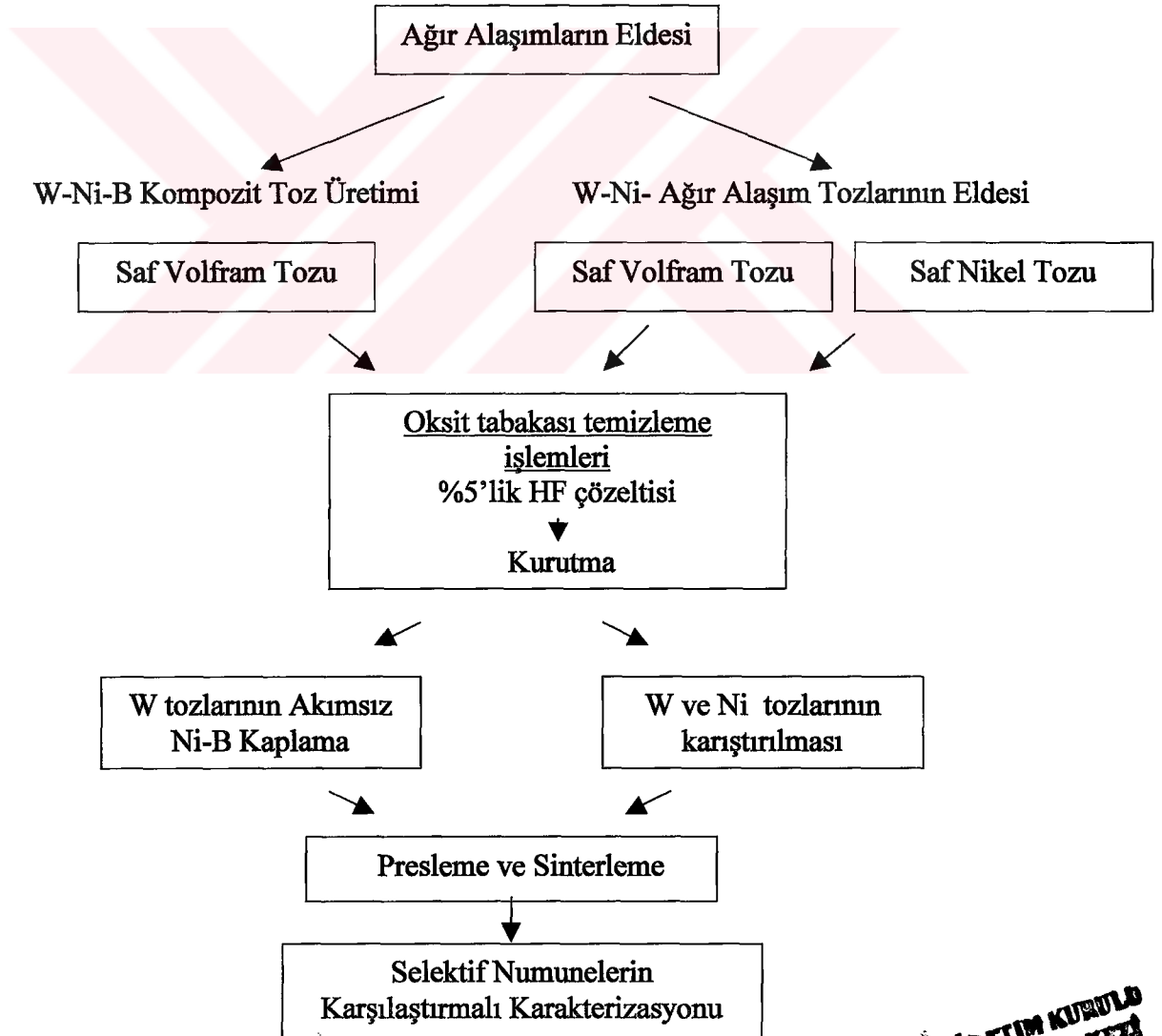
Tipik bir DMAB indirgeyici banyosu;

Nikelsulfat	25 g/l
Sodyum asetat	15 g/l
DMAB	4 g/l
Kurşun asetat	0,002 g/l
pH	5,9
Sıcaklık	26 °C

şeklindedir [18-29].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sunulan tez çalışmasının kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda akımsız kaplama yolu ile elde edilen W-Ni-B ve karıştırma sureti ile elde edilmiş olan W-Ni ağır alaşım tozlarının 1300 °C - 1490 °C arasındaki sıcaklıklarda karşılaştırmalı sinterleme çalışmaları yapılmış ve elde edilen sinter numuneleri selektif olarak karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Şekil 4.1. deneysel çalışmalarla ilgili akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmalara ait akış şeması

4.1. Başlangıç Toz Özellikleri

Deneysel çalışmalarda W ve Ni tozları kullanılmıştır. Volfram Herman C. Starck™ firmasından temin edilmiş olup redüksiyon yolu ile üretilmiş ve ortalama parçacık boyutu 6µm seviyesinde olup safiyeti 99.9 seviyesindedir. Başlangıç toz özelliklerinin daha net anlaşılabilmesi amacıyla herhangi bir ön işlem yapılmamış volfram tozları SEM’de incelemeye tabi tutulmuştur. Bu toza ait görüntüler Şekil.4.2.’de verilmiştir.

Şekil 4.2. herhangi bir ön işlem yapılmamış olan volfram tozlarının SEM’deki ikincil elektron görüntüsüdür. Şekil 4.2. a)750 büyütmede, b)5000 büyütmede çekilmiş fotoğraflardır. Yapılan çalışma ve SEM’de alınan görüntü neticesinde volfram tozlarının karakteristik poligonal tane yapısını gösterdiği ve çok ince olması, nedeniyle de aglomere olma eğiliminde olduğu gözlenmiştir.

Elementel toz karıştırma yoluyla hazırlanan W-Ni alaşımlarında alaşım katkısı olarak kullanılan Ni Tozu ise karbonil yöntemi ile üretilmiş olup, ortalama tane boyutu 10µm’nun altındadır.

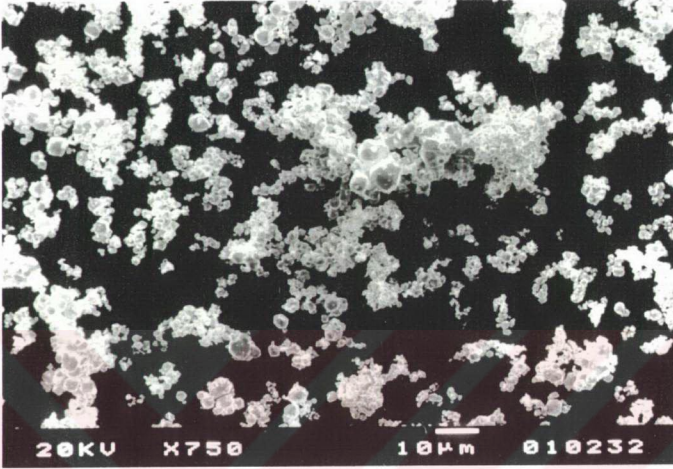
4.2. Başlangıç Tozlarının Hazırlanması

Redüksiyon yolu ile elde edilmiş saf volfram tozları, atmosferik koşullar nedeniyle üzerlerinde ince bir film halinde oksit tabakası bulundurlar. Deneysel çalışmalarda, kaplama kalitesinin ve randımanının yeteri kadar iyi olabilmesi için volfram tozları, kaplama yapılmadan önce yüzey temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur.

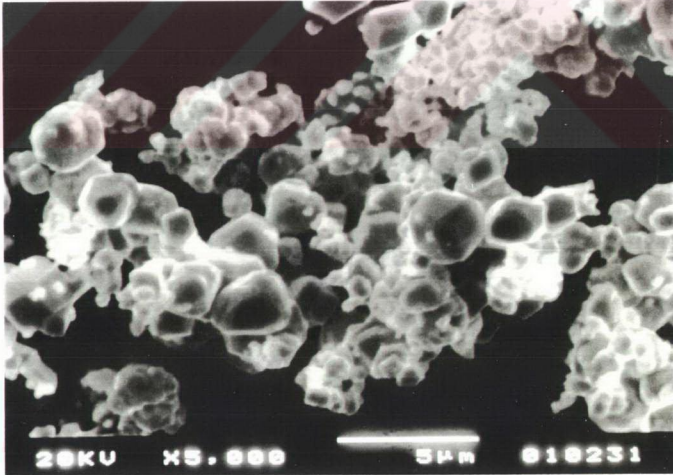
Bu amaçla volfram tozları %5’lik HF çözeltisinde 10 dakika süre ile karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve mevcut oksit tabakasının kırılması sağlanmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Çözeltiden alınan volfram tozları saf su ile yıkandıktan sonra etüvde, 40 °C’de 24 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır.

Yapılan çalışmanın sonuçlarının irdelenebilmesi amacıyla yüzey temizleme işlemi sonrasında tozlar SEM’de incelenmiştir.

a)



b)



Şekil 4.2. Yüzey temizleme işlemi öncesi volfram tozlarının SEM'deki ikincil elektron görüntüsü a) 750 büyütme b) 5000 büyütme

Yüzey temizleme işlemi sonrasında SEM’de incelemeye tabi tutulan volfram tozlarının ikincil elektron görüntüsü Şekil 4.3’de görülmektedir. Şekil 4.3. a)750 büyütmede, b) 5000 büyütmede çekilmiş fotoğraflardır. SEM fotoğraflarından görüldüğü üzere, boyut dağılımı nedeniyle zaten aglomere olma eğilimi gösteren volfram tozları yıkamanın etkisiyle aglomere olmuşlardır. Ancak volframın karakteristik bir özelliği olan poligonal toz yapısı burada daha iyi anlaşılabilir.

Aglomerasyonun önlenmesi amacıyla volfram tozları el havasında dövülmüş ve eleme işlemine tabi tutulmuştur.

Karıştırma suretiyle elde edilecek olan ağır alaşımda kullanılacak olan Ni tozu ise herhangi bir oksit filmi ihtimaline karşı, W tozlarının tabi tutulduğu ön temizleme işlemlerine tutulmuş ve kurutma sonrası yine aglomerasyona karşı havanda dövülmüş ve elekten geçirilmiştir.

4.3. Kaplanmış Toz Üretimi ve Kaplanmış Tozların Karakterizasyonu

Yüzey temizleme işlemleri tamamlanan volfram tozlarının akımsız Ni kaplama banyosunda kaplanabilmesi için öncelikli olarak uygun banyo koşulları optimize edilmiştir.

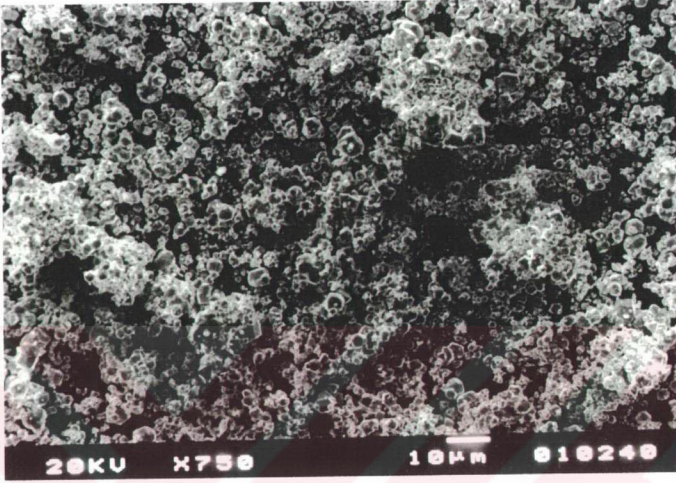
Bu çalışmalarda değişik pH koşullarında kaplama deneyi çok kez tekrarlanarak uygun banyo bileşenleri ve koşulları tespit edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan Ni kaplama banyo şartları:

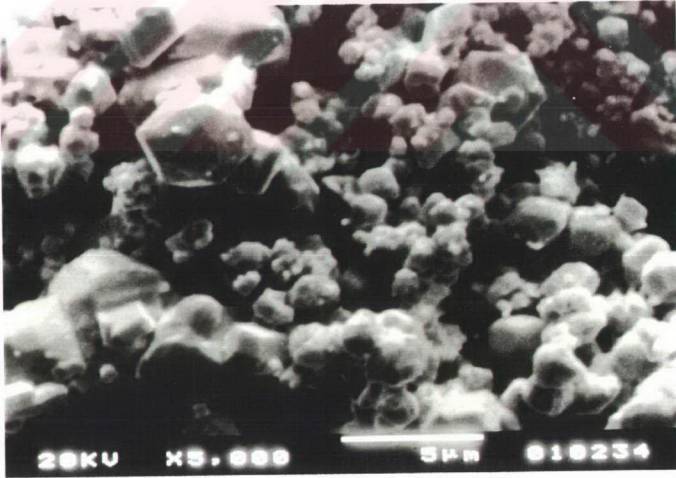
Nikel sulfat	24 g/l
Sodyum asetat	22 g/l
DMAB	10 g/l
pH	7,5
Sıcaklık	35 °C

Burada Nikel sulfat nikel kaynağını sağlayacak olan metal tuzudur.

a)



b)



Şekil 4.3. HF sonrası volfram tozlarının SEM’deki ikincil elektron görüntüsü
a)750 büyütme b)5000 büyütme.

Sodyum asetat birleştirici ajan olup çözeltiye geçecek olan serbest metal tuzu iyonlarının kontrolünü sağlamakta ve aynı zamanda körük vazifesi görerek pH'ı dengede tutmaktadır. DMAB metal iyonlarının metale indirgenmesini sağlar. Deneysel alışma koşulları %85 W %15 Ni-B kompozit toz üretimine göre optimize edilmiştir.

Deneysel alışmalar 250 ml ölçekte, 10,2gr volfram tozunun kaplanması üzere yapılmıştır. 250 ml ölçekte hazırlanan kaplama banyosu manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 25 °C'ye gelinceye kadar karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık 25 °C'ye ulaştığında yüzey temizleme işlemine tabi tutulmuş olan volfram tozu 10,2 gr olarak sisteme ilave edilmiştir. Banyonun alışma sıcaklığı 35-40 °C arasındadır. Sistem çalıştığı sürece banyonun çalışma sıcaklığının bu seviyenin üstüne ıkıması için maksimum çalışma sıcaklığı bu değerlere göre sabitlenmiştir

Deney süresi bu şartlar ve bu ölçekteki banyo koşullarına göre 45-60 dk arasındadır. Bu süre sonunda başlangıç banyo konsantrasyonunda nikel varlığı ile yeşil olan çözelti rengi, tamamen renksiz bir hale gelir. Kaplama esnasında sistemden H₂ gazı çıkışı olmaktadır. Reaksiyon sonunda sistemin pH'ı 7,5'dan 6'ya düşmektedir.

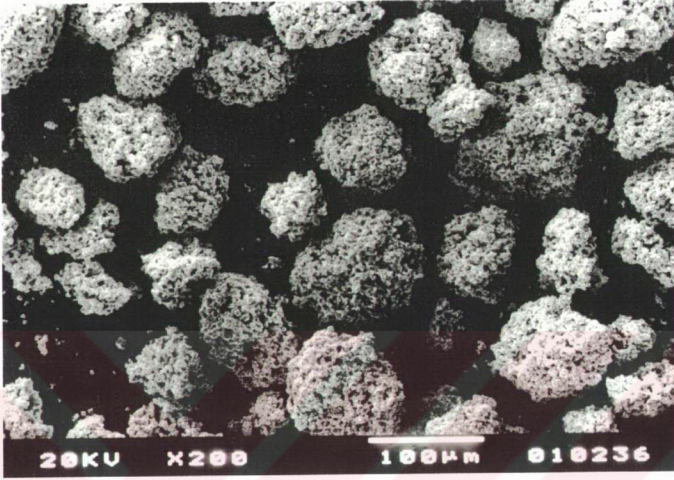
Kaplama sonrasında elde edilen tozlar saf su ile yıkanarak, etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan tozların kaplama sonrasında ne tür değişiklikler gösterdiğini tesbit etmek amacıyla SEM'de incelemeler yapılmıştır. Çeşitli bölgelerden EDS analizi alınmıştır.

SEM'de yapılan incelemelerde, kaplanmış tozların genel yapısı ve morfolojik görüntüsünün başlangıç tozlarından oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. şekil 4.4. kaplanmış tozların SEM'de tesbit edilmiş ikincil elektron görüntüleridir.

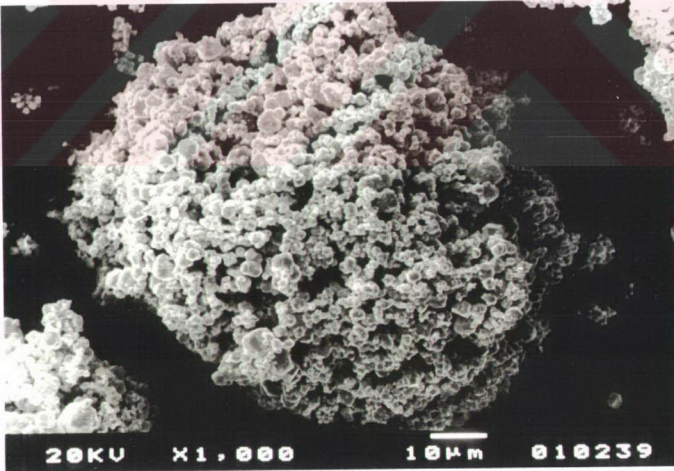
Öncelikli olarak 200 büyütmedeki genel görüntüde tozların eş boyutlu, ortalama 100μm boyutunda aglomere gruplar meydana getirdiği ve daha yüksek büyütmelerde aglomere üzerindeki parçacıklar kaplamanın etkisiyle poligonall ve keskin köşeli volfram toz parçacıklarının daha yuvarlak bir yapı halini aldığı gözlenmiştir.

Kaplanmış tozlarda Ni kaplama tabakasının varlığını tesbit etmek amacıyla çeşitli bölgelerden EDS analizi alınmıştır. şekil 4.5. a) kaplanmış tozların 2000 büyütmedeki genel görüntüsünü ve b) tane üzerinden EDS analizi alınan bölgeyi göstermektedir.

a)



b)



Şekil 4.4. Kaplanmış tozların SEM’de tesbit edilen ikincil elektron görüntüleri
a)200 büyütmede genel görünüm b) 1000 büyütmede tek bir aglomere yapısı

EDS analizi kaplamanın bileşimini değil sadece sistem içersisindeki bileşenlerin varlığının tesbiti amacıyla kullanılmıştır. Bu tanelerden alınan EDS analizleri neticesinde tozların Ni kaplanmış oldukları ve yüzeyden gelen elementel analiz sonuçlarının her noktada yaklaşık ağırlıkça %35 Ni ve %65 W bileşiminde olduğu tesbit edilmiştir.

EDS analizi sadece yüzeyden değil tanenin içinden de bileşim vermektedir. Bu yüzden sadece Ni analizi almak mümkün olamamaktadır.

Elde edilen kaplanmış toz, banyo bileşenlerine göre 10,2 g W, 1,34 g Ni ve 0,46 g B içermektedir ve elde edilen kompozit tozun bileşimi %85 W %15 Ni-B (%11,17 Ni, %3,83 B) şeklindedir. Kaplama sonrası yapılan yaş analiz neticesinde bileşim doğrulanmıştır.

Üçlü bileşimlerin teorik yoğunluğunun hesaplanmasına yönelik formüle (4.1.) göre;

$$d_{123} = (d_1 d_2 d_3) / (W_1 \cdot d_2 d_3 + W_2 \cdot d_1 d_3 + W_3 \cdot d_1 d_2) \quad (4.1.)$$

Burada d_n her bir bileşenin elementel yoğunluğu olup, W_n ise her bir bileşenin bileşim içindeki ağırlıkça yüzdesi anlamına gelmektedir. Buna göre kaplanmış tozların teorik yoğunluğu $13,62 \text{ g/cm}^3$ dür.

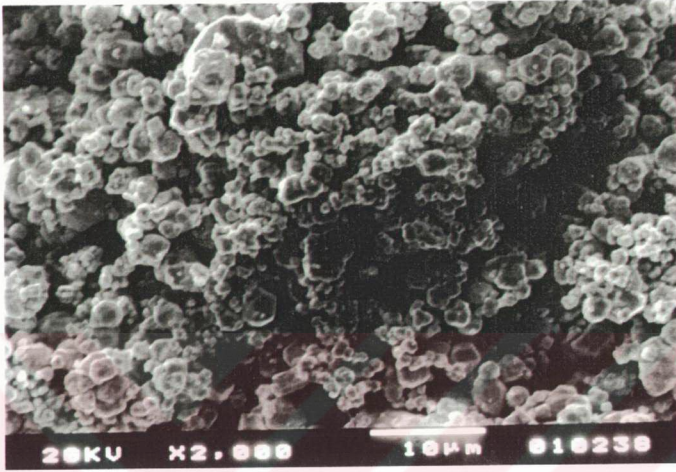
4.4. Kaplanmış Tozların Preslenmesi ve Preslenmiş Yaş Kompaktların

Karakterizasyonu

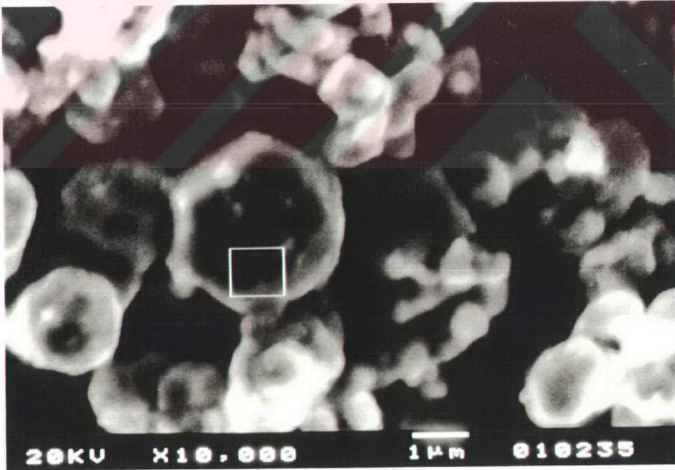
Standart banyo koşullarında kaplanmış volfram tozlarının presleme özelliklerinin tesbiti amacıyla, tozlar 150 MPa ve 400 MPa presleme basınçları altında presleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Presleme ile elde edilen silindirik geometrideki numuneler daha sonrada SEM’de incelenmişlerdir. 400 MPa’da preslenen numuneye ait SEM’de tesbit edilen ikincil elektron görüntüsü Şekil 4.6.’da görülmektedir.

Presleme ile elde edilen yaş kompaktın SEM’de tesbit edilen görüntüsünden farklı boyutlardaki tanelerin birbiri içerisinde dağılımıyla iyi bir paketlenme meydana getirdikleri görülmektedir.

a)

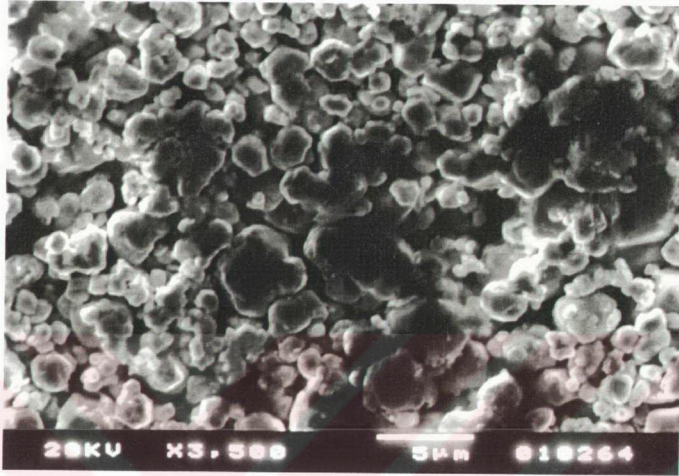


b)



Şekil 4.5. Kaplanmış tozların SEM’de tesbit edilmiş ikincil elektron görüntüleri

- a) Kaplanmış tozların 2000 büyütmedeki genel görüntüsü
- b) Tane üzerinden EDS analizi alınan bölge



Şekil 4.6. 400MPa’da preslenen numuneye ait SEM ikincil elektron görüntüsü

İki farklı basınç değerinde preslenerek elde edilen silindirik numunelerin yaş yoğunluklarını ve teorik yoğunlukları arasındaki ilişki Tablo 4.1.’de görülmektedir. Tablodan da anlaşılabileceği gibi 150 MPa presleme basıncıyla yaklaşık $8,46 \text{ g/cm}^3$ yaş yoğunluk elde edilirken, 400 MPa presleme basıncı ile yaklaşık $9,13 \text{ g/cm}^3$ yaş yoğunluk elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Presleme ile elde edilen yaş kompaktların yaş ve teorik yoğunlukları arasındaki ilişki

Presleme Basıncı	150MPa	400 MPa
d	$8,46 \text{ g/cm}^3$	$9,13 \text{ g/cm}^3$
d_t	$13,62 \text{ g/cm}^3$	$13,62 \text{ g/cm}^3$
d/d_t	% 62	% 67

Presleme basıncı yükseldikçe toz parçacıkları basıncın etkisiyle daha fazla paketlenme göstererek daha yoğun bir yapı oluşturmuşlardır. Düşük basınçlarda tozlara herhangi organik bir bağlayıcı katkısı yapılmadan problemsiz presleme mümkünken artan presleme basınçlarında preslenmiş bünyelerde laminasyon gözlenmiştir.

4.5. W-Ni Ağır Alaşım Tozlarının Hazırlanması

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak olan W-Ni-B kompozit tozu Bölüm 4.3.'de anlatıldığı üzere akımsız kaplama yolu ile elde edilmiştir. W-Ni-B sistemiyle kıyaslanacak olan W-Ni ağır alaşımı ise, başlangıç tozlarının hazırlanmasını takiben, karışımın homojenizasyonunun sağlanabilmesi amacıyla, karşılaştırma setinde yer alacak olan bileşimlere göre turbula karıştırıcıda 20 dk süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur.

4.6 Karşılaştırma Setlerinin Hazırlanması ve Presleme Çalışmaları

W-Ni-B ve W-Ni ağır alaşımlarının kıyaslanması için her iki grupta volframın % bileşimi 85-90-95 olacak şekilde 6 grup malzeme hazırlanmıştır. W-Ni-B ağır alaşımının akımsız kaplama yolu ile eldesi esnasında, banyo koşulları %85 W %15 Ni-B bileşimine göre optimize edildiğinden, %90 ve %95'lik W-Ni-B alaşım grupları %85'lik W içeren orijinal bileşime W ilave edilmesi suretiyle elde edilmiştir. Elde edilen alaşımın homojenizasyonu için her iki grup 20'şer dakika turbula karıştırıcıda karıştırmaya tabi tutulmuştur.

Karşılaştırma seti için hazırlanacak W-Ni ağır alaşım bileşimleri ise %85, %90, %95 volfram bileşimlerinde, turbula blenderde 20 dakika süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen 6 farklı bileşim grubundaki ağır alaşım sistemleri, tek yönlü hidrostatik presde 150 MPa basınç altında preslenmiştir. Preslenmiş kompaktların yaş yoğunlukları Tablo 4.2. 'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Bu tablodan da görüldüğü gibi farklı hazırlama yöntemleriyle hazırlanmış toz karışımlarının presleme sonrasındaki yaş yoğunlukları bileşimdeki volfram miktarına bağlı olarak artış göstermektedir.

Bununla beraber kaplanmış tozların preslenme kabiliyetinin, karışım ile elde edilmiş olan aynı bileşimdeki tozlara kıyasla daha düşük olduğu gözlenmektedir. Fakat bu alaşım bileşimlerinin B katkısı yüzünden, teorik yoğunlukları farklı olduğu için daha iyi bir karşılaştırma ancak yaş yoğunluk değerlerinin teorik yoğunluk değerlerine bölünmesi suretiyle normalize edildiği, oransal yoğunluk değerlerinin incelenmesi ile mümkündür. Preslenmiş numunelerin oransal yoğunluk değerleri Tablo 4.3.'de verilmiştir.

W içeriğine göre, yaş yoğunlukların her gruptaki dağılımı Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de grafik halinde daha net bir şekilde gözükmektedir. Grafiklerden de görüldüğü üzere her grup kendi içinde dengeli bir dağılım gösterirken, W içeriği arttıkça yoğunluk hem kaplanmış tozlarda hem de karıştırma sureti ile elde edilmiş tozlarda artış göstermiştir.

Burada dikkat çeken özellik, yaş yoğunluk değerlerinin normalize edilmesi sonrasında kaplanmış tozların karışım haldeki tozlara göre aynı presleme basıncı için daha iyi paketleme özelliği göstermesidir.

Özellikle %85W %15 Ni-B bileşimindeki kaplanmış toz numuneler 150 MPa'da %60-65 arasında bir ham yoğunluğa ulaşırken, karışım halindeki tozlarda bu değerler % 51-55 aralığında gerçekleşmiştir.

Oransal yoğunluk değerleri incelendiğinde karışım halindeki tozlar artan W miktarına bağlı olarak benzer paketlenme özelliği göstermelerine karşın, kaplanmış tozlara W ilavesiyle elde edilen bileşimlerde paketlenme özelliğinde düşüş gözlenmiştir.

Preslenmiş numunelerin gerek ham yoğunlukları gerekse de oransal yoğunlukları incelendiğinde her grupta gerçekleştirilen çok sayıdaki presleme çalışmasının genel dağılımlarını da bu grafiklerden görmek mümkündür.

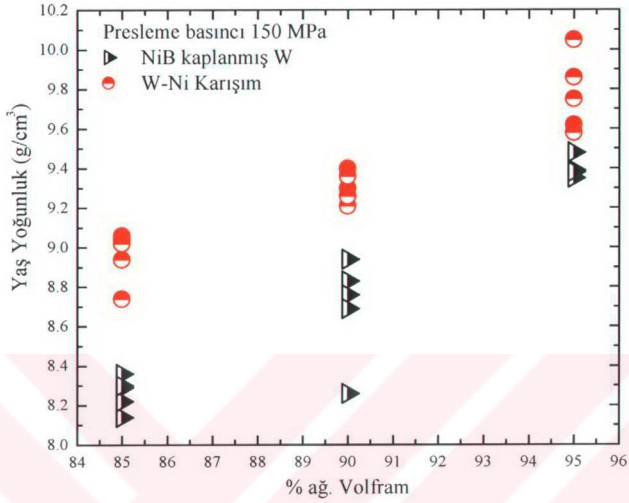
Aynı grup tozların yaş yoğunluk değerlerinin belli bir aralıkta dalgalandığı gözlenmiştir. Genel olarak bunun sebepleri presin özelliklerinden ve kullanıcı hatalarından kaynaklanabilir fakat genel dağılım tüm gruplar için kabul edilebilir aralıktadır.

Tablo 4.2. Preslenmiş W-Ni-B ve W-Ni ağır alaşımlarının ham yoğunluk tablosu

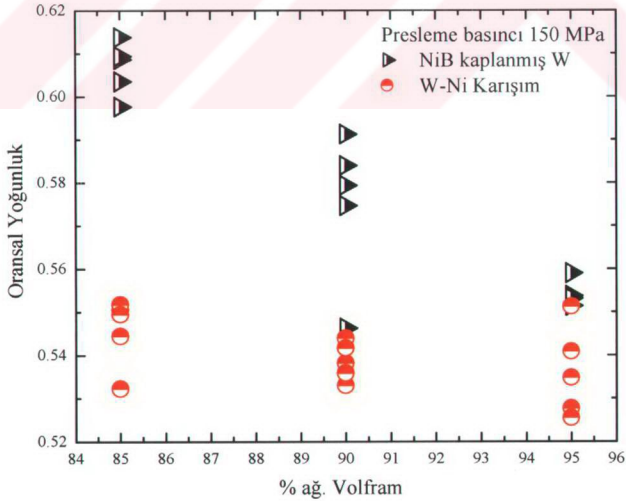
	%85		%90		%95	
	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)
Teorik Yoğunluk	13,62	16,42	15,12	17,28	16,958	18,23
Ham Yoğunluk	8,14	9,041	8,83	9,30	9,35	9,75
	8,29	9,06	8,76	9,21	9,39	9,62
	8,36	8,74	8,69	9,4	9,48	10,05
	8,22	8,94	8,94	9,26	9,39	9,86
	8,30	9,022	8,26	9,36	9,38	9,58

Tablo 4.3. Preslenmiş numunelerin oransal yoğunlukları tablosu

	%85		%90		%95	
	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)
Teorik Yoğunluk	13,62	16,42	15,12	17,28	16,958	18,23
Oransal Yoğunluk	0.5977	0.5506	0.5840	0.5382	0.5514	0.5348
	0.6087	0.5518	0.5794	0.5330	0.5537	0.5277
	0.6138	0.5323	0.5747	0.5440	0.5590	0.5513
	0.6035	0.5445	0.5913	0.5359	0.5537	0.5409
	0.6094	0.5495	0.5463	0.5417	0.5531	0.5255



Şekil 4.7. W miktarının artışına göre preslenmiş numunelerin yoğunluk değişimi grafiği

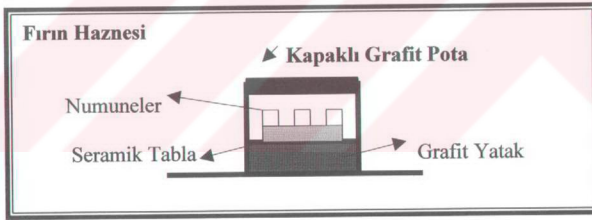


Şekil 4.8. Teorik yoğunluğa göre yaş yoğunlukların % gerçekleştirme grafiği

4.7. Karşılaştırma Setlerinin Sinterlenmesi

Presleme ile belli bir yaş yoğunluğa ulaşmış olan numuneler, sıvı faz sinterlemesi yolu ile sinterlenerek nihai yoğunluklarına ulaştırılmıştır. Bu amaçla laboratuvar koşullarında mevcut olan Herhaus™ seramik fırını kullanılmıştır. Bu fırın, 1600 °C sıcaklığa kadar ulaşabilen, ancak herhangi bir atmosfer kontrolüne sahip olmayan bir fırındır.

Endüstriyel anlamda yapılan sıvı faz sinterleme prosesleri; W, Ni, Fe ve Cu tozlarının, hidrojen veya koruyucu atmosferde sıvı faz sinterlemesi ile gerçekleştirilmektedir. Böylece 1500 °C civarında sıvı faz varlığında gerçekleştirilen sinterleme ile tam yoğunluğa ulaşan alaşımların üretilmesi mümkün hale gelmektedir[5]. Bu nedenle hedeflenen sinterleme sıcaklıklarda numunelerin oksijenle temasını en aza indirebilmek amacıyla, atmosfer kontrolü yerini alabilecek grafitten kapalı bir hücre hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan bu hücrenin şematik gösterimi Şekil 4.9.'da verilmektedir.



Şekil 4.9. Deneysel çalışmalarda kullanılan koruyucu hücrenin şematik gösterimi

Sinterlemeye uygun koşulların sağlanabilmesi için, grafit pota içerisine, grafit yatağı oluşturacak şekilde, belli bir yüksekliğe kadar (ortalama 1/5'ine kadar) grafit tozu koyulmuştur. Daha sonra numuneler, grafit toz yatağı üzerine yerleştirilmiş seramik tabla üzerinde birbirine değmeyecek şekilde dizilmişlerdir. Potanın yine grafitten yapılmış olan kapağı kapatıldıktan sonra, istenilen sinterleme sıcaklıklarında, hücre fırın içerisine şarj edilmiştir. Böylece fırın atmosferi içerisindeki oksijenin numuneleri oksitlemek yerine karbonla reaksiyon sonucu tüketilmeleri hedeflenmiştir.

Sinterleme sonrası fırın içerisinde çıkarılan potanın soğuma esnasında mümkün olduğunca az tükenmesi için, sıcak grafit pota seramik bir başka pota içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Potanın soğumasını müteakip numuneler pota içerisinde alınmıştır.

Geliştirilen bu sinterleme hücresinin eşliğinde, deney seti için hazırlanan 6 grup numune aynı şartlarda, 1300, 1350, 1400, 1450, 1490 °C’lerde şok sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Şok sinterleme işleminden kasıt söz konusu sinterleme sıcaklığına ısıtılan fırının kapağının açılması suretiyle grafit hücrenin fırın içine yerleştirilmesidir.

Bu işlem sırasında fırın sıcaklığı yaklaşık 50 °C soğumaktadır. Sinterleme süresi her deney için grafit potanın fırına sokulması takiben fırının hedef sinter sıcaklığına ulaşmasından sonra 30 dakika olarak sabitlenmiştir.

Karşılaştırmalı deney seti öncesinde literatürden [18-29] elde edilen bilgiler ışığında %85 W %15 Ni-B bileşimindeki kaplanmış kompozit tozlarla 150 MPa basınçta presleme sonrası iki ayrı sıcaklıkta (1050-1250 °C) 30 dakika süre ile sinterleme yapılmıştır.

Ancak sinterleme sonrası yapılan karakterizasyon çalışmalarında her iki sıcaklığın da sıvı faz oluşumu için yeterli olmadığı gözlenmiştir. O nedenle tez çalışmasında kullanılacak karşılaştırmalı set için daha yüksek sıcaklıklar tercih edilmiştir.

4.8. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Karşılaştırmalı deney seti olarak hazırlanan 6 gruptaki toplam 30 adet numune beş ayrı sıcaklıkta sinterleme işlemlerine tabi tutulmuş ve sinterleme sonrası karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulmuştur. Karakterizasyon çalışmalarında, kaplama ve karıştırma sureti ile elde edilmiş olan numunelerin özelliklerinin anlaşılabilmesi amacıyla, yoğunluk ölçümleri, SEM-EDS ve optik mikroskop çalışmaları yapılmış ve sinterleme esnasındaki faz oluşumlarının anlaşılabilmesi amacıyla da ve X-ışınları çekilmiş ve mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır.

4.8.1. 1050-1250 °C'de Sinerlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

1050 °C ve 1250 °C'de yapılan sinterleme çalışmalarında; sırasıyla 150 ve 200 MPa basınçla sinterlenen iki adet numune kullanılmıştır. %85 W %15 Ni-B bileşimindeki bu numunelerin sinterleme öncesi hesaplanan yaş yoğunluk değerleri 1. tablet için 8,7 g/cm³, 2. tablet için 9,2 g/cm³ olarak tespit edilmiştir.

1. numune 1050 °C sıcaklığında, 2. numune ise 1250 °C sıcaklığında 30 dk süre ile sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası Arşimet prensibine göre hesaplanan sinter yoğunlukları; 1. numune 11,64 g/cm³, 2 numune 12,34 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümleri alkol içerisinde gerçekleştirilmiş olup sadece kapalı porozite hesaplanmıştır. Tablo 4.4. yaş yoğunluk ve sinter yoğunluklarının teorik yoğunluğa göre kıyaslanmasını göstermektedir.

Tablo 4.4. 1050-1250 °C numunelerine ait yoğunluk tablosu

Sinter Sıcaklığı	d_g/d_t	d_s/d_t	Δd
1050 °C	%62	%85	%59
1250 °C	%67	%90	%71

Tablodan görüldüğü üzere 1250 °C'de sinterlenen numune 1050 °C'de sinterlenen numuneye kıyasla daha yüksek bir yoğunluk değerine sahiptir olup, yoğunlaşma parametresi daha yüksektir. Ancak yoğunluk ölçümleri öncesinde bünayenin içerisinde parafin emdirmesi yapılmadığından açık porozite değerleri hakkında bir yorum yapmak mümkün değildir.

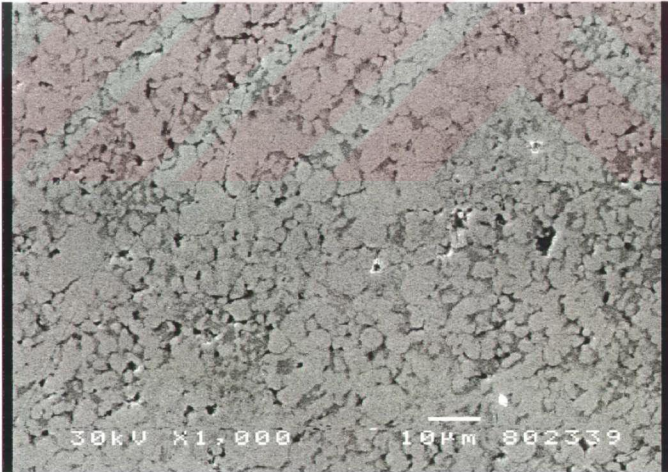
Ancak karakterizasyon çalışmaları esnasında her iki yapının da yeteri kadar sinterlenmediği tespit edildiğinden, numunelerin poroz yapısı alkol içersisinde alınan yoğunluk ölçümü esnasında gerçek yoğunluk değerlerinin hesaplanmasını mümkün kılmaştır. Her iki numuneye ait SEM fotoğrafları Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü üzere her iki yapı da gelişmemiş mikroyapılara sahip olup, sıvı fazın varlığına rastlanamamıştır. Volfram taneleri presleme sonrasında düzgün bir şekilde paketlenmiş ancak sinterlemenin etkisiyle herhangi bir mikroyapısal değişikliğe uğramamıştır.

a)



b)



Şekil 4.10. 1050 ve 1250 °C’de sinterlenmiş numunelerin SEM’de tesbit edilmiş ikincil elektron görüntüleri

- a) 1050 °C’de sinterlenmiş numunenin 1000 büyütmedeki genel görüntüsü
- b) 1250 °C’de sinterlenmiş numunenin 1000 büyütmedeki genel görüntüsü

4.8.2. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Arşimet prensibine göre yoğunluk ölçümü aşağıdaki eşitlikle özetlenebilir

$$d = (W_k) / [W_k - (W_s - W_a)] \cdot d_s \quad (4.2.)$$

Burada;
 d_s : İçerisinde ağırlık ölçümü yapılan sıvının yoğunluğu
 W_k : Yoğunluğu ölçülen numunenin kuru haldeki ağırlığı
 W_s : Yoğunluğu ölçülen numunenin sıvı içerisindeki ağırlığı
 W_a : Numuneyi sıvı içerisinde tutan askının ağırlığıdır.

Ölçümler sırasında numune metal bir askı ile sıvı içerisine daldırılmış ve ± 0.001 gr hassasiyetteki bir terazi ile ölçüm yapılmıştır. Ölçümler, yoğunluğu $0,78 \text{ g/cm}^3$ olan etil alkol içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk ölçümleri öncesinde bünyenin içerisine parafin emdirmesi yapılmamıştır. Bu nedenle açık porozite değerleri hakkında bir yorum yapmak mümkün değildir.

Tüm numunelerin yüzeyi sinterleme koşullarından kaynaklanan her türlü olumsuzluğa önlem olarak zımparalanarak temizlenmiştir. Zımparalama sonrası etil alkol içerisinde ölçülen sinter numunelerine ait yoğunluklar, Tablo 4.5.'de görülmektedir. Yoğunluklar g/cm^3 cinsindendir. Tablodan da görüldüğü üzere en yüksek yoğunluk değerleri, 1490°C 'de sinterlenmiş numunelerde elde edilmiştir.

Öte yandan her iki grupta da (kaplanmış ve karışım) %W arttıkça sinter yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir. Karışım ile elde edilen numunelerin sinter yoğunlukları ile teorik yoğunlukları birbiri ile uyum içersisindedir.

Ancak kaplanmış tozlardan elde edilen numunelerin sinter yoğunluklarının, 1400°C 'den itibaren teorik yoğunlukların üzerine çıktığı gözlenmektedir. Sinter malzemelerinde teorik yoğunluğun üzerinde elde edilmiş olan yoğunluk değerleri, numunelerin porozite içerdiğini göstermektedir.

Tablo 4.5.'de verilen değerler nezdinde, Ni-B kaplanmış W tozu ve W-Ni karışım tozunun sinterleme sonrası yoğunluk değişimi Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de grafik çizimi olarak verilmiştir.

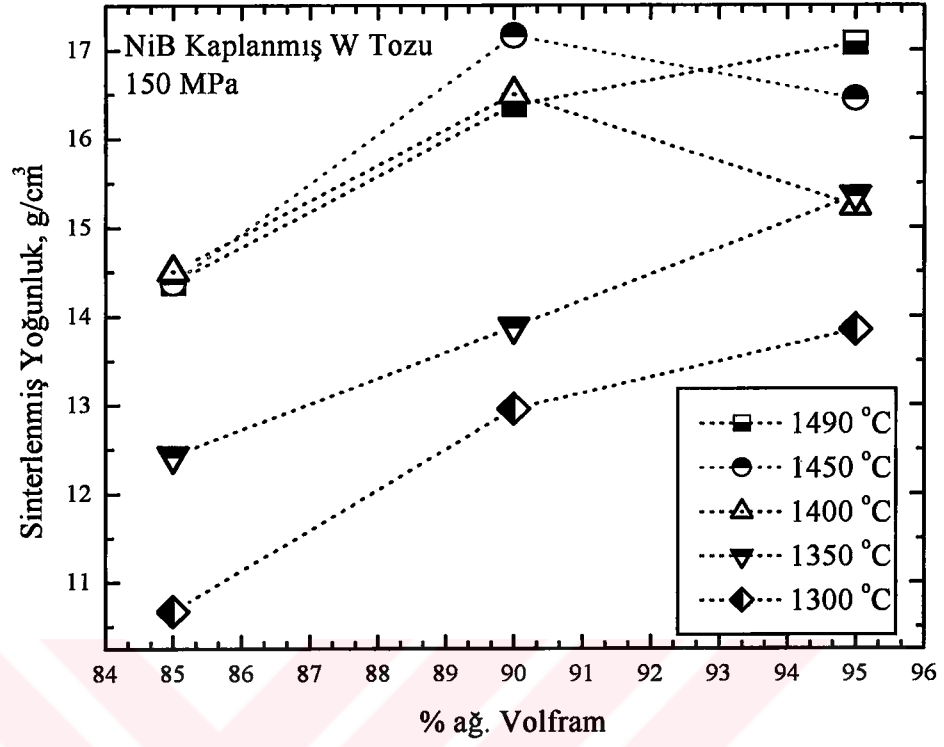
Tablo 4.5. Sinter numunelerinin yoğunluk ölçümleri tablosu

Sinterleme Sıcaklığı	%85		%90		%95	
	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)
Teorik Yoğunluk	13,62	16,42	15,12	17,28	16,958	18,23
1490 °C	14,38	16,18	16,38	17,08	17,08	17,87
1450 °C	14,381	14,570	17,16	16,38	16,451	16,167
1400 °C	14,508	13,549	16,5	14,352	15,242	14,527
1350 °C	12,434	13,74	13,884	13,144	15,363	16,061
1300 °C	10,676	13,53	12,96	13,229	13,854	13,946

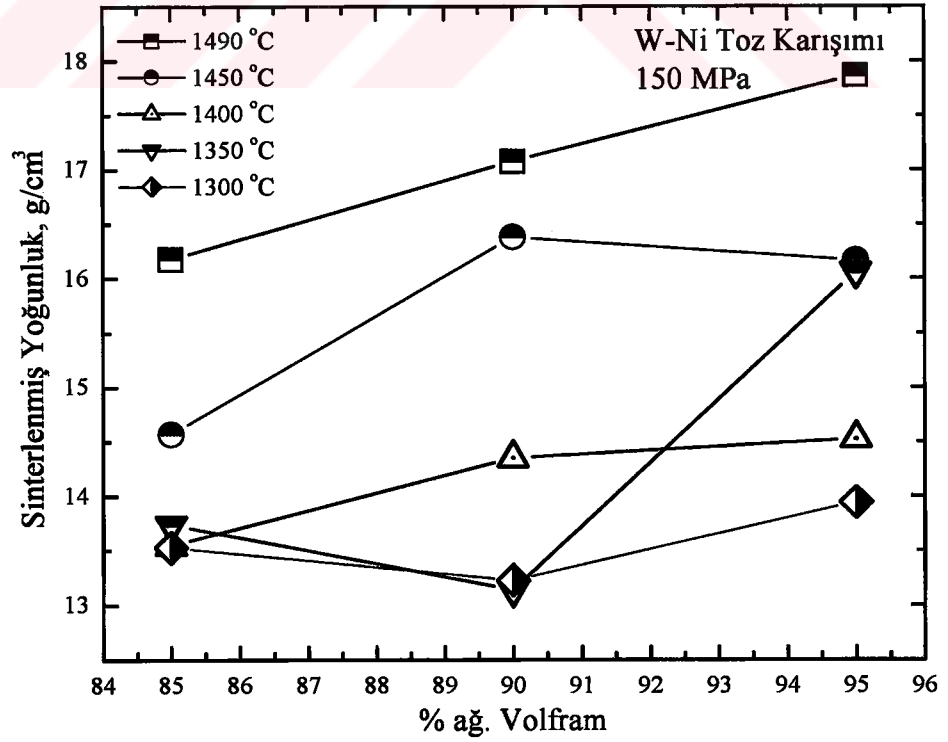
Sinter yoğunluklarının, teorik yoğunluklar üzerinde yoğunlaşma gösterdiği buradan da görülebilmektedir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin ölçülen yoğunluk değerleri genel olarak artış göstermekte olup bu durum literatürle uyum içerisinde. Fakat bazı numunelerin teorik yoğunluklarının üzerine çıkması ancak sistemden uzaklaşan düşük yoğunluktaki malzemelerle açıklanabilir. Bu durum özellikle B katkılı numunelerde dikkat çekmektedir.

Sinter numunelerinin teorik yoğunluğa göre ne kadar gerçekleşme sağladığını gösterir % gerçekleşme tablosu Tablo 4.6.'da karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Bu değerlerden elde edilen grafik çizimler ise Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de verilmektedir.

Farklı iki sistemin sinterleme sonrasındaki yoğunlaşma davranışlarının karşılaştırması oransal yoğunluk değerleri üzerinden daha net olarak takip edilebilir. Burada özellikle W-Ni-B sisteminde %100'ün üzerinde yoğunlaşmaların olduğu gözlenmektedir. Bu durum tam yoğunlaşmadan değil yoğunluk ölçümlerinde açık porozite değerlerinin hesaba katılmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.11. W-Ni-B ağır alaşımının sıcaklığa bağlı sinter yoğunluğu değişimi



Şekil 4.12. W-Ni ağır alaşımının sıcaklığa bağlı sinter yoğunluğu değişimi

Tablo 4.6. Sinter numunelerinin teorik yoğunluğa göre ölçülen % yoğunluk değerleri

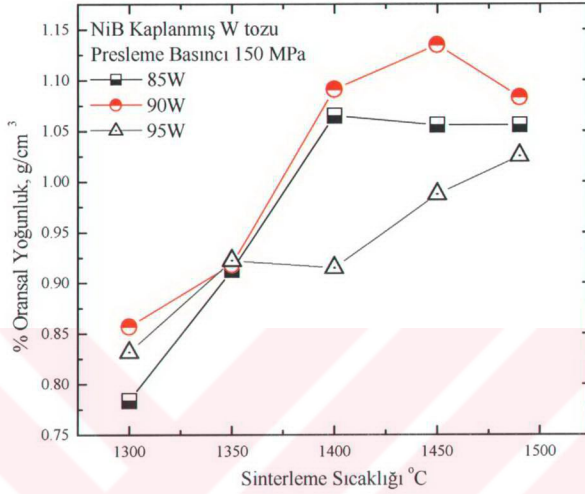
Sinterleme Sıcaklığı	%85		%90		%95	
	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)
Teorik Yoğunluk	13,62	16,42	15,12	17,28	16,96	18,23
1490 °C	1,055	0,99	1,08	0,99	1,007	0,98
1450 °C	1,055	0,89	1,13	0,95	0,97	0,89
1400 °C	1,064	0,83	1,09	0,83	0,90	0,80
1350 °C	0,91	0,84	0,92	0,76	0,91	0,88
1300 °C	0,78	0,82	0,86	0,77	0,82	0,77

Presleme sırasında aynı grup tozların benzer paketlenabilirlik davranışı göstermesi beklenir. Ancak deneysel çalışmalarda aynı grup tozların yaş yoğunluk değerlerinin belli bir aralıkta dalgalandığı gözlenmiştir.

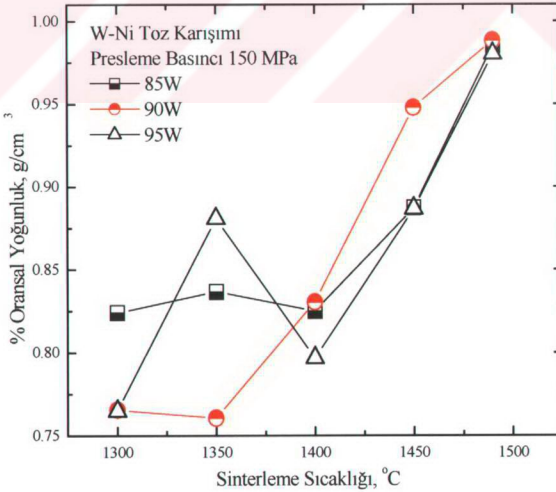
Bunun sebepleri presin özelliklerinden, kullanıcı hatalarından veya preslenen toz kütlelerinin, hazırlanan bileşimi temsil etmemesinden kaynaklanabilir.

Dolayısı ile değişik sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin başlangıç yoğunlukları ufak bir aralıkta da olsa dalgalanma göstermektedir. Bunu normalize edebilmek için sinterlenmiş numunelerin yoğunlaşma parametreleri incelenmiştir.

Δd , yoğunlaşma parametresi; sinter yoğunluk (d_s) ve teorik yoğunluk (d_t) değerlerinin yanı sıra yaş yoğunluk (d_g) değerini de hesaplama katıldığı için numunenin sinterleme işleminde yol aldığı mesafeyi daha iyi bir şekilde göstermektedir ve numunelerin sinterleme süresince söz konusu olan yoğunlaşma eğilimini göstermesi açısından daha iyi bir kıyaslamaya olanak vermektedir.



Şekil 4.13. W-Ni-B ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % oransal yoğunluk değişimi



Şekil 4.14. W-Ni ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % oransal yoğunluk değişimi

Δd yoğunlaşma parametresi 4.3.'deki eşitlikle ifade edilir.

$$\Delta d = (d_s - d_g) / (d_t - d_g) \quad (4.3.)$$

Burada;

Δd : Yoğunlaşma parametresi

d_s : Sinter yoğunluğu

d_g : Yaş yoğunluk

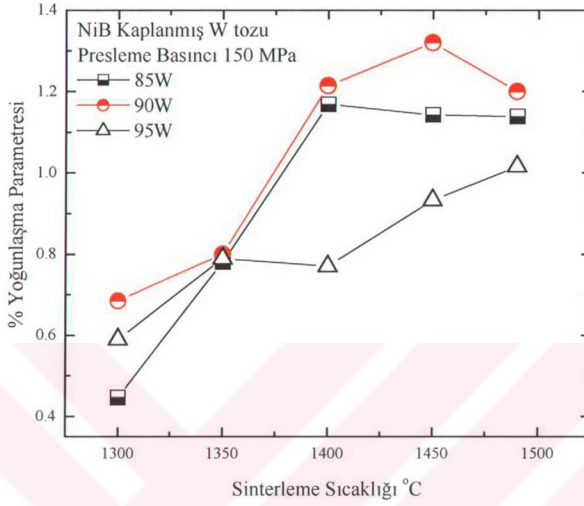
d_t : Teorik yoğunluk'dur.

Hesaplanan yoğunlaşma parametreleri Tablo 4.7.'de toplu halde verilmiştir. Burada sinterleme sıcaklığı arttıkça her grubun yoğunlaşma parametresinin kendi içerisinde artış gösterdiği ve kaplanmış tozların karışım suretiyle elde edilmiş tozlara kıyasla daha yüksek yoğunlaşma parametresi değerlerine sahip olduğu görülebilmektedir. Elde edilen bu verilerin grafik çizimleri ise Şekil 4.15. ve 4.16.'da gösterilmektedir.

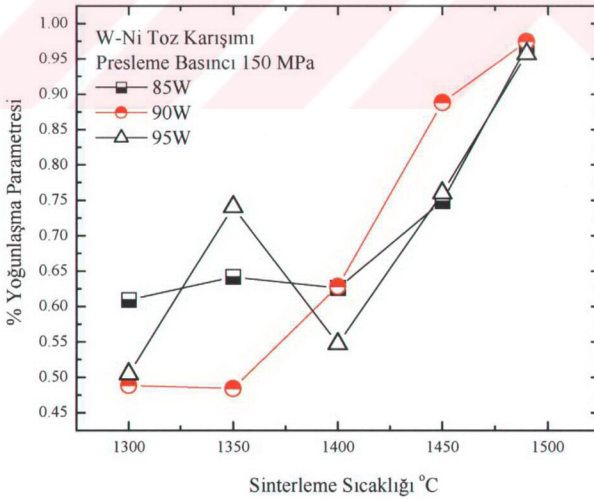
Buradan da takip edilebileceği gibi sinterlenmiş numunelerin yoğunluk çizimleriyle aynı paralde eğriler elde edilmiştir. Bu durum presleme şartlarından kaynaklanan ham yoğunluk değerlerindeki ufak farklılıkların sinterleme sırasında çok problem yaratmadığını ifade etmektedir.

Tablo 4.7. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlaşma parametreleri

Sinterleme Sıcaklığı	%85		%90		%95	
	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)	W-Ni-B (Kaplama)	W-Ni (Karışım)
1490 °C	1,14	0,92	1,2	0,97	1,02	0,96
1450 °C	1,14	0,75	1,32	0,89	0,93	0,76
1400 °C	1,17	0,63	1,21	0,63	0,77	0,54
1350 °C	0,78	0,64	0,80	0,48	0,79	0,74
1300 °C	0,45	0,61	0,69	0,49	0,59	0,50



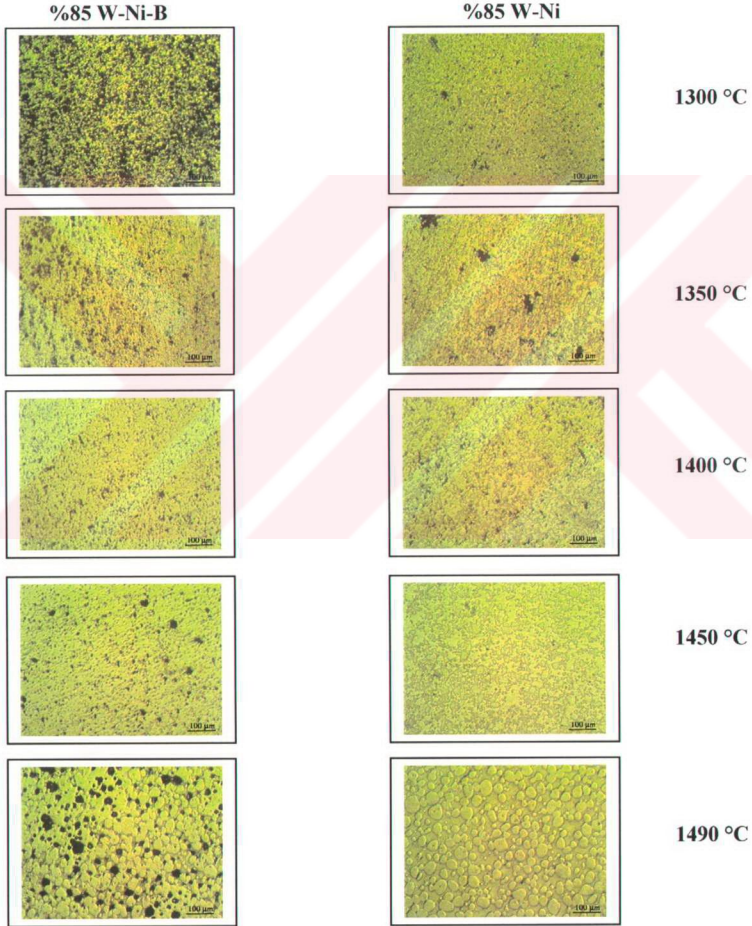
Şekil 4.15. W-Ni-B ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % yoğunlaşma parametresi değişimi



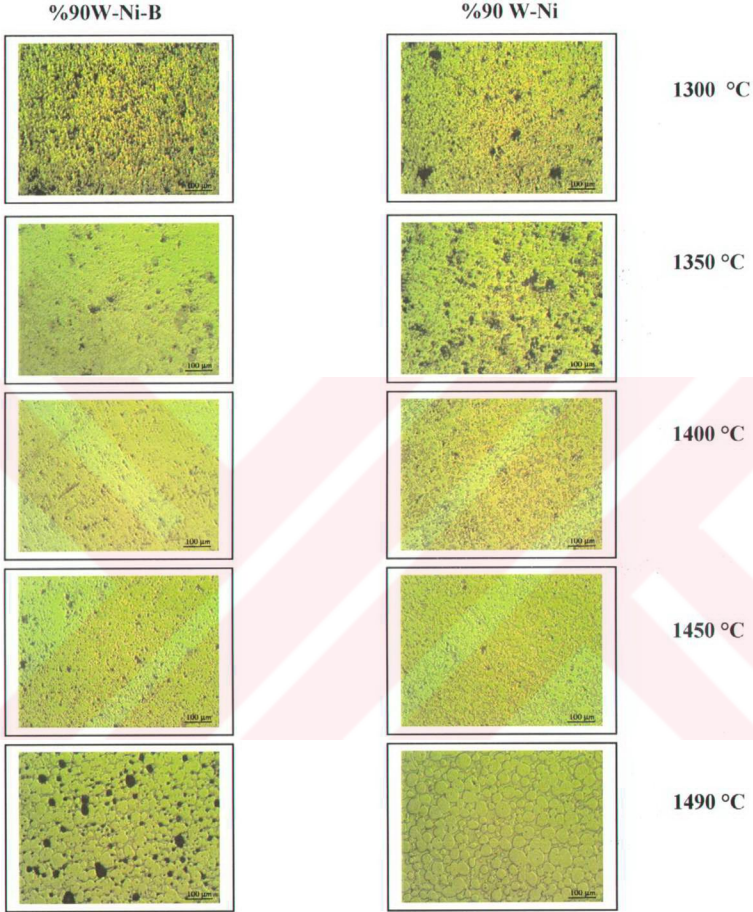
Şekil 4.16. W-Ni ağır alaşımının sıcaklığa bağlı % yoğunlaşma parametresi değişimi

4.8.3. Optik Mikroskop Çalışmaları

Sinterleme sonrası mikro yapıların görsel olarak incelenebilmesi için öncelikli olarak optik mikroskop çalışmaları yapılmıştır. Optik mikroskop çalışmaları öncesinde, numuneler presleme yönüne paralel yüzeylerinden kesilerek, bütünü yansıtan arakesitleri alınmıştır.



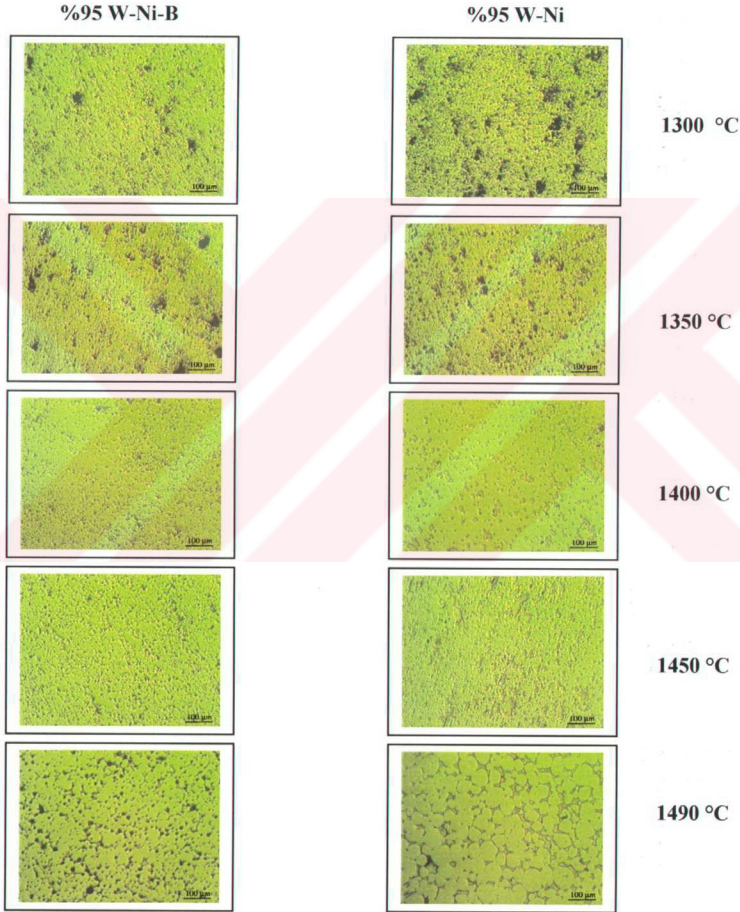
Şekil 4.17. %85 W içeren sinter numunelerinin 100 X optik mikroskop fotoğrafları



Şekil 4.18. %90 W içeren sinter numunelerinin 100 X optik mikroskop fotoğrafları

Arakesitleri alınan numuneler yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu nedenle her numune 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı SiC zımparalarla, zımparalanmıştır. Zımparalama sonrası bu numunelerin metalik yüzeyleri, parlatma çuhasında alümina ve saf su kullanılarak parlatılmıştır.

Parlatılan numuneler, optik mikroskopta çeşitli büyütmelerde incelenmiştir ve 100 X büyütmede fotoğrafları çekilmiştir. Numunelerin karşılaştırmalı görüntüleri Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.'da verilmiştir. Şekil 4.17.'de %85 W, Şekil 4.18.'de %90 W ve Şekil 4.19.'da %95 W içeren kaplama ve karışım numunelerinin 1300-1490 °C sinterleme sıcaklıklarındaki görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.19. %95 W içeren sinter numunelerinin 100X optik mikroskop fotoğrafları

Optik mikroskop çalışmalarında tespit edilen görüntüler işığında, sinter sıcaklıkları arttıkça her grupta, mikroyapısal yoğunlaşmanın arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kaplama ile elde edilmiş olan numunelerin karıştırma sureti ile elde edilmiş numunelere kıyasla oldukça poroziteli bir yapı sergilediği tespit edilmiştir.

4.8.4. SEM-EDS alışmaları

Deneyssel alışmlarda 1300-1490  C sıcaklıklar arasında sinterlenmiş olan numunelerin tamamına optik mikroskop çalışmaları yapılmıştır. alışmalar sonucunda mikroyapısal gelişmenin daha iyi irdelenebilmesi için Ni-B kaplanmış %85 volfram içeren kompozit tozlardan hazırlanan bünyelerin 1300-1490  C'de sinterlenmiş olanlarına ve %85 W %15 Ni içeren karışım tozlarından hazırlanan bünyenin 1490  C'de sinterlenmiş olanına SEM-EDS alışması yapılmasın karar verilmiştir.

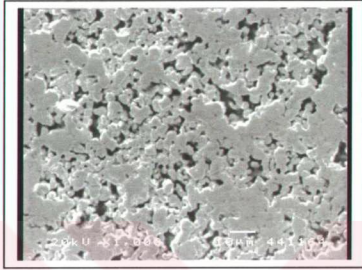
SEM'de alınan görüntülere ilave olarak mikroyapıda gözlemlenen farklı faz alanlarının analizleri, EDS elementel analiz sistemi ile gerekleştirilenn çalışmalarla desteklenmiştir.Tablo 4.8.'de SEM alışması yapılan numunelerden alınan W-Ni analizlerini göstermektedir.

EDS analiz cihazı hafif bir element olan B'u tesbit edemediğinden, analiz sadece W ve Ni için alınabilmiştir. EDS analizlerinde orijinal bileşimdeki W/Ni oranı korunacağı dşnlmştir. Orijinal bileşimin tesbiti için her numuneden 50 X büyütmede genel analiz alınırken farklı faz alanlarından ise yüksek büyütmelede analiz alınmıştır.

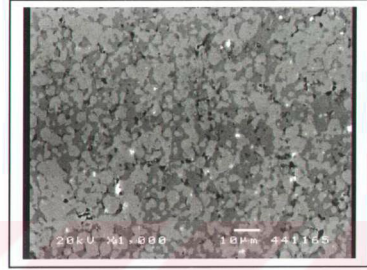
Tablo 4.8.'den de görüldüğü üzere genel analizlerde (ağ) % W 82-89 aralığında (ağ) % Ni ise 11-18 aralığında kalmıştır. Kaplanmış numunelerdeki Ni/W oranının (0,13) 1490  C'ye kadar yaklaşık olarak korunduğu, ancak 1490  C'den sonra oranın 0,21'ler seviyesine çıktığı gözlenmiştir.

Bunun sebebi sıcaklığın etkisiyle W tanelerinin büyümesi ve analiz alanının bölgede kesit alandaki W miktarının Ni'e kıyasla daha az alan teşkil etmesinden kaynaklanmaktadır.

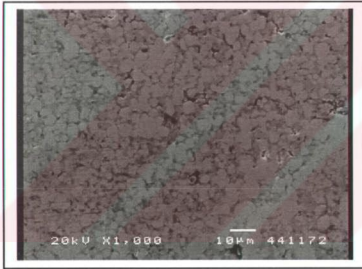
Optik mikroskop çalışmalarına kıyasla daha yuksek buytmelerde ve yuksek çözünürlüklerde gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu çalışmaları bazı numunelerde sıvı fazın içerisinde farklı bileşim alanlarına sahip faz alanları olduğunu ortaya koymuştur.



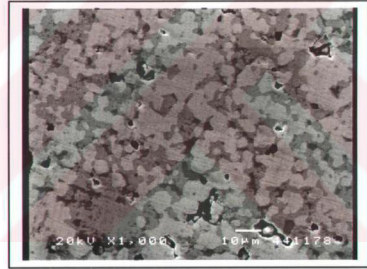
(a)



(b)



(c)

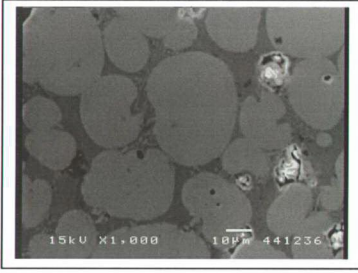


(d)

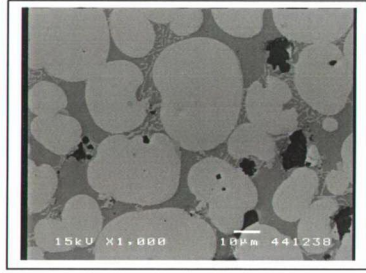
şekil 4.20. 1300 ve 1450 °C'ler arasında sinterlenmiş olan %85 W %15 Ni-B bileşimindeki kompozit tozların 1000 X buytmedeki SEM görüntüleri

- a) 1300 °C
- b) 1350 °C
- c) 1400 °C
- d) 1450 °C

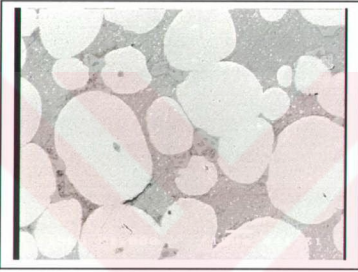
şekil 4.20., şekil 4.21. ve şekil 4.22. 'de bu numunelere ait mikroyapıları ve faz alanlarını incelemek mümkündür. Bu faz alanları gerek SEI gerekse de BEI modlarında tespit edilmiştir.



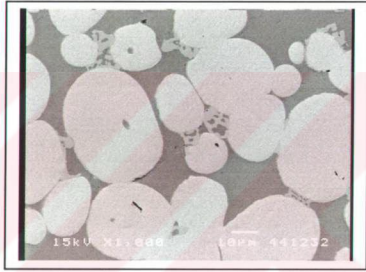
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.21. 1490 °C’de sinterlenmiş olan numunelerin 1000 X büyütmedeki ikincil ve geri saçılım elektron görüntüleri

- a) %85 W %15 Ni-B kompozit tozundan hazırlanan bünye (ikincil)
- b) %85 W %15 Ni-B kompozit tozundan hazırlanan bünye (geri saçılım)
- c) %85 W %15 Ni karışım tozundan hazırlanan bünye (ikincil)
- d) %85 W %15 Ni karışım tozundan hazırlanan bünye (geri saçılım)

Bu nedenle bu tarz davranış gözlenen numuneler için Tablo 4.8.’deki verilerde sıvı faz 1 ve sıvı faz 2 tanımlamaları kullanılmıştır. Bu tanımlama söz konusu fazın verilen sinterleme sıcaklığında sıvı halde bulunduğu anlamına gelmemelidir.

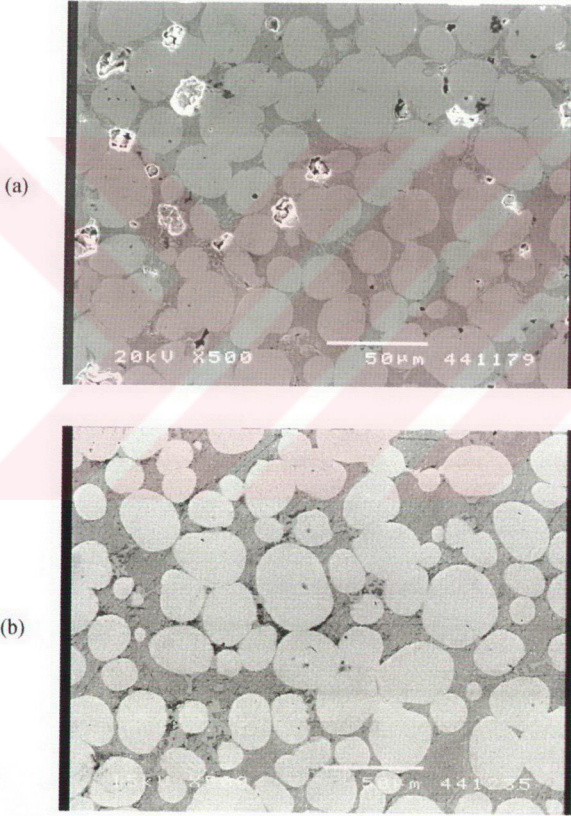
W tanelerinden alınan analizler Ni elementinin W içerisinde düşük çözünürlük gösterdiğini doğrulamaktadır. Nitekim elde edilen analizlerde ya % 100 W ya da %98W’nın üzerinde bulgular elde edilmiştir. 1490 °C ‘ta sinterlenen numunelerde tam yoğunlaşma ile neticelenen sıvı faz sinterleme süreçlerinin izleri takip edilebilmektedir.

Tablo 4.8. Sinterlenmiş numunelerin EDS elementel analizleri.

Bileşim	Faz	%ağ.W	%ağ.Ni	Toz Hazırlama
Sıcaklık				
1300 °C	GENEL	89	11	KAPLAMA
1350 °C	GENEL	88,19	10,81	KAPLAMA
	W Tanesi	98,10	1,90	
	Sıvı Faz 1	88,51	11,49	
	Sıvı Faz 2	77,82	22,18	
1400 °C	GENEL	88,49	11,51	KAPLAMA
	W Tanesi	98,56	1,44	
	Sıvı Faz 1	79,13	20,87	
	Sıvı Faz 2	53,36	46,64	
1450 °C	GENEL	88,59	11,41	KAPLAMA
	W Tanesi	98,87	1,13	
	Sıvı Faz 1	90,21	9,79	
	Sıvı Faz 2	62,55	37,45	
1490 °C	GENEL	81,65	18,35	KAPLAMA
	W Tanesi	100	-	
	Sıvı Faz 1	43,81	56,19	
	Sıvı Faz 2	38,61	61,39	
1490 °C	GENEL	82,10	17,90	KARIŞIM
	W Tanesi	100	-	
	Sıvı Faz 1	41,25	58,75	
	Sıvı Faz 2	75,14	24,86	

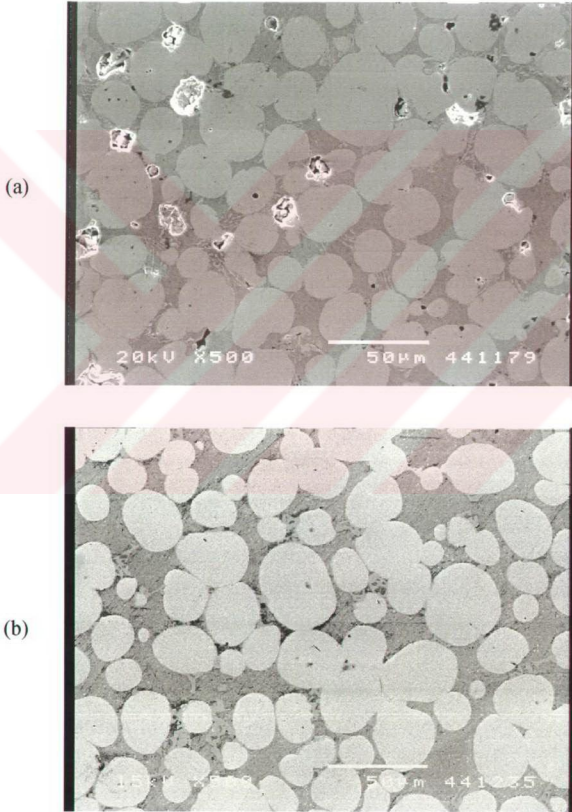
W taneleri 30-40 µm boyutlarına ulaşmıştır. 1490 °C altındaki sıcaklıklarda mikroyapıda W taneleri haricindeki faz alanlarından alınan analiz bulguları, farklı miktarlarda W içeriklerini işaret etmektedir. Bu sıcaklıklarda etkin bir yoğunlaşmaya neden olan sıvı fazdan bahsetmek mümkün değildir. Eğer sistemde sıvı faz varsa bu B katkısı nedeniyle düşük sıcaklıklarda gerçekleşecektir.

Yüksek sıcaklıklarda ise muhtemelen sistemde poroziteye neden olacak şekilde sistemden uzaklaşmaktadır. B içeren tüm numunelerde böylesi poroziteler gözlenmiştir. Fakat elde edilen EDS analizlerinde bu fazlarda oldukça yüksek W içerikleri bulunmuştur. Bu durum bu faz alanlarının Ni-W sisteminde olası intermetalik faz oluşumlarına ait olma olasılığını güçlendirmektedir. Nitekim benzer davranış B içermeyen W-Ni sisteminde de gözlenmiştir.



Şekil 4.22. 1490 °C’de sinterlenmiş numunelerin 500 X büyütmeye ikincil elektron görüntüleri
a) %85 W %15 Ni-B kompozit tozu
b) %85 W %15 Ni karışım tozu

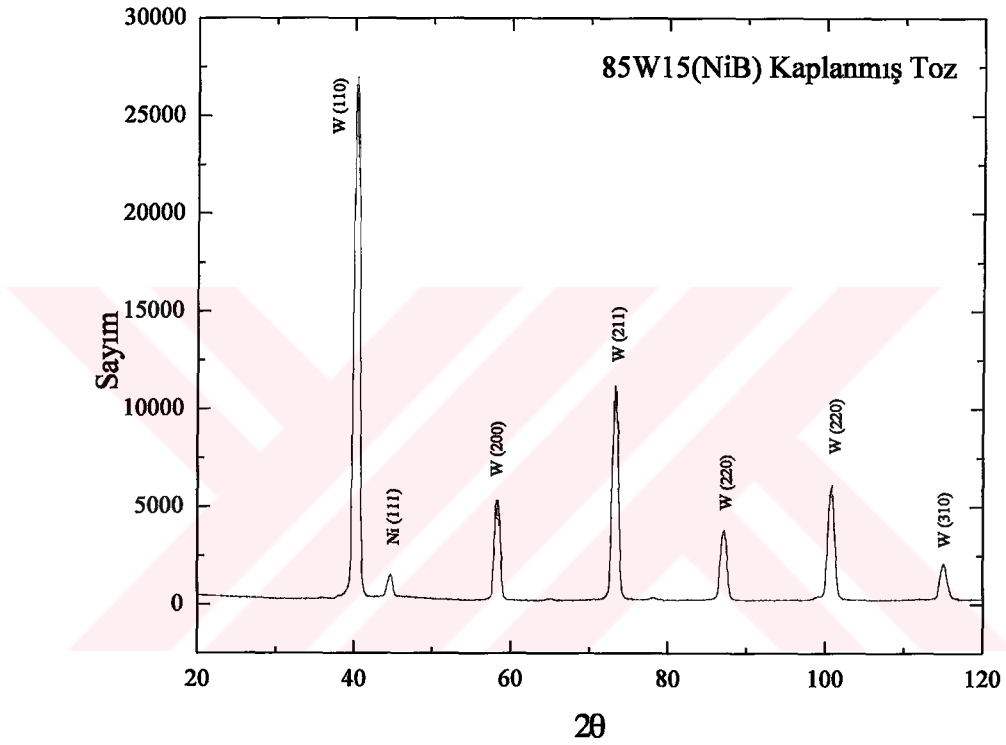
Yüksek sıcaklıklarda ise muhtemelen sistemde poroziteye neden olacak şekilde sistemden uzaklaşmaktadır. B içeren tüm numunelerde böylesi poroziteler gözlenmiştir. Fakat elde edilen EDS analizlerinde bu fazlarda oldukça yüksek W içerikleri bulunmuştur. Bu durum bu faz alanlarının Ni-W sisteminde olası intermetalik faz oluşumlarına ait olma olasılığını güçlendirmektedir. Nitekim benzer davranış B içermeyen W-Ni sisteminde de gözlenmiştir.



Şekil 4.22. 1490 °C’de sinterlenemiş numunelerin 500 X büyütme ikincil elektron görüntüleri
a) %85 W %15 Ni-B kompozit tozu
b) %85 W %15 Ni karışım tozu

4.8.5 Faz Analizleri

Kaplanmış tozlara ve sinterlenmiş bünyeler üzerinde yapıdaki fazların tespiti amacıyla X-ışınları difraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.23.'de Ni-B kaplanmış W tozuna ait X-ışınları diyagramı görülmektedir. Bu diyagramdan da görülebileceği gibi yapıda W pikleri haricinde sadece nikel elementinin en yüksek yansıması olan (111) piki tespit edilmiştir.

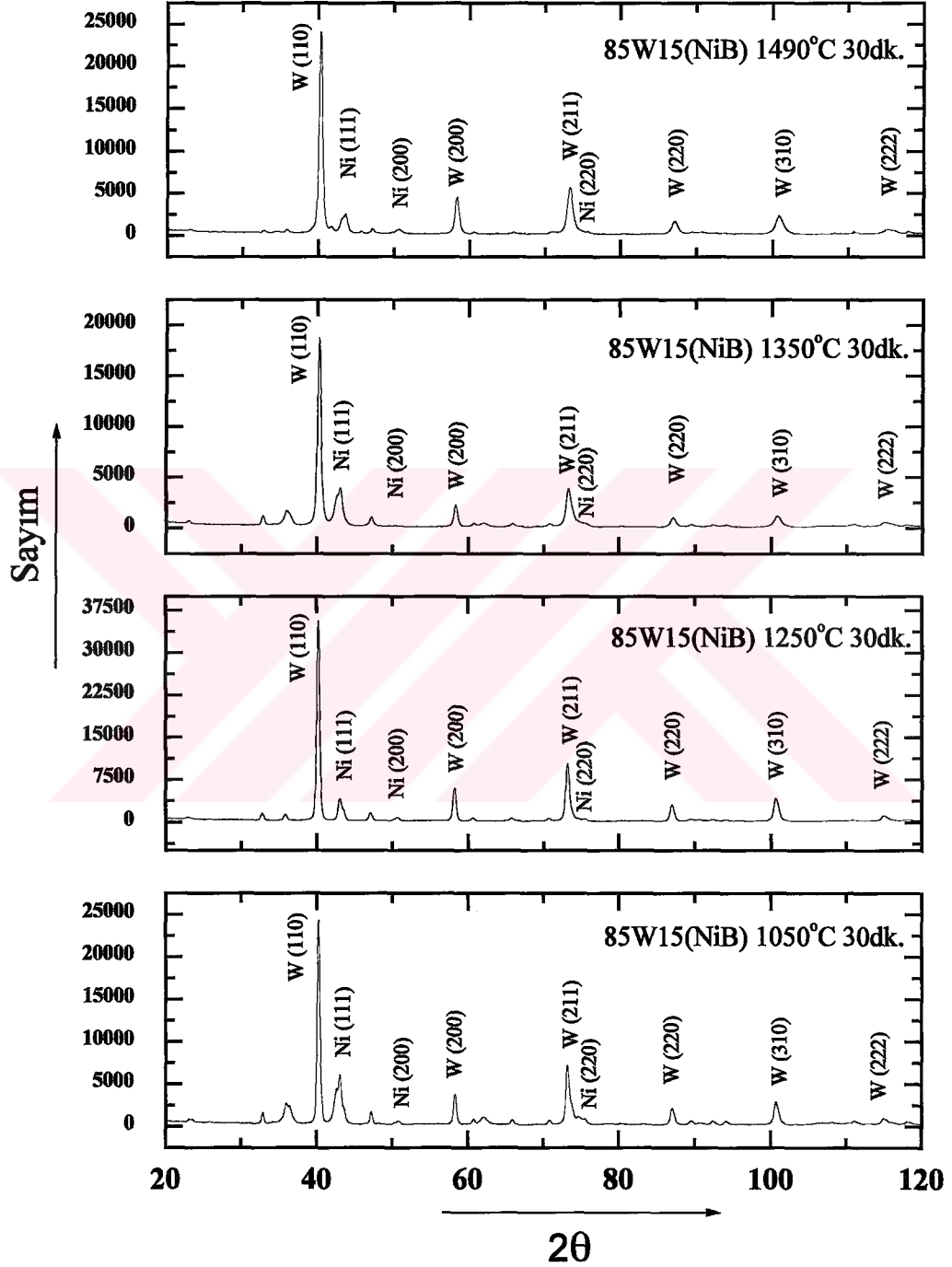


Şekil.4.23. Akımsız Ni-B kaplanmış %85 W %15 (Ni-B) bileşimindeki tozun X-ışınları diyagramları

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş, %85 W %15 Ni-B numuneleri üzerinde artan sıcaklığa bağlı olarak sinterleme çalışması yapılarak yapıda oluşan fazlar tespit edilmeye çalışılmıştır.

Şekil.4.24.'de 1050 °C , 1250 °C, 1350 °C ve 1490 °C'da sinterlenmiş 85W15(Ni-B) bileşimindeki numunelerin karşılaştırmalı X-ışınları diyagramları verilmiştir yapıda W ve Ni pikleri haricinde tespit edilememiş pikler söz konusudur. Bu piklerin sisteme giren B katkısının sonucunda oluşup oluşmadığını tespit edebilmek amacıyla, 85W15Ni bileşimde karıştırma suretiyle hazırlanan numunelerden 1350 °C ve 1490 °C'ta sinterleme sonrasında X-ışınları çekilmiştir.

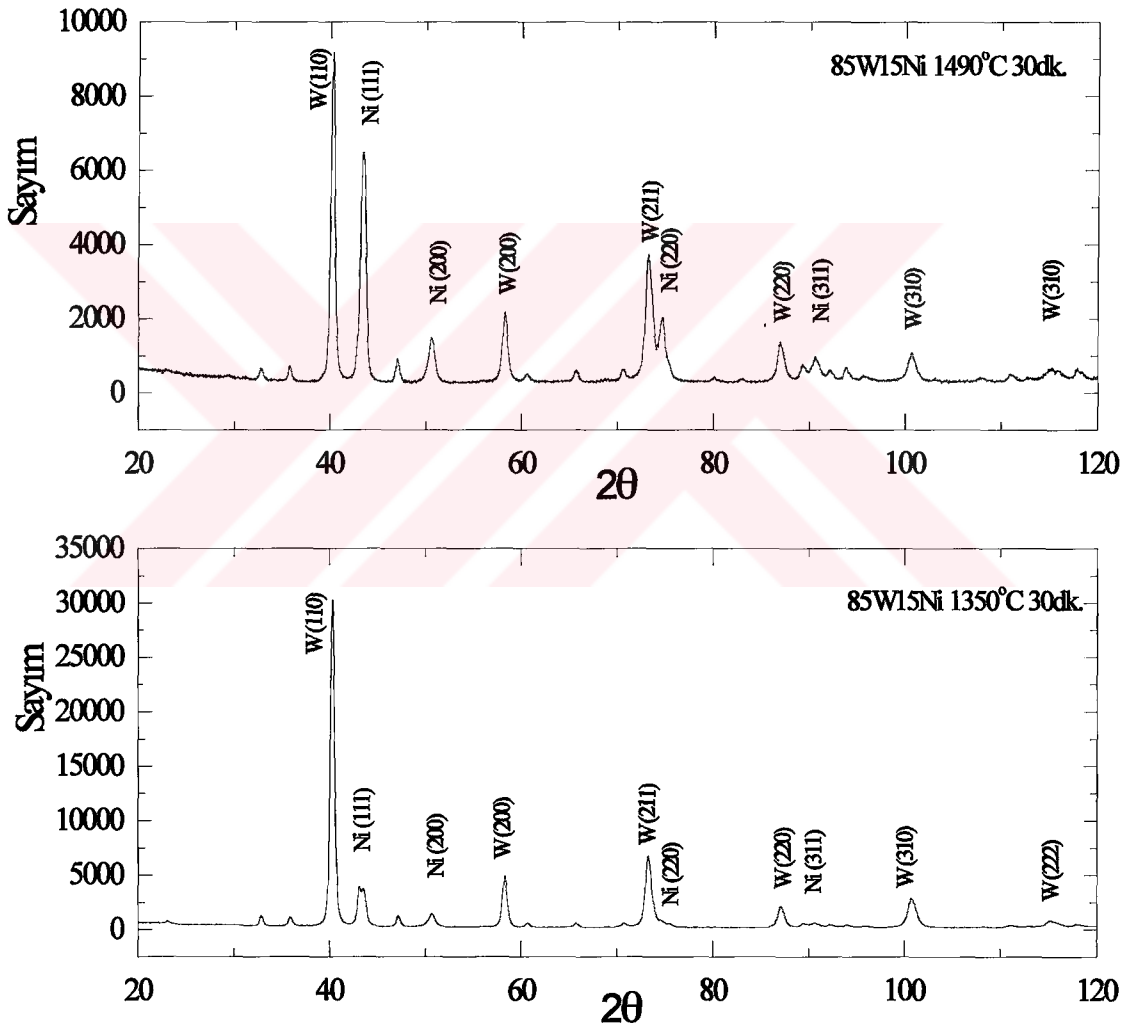
Bu diyagramlar karşılaştırmalı olarak Şelil 4.25.'de verilmiştir. W ve Ni harici benzer pikler bu diyagramlarda da gözlenmektedir. Ni-W-O-C-B sistemlerinde oluşabilecek diğer olası bileşiklerden hiç birisi bu piklerle tam uyum göstermemiştir.



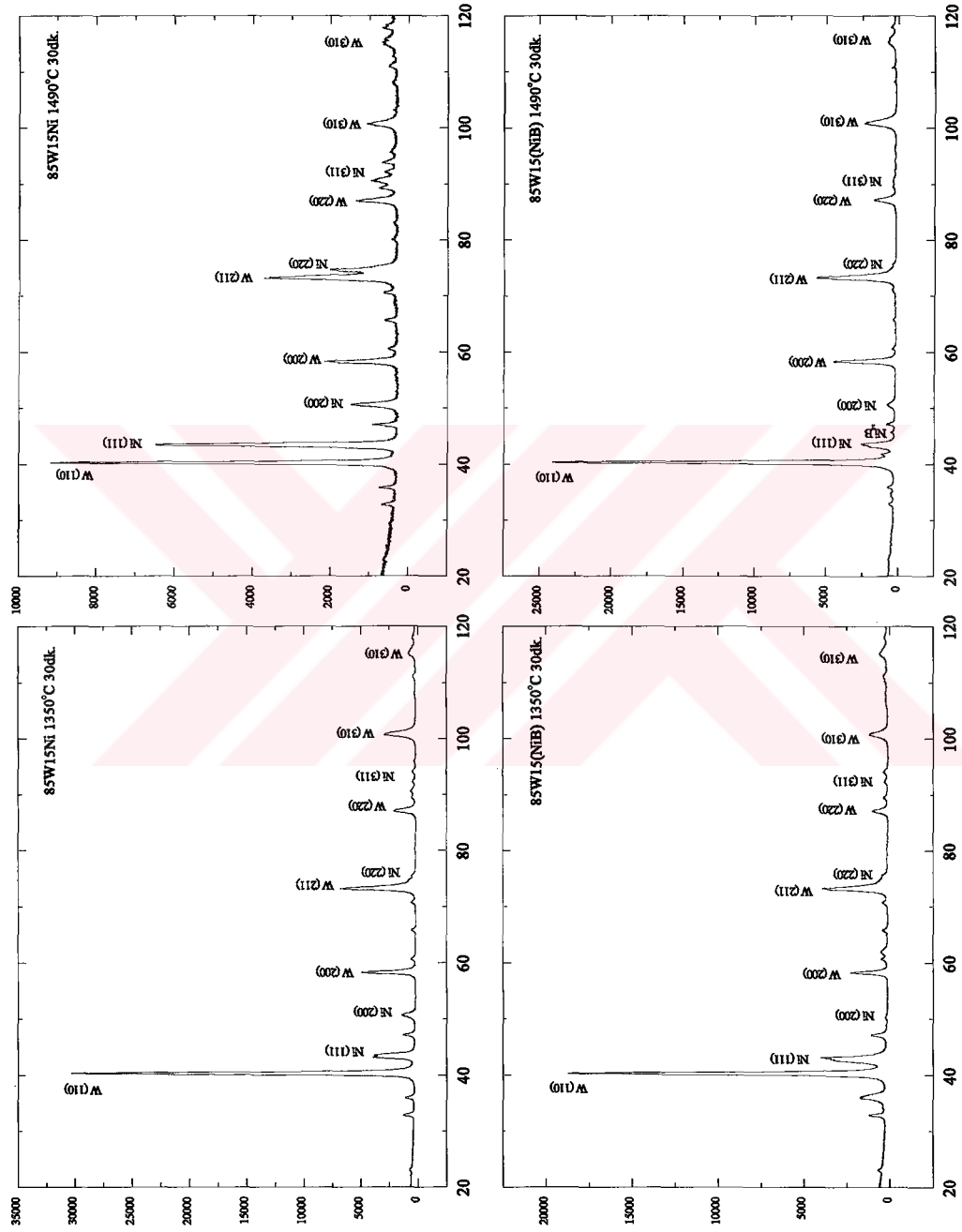
Şekil.4.24. 1050 °C , 1250 °C, 1350 °C ve 1490 °C'de sinterlenmiş %85 W %15 (Ni-B) bileşimindeki numunelerin karşılaştırmalı X-Işınları diyagramları

Bu durum, piklerin W-Ni sisteminde mevcut Ni_4W , NiW ve Ni_2W 'a ait olma olasılıklarını güçlendirmektedir. Fakat bu metallere ait difraksiyon verisi literatürde bulunamamıştır.

Şekil 4.26.'da W-Ni ve W-NiB sisteminde 1350 °C ve 1490 °C'de gerçekleştirilen sinterleme sonrası elde edilen X-Işınları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Burada her iki sistemde farklı olarak sadece 1490 °C'ta sinterlenen numunede tespit edilen Ni_2B piki dikkat çekmektedir.



Şekil.4.25. 1350 °C ve 1490 °C'da sinterlenmiş %85 W %15 Ni bileşimindeki numunelerin karşılaştırmalı X-Işınları diyagramı



Şekil.4.26. 1350 °C ve 1490 °C’de sinterlenmiş %85 W %15 Ni ve %85 W %15 (Ni-B)bileşimindeki numunelerin karşılaştırmalı X-Işınları diyagramları

4.8.6. Mikrosertlik Ölçümleri

1490 °C'de sinterlenmiş %85 W %15 Ni ve %85 W %15 Ni-B bileşimindeki numunelerin matriks ve W tane fazlarının mikrosertlik ölçümleri 500mN yük altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9.'da verilmiştir. Literatürde W-Ni-Fe ağır alaşımları için 25 g yük altında ölçülen W tane sertlik değerleri 500 HV, matriks fazının ise yaklaşık 300 HV olduğu bildirilmiştir.

Tablo 4.9. 1490 °C'ta sinterlenmiş %85 W %15 Ni ve %85 W %15 Ni-B bileşimindeki numunelerin matriks ve W tane fazlarının mikrosertlik ölçümleri

Vickers Sertlik (kg/mm ²)	W Tane	NiW Matriks Fazı
85W15Ni	485.3 ± 0.5	419.2 ± 0.4
85W15Ni-B	415.9 ± 0.9	290.7 ± 0.3

Elde edilen ölçümler değerlendirildiğinde W-Ni-B sisteminde elde edilen matriks ve W tane sertlik değerleri literatürde belirtilen değerlerin altında bulunmuştur. Bu durum yapıda mevcut gözeneklere bağlıdır. W-Ni sisteminde elde edilen W tane sertlik değeri literatürle uyumludur. Matriks fazının sertliği ise literatürde belirtilen değerlerin üzerinde tespit edilmiştir. Bu durum yapıda mevcut olduğu düşünülen metallerarası Ni-W bileşiklerinin sonucu olma ihtimali kuvvetlidir.

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Volfram tozlarının akımsız Ni kaplama koşullarının tespiti için yapılan deneysel çalışmalar sonunda kullanılan Ni kaplama banyo şartları, Nikel sülfat (24g/l), Sodyum asetat (22 g/l), DMAB (10 g/l), pH (7,5), ve çözelti sıcaklığı 35 °C olacak şekilde optimize edilmiştir. Sistemde indirgeyici ajan olarak kullanılan DMAB, nikel iyonlarının metalik Nikel'e indirgenmesini sağlarken kaplamaya bir miktar B girmesine neden olmuştur. Kaplanmış tozlar üzerinde gerçekleştirilen X-ışınları diyagramında sadece W pikleri ve nikel elementinin en yüksek yansıması olan (111) pikine rastlanmıştır. Fakat yapılan yaş analizler neticesinde 85W-15(Ni-B) kaplanmış kompozit tozundaki B/Ni oranının 0.34 olduğu tespit edilmiş ve hedef bileşimler bu doğrultuda hazırlanmıştır.

2. Kaplanmış tozların SEM'de yapılan incelemelerinde, kaplanmış tozların genel yapısı ve morfolojik görüntüsünün başlangıç tozlarından oldukça farklı ve aglomere yapıda olduğu tespit edilmiştir.

3. Kaplanmış volfram tozlarının presleme özelliklerinin tesbiti amacıyla, tozlar 150 MPa ve 400 MPa presleme basınçları altında presleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Presleme basıncı yükseldikçe toz parçacıkları basıncın etkisiyle daha fazla paketlenme göstererek daha yoğun bir yapı oluşturmuşlardır. Düşük basınçlarda tozlara herhangi bir organik bağlayıcı katkısı yapılmadan problemsiz presleme mümkünken artan presleme basınçlarında bünyelerde laminasyon olduğu tespit edilmiştir.

4. Üretilen kompozit tozlardan hazırlanan W-Ni-B alaşımlarının yüksek sıcaklık davranışlarının etüdü % 85-90-95 W bileşimlerindeki W-Ni ağır alaşımlarıyla gerçekleştirilmiştir.

5. 150 MPa'da bağlayıcı ilavesi olmadan preslenen tüm numuneler 1300 °C –1490 °C sıcaklık aralığında sinterlenmişlerdir. Kompozit tozlar aynı presleme basıncı için W-Ni toz karışımına göre daha iyi paketlenme özelliği göstermişlerdir.

6. Özellikle 85 W15(Ni-B) bileşimindeki kaplanmış toz numuneler 150 MPa'da % 60-65 arasında bir ham yoğunluğa ulaşırken, karışım halindeki tozlarda bu değerler % 51-55 aralığında gerçekleşmiştir. Oransal yoğunluk değerleri incelendiğinde karışım halindeki tozlar artan W miktarına bağlı olarak benzer paketlenme özelliği göstermelerine karşın, kaplanmış tozlara W ilavesiyle elde edilen bileşimlerde paketlenme özelliğinde düşüş gözlenmiştir.

7. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin ölçülen yoğunluk değerleri genel olarak artış göstermekte olup bu durum literatürle uyum içerisindedir. Fakat bazı numunelerin teorik yoğunluklarının üzerine çıkması ancak sistemden uzaklaşan düşük yoğunluktaki malzemelerle açıklanabilir. Bu durum özellikle B katkılı numunelerde dikkat çekmektedir.

8. Presleme sırasında aynı grup tozların benzer paketlenebilirlik davranışı göstermesi beklenirken deneysel çalışmalarda aynı grup tozların yaş yoğunluk değerlerinin belli bir aralıkta dalgalandığı gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak oransal yoğunluk ve yoğunlaşma parametresinin hesaplanmasıyla elde edilen diyagramlar benzer sonuçlar verdiğinden presleme koşullarındaki ham yoğunluk değişimlerinin sinterleme sonuçları üzerine negatif bir etkisi tespit edilmemiştir. Sinterleme sıcaklıklarının artışına bağlı olarak mikroyapısal yoğunlaşmanın arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kaplama ile elde edilmiş olan numunelerin karıştırma sureti ile elde edilmiş numunelere kıyasla oldukça poroziteli bir yapı sergilediği gözlenmiştir.

9. Optik mikroskop çalışmalarına kıyasla daha yüksek büyütme ve yüksek çözünürlüklerde gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskopi çalışmaları bazı numunelerde sıvı fazın içerisinde farklı bileşim alanlarına sahip faz alanları olduğunu ortaya koymuştur.

10. W tanelerinden alınan EDS analizleri Ni elementinin W içerisinde düşük çözünürlük gösterdiğini doğrulamaktadır. Nitekim elde edilen analizlerde ya % 100 W ya da % 98W'ın üzerinde bulgular elde edilmiştir.

11. 1490 °C altındaki sıcaklıklarda mikroyapıda W taneleri haricindeki faz alanlarından alınan analiz sonuçları, farklı miktarlarda W içeriklerini işaret etmektedir. Bu durum SEM'de yüksek büyütme yapılan mikroyapısal gözlemlerde de tespit edilmiştir. Yapılan X-ışınları çalışmalarında gerek W-Ni

gerekse W-Ni-B sisteminde yapıda tespit edilemeyen pikler gözlenmiştir. Bu piklerin mikroyapı incelemelerinde gözlemlenen bu faz alanlarına ait olma ihtimalleri yüksek olup, W-Ni sisteminde mevcut Ni_4W , NiW ve Ni_2W 'a ait olma olasılıklarını kuvvetlidir, fakat bu metaller arası bileşiklere ait difraksiyon verisi literatürde bulunamamıştır.

12. W-Ni ve W-Ni-B sisteminde 1350 °C ve 1490 °C'de gerçekleştirilen sinterleme sonrası elde edilen X-Işınları karşılaştırmalarında sadece 1490 °C'de sinterlenen numunede tespit edilen Ni_2B piki farklı olarak dikkat çekmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgular çerçevesinde aşağıda önerilen çalışmaların gerçekleştirilmesinin, literature olumlu katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Bu konuda öncelikli olarak ;

1. Kaplama sureti ile üretilmiş kompozit tozların 300 – 600 °C sıcaklıkları arasında koruyucu atmosfer altında uygulanacak olan ısıt işlemler sonrasında gerçekleştirilecek X-ışınları çalışmaları yolu ile kaplama tabakası hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek mümkün olabilir.
2. Özellikle W-Ni-B sistemi gibi düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşma ihtimali yüksek sistemlerde sinterleme çalışmalarının anlık yoğunlaşmaların ve sıvı oluşumlarının takip edilebildiği dilatometrik etüdlerle desteklenmesi gereklidir.
3. Bu tez kapsamında uygulanan şok sinterleme işlemi yerine tamamen koruyucu ve redüktif atmosferlerde gerçekleştirilecek sinterleme çalışmalarının sonuçları önemlidir. Fakat uygulanan şok sinterleme sayesinde elde edilen gelişmemiş mikroyapılar, sinterleme süreçlerine etki eden gelişimlerin takip edilebilmesine olanak sağlayabilecek bir model olarak dikkati çekmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Roll K.H., 1984. Powder Metal Technologies and Applications, Metals Hanbook 9th Edition, Vol. 7, ASM Metals Park, Ohio.
- [2] Lennel F.V., 1980. Powder Metallurgy Principles and Applications, Metal Powder Industry Federation, Princeton , NJ.
- [3] Öveçoğlu M. Lütfi , 1997. Toz Metlurjisi : Tarihsel Gelişim , Üretim Aşamaları ve Yeni Eğilimler, 9. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Çağrılı Bildiri, Cilt 1, s.449-475.
- [4]Özkal B.,1994. Volfram ağır alaşımlarında başlangıç toz özelliklerinin sıvı faz sinterlemesi yoluyla yoğunlaşma süreçlerine olan etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Larson E.I. and Murphy P.C., 1965. Characteristics and applications of high density tungsten based composites, *Canadian. Minerals and Metals Bull.*, April, pp.413-420.
- [6] Belhadjamida A. and German R. M., 1991. Tungsten and tungsten heavy alloys by powder metallurgy – A Status Review, *The Minerals Metals and Materials Society*, pp.3-19.
- [7] Jones W. D., 1960. Fundemantal Principles of Powder Metallurgy, London,.
- [8] German R. M., 1994. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.
- [9] German R. M., 1985. Liquid Phase Sintering, Plenum Press, NewYork.
- [10] German R. M., 1996. Sintering Theory and Practice, The Pennsylvania State University, Awiley-Interscience Publication, Pennsylvania.
- [11] Huppmann W. J. and Riegger H., 1977. Liquid phase sintering of the model system W-Ni, *International Journal of Powder Metallurgy*, 13, pp.243-247.
- [12] Kang T. K and Yoon D. N., 1978. Coarsening of tungsten grains in liquid nickel – tungsten matrix, *American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME*, 9A, pp.433-438.

- [13] **Lee J. S. and Moon I. H.**, 1987. The dependence of solid state sintering of W-Ni powder compact of Ni concentration, *Scripta Metallurgica*, **21**, pp. 1175-1178.
- [14] **Danninger H., Atari A., Lux B., Kny E. and Tschulik A.**, 1989. Embrittlement of tungsten heavy alloys by trace impurities and their analytical characterization, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **333**, pp.417-421.
- [15] **Eroğlu S. and Baykara T.**, 2000. Effects of powder mixing technique and tungsten powder size on the properties of tungsten heavy alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, **103**, pp.288-292.
- [16] **Upadhyaya A.**, 2001. Processing strategy for consolidating tungsten heavy alloys for ordnance applications, *Materials Chemistry and Physics*, **67**, pp.101-110.
- [17] **Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian T. R. And Kacprzak L.**, 1990. Binary Alloy Phase Diagrams, Materials Park, Ohio, ASM Int.
- [18] **Riedel W.**, 1989. Electroless Nickel Plating, ASM International Metals Park, Ohio, USA.
- [19] **Di Giampaolo A.R., Ordonez J.G., Gugliemacci J.M. and Lira J.**, 1997. Electroless Nickel - Boron Coatings On Metal Carbides, *Surface and Coatings Technology*, **89**, pp.127-131.
- [20] **Saito T., Sato E., Matsuoka M. And Iwakura C.**, 1998. Electroless Deposition of Ni-B and Ni - Co - B Alloys Using Dimethylamineborane As a Reducing Agent, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, pp.559-563.
- [21] **Brenner A.**, 1982. Modern Electroplating, Frederick A. Lowenheim, N.J.
- [22] **Gerischer H. and Tobias Charles W.**, Advances in Electrochemical Science and Engineering, VCH, NJ.
- [23] **Peng X.L.**, 1999. Preparation of nickel and copper coated fine tungsten powder, *Materials Science and Engineering*, **A262**, pp. 1-8.
- [24] **Li Jun, Hu Xinguo and Wang Dianlong**, 1996. Effects of Codeposited Tungsten on the properties of low phosphorus electroless Nickel coatings, *Plating & Surface Finishing*, **August**, pp.62-64.
- [25] **Velez M., Quinones H., Di Giampaolo A. R., Lira J. and Grigorescu I. C.**, 1999. Electroless Ni-B coated WC and VC powders as precursors for liquid phase sintering, *International Journal of Refractory Metals & Hard Metals*, **17**, pp.99-102.

- [26] Saito T., Sato E., Matsuoka M. and Iwakura C., 1998. Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, pp.559-563.
- [27] Chan T.Y. and Lin S. T., 1997. Enhanced sintering of an Fe-Ni-P coated composite powders prepared by electroless nickel plating, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **6**, issue 5, pp.628-634.
- [28] Singh D. and Dube R. K., 1995. Electroless nickel coating of sintered iron compacts, *Powder Metallurgy*, **38**, No:1, pp.52-54.
- [29] Joe B. H. and Lin S. H., 1995. Reaction mechanism of electroless deposition; observations of morphology evolution during nucleation and growth via tapping mode AFM, *Journal of Electrochemical Society*, **142**, No:11, pp.3749-3754.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimlerini İstanbul'da tamamladı. 1993 yılında Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesini bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 1997 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak Metalurji Mühendisliği Ünvanını aldı. 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.



T.C. YATIRIM MENKUL DEĞERLER A.Ş.
YATIRIM MENKUL DEĞERLER A.Ş.