

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANİK ALAŞIMLAMAMANIN VOLFRAM AĞIR ALAŞIMLARININ YÜKSEK
SICAKLIK SİNERLEME DAVRANIŞLARINA OLAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mert CANARAN

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : SERAMİK

AĞUSTOS 2002

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANİK ALAŞIMLAMAMANIN VOLFRAM AĞIR ALAŞIMLARININ YÜKSEK
SICAKLIK SİNERLEME DAVRANIŞLARINA OLAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mert CANARAN

(506981121)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.09.2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 20.09.2002

Tez Danışmanı Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İ.T.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)

Doç. Dr. Z. Engin ERKMEN (M.Ü.)

AĞUSTOS 2002

TEŞEKKÜR

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 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. Levent ERYILMAZ, Ar. Gör. Arda GENÇ başta olmak üzere çalışmalarına emeği geçen tüm İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü araştırma görevlilerine ve hayatım boyunca maddi manevi destekleri için çok sevgili aileme ile tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

AĞUSTOS 2002

Met. Müh. Mert CANARAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. TOZ METALURJİSİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ	5
2.1. Toz Metalurjisi	5
2.2. Toz Metalurjisinin Aşamaları	6
2.2.1. Metal Tozlarının Üretim Yöntemleri	6
2.2.1.1. Kimyasal Üretim Yöntemleri	7
2.2.1.2. Elektroliz Teknikleri	8
2.2.1.3. Atomizasyon	8
2.2.1.4. Mekanik Öğütme	9
2.2.2. Metal Tozlarının Şekillendirilme Süreçleri	10
2.2.3. Sinterleme	13
2.3. Toz Metalurjisinin Geleneksel ve Yeni Uygulama Alanları	15
3. VOLFRAM AĞIR ALAŞIMLARI	17
3.1. Volfram ve Volfram Ağır Alaşımları	17
3.2. Volfram Ağır Alaşımlarının Üretimi	21
3.2.1. Başlangıç Toz Özellikleri	21
3.2.2. Ağır Alaşım Tozlarının Hazırlanması	22
3.2.3. Toz Karışımlarının Sıkıştırma Süreçleri	23
3.2.3.1. Sıkıştırma Aşamaları	23
3.2.3.2. Toz Pekiştirme/Sıkıştırma Yöntemleri	25
3.2.4. Sıkıştırılmış Ağır Alaşım Tozlarının Sinterleme Süreçleri	26
3.2.4.1. Yeniden düzenlenme	28
3.2.4.2. Çözünme ve Yeniden Çökme	30
3.2.4.3. Katı Hal kontrollü Sinterleme ve Mikroyapısal İrileşme	30
3.3. Sıvı Faz Sinterleme Süreçlerini Etkileyen Mikroyapısal Faktörler	32
3.3.1. Temas Açısı	32
3.3.2. Dihedral Açısı	33
3.3.3. Hacim Oranı	34
3.3.4. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli	34
3.3.5. Tane Boyutu	35
3.3.6. Ortalama Tane Ayırımı	36
3.3.7. Süreklilik	36
3.3.8. Temaslılık	38
3.3.9. Boyun Büyüklüğü ve Şekli	39

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1. Başlangıç Toz Özellikleri	41
4.2. Atritör Ortamında Öğütme ve Karıştırma	41
4.3. Tozların Sıkıştırılması	42
4.4. Sıkıştırılan Numunelerin Sıvı Faz Sinterleme Çalışmaları	45
4.5. Sinterlenen Numunelerde Şekil Bozuklukları ve Yerçekimi Etkisi	47
4.6. Sinterlenen Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri	50
4.7. Sertlik Ölçümleri	56
4.8. Optik Mikroskop Çalışmaları	58
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	70

KISALTMALAR

VAA	Volfram Ağır Alaşımları
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
CVD	Kimyasal Buhar Çöktürme
PVD	Fiziksel Buhar Çöktürme
HIP	Sıcak İzostatik Presleme
CIP	Soğuk İzostatik Presleme
HMK	Hacim Merkezli Kübik
SEI	İkinci Elektron Görüntüsü
BEI	Geri Saçılım Elektron Görüntüsü
HV	Vickers Sertlik Değeri

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1.	Volfram metalinin özellikleri	17
Tablo 3.2.	Bazı volfram ağır alaşımlarının özellikleri	19
Tablo 4.1.	Deneylerde kullanılan tozların özellikleri	41
Tablo 4.2.	Atritör süresine bağlı olarak ölçülen yaş yoğunluk değerleri	42
Tablo 4.3.	Atritör süresine ve bileşime göre elde edilen deneysel ve teorik yoğunluklar	51
Tablo 4.4.	Farklı atritör karıştırma sürelerine sahip 90W7Ni3Fe içeren numunelerin yoğunlaşma parametreleri	53
Tablo 4.5.	1460°C’de sinterleme çalışmalarında numunelerin hesaplanan yoğunluk değerleri	54

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1.	W-Fe-Ni sistemi mikroyapı fotoğrafı	18
Şekil 3.2.	Volfram ağır alaşımlarının kullanım alanlarına örnekler	20
Şekil 3.3.	Pekiştirme ve sıkıştırma aşamaları	23
Şekil 3.4.	Sinterleme işleminin şematik olarak gösterimi	27
Şekil 3.5.	Yeniden düzenlenme ve çok kristal parçacıkların şematik diyagramı	29
Şekil 3.6.	Katı-Sıvı-Buhar dengesi	32
Şekil 3.7.	Sıvı fazın kısmen nüfuz ettiği temas halindeki iki tane arasındaki dihedral açı ve yüzey enerjisi dengesi	33
Şekil 3.8.	İki tane arası boyun büyüklüğü ve dihedral açığı gösteren model resmi	37
Şekil 3.9.	Denge şartlarında tane sınırı eğriliğinin tane boyutu oranı ile değişimi	38
Şekil 3.10.	Temas halindeki iki tanenin boyun büyüklük oranına karşılık katı-sıvı yüzey enerjisi oranları	39
Şekil 4.1.	Deneysel çalışmaya ait akış şeması	40
Şekil 4.2.	90W7Ni3Fe bileşimine sahip numunelerin presleme sonrası kırık yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri	43
Şekil 4.3.	90W7Ni3Fe bileşimine sahip numunelerin presleme sonrası kırık yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri	44
Şekil 4.4.	90W7Ni3Fe bileşimine sahip 10 ve 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozların sinterleme esnasındaki sıcaklık-zaman diyagramı	45
Şekil 4.5.	90W7Ni3Fe bileşimine sahip 10 ve 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozların sinterleme esnasındaki sıcaklık-% çekilme diyagramı	46
Şekil 4.6.	90W7Ni3Fe bileşimine sahip 10 ve 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozların 1400-1520°C arasındaki sinterleme esnasındaki sıcaklık-% çekilme diyagramı	47
Şekil 4.7.	Farklı bileşimlere sahip 50 saat mekanik alaşımlama görmüş olan numunelerin 1500°C'de sinterleme sonrası çekilen fotoğrafları ve numunelerde meydana gelen şekil bozuklukları	48
Şekil 4.8.	%80 W içeren bileşiminde meydana gözlene yer çekimi etkisi ve tanelerin çökmesi	49
Şekil 4.9.	50 saat atritör öğütme işlemi yapılmış 75-80-85-90-95 W içeren ağır alaşım bileşimlerinin sinterleme sonrası ölçülen yoğunluk değerleri	52
Şekil 4.10.	90W içeren ağır alaşım bileşiminin 10-20-30-40-50 saat atritör öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra sinterleme sonrası ölçülen yoğunluk değerleri	52

Şekil 4.11.	Farklı atritör karıştırma sürelerine sahip 90W7Ni3Fe bileşimine sahip numunelerin yoğunlaşma parametreleri	53
Şekil 4.12.	1460°C’de 1 dak. sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı elde edilen yoğunluk değerleri	54
Şekil 4.13.	1460°C’de 10 dak. sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri	55
Şekil 4.14.	1460°C’de 30 dak. sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri	55
Şekil 4.15.	1460°C’de 1 saat sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri	56
Şekil 4.16.	Farklı bileşimlere sahip 1500°C’de sinterlenmiş volfram ağır alaşımlarının ölçülen ortalama sertlik değerleri	57
Şekil 4.17.	Farklı mekanik alaşımlama sürelerine sahip 1500°C’de sinterlenmiş 90W7Ni3Fe ağır alaşımının ölçülen ortalama sertlik değerleri	57
Şekil 4.18.	50 saat atritör öğütmesi görmüş farklı bileşimlerde W içeren numunelerin sinterleme sonrası optik mikroskop fotoğrafları	58
Şekil 4.19.	Farklı atritör öğütme süresine (10, 20, 30, 40, 50 saat) sahip 90W7Ni3Fe ağır alaşımının optik mikroskop fotoğrafları	59
Şekil 4.20.	Deneysel çalışmada kullanılan koruyucu hücrenin şematik gösterimi	60
Şekil 4.21.	90W7Ni3Fe bileşimindeki 1460°C’de 1, 30 ve 60 dakika sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop fotoğrafları	61
Şekil 4.22.	50 saat mekanik alaşımlama yapılmış tozların W ilavesi ile elde edilen 90W7Ni3Fe bileşimindeki yapıların 1460°C sinterleme sıcaklığında farklı sürelerindeki optik mikroskop fotoğrafları	63
Şekil 4.23.	Farklı mekanik alaşımlama sürelerine sahip tozların W ilavesi ile 90W7Ni3Fe bileşimindeki yapıların 1460 ve 1500°C sıcaklıklarının optik mikroskop incelemesi	64

SEMBOL LİSTESİ

W	Volfram
Ni	Nikel
Cu	Bakır
Fe	Demir
O	Oksijen
Co	Kobalt
Mo	Molibden
Ti	Titanyum
U	Uranyum
Cr	Krom
Re	Renyum
Ag	Gümüş
Mg	Magnezyum
Pd	Paladyum
Au	Altın
Zn	Çinko
Be	Berilyum
Sn	Kalay
Si	Silisyum
C	Karbon
Lo	Numunenin Boyutu
ΔL	Numunenin Boyut Değişimi
R	Parçacık Yarıçapı
y	Kapiler ve Viskoz Akıştaki Düzeltme Sabiti
Go	Başlangıç Tane Boyutu
Gt	İzotermal Sinterleme Süresi t'deki Tane Boyutu
K	Malzemeye Bağımlı Büyüme Hızı
γ_{SL}	Katı-Sıvı Yüzey Enerjisi
Ω	Atom Hacmi
S	Sıvıdaki Katı Çözünürlüğü
DL	Sıvıdaki Katı Çözünürlüğü
C	Süreklilik
k	Boltzmann Sabiti
T	Mutlak Sıcaklık
V_S	Katı Hacim Oranı
Φ	Dihedral Açısı
V_G	Gaz Hacim Oranı
V_K	Katı Hacim Oranı
N_L	Birim Uzunluktaki Tane Sayısı
N_A	Birim Uzunluktaki Tane Alanı
π	Pi Sabiti
λ	Ortalama Tane Ayrımı

C_{KK}	Katı-Katı Temas Yüzey Alanı
S_{KK}	Her Tane İçin Katı-Katı Yüzey Alanı
S_{KS}	Her Tanedeki Katı-İç Yüzey Faz Yüzey Alanı
ρ_{sivi}	Ağırlık Ölçümü Yapılan Sıvının Yoğunluğu
W_K	Numunenin Katı Ağırlığı
W_Y	Numunenin Sıvı İçerisindeki Ağırlığı
ρ	Numunenin Yoğunluğu
ΔP	Yoğunlaşma Parametresi
ρ_s	Sinterleme Sonrası Yoğunluk
ρ_Y	Yaş Yoğunluk
ρ_T	Teorik Yoğunluk

MEKANİK ALAŞIMLAMAMANIN VOLFRAM AĞIR ALAŞIMLARININ YÜKSEK SICAKLIK SİNERLEME DAVRANIŞLARINA OLAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu yüksek lisans tezinde, elemental tozlardan yola çıkarak W-Ni-Fe üçlü sistemindeki 56Ni-24Fe-20W bileşimi atritör ortamında 10, 20, 30, 40 ve 50 saat süreyle mekanik olarak alaşımlanmıştır. Elde edilen bu mekanik alaşımlanmış yapıya hedef 90W7Ni3Fe bileşimini oluşturacak şekilde başlangıç W tozu ilavesi yapılmıştır. Elde edilen bu 90W7Ni3Fe bileşimindeki bu karışımlar 150 MPa'da preslendikten sonra 1460°C ve 1500°C'da sinterlenmişlerdir. İkinci bir paralel set olarak 50 saat atritör ortamında mekanik alaşımlanan 56Ni-24Fe-20W bileşimindeki tozdan hareketle yine başlangıç W tozu ilavesiyle 75W-80W-85W-90W-95W-(7/3 Ni:Fe) bileşimleri hazırlanmıştır. Tüm bu bileşimler de 150 MPa'da preslendikten sonra 1500°C'da sinterlenmiştir.

Yapılan bu deneysel çalışmalar; atritörde mekanik alaşımlanan tozların taramalı elektron mikroskobu (SEM)'de gerçekleştirilen mikroyapı incelemeleri, dilatometre çalışmaları,, numunelerin boyutlarına göre yaş yoğunluk, Arşimed prensibine göre sinterlenmiş yoğunluk ölçümleri, optik mikroskopi ve sertlik ölçümleriyle desteklenen karakterizasyon çalışmasıyla desteklenmiştir.

Mekanik alaşımlama işlemiyle zamana bağlı olarak mikroyapısal incelme ve homojenizasyon tespit edilmiştir. Fakat mekanik alaşımlanan bu yapıların 1500°C gibi yüksek bir sinterleme sıcaklığında sinterlenmesi durumunda tüm numunelerin aralarındaki başlangıç farklılıklarını ortadan kaldıran ve benzer özellik gösteren mikroyapılar elde edilmiştir. Bu amaçla dilatometre çalışmaları sonucunda seçilen 1460°C sıcaklığında 1dk., 10dk., 30dk. ve 60 dk'lık sürelerle gerçekleştirilen sinterleme işlemi zamana ve mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak mikroyapısal farklılıkları ortaya koymuş olup aynı sinterleme sıcaklığında daha düşük volfram tane boyutuna ve daha yüksek sertliğe sahip volfram ağır alaşımlarının üretilebileceğinin işaretini vermiştir.

INVESTIGATIONS OF MECHANICAL ALLOYING EFFECT ON HIGH TEMPERATURE SINTERING BEHAVIORS OF TUNGSTEN HEAVY ALLOYS

SUMMARY

In this presented thesis, the comparative high temperature sintering behaviour of different composition of mechanically alloyed ternary W-Ni-Fe systems were investigated. In order to achieve this, preblended powder mixture constituting the composition of 56Ni-24Fe-20W was mechanically alloyed in an attritor mill for 10, 20, 30, 40, 50 hours. The mechanically alloyed composition was used for preparation of 90W7Ni3Fe heavy alloy mixtures by the addition of initial W powder. Resultant powder mixtures were compacted into cylindrical shapes under 150 MPa and sintered at 1460°C and 1500°C under a protective atmosphere. A second experimental set was also prepared for 50 hours mechanically alloyed powder mixture to obtain the target compositions of 75W-80W-85W-90W-95W-(7/3 Ni:Fe) heavy alloys.

In the experimental studies; scanning electron microscopy (SEM) observations of mechanical alloyed powders were carried out, dilatometric studies were performed from the compacted powders, density measurements were also performed according to Archimedes Principles, optical microscopy observations were realized from the polished sample surfaces and hardness values were also measured in order to characterize the processing effects.

Microstructural homogenization and fineness were obtained with the increasing of the mechanical alloying time. In the case of selection relatively high sintering temperature like 1500°C, all compositions were showed nearly similar microstructural features as a result of normalization effect. For this reason lower sintering temperature of 1460°C were selected after careful investigation of dilatometric studies and kinetic sintering experiment realized for duration of 1 min., 10 min., 30 min. and 60 min. This experiment was showed clear microstructural differences and we believe that this is a good sign for the lower temperature sintering production of tungsten heavy alloys with smaller tungsten grain sizes and better mechanical properties.

1. GİRİŞ

Volfram, yüksek yoğunluk (19.3 gr/cm^3) ve yüksek ergime noktası (3420°C) gibi çekici özelliğinden dolayı başlıca askeri amaçlı olmak üzere bir çok mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Volfram metali ilk olarak 18. yüzyılın sonlarında volframidin (WO_3) indirgenmesi ile elde edilmiştir. Volfram ilk zamanlar çeşitli sanat dallarında boyar madde olarak kullanılmaktaydı. Volframın bu kadar erken elde edilmiş olmasına karşılık endüstriyel anlamda ilk olarak kullanıma başlanması akkor ampul flamanlarına olan ihtiyaç ve toz metalurjisi yöntemi ile ilgi çekmesi sayesinde bu tarihten yarım yüzyıl sonra gerçekleşmiştir.

Refrakter karakterli bir metal olan Volfram metalinin oda sıcaklığındaki kırılganlığı ve yüksek ergime sıcaklığından dolayı katı hal sinterlemesi ile üretilmesi sınırlıdır. Toz metalurjisi yöntemi ile volframın teorik yoğunluğa kadar sinterlenmesi yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Bu nedenle, hem işlem sıcaklığının düşürülmesi hem de mekanik özelliklerin arttırılmasından için volfram içerisine çeşitli alaşım elementleri ilave edilir. Bu alaşım elementleri volframın katı hal sinterlemesini aktive edecek küçük miktardaki katışıklar olabileceği gibi sinterleme sıcaklığında geçici veya sürekli sıvı faz oluşturacak katkılar olabilirler [1,2].

Volfram ağır alaşımları, % ağırlık olarak 80-98 W içeren bir aralıkta yer almakta olup bu alaşımlar sıvı faz sinterleme süreçleriyle üretilirler. Üretim esnasında sinterleme sıcaklıkları veya sıcaklık aralığında sıvı fazı oluşturacak Ni-Cu veya Ni-Fe katkılarıyla dengelenirler. Sinterleme sıcaklığında oluşan sıvı faz içerisinde volfram belirli bir çözünürlüğe sahiptir. Sinterleme işlemi sonucunda optik mikroskop ile yapı incelendiğinde yuvarlak Volfram taneleri ve Ni-Cu-W veya Ni-Fe-W matris fazı net olarak ayırt edilir.

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 vardır. Sinterlendiğinde içerdiği Mo'nin, W'ın çözünmesini ve tane büyümesini engellediği, daha yüksek mukavemet (fakat daha düşük süneklik) sağladığı, W-Mo-Ni-Fe dördütlü 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-ışınlarına karşı radyasyon kalkanları, titreşimli cihazların karşı ağırlıkları, yarı iletken malzemeler, sabit yön sistemlerinde dönen jiroskop elemanları ve roket, zırh, kinetik enerji delicileri gibi askeri uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmasına neden olmuştur [1,3,4,5,6].

Metalik parçaların üretiminde bilinen en modern ve aynı zamanda en eski üretim yöntemlerinden biri olan toz metalurjisi tüm metal işleme teknolojileri arasında içerisinde toz metalurjisi, 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 karışım yada ön alaşımlanmış 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 olamayan pekişmiş yapıların elde etmektir. Pekiştirme esnasında toz parçacıklarını bir arada tutmak için çeşitli polimerik esaslı 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 [7].

Volfram ağır alaşımlarının üretim yöntemleri klasik toz metalurjisi yöntemlerinden aslında farklılık göstermez. Öncelikle, çalışılan alaşım sistemine uygun özellikteki başlangıç elemental 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 mikro yapının 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, ısıt işlemlere ve mekanik işlemlere tabi tutulurlar [4].

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.

Volframin sıvı faz içerisindeki çözünürlüğü, Ni-Cu-W sisteminde % 17'ye, Ni-Fe-W sisteminde % 30'a kadar varabilir. Ayrıca ağır alaşım sistemlerine küçük miktarlarda Co, Mo, Cr ve Re katkılarıda yapılmaktadır. Bunların dışında literatürde Ni-Mo-W ve Cu-Ag-W alaşım sistemleride rapor edilmiştir. [1,3]

Yüksek yoğunluk (17-18.5 gr/cm³), süneklik (%2-20 uzama), ısıt iletkenlik, erozyon ve aşınma direnci, yüksek mukavemet (1000-1700 Mpa), elastisite modülü (310-380 GPa), işlenebilirlik ve şekil verilebilirlik özelliklerinden dolayı bu alaşım sistemleri hem sivil hem de askeri amaçlı olmak üzere bir çok alanda kullanılmaktadır [1,3,5].

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 arzulanan ve uygulanabilir hale gelme nedenleri 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 ve 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 [1,8,9].

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 [4,10]

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.

2.2.1.1. 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 yada 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 çökeltilir.

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.

2.2.1.2. Elektroliz Teknikleri

Yüksek iletkenliğe sahip metal tozlarını üretmenin bir başka yöntemi de elektrolizdir. Bu işlem 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.

2.2.1.3. Atomizasyon

Basit anlamda atomizasyon bir sıvı metalin 100-150 μ m'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 üretilmiştir. 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 içerisinde 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 tozlar düzensiz ve yassı şeklindedir, ve önemli miktarlarda oksit içerirler. Su ile atomizasyon 1600°C'nin altında eriyen metallerden 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 ergitilir ve yaratılan vakum sonucu eriyik içerisine daldırılan bir seramik tüp vasıtasıyla atomizasyon kazanına iletilir. Bu iletim sonucu ani olarak genişleyen 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 katılaşır. Eğer ergitilen metal katı halde sünek ve tok ise, katılaşma sırasında amorf mikro yapıya sahip metalik şeritler elde edilir.

2.2.1.4. Mekanik Öğütme

Öğütme yada tanım itibariyle sert metal tozların çarpması sonucu darbe etkileri altında özellikle gevrek ve kırılgan esaslı malzemelerin ufalanarak toz haline

getirilmesi işlemi, toz üretim yöntemleri içerisinde en eski ve en klasik olanıdır. Bu yöntem daha çok boyacılık ve baskı uygulamaları için yassı 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 bilya: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 SpexTM 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 [6,10]

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 elegelebilen) 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 yada çift yönlü preslemede uygulanan basınç arttıkça toz kütesinin yoğunluğu artar yani bünyedeki gözeneklik miktarı düşer. Burada toz parçacıkları arasındaki sürtünme çok önemlidir. Bu sürtünmeyi en aza indirecek katkılar, preslenmeye 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 sıvı (bazen 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/dalgıcı 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 350-450°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 [12].

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 yayını 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 [12,13].

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

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

Genel soğuma değerleri için sinterlemeden alıkonan volframın miktarı, içerdiği bağlayıcı fazın bileşimi nedeniyle denge değerlerinden daha fazladır. Soğuma oranı, sinterleme sıcaklığından ne kadar yavaşsa, bağlayıcı fazda tutulan yarı kararlı 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. Büyük ölçüdeki bu kullanıma karşın bu sinterleme şeklinin hala aydınlatılamamış birçok yönü vardır.

Toz parçacıklarının yüksek yüzey enerjileri aşıl原因 yada 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 yada 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 Katı hal 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 gerçekleşebileceği gibi, tozların özel kalıplara yerleştirilmesi suretiyle vakum veya azot, argon gibi gazlar altında da gerçekleştirilebilir.

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 [13,14].

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 donanım malzemelerinin geleneksel üretim yöntemlerinden farklı olarak imalinden kesici takım uçlar için WC sentezlemesi, nadir toprak elementi katkılı kalıcı mıknatıs malzemesi üretmek ya da Ni-esaslı süperalaşımların mikro yapılarını sabitlemeye kadar sınırsız sayıda laboratuvar veya üretim çapında uygulaması bulunmuştur [2,14]

3. VOLFRAM AĞIR ALAŞIMLARI

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. 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 ($3000^\circ C$) diğer uygulamalardır [4]

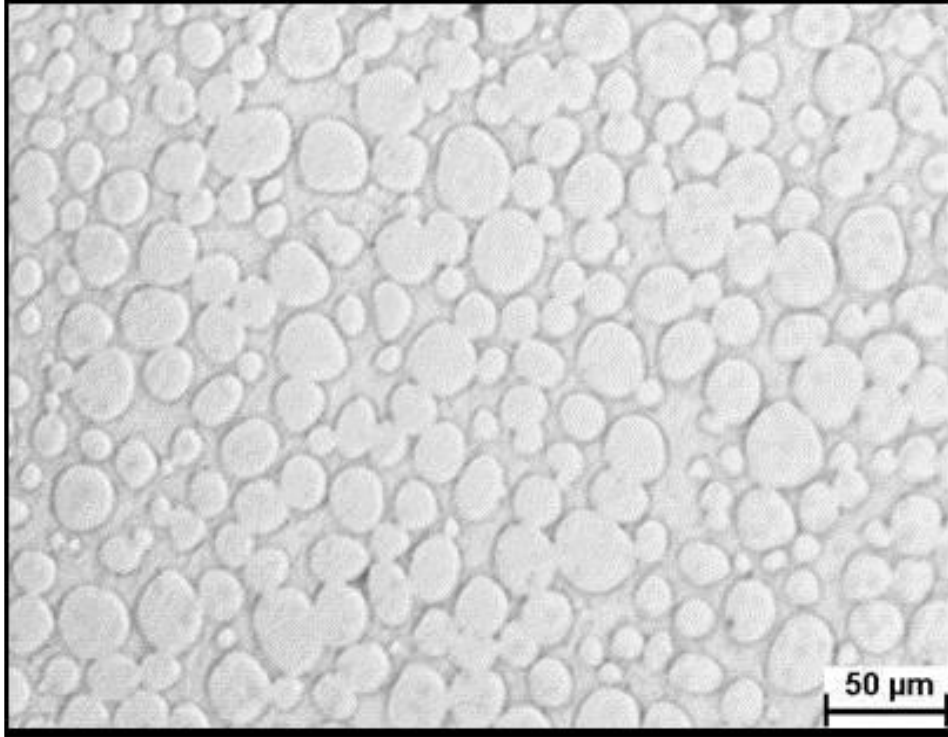
Tablo 3.1. Volfram metalinin özellikleri [4]

•Atom numarası	=74	Atom ağırlığı	= 0,1839 kg/mol
•Yoğunluk	=19,3 gr/cm ³	Kristal yapısı	= HMK
•Ergime sıcaklığı	=3420°C	Buharlaşma 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 (tavlanmış)	
•Akma Mukavemeti (20°C)		= 700 Mpa (yeniden kristalleşmiş)	
•Akma Mukavemeti (20°C)		= 3400 Mpa (işlem görmüş)	
•Sünek gevrek geçiş sıcaklığı		= 200-500°C	
•Yeniden kristalleşme sıcaklığı		= 1420°C	

Tablo 3.1.'de volfram metalinin genel özellikleri verilmiştir. Volfram yüksek özgül ağırlık (19,3 gr/cm³) ve yüksek ergime noktası (3420°C) gibi çekici özelliklere sahip olmasına rağmen, oda sıcaklığında kırılgan olması ve sinterleme sıcaklığının yüksek

olması 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 [4,12,13].

Volfram ağır alaşımları genellikle iki fazlı yapılar olup; neredeyse tamamına yakını saf volfram içeren ana faz, içerisinde bir miktar çözünmüş haldeki volframla beraber geçiş elementlerinden meydana gelen matris fazından ibarettir. Şekil 3.1.’de optik mikroskopta 100 büyütmede çekilmiş W-Fe-Ni 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-Fe-Ni sistemi mikroyapı fotoğrafı

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

İstenen bu durumun gerçekleşebilmesi için Ni, Cu, Fe ve Co gibi tranzisyon 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 [1,2,5,13].

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 [13]

Bileşim (% Ag.)	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.

Volfram ağır alaşımları sahip oldukları bu üstün özellikler sayesinde gerek sivil gerekse askeri amaçlı pek çok alanda kullanılmaktadır. Örneğin; titreşimli cihazlarda titreşimi kompanze etmek amacıyla, sıcak döküm kalıplarında, pirinç ve bakırın ekstrüzyonunda 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 yoğun olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.2’de bu malzemelerin bazılarına örnekler verilmiştir.



Şekil 3.2. Volfram ağır alaşımlarının kullanım alanlarına örnekler [12,16,17]

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

3.2. Volfram Ağır Alaşımların 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 % 90 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 [2,4] 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 üretilebilirler. Ancak özellikle W ile tane boyutu açısından uyumlu olmaları gerektiğinden Ni, Ni(CO)₄'den ve Fe, Fe(CO)₅'den ayrışma yolu ile elde edilir.

Volfram ağır alaşımlarında toz parça boyutu ve dağılımının mikroyapısal yoğunlaşma üzerine çeşitli etkileri vardır. Buna göre düşük ve dar toz parça boyutu dağılımı tercih edilir. Fakat boyut azaldıkça toz parçaları arası sürtünmeler büyümektedir. Bu durum tozların paketlenme özelliklerini azalmakta ve doğal toz yapısı aglomere olma eğilimi göstermektedir. Parçacıklar arası aglomerasyon, yüzey alanı arttıkça ve parçacık kütlesi azaldıkça artar. Tozların agregat oluşturmaları

durumunda presleme sırasında gözenek oluşma ihtimali artar ve bu gözenekliliğin azaltılabilmesi için daha uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç duyulur.

Toz morfolojileri açısından tozların eşeksenli olmaları istenir. Eşeksenli tozlar dar parça boyutu dağılımını teşvik ederler. Bunun yanı sıra toz morfolojilerinin sıkıştırma yöntemleriyle de ilişkisi söz konusudur. Direngen kalıplarda yüksek yoğunluğa çıkmak için düzensiz tozlar tercih edilirken, izostatik presleme için küresel tozlar tercih edilir.

3.2.2 Ağır Alaşım Tozlarının Harmanlanması ve Karıştırılması

Ağır alaşım tozları başlangıç tozları kullanılarak karıştırılırlar. Karışımın homojen olması ve mikro yapının uniform olması sinterleme ile elde edilecek yoğunluk için çok önemlidir.

Volfram ağır alaşımları, parça boyutu 1,5 μm 'dan 7 μm 'a kadar değişen elementel haldeki tozlardan formüle edilirler. Karıştırmada tozların fiziksel karakteristikleri, karıştırıcı boyutu, karıştırıcıdaki toz hacmi, karıştırma hızı ve süresi karışımın homojenizasyonunu etkileyen parametrelerdir. Karıştırma işlemleri turbula blender yada düşük hızlarda bilyalı değirmen ve atritörde yapılabilir.

Karışım homojenizasyonu, mikroyapının uniform olması ve sinterleme ile elde edilecek yoğunluk için çok önemlidir. Karıştırmanın süresi, hızı, toz parçacıklarının düşüş mesafesi karışımın homojenizasyonu açısından oldukça önemlidir.

Karıştırılan tozların karıştırıcı hacminin % 20-40 'ı kadar olması optimum değerdir. Karıştırıcının dönme hızı da karıştırmayı etkileyen faktörler arasındadır. Yavaş hızlar yeterli karıştırma için gereken zamanı arttırırken, yüksek hızlar toza etkiyen merkezkaç kuvveti nedeniyle akışın ahengini bozar. Ağır alaşımlar gibi farklı yoğunluktaki malzemelerin karıştırılması esnasında, tozların serbest düşüş miktarı arttıkça yerçekimi etkisiyle kümelenmeler olur. Bu nedenle karıştırıcıdaki serbest düşüş miktarı en az seviyede olması istenir. Uzun karıştırma süreleri toz parçacıklarının sertleşmesine ve kirlenmesine neden olabilir. Parçacıklar arası

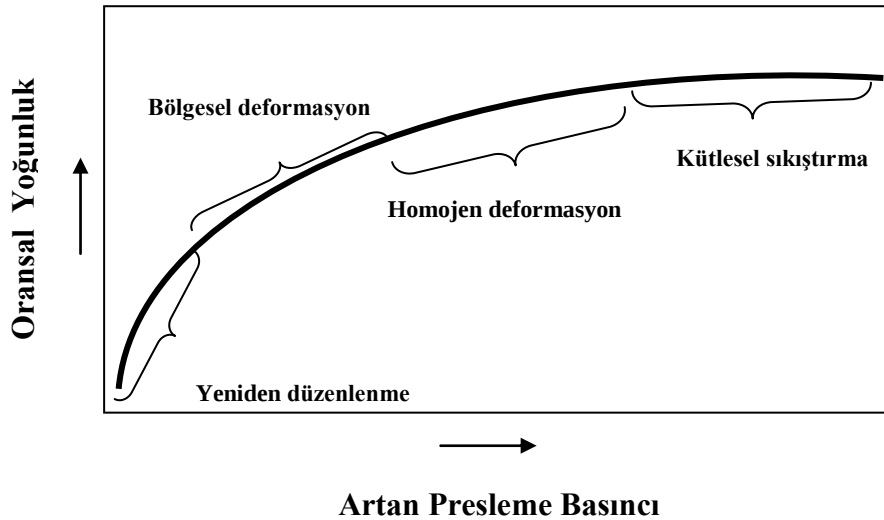
sürtünmeyi azaltmak ve aglomerasyonu minimize etmek için yapı içerisine yapı içerisine yüzey aktif katışıklarda ilave edilebilir [1,4].

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 mikroskop tetkikleri, 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 artan presleme basınçlarına bağlı olarak dört bölgeye ayrıldığı kabul edilmektedir. Şekil 3.3 bu dört bölgeyi gösteren bir diyagramdır. [11,12]



Şekil 3.3. Pekiştirme ve sıkıştırma aşamaları [12]

Basıncın uygulanmasıyla ilk anda noktasal temaslarda elastik deformasyon meydana gelmektedir. Artan basınç ile temas halindeki parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve kayma ile temaslara 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 arttırır. 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 yapı boyunca homojen deformasyon meydana gelir. Sıkıştırmanın bu üçüncü aşaması parçacık kütlesi boyunca deformasyonla karakterize edilir ki, bu durum sertlik artışı ile kendini gösterir.

Çok yüksek sıkıştırma basınçlarında üç ya da daha fazla parçacığın birleşme noktalarında küçük gözenekler bırakacak şekilde kütsel deformasyon meydana gelir. Sıkıştırmanın bu aşaması çok ender görülür. Sıkıştırmadan sonra dış basınç ortadan kalkınca yapı elastik olarak rahatlayabilecek pozisyona gelir. Bu durum geriye doğru yaylanma olarak düşünülebilir. Direngen kalıplarda sıkıştırma boşluğundan parçanın çıkarılmasını takiben bozulması durumunda elastik rahatlama çok barizdir. Düşük basınçlarında geriye doğru yaylanma çok düşüktür. Yüksek sıkıştırma basınçlarında ise geriye doğru yaylanma, sıkıştırma basıncının yaklaşık

olarak kare köküne doğru orantılı olarak artar. Aynı zamanda parçacık sertliği arttıkça benzer olarak geriye doğru yaylanma artacaktır [12,14].

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 izostatik 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 katışıkları kullanılır. Numunenin yüksekliğinin çapına oranı (h/d) önemli bir parametredir. Bu oranın beşten büyük olması ($h/d > 5$) durumunda presleme genellikle başarısızlıkla sonuçlanır. Ayrıca kalıp maliyetleri açısından boyutsal sınırlamalar vardır.

Karmaşık şekiller ve yüksek h/d oranlarında soğuk izostatik presleme (CIP) işlemi oldukça uygundur. Hidrostatik basınçlar etkisiyle, esnek elastomerik kalıplarda yapılan sıkıştırma 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 izostatik presleme özellikle yüksek h/d oranlarına ihtiyaç duyulan volfram ağır alaşım sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sıcak izostatik presleme (HIP) sıkıştırma ve sinterleme aşamalarını bir arada içermektedir. Genel olarak kullanılabilecek sıcaklıklar sinterlenecek yapıya bağlı

olup 510-1980°C arasında olup herhangi bir sistem için seçilen sıcaklığın katı hal yayınmasına izin veren bir sıcaklıkta kalması arzu edilir ve herhangi bir sıvı oluşumundan kaçılır. 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. Fakat literatürde sıvı faz sinterleme sonrasında, parçanın sıvı oluşum sıcaklığı altında sıcak izostatik preslenmesi yada sıvı fazda sıcak izostatik preslenmesi mevcuttur.

Toz enjeksiyonla kalıplama, karmaşık şekillerin düşük maliyet ve yüksek performans seviyelerinde üretimi için yakın zamanda ortaya çıkan bir yöntemdir. Bu aslında uzun zamandır kesin boyutlar ve pürüzsüz yüzeylere gereksinim duyulan plastik endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmakta olan yöntemin toz metalurjisine adapte edilmiş şeklidir. 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 bileşimlerinde çalışılabilmesidir. Toz enjeksiyonla kalıplamanın volfram ağır alaşım sistemlerindeki uygulaması, sıvı faz sinterlenmesinde kullanılan tozların, küçük parça boyutuna sahip olmasının doğal bir sonucudur [14]

3.2.4. Ağır Alaşım Tozlarının Sinterleme Süreçleri

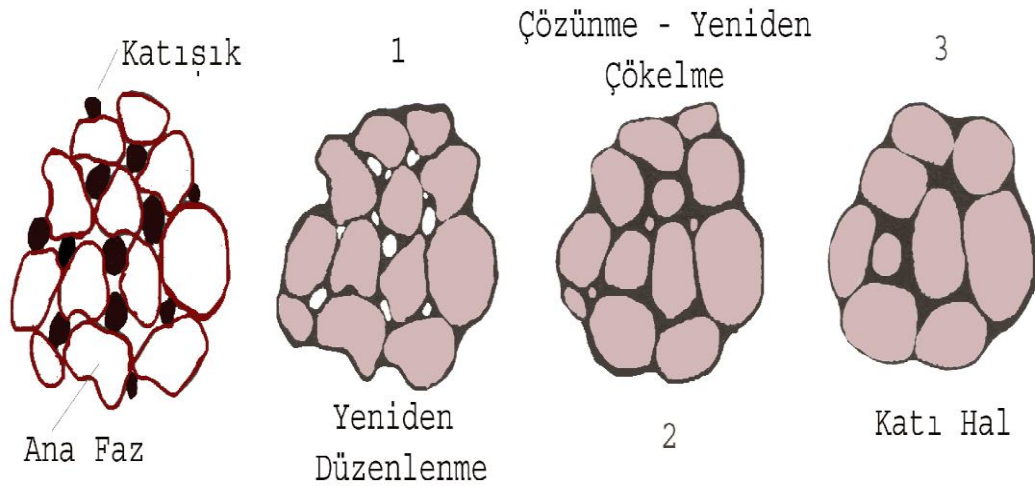
Sıkıştırılan metal tozları, mutlak erime sıcaklıklarının yaklaşık yarısı üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında aralarında sıkı bağ oluştururlar. Bu olay sinterleme olarak isimlendirilir. Sinterleme şekillerinin hepsinde bulunan ortak bir özellik yüzey alanında meydana gelen bir azalma ve buna eşlik eden parça mukavemetinin artmasıdır. Bu durum sinterleme sıcaklığındaki atomik hareketlerin neden olduğu parçacıklar arası 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 sırasında 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 sırasında sıvı faz elde etmenin iki temel yolu vardır. Bunlardan birincisi farklı kimyasal yapıdaki tozların kullanımudur. İki tozun birbiriyle etkileşimi sinterleme sırasında bir sıvı faz oluşumuna neden olur. Bu sıvı bileşenlerden birinin erimesi veya ötektik oluşumu sonucu meydana gelir. Oluşan bu sıvı, çözünürlük ilişkisine bağlı olarak sinterleme boyunca sürekli veya geçici olabilir. İkinci yöntem ise, ön alaşımlandırılmış bir metal tozu sıvılaştırma ve katılaşma eğrileri arasında bir sıcaklığa kadar ısıtılabilir. Sonuçta oluşan sıvı ve katı fazların karışımı “süpersolidüs” sinterlemesine yol açar. [1,12,13,18]

Geleneksel sıvı faz sinterleme işlemini genel olarak 3 aşamada inceliyebiliriz.

- Yeniden düzenlenme
- Çözünme ve yeniden çökme
- Katı hal kontrollü sinterleme



Şekil 3.4. Sinterleme işleminin şematik olarak gösterimi [13]

3.2.4.1. Yeniden Düzenlenme

Sıvı fazın oluştuğu sıcaklığa kadar kontrollü olarak ısıtılan yapı, katı parçacıklar üzerinde ıslatıcı sıvının oluşturduğu “kılcal kuvvetler” ile hızlı yoğunlaşma meydana getirir. Yeniden düzenlenme aşamasında oluşan bu sıvı yüzey enerjisinin azalmasına, ve yapıdaki gözeneklerin azalmasına neden olur. Zamanla volfram çözünürlüğünün artması ile sıvının viskozitesi artar ve yoğunlaşma hızında azalma meydana gelir. Yapının yoğunlaşma miktarı; oluşan sıvı miktarı, başlangıç toz parça boyutu, ve katının sıvı içerisinde çözünürlüğe bağlıdır. Tam yoğunluğun bu aşamada sağlanabilmesi yeter miktarda sıvı ve katının sıvı içerisindeki çözünürlüğüne bağlıdır. Yeniden düzenlenme süresi ile tam yoğunluğun oluşması için hacimce %35’lik sıvıya ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Yeniden düzenleşmesi aşamasını yüksek yaş yoğunluk ve düzensiz parçacık şekilleri frenleyici etki gösterir. Sıkıştırma esnasında meydana gelen parçacık temasları, ısıtılma esnasında W tanelerinin arasındaki katı hal bağları yeniden düzenlenmeyi engeller.

Kingery, Cannon ve Lenel’e dayanarak zamana bağlı olarak yeniden düzenlenme çekilmesini formülize etmiştir, buna göre; [19]

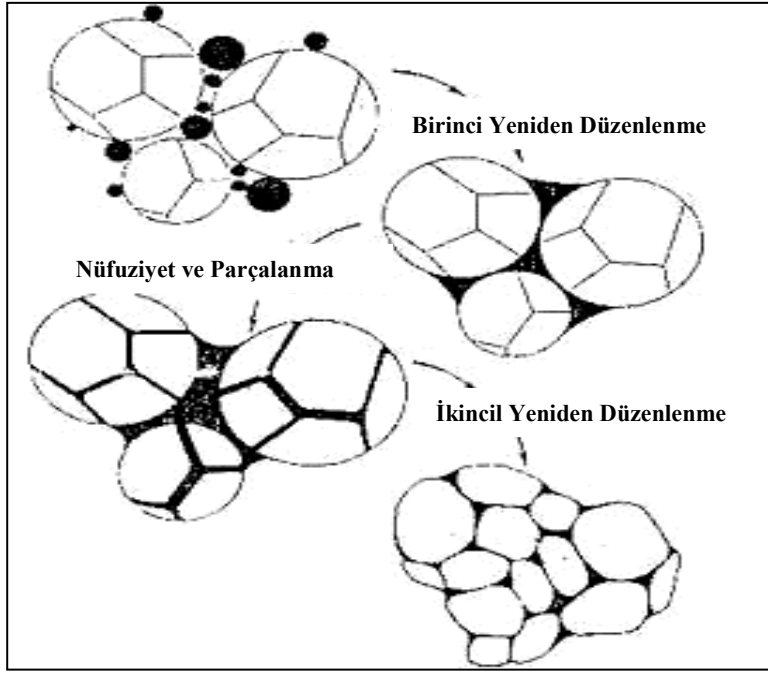
$$\Delta L/L_0 = R^{-1} t^{1+y} \quad (3.1.)$$

R = Parçacık yarıçapı

$\Delta L/L_0$ = Numune boyutundaki değişimin başlangıç boyutuna oranı

t = İzoretmal sinterleme süresi

1+y = Sinterleme sırasında kapiler ve viskoz akıştaki azalma için düzeltme sabiti



Şekil 3.5. Yeniden düzenlenme ve çok kristal parçacıkların şematik diyagramı [13]

Yeniden düzenlenme aşamasına etkileyen faktörler ; parça boyutu, dihedral açısı, ısıtma, yaş yoğunluk ve gözenekliliktir. Yukarıda belirtilen eşitlikten küçük parça boyutunun çekilmeyi arttırdığı açıkça görülür.

Düşük dihedral ve temas açılarında yüksek çekilme hızları gözlenir. Kaba parçacık yüzeyleri mekanik olarak birbirlerine bağlanma ile sonuçlanır ve dolayısıyla gözenekli bir yapıya neden olur.

Yüksek yaş yoğunluklarda, parçacıklar hareket etmek için serbest değildir ve kılcal kuvvetler yeniden düzenlenmeye çok az katkıda bulunabilirler. Düşük yaş yoğunlukta ise, yapı gözeneklidir ve yüksek yoğunluğa ulaşmak için uzun zaman veya sıcaklığa ihtiyaç duyulur.

Gözenek oluşumu, düzenli olmayan yeniden düzenlenme ve daha az gözenek yoğunluğunda daha yüksek ortalama gözeneklilik ile sonuçlanan kılcal boşluklardan küçük kılcal boşluklara sıvı akışına bağlıdır [1,13].

3.2.4.2. Çözünme ve Yeniden Çökelme

Çözünme ve yeniden çökelme aşaması mikroyapısal büyümeye (irileşmeye) neden olur. İrileşme tane boyutundaki dağılıma bağlıdır. Yapı içerisindeki taneler ne kadar küçük boyutlu ise sıvı içerisindeki çözünürlüğü o derece yüksek olur. Malzeme yayılma yolu ile küçük tanelerden büyük tanelere dönüşür. Bu geçiş sürecine “Oswald İrileşmesi” olarak adlandırılır. Bu oluşum ile tane boyutunda artış, tane sayısında azalma ve taneler arası boşluklarda artış meydana gelir. Yayınma yolu ile gelişen tanelerin şekli, tanelerin daha sıkı paketlenmesine izin verir ve yapıdaki gözeneklerin yok olmasına neden olur. Yapı içerisindeki sıvı miktarı hem yayınma miktarını hem de tane şekil uyum miktarı ile çözünme ve yeniden çökelme miktarını etkiler.

3.2.4.3. Katıhal Kontrollü Sinterleme ve Mikroyapısal İrileşme

Katı iskelet yapısının varlığından dolayı bu aşamada sinterleme oldukça yavaştır. Son kademedeki baskın olan süreçler, aslında tüm sıvı faz sinterlemesi boyunca baskındır. Bununla beraber, yavaşlığı nedeniyle katıhal sinterlemesi, sıvı faz sinterleme çevriminin son aşamalarına kadar önem teşkil etmez.

Mikroyapısal irileşme yayınma yolu ile devam eder ancak katı iskelet yapısının varlığı, daha ileri yeniden düzenlenmeyi engeller. Kalıcı gözenekler, eğer hapsolmuş gaz içeriyorlarsa yapıda şişmeler olacak şekilde genişlemelere neden olurlar. Gözenek büyümesi süresince, iç basınç azalır.

Genel olarak tane irileşmesi;

$$G^n(t) - G^n(o) = Kt \quad (3.2.)$$

$G(o)$ = Başlangıç tane boyutu

$G(t)$ = İzotermal sinterleme süresi t 'deki tane boyutu

K = Malzemeye bağımlı büyüme hız sabiti

n = Birçok saf malzeme için 2 ila 4 arasında değişir. Çözünme yeniden çökelme kontrollü büyüme için 3, arayüzey kontrollü reaksiyonlarda 2'dir.

Tane büyümesine katkıda bulunan diğer bir olay parçacık birleşmesidir. Birleşmenin tane büyümesi üzerine olan etkisi W-Cu ve W-Au gibi volframın az çözünmediği sistemlerde en iyi şekilde görülebilir. Birleşme ve Oswald irileşmesi aynı zamanda gözenek irileşmesi ile sonuçlanır. [1,13]

Sıvı Faz Sinterlemesi sırasında katı faz, öyle bir hızla irileşir ki, ortalama tane büyümesi G ya bir bölü iki ya da bir bölü üç üssü zamanla genişler. W-Ni-Fe için numune irileşme verisi, ortalama tane boyutu için 1/3 üssüdür. Yuvarlak şekilli taneler, bir bölü üçü üssüyle çözünme- tekrar çökme kinetiği ile gösterirler. Buna karşılık, WC-Co bileşimindeki gibi açılı tanelerin olduğu sistemlerde ise tane irileşme hızı, yüzey temas yerlerinin mevcudiyeti ile sınırlanır ve 1/2 üssüyle irileşme gösterir. Çözünme-tekrar çökme kontrollü irileşmede, tane boyutu genişler ve sıvı miktarı azalırken, tane büyümesi için daha kısa difüzyon mesafelerinden dolayı, irileşme hızı artar. Tane büyümesi formülü 3.3'deki denklemde katı-faz sinterlenmesi için verilen formun aynısıdır ve kinetik terimi κ , çözünürlük ve katı hacim oranı etkisi barındırır;

$$\kappa = 0,9 \gamma_{SL} \Omega S D_L / k T (1 - V_s^{1/3}) (1 - \sqrt{C}) \quad (3.3.)$$

γ_{SL} = Katı-sıvı yüzey enerjisi

Ω = Atom hacmi

S = Sıvıdaki katı çözünürlüğü (sıcaklığa ve bileşime bağlı)

D_L = Sıvıdaki katı nüfuziyet

C = Süreklilik

k = Boltzmann sabiti

T = Mutlak sıcaklık

V_s = Katı hacim oranı (sıcaklığa bağlı).

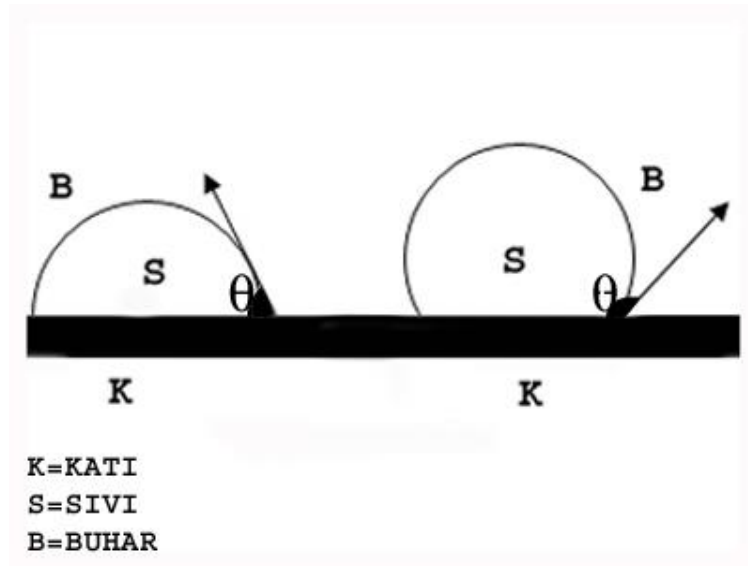
Süreklilik, öteki tanelerle temastaki katı tane yüzeyinin oranıdır. Denklem 3.3'deki birçok terimin, nüfuziyet, çözünürlük, yüzey enerjisi ve katı hacim oranı, sıcaklıkla değişir. Böylece, irileşme hızı, yüksek sıcaklıklarda daha hızlı tane büyümesi göstererek, sıcaklık değişikliklerine çok duyarlıdır. [12]

3.3. Sıvı Faz Sinterleme Süreçlerini Etkileyen Mikroyapısal Faktörler

3.3.1. Temas Açısı

Temas açısı, arayüzey enerjileri arasındaki dengeyi temsil eden fiziksel bir karakteristiktir. Bir sıvının bir katıyı ıslatabilmesi için toplam serbest enerji azaltılmalıdır. Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi ıslatma derecesi temas açısıyla ifade edilir. Denge 3 vektörün yatay bileşenleri sıfıra eşit olmalıdır. Bu dengeden temas açısı şu şekilde elde edilir.

$$\theta = \arccos [(\gamma_{KB} - \gamma_{KS}) / \gamma_{SB}] \quad (3.4.)$$



Şekil 3.6. Katı-Sıvı-Buhar dengesi [13]

A- İyi ıslatma

B- Zayıf ıslatma

Burada K, S ve B indisleri sırasıyla katı, sıvı ve buharı temsil etmektedir. Bu formüle göre temas açısı, arayüzey enerjileri arasındaki farka bağlıdır. Islatma arayüzeydeki kimyasal reaksiyonlar ile ilişkilidir. Katının sıvı içerisindeki çözünürlüğü, arakimyasal bileşiklerin oluşumu ve karşılıklı yayınma ıslatmaya yardım eder.

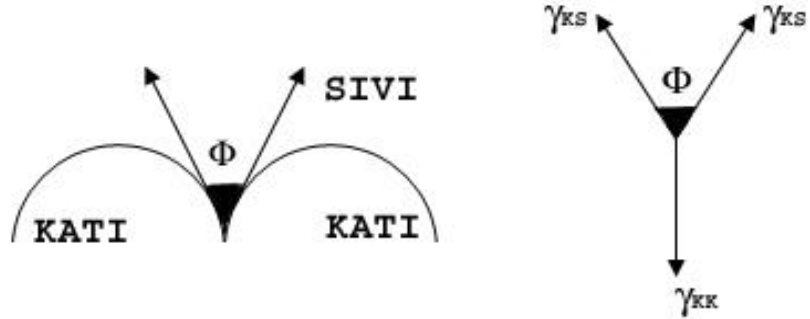
3.3.2. Dihedral Açı

Dihedral açı ϕ , katı-katı tane sınırı sıvıyı kestiğinde oluşur. Dihedral açı çok kristal tanelerinin mikroyapısı ve sıvı fazdaki tane temasları için önemlidir. Amorf katıda dihedral açı yoktur. Genellikle sıvı faz sinterlenmiş sistemlerde enerjilerden ikisi birbirine eşit olduğu için Dupre eşitliğinden yola çıkılarak formülize edilir.

$$\phi = 2 \arccos [\gamma_{KK} / (2 \gamma_{KS})] \quad (3.5.)$$

Dihedral açı tane sınırları ve katı sıvı yüzeyleri arasındaki enerji oranının bir karakteristiğidir. Sıvı faz sinterlemesinde yoğunlaşma hem temas açısına hemde dihedral açığa bağlıdır. Genel olarak başarılı sıvı faz sinterlemesi bu iki açının da küçük değerleriyle birlikte yürür.

Φ =DIHEDRAL AÇI



Şekil 3.7. Sıvı fazın kısmen nüfuz ettiği temas halindeki iki tane arasındaki dihedral açı ve yüzey enerjisi dengesi [13]

3.3.3. Hacim Oranı

Sıvı faz sinterlenen bir sistemde başlangıçta katı, sıvı ve gözenek olmak üzere üç faz bulunur. Bu fazlardan herbiri toplam hacmi oluştururlar. Buna göre hacimi oluşturan bu üç fazın toplamı bire eşittir.

$$V_K + V_S + V_G = 1 \quad (3.6.)$$

Genel olarak hedef sıvı faz sinterlemesi boyunca gözeneklerin sıfıra yaklaştırılmasıdır. Sürekli sıvı faz sinterlemesi için katı sıvı hacim oranları uzun sinterleme sürelerinde sabit hale gelirler. Reaktif ve geçici sıvı faz sinterleme durumunda tüm üç hacim oranları da sinterleme zamanı ile değişir.

Bir fazın hacim oranı analiz edilirken kesit etkisinin olmayacağı kabul edilir. Fakat katı ve sıvı farklı yoğunluklarda ise yerçekimine bağlı olarak çökme oluşur. Genel olarak her fazın miktarını ölçmede kullanılan en bildik yöntem parlatılmış arakesitte yapılan nokta sayım analizidir.

Fullman katı fazın küresel olması durumunda hacim kesrinin hesabında aşağıdaki şekilde formülize etmiştir.

$$V_K = [8 N_L^2 / 3 \pi N_A] \quad (3.7.)$$

N_L = birim uzunluktaki tane sayısı

N_A = birim uzunluktaki tane alanı

3.3.4. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli

Gözenekler pekişmiş numunelerde parçacıklar arası boşluklar nedeniyle mevcuttur. Bunun yanı sıra gözenekler beklenmedik sıvı dağılımlarından Krinkendall etkisi gibi dengesiz yayınma olaylarından, buhar ile gerçekleşen reaksiyonlardan ve erime ile kılcal olarak yayılma sonucundan da oluşabilirler. Gözenekler, yapı içerisindeki miktar, boyut, şekil ve dağılımlarına göre karakterize edilirler.

Sıvı oluşumuyla beraber başlangıç numunesi itibariyle yapı içerisinde gözenek bulunur. Sıvı kılcal boşluklarda akıp yayıldıkça gözeneklerin yok olması için yeterli numune çekilmesi oluşur. Islatıcı bir sıvı arzu edilen arayüzey enerjisi indirgenmesi sebebiyle küçük gözenekler daha önce doldurulur. Küçük gözeneklerin büyük gözeneklere göre tercihli olarak dolumu eriyiği oluşturan parçacıklar tarafından işgal edilen bölgelerde daha büyük gözeneklerin oluşumuna neden olur. Daha sonra büyük gözenekler “menüsküs gelişimi” süreciyle doldurulur.

Enerji dengesi açısından, yapının sıfır gözeneğe kadar yoğunlaşması istense de gözenekler içerisinde hapsolmuş gazlar son yoğunlaşmanın gerçekleşmesine engel olabilir. Bunun yanında son aşamada yapıdaki katı iskelet yapısı da gözeneklerin yok edilmesini engelleyecektir. Bu durumlarda sıfır gözenek isteniyorsa sıcak izostatik presleme faydalı olabilir.

3.3.5. Tane Boyutu

İki boyutlu bir arayüzeyde görülen tane boyutu, gerçek tane boyutundan daha küçüktür. Bu durum arayüzeydeki tanelerin rastgele olmasından olmasından dolayı olup, sadece birkaç tane arayüzeydeki en büyük çaptan kesilmiştir. Eğer taneler eş şekilli küreler ise o zaman tane boyutu fotoğraflarından yapılan ölçümlerle tesbit edilebilirler. Aynı büyüklükteki küreler için tane boyutu;

$$G = (4 / \pi) (N_L / N_A) \quad (3.8.)$$

N_L = Tane çizgisindeki kesilen tane sayısı

N_A = Birim kesit alan başına düşen tane sayısı

Tane büyüklüğü ile birlikte iki boyutlu bir kesiti rastgele kesip geçen bir test çizgisinden yola çıkarak “intersept” boyutu tespit edilir. Burada intersept boyu;

$$L = V_K / N_L \quad (3.9.)$$

V_K = Katının hacim kesiri

N_L = Birim uzunlukta yakalanan tane sayısı

3.3.6. Ortalama Tane Ayrımı

Ortalama tane ayrımı sıvı faz sinterlenmiş sistemlerde taneler arası içdüzey faz kalınlığını ifade eder. Bu durum özellikle iç düzey fazın sünek olduğu sıvı faz sinterlenmiş sert malzemelerin mekanik davranışı için önemlidir. Ortalama tane ayrımı;

$$\lambda = V_S / N_L \quad (3.10.)$$

V_S = Sıvının hacim kesiri

N_L = Birim uzunluktaki tane sayısı

Ortalama tane intersept boyutu;

$$L = (1 - N_L) - \lambda \quad (3.11.)$$

Bütün bu yaklaşımlar yapıda sıfır gözenek varsaymaktadır. Katının yüzey hacim oranlarında, katı-katı arayüzey alanının nispi miktarı hızla artmaktadır. Netice olarak, taneler arası ortalama ayırım göz önüne alındığında, katı-katı temaslar hesaba katılmalıdır. Genel olarak katının sabit hacim oranındaki ortalama tane ayrımı, ortalama tane boyutu ile değişmektedir.

3.3.7. Süreklilik

Süreklilik, sıvı faz sinterlenmiş sistemlerde katı-katı temaslarının bir ölçüsü olup sıvı faz sinterlemesinin ilerleme aşamalarında tane boyutundan bağımsızdır. Toplam yüzey alanının bir oranı olarak, katı-katı temaslarının yüzey alanı, süreklilik olarak tanımlanır

$$C_{KK} = S_{KK} / (S_{KK} + S_{KS}) \quad (3.12.)$$

C_{KK} = Katı-katı temaslarının yüzey alanı (süreklilik)

S_{KK} = Her tane için katı-katı yüzey alanı

S_{KS} = Her tanedeki katı-iç yüzey faz yüzey alanı

Süreklilik metalografik olarak birim uzunluktaki N test çizgisindeki kesirlerin sayısından da ölçülebilir. Bu formüldeki 2 faktörü ölçüm tekniğinde katı-katı tane sınırları sadece bir kez sayıldığı için gereklidir.

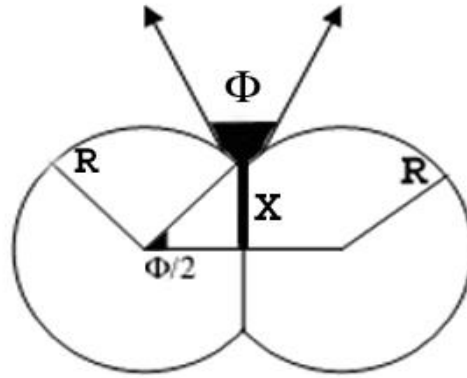
$$C_{KK} = 2N_{KK} / (2N_{KK} + N_{KS}) \quad (3.13)$$

Eşit boydaki iki küre için dihedral açı arayüzey enerjileri arasındaki dengeyi temsil etmektedir. Şekilde aralarında boyun olan, R yarıçapında iki küre verilmiştir. Küreler arasındaki boyun denge yarıçapı X, şu şekilde verilir

$$X = R \sin (\phi / 2) \quad (3.14.)$$

Her küredeki temas sayısına bağlı olarak süreklilik, dihedral açıdan doğrudan hesaplanabilir. Katı-katı temas alanı S_{KK} ile boyun denge yarıçapı arasındaki ilişki şu şekildedir.

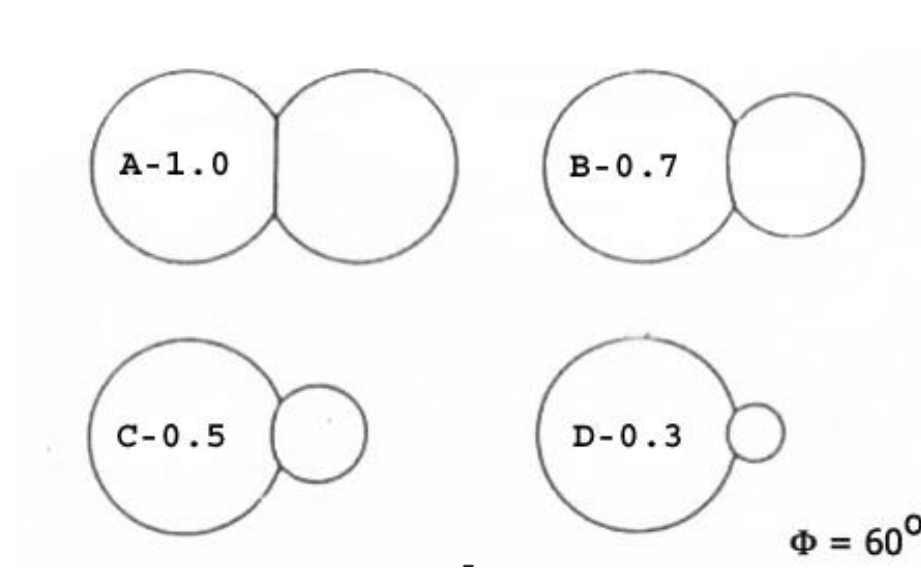
$$S_{KK} = \Pi X^2 \quad (3.15)$$



$$X = R \sin(\Phi/2)$$

Şekil 3.8. İki tane arası boyun büyüklüğü ve dihedral açığı gösteren model resmi [13]

Temas halindeki tanelerin tane boyutundaki farklılıklar taneler arasındaki eğri bir tane sınırına neden olur. Tane boyutunun belirli bir aralıkta olma durumlarında bile dihedral açı sabit kalır. Taneler arası sınırın eğrilik yarı çapı tane boyutlarının oranına bağlıdır. Bu sınır eşit boyutlu taneler için düzdür ve tane boyutu farkı arttıkça daha eğri hale gelir. Şekil 3.3.4’de artan tane boyutu oranına karşılık, artan tane sınırı eğriliği görülmektedir. Burada ilk durumda tane boyutları eşit olup tane sınırı düzdür. Diğer üç durumda ise küçük tane çapının oranı büyük tane çapının oranına göre 0,7’den 0,3’e azalmaktadır. Tüm şekillerde dihedral açı 60° sabit olup, bu durum 1,73’lük bir enerji oranına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.9. Denge şartlarında tane sınırı eğriliğinin tane boyutu oranı ile değişimi. [13]

3.3.8. Temaslılık

Mikroyapısal temaslılık, her katı tanedeki komşu tane temaslarının sayısı ile tespit edilir. Katı-katı temasları sıfır dışı bir dihedral açı varlığında kararlıdır. Katı yapı direngen bir iskelet oluşturur. Sıvı faz sinterlemesi esnasında eğer tane başına temasların sayısı ikiyi aşarsa direngen bir yapı beklenir. Temaslılık, sıvı faz sinterlemesi ile üretilen malzemelerin elektrik iletkenliğini, mukavemetini, sünekliğini, elastik davranışını, boyutsal kararlılığını ve ısı iletkenliğini etkiler.

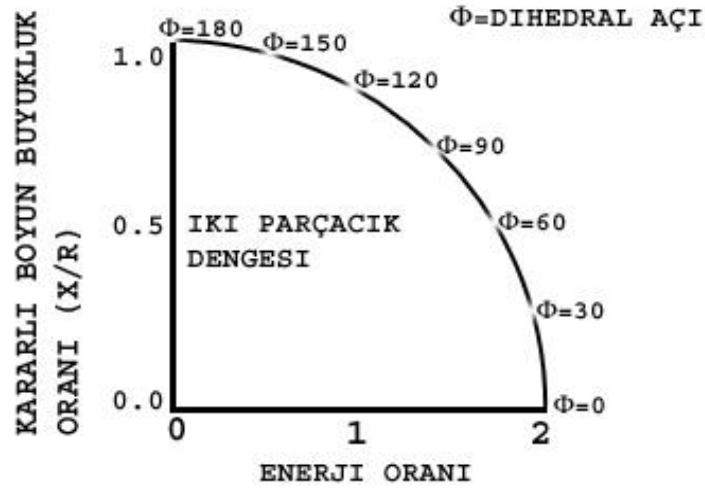
Temaslılık ve süreklilik pozitif olarak ilişkilidir. Her tanedeki temasların sayısının birleşme ve tane şekli uyumu arttıkça artması beklenir. Böylece süreklilik arttıkça temaslılıkta artar.

Her tanedeki temaslar katı hacim oranı ile artar. Her tanedeki temasların ortalama sayısı dihedral açığa bağlıdır. Katı hacim oranına göre, tane başına temas sayısı aşağıda gösterilmiştir.

<u>Katı Hacim Oranı</u>	<u>Tane Başına Temas Sayısı</u>
% 100	14
%75	8 – 12
%50	3 – 6

3.3.9. Boyun Büyüklüğü ve Şekil

Sıvı faz sinterlemesi esnasında katı taneler arasındaki temaslar dihedral açının yönlendirdiği kararlı bir boyuta kadar büyürler. Tane büyümesi meydana geldikçe eşdeğer boyun büyümeside meydana gelir.



Şekil 3.10. Temas halindeki iki tanenin boyun büyüklük oranına karşılık katı-sıvı yüzey enerjisi oranları [13]

Daha önceden belirtildiği gibi değişik boyutlu taneler arasındaki temas, eğri bir tane sınırına sebep olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, büyük tanenin küçük taneyi absorbladığı tane birleşmesine sebep olacak şekilde tane sınırları göç eder. Bu tip birleşmeler uzamış tane şekilleri ve boyun büyüklükleri verir. Bununla birlikte mikroyapı gelişiminin önemini tam anlamı ile tanımlayacak açık deneyler konusunda literatürde detaylı bilgi yoktur [1,12,13]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada elemental Ni, Fe ve W tozlarından yola çıkarak W-Ni-Fe üçlü sistemindeki 56Ni-24Fe-20W bileşimi atritör ortamında 10, 20, 30, 40 ve 50 saat süreyle mekanik olarak alaşımlanmıştır. Elde edilen bu mekanik alaşımlanmış yapıya hedef 90W7Ni3Fe bileşimini oluşturacak şekilde başlangıç W tozu ilavesi yapılmıştır. Elde edilen bu 90W7Ni3Fe bileşimindeki bu karışımlar 150 MPa’da preslendikten sonra 1460°C ve 1500°C’da sinterlenmişlerdir. İkinci bir paralel set olarak 50 saat atritör ortamında mekanik olarak alaşımlanan 56Ni-24Fe-20W bileşimindeki tozdan hareketle yine başlangıç W tozu ilavesiyle 75W-80W-85W-90W-95W-(7/3 Ni:Fe) bileşimleri hazırlanmıştır. Tüm bu bileşimlerde 150 MPa’da preslendikten sonra 1500°C’da sinterlenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmadaki izlenen yol Şekil 4.1’deki akım şemasında genel olarak belirtilmektedir.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmaya ait akış şeması

4.1. Başlangıç Tozlarının Özellikleri

Deneyssel çalışmada kullanılan volfram , nikel ve demir tozları yurtdışındaki üretici firmalardan tedarik edilmişlerdir. Volfram tozu oksit indirgemesi yolu ile üretilmiş olup ortalama tane boyutu 6 μm 'dur. Nikel ve demir tozları ise volframa göre daha iri boyutlarda olup atomizasyon yöntemi ile üretilmişlerdir. Deneylerde kullanılan tozlara ait özellikler Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Bu karışımlar ön homojenizasyon için iki kollu karıştırıcıda 30 dakika süreyle karıştırılmıştır.

Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan tozların özellikleri

Toz	Üretim Yöntemi	Ortalama Tane Boyutu
Volfram	Redüksiyon	6 μm
Nikel	Atomizasyon	< 38 μm
Demir	Atomizasyon	< 38 μm

4.2. Atritör Ortamında Öğütme ve Karıştırma

Deneylerde kullanılan farklı bileşimlere sahip olan tozlar atritör ortamında işlenmişlerdir. Bu amaçla Union Process 01-HD tipi atritör kullanılmıştır. Prensip olarak bu cihaz, bir tank içerisinde düşey eksenle bulunan bir tahrik kolu ve yoğun öğütücü ortamın etkisiyle öğütme işlemi gerçekleştirilmesine imkan tanır. Buna göre durağan konumdaki bir tank içerisinde bulunan öğütülecek malzeme ve öğütücü ortam, üzerinde çarklar bulunan bir kol ile tahrik edilmektedir. Merkezi düşey kol üzerindeki yatay çarklar öğütücü ortamı grup halinde kol halinde yerine düzensiz harekete teşvik etmektedir. Dönme hızından ve bilya-çark, bilya-bilya ve bilya-tank çarpışmalarından ivmelenen bilyalar öğütülen malzeme üzerine darbe ve kayma kuvvetlerine sebebiyet vermektedir. Atritörde gerçekleştirilen deneylerde 750 cm^3 kapasiteli tank ve öğütücü ortam olarak WC bilyalar seçilmiştir. Sıvı ortam olarak etil alkol kullanılmıştır. Tank hacminin 1/3' ü kadar etil alkol ve 1/3'ü kadar öğütücü bilya ile 250 gr. toz karışımından oluşan sistem, 10, 20, 30, 40 ve 50 saat süre ile 500 d/dk'lık hızda çalıştırılmıştır. Atritör içerisindeki bilya : toz şarj oranı 5:1 olarak belirlenmiştir. İşlem sonunda alkol + toz karışımları alkolün uçurulması amacıyla

etüve konmuşlardır. Kurutulan toz karışımları daha sonra elektrikli havanda 15 dakika karıştırılmışlardır.

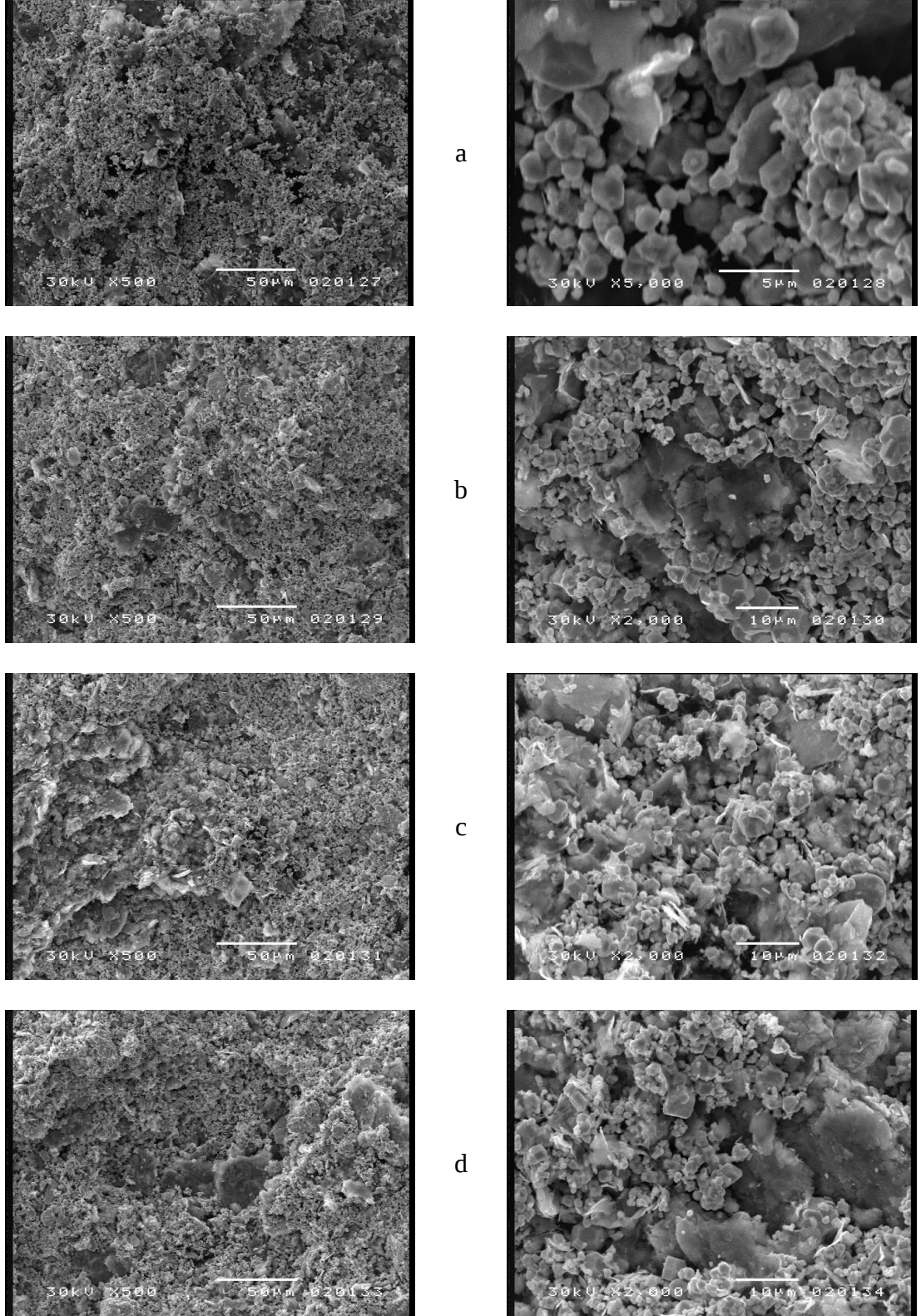
4.3. Tozların Sıkıştırılması

Atritörde işlenen tozların presleme çalışmaları tek eksenli pres kullanımı ile 150 MPa basıncında gerçekleşmiştir. Tozlara presleme esnasında preslemede problem yaratabilecek olan tozlara, problem ile karşılaşılmasını için ağırlıkça %3 oranında etilenbisteramid (Acrawax) katkısı yapılmıştır. Pres iç cidarları tozların yapışmasını engellemek amacı ile çinko stearad ile yağlanmıştır. Presleme işlemleri hidrolik el presi kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sırasında 12 mm çapında 10-11 mm yüksekliğinde silindirik şekilli direngen kalıpların kullanılmıştır. Preslenen düzgün şekilli numunelerin ham yoğunluk değerlerinin tespiti hassas boyutsal ölçümler sonucunda, söz konusu bileşimin teorik yoğunluğa oranı cinsinden hesaplanmıştır. Bu ölçümler esnasında numunelerin ortalama olarak % 48 - 55 arasında teorik yoğunluğa ulaştıkları hesaplanmıştır. Preslenen numunelerin yaş yoğunlukları tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Atritör süresine bağlı olarak ölçülen yaş yoğunluk değerleri

Atritör Süresi (Saat)	Presleme Yoğunluğu (g/cm³)	Teorik Yoğunluk (g/cm³)	% Teorik Yoğunluk
0	9,29	17,15	54,19
10	9,23	17,15	53,84
20	8,42	17,15	49,12
30	8,30	17,15	48,44
40	8,41	17,15	49,08
50	8,49	17,15	49,50

Presleme sonrası SEM’de incelenmeye tabi tutulan numunelerin kırık yüzeylerinin ikincil elektron görüntüleri Şekil 4.2 ’de verilmiştir.

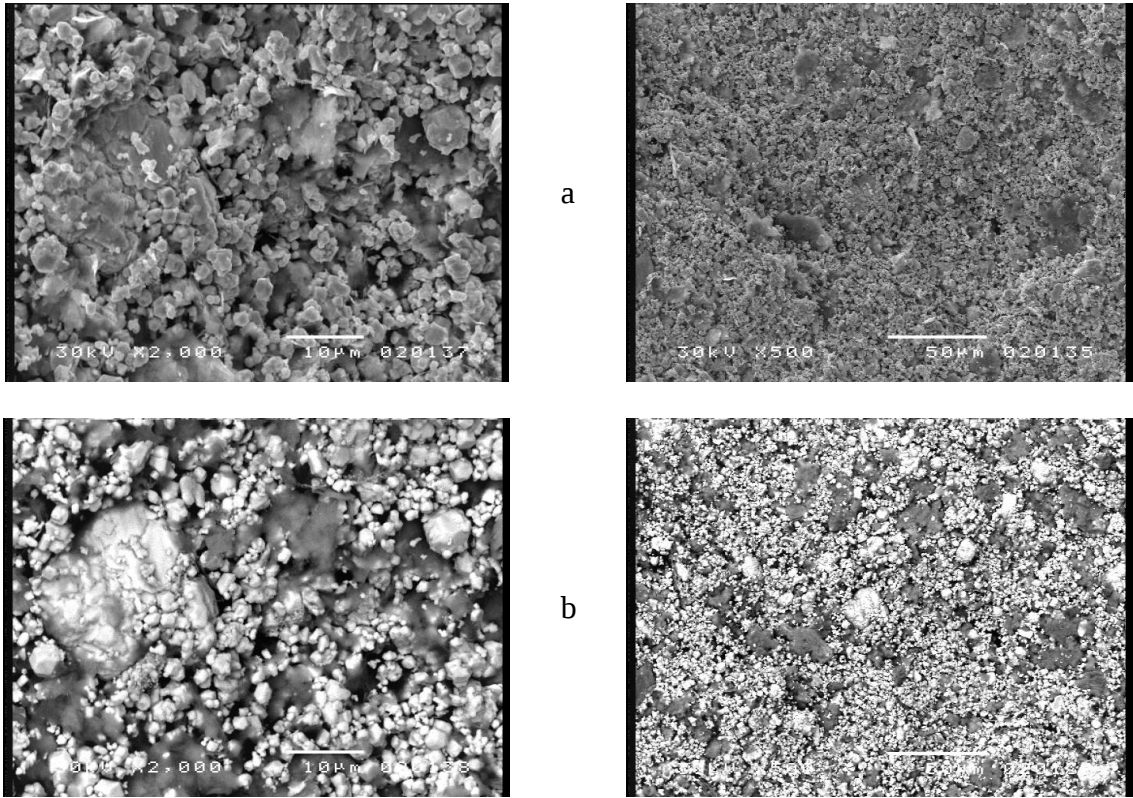


Şekil 4.2. 90W7Ni3Fe bileşimine sahip numunelerin presleme sonrası kırık yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri.

- a. 10 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozlardan elde edilen malzeme ikincil elektron görüntüsü

- b. 20 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozlardan elde edilen malzeme ikincil elektron görüntüsü
- c. 30 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozlardan elde edilen malzeme ikincil elektron görüntüsü
- d. 40 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozlardan elde edilen malzeme ikincil elektron görüntüsü

Mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak preslenmiş bünyelerin kırık yüzeylerinde yapılan SEM gözlemlerinde zamana bağlı olarak incelme ve homojenizasyon görülmektedir. Mekanik alaşımlama esnasında zamana bağlı olarak mikroyapıda ciddi bir tane küçülmesi olmadığı bunun yerine daha çok başlangıç tane boyutları iri olan ($<38\mu\text{m}$) Ni ve Fe parçacıklarının boyutlarının küçüldüğü ve sünek karakterli olan bu tozlar içerisinde W parçacıklarının yayılarak disperse oldukları görülmektedir.



Şekil 4.3. 90W7Ni3Fe bileşimine sahip numunelerin presleme sonrası kırık yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.

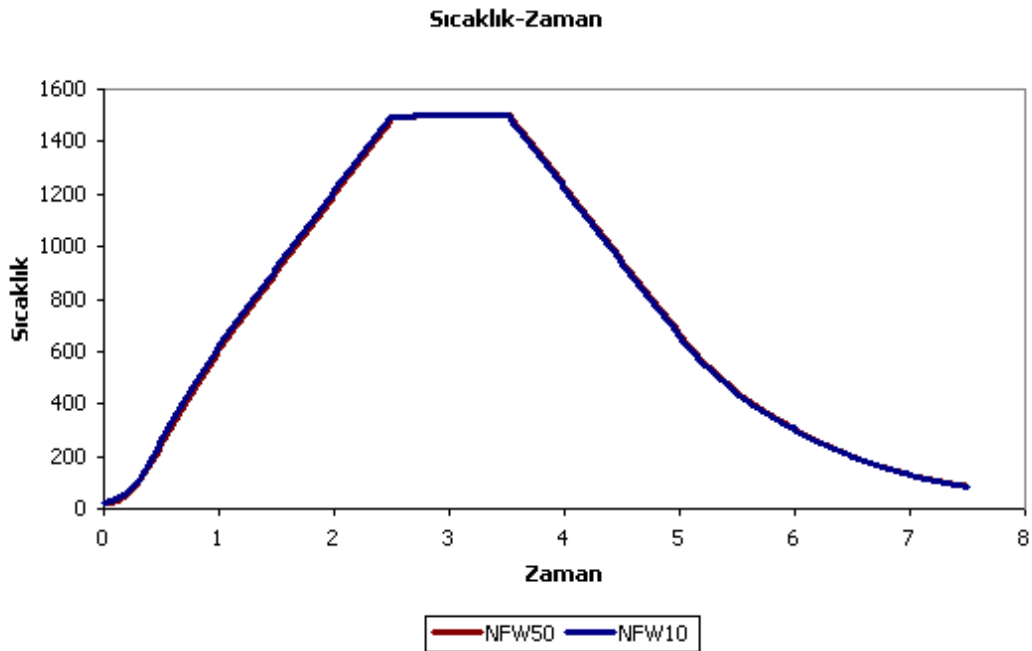
- a. 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozlardan elde edilen malzeme ikincil elektron görüntüsü
- b. 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozlardan elde edilen malzeme geri saçılan elektron fotoğrafı

50 saat mekanik alaşımlama görmüş 90W7Ni3Fe bileşimine sahip ağır alaşımların kırık yüzeyinden alınan ikincil elektron ve saçılan elektron görüntülerinde W parçacıklarının, kompozisyon içerisinde homojen olarak dağılımı net olarak görülmektedir. Saçılan elektron görüntüsündeki parlak kısımlar W miktarınca zengin, koyu kısımlarda Ni-Fe miktarı zengin yerleri göstermektedir.

4.4. Sıkıştırılan Numunelerin Sıvı Faz Sinterleme Çalışmaları

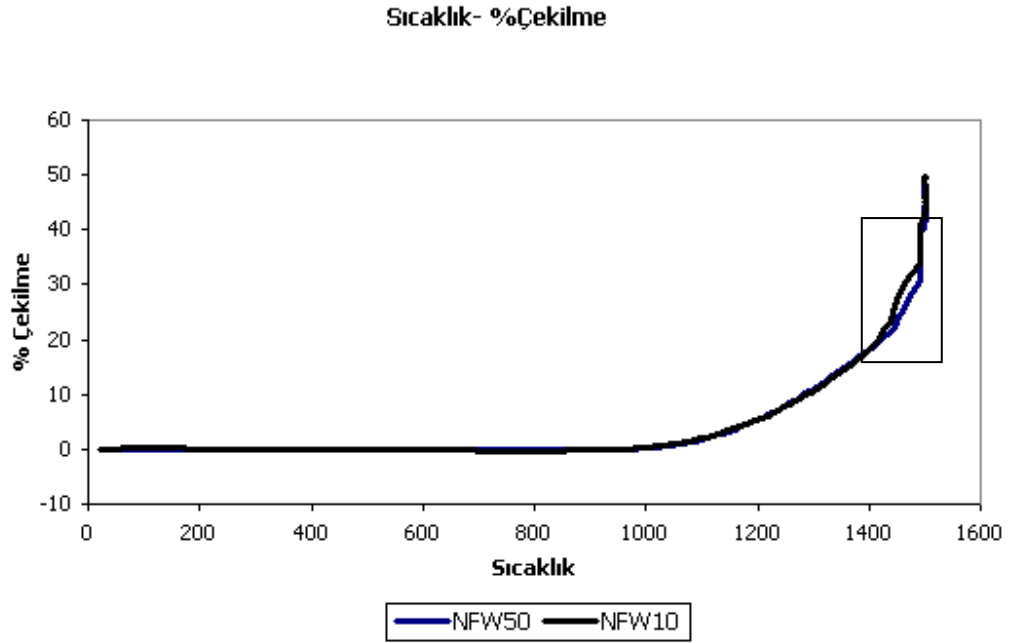
Bu amaçla deneylerde, 2 grupta sinterleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 1. grup sinterleme çalışmaları 1500°C 'de H₂ ortamında yatay tüp fırında, 2. grup sinterleme çalışmaları 1460°C'de grafit zırlı koruyucu hücre içerisinde fırında gerçekleştirilmiştir.

Sıvı faz sinterleme deneylerinde, sinterleme sıcaklıkları olarak sıvı fazın olduğu sıcaklıkların üzerinde bir sıcaklık belirlenmiştir. Fe-Ni ikili denge diyagramında 70Ni - 30Fe bileşimi için sıvılaşma sıcaklığı olarak 1435°C dolaylarındadır. W-Ni-Fe üçlü sisteminde, 90W7Ni3Fe bileşimi için sıvılaşma 1448°C'da başlamaktadır. Bu değerler göz önüne alınarak gerçekleştirilen 1. grup sinterleme çalışmalarında, numuneler hidrojen gazı altında 1500°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme esnasında fırının ısınma hızı olarak 10°C/dak seçilmiştir.



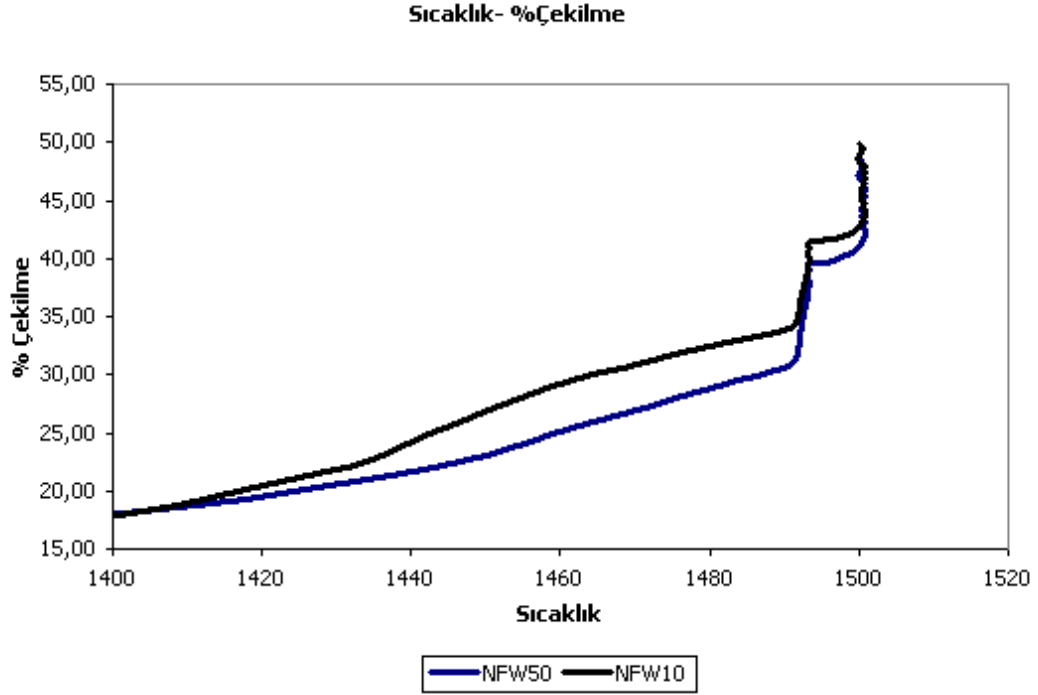
Şekil 4.4. 90W7Ni3Fe bileşimine sahip 10 ve 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozların sinterleme esnasındaki sıcaklık-zaman diyagramı.

İlk etapta sıkıştırılan 1. grup numuneleri için 90W7Ni3Fe bileşimine sahip atritör öğütme süreleri 0, 10, 20, 30, 40, 50 saat olan tozlar H₂ atmosferi ortamında yatay tüp fırında 1500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sıvı faz sinterlemesi işlemine tabi tutulmuşlardır. Aynı sinterleme ortamının kullanıldığı ikinci bir paralel set olarak 50 saat atritör ortamında mekanik alaşımlanan 56Ni-24Fe-20W bileşimindeki tozdan hareketle yine başlangıç W tozu ilavesiyle 75W-80W-85W-90W-95W-(7/3 Ni:Fe) bileşimleri hazırlanmış ve 1 saat boyunca 1500°C’de sıvı faz sintemeye tabi tutulmuşlardır. Burada 56Ni-24Fe-20W başlangıç toz bileşiminin seçilme nedeni sinterleme esnasında meydana gelen sıvı fazın muhtemel kompozisyonunun bu şekilde olabileceği öngörülmüştür.



Şekil 4.5. 90W7Ni3Fe bileşimine sahip 10 ve 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozların sinterleme esnasındaki sıcaklık-% çekilme diyagramı.

Dilatometre çalışması esnasında elde edilen veriler doğrultusunda numunelerin 1500°C’den hada düşük bir sıcaklık değerinde sinterlenmesine karar verilmiş ve sinterleme sıcaklığı olarak 1460°C seçilmiştir.



Şekil 4.6. 90W7Ni3Fe bileşimine sahip 10 ve 50 saat atritör öğütme işlemi görmüş tozların 1400-1520°C arasındaki sinterleme esnasındaki sıcaklık-% çekilme diyagramı.

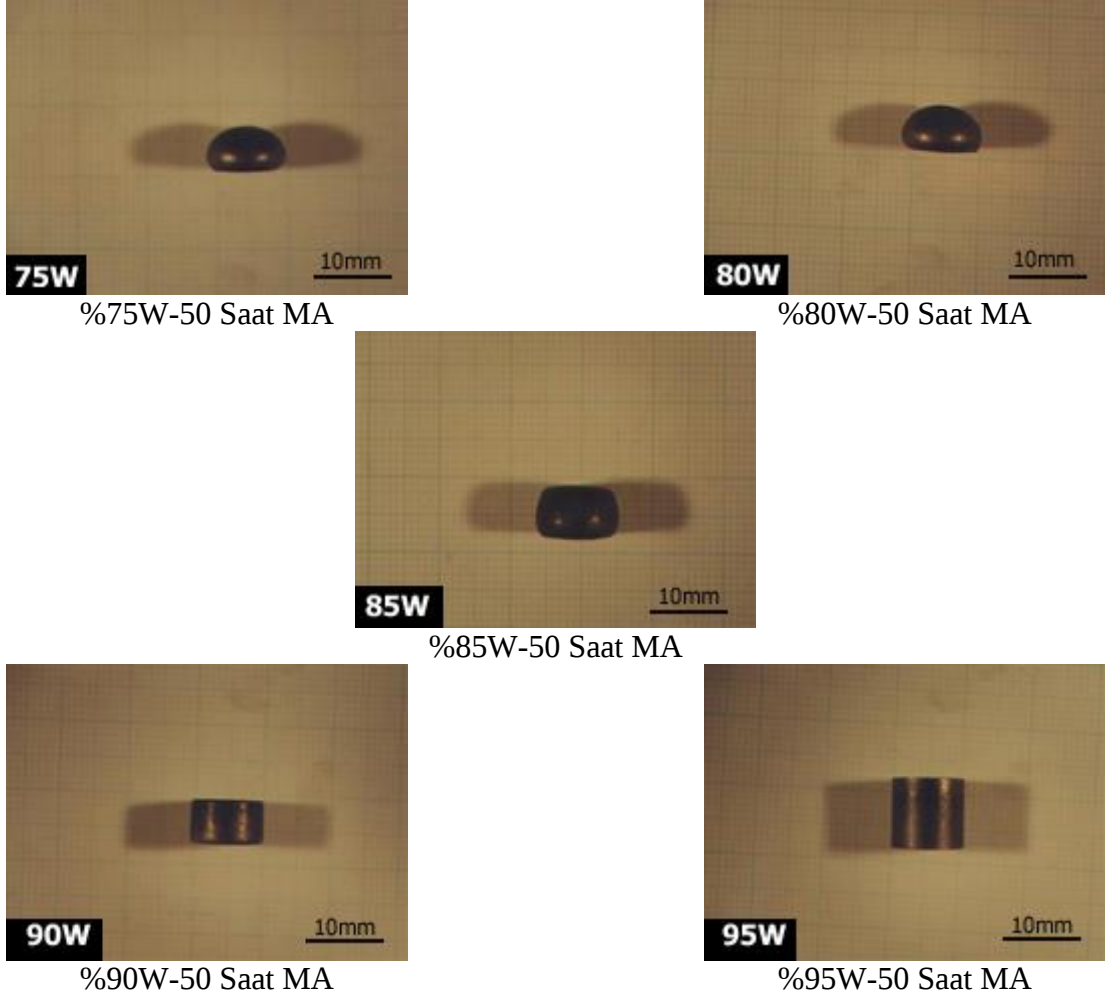
4.5. Sinterlenen Numunelerde Şekil Bozuklukları ve Yerçekimi Etkisi

Endüstriyel olarak çok kullanılmasına rağmen, sıvı faz sinterlemesinin sistemler üzerinde bazı sınırlayıcı etkileri vardır. Tıpkı kumun suda dibe çökmesi gibi, yerçekimi etkisinden dolayı katı ve sıvı fazların yoğunluk farkı mikroyapısal ve bileşimsel segregasyonlara neden olmaktadır. Yer çekimi etkileri, kompaktların şekil bozukluklarında etkin rol oynamaktadır. Sıvı fazlası, fil ayağı geometrisinin oluşmasına yada katı-sıvı birikintilerinin oluşmasına sebep olur.

Volfram ağır alaşımlarında, sıvı-katı yoğunluk farkı neredeyse 9 g/cm³ olduğundan yerçekimi etkilerine son derece hassastır. Bu nedenle yer çekimi etkisinden dolayı sinterleme esnasında %20'den daha düşük miktarlara sıvının oluşacağı alaşımlar sinterleme esnasında boyutsal kararlılıklarını koruyabilmektedirler. [20,21,22]

Sıvı faz sinterlemesi, sıfır poroziteli, net-şekilli yapılar üretmek için kullanılan bir üretim yöntemidir. Sinterleme sıcaklığında oluşan sıvı faz oluşturduğu kılcal kuvvet katı parçacıkların bir arada kalmalarına ve taşınımına neden olur. Bu esnada küçük

parçacıkları sıvı faz içerisinde çözülür ve daha büyük parçacıklar üzerine çökelirler. Böylece gelişmiş bir tanenin tekrardan şekillenmesine ve paketlenmesine ve sıfır poroziteli tam yoğunluğa ulaşmış bir malzemenin oluşmasına yol açar. [20]



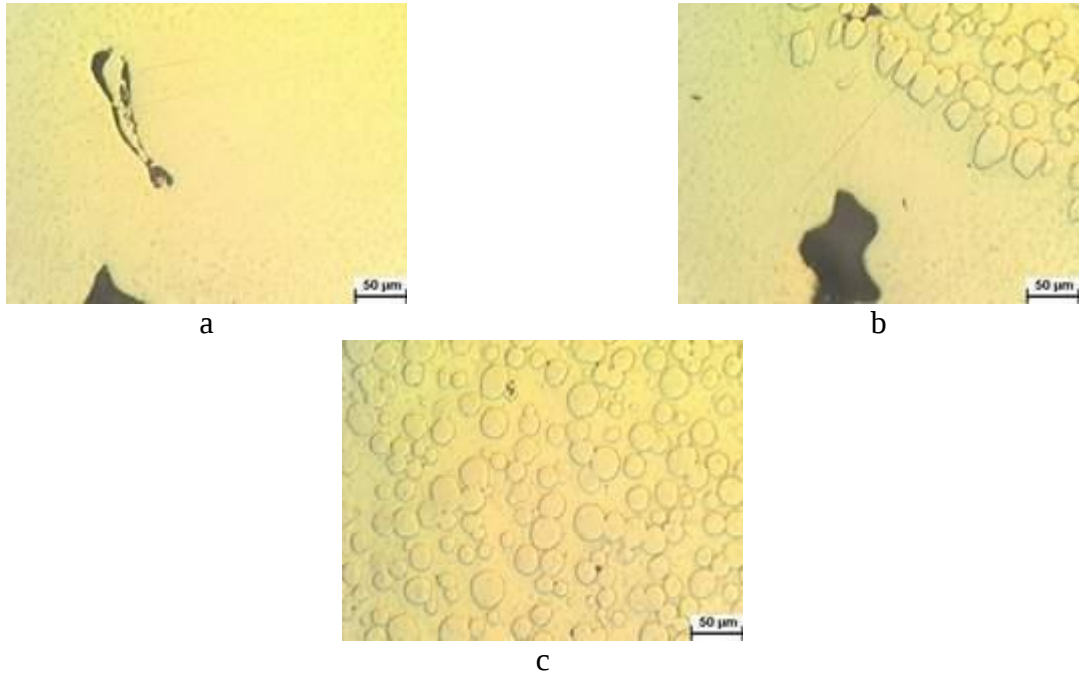
Şekil 4.7. Farklı bileşimlere sahip 50 saat mekanik alaşımlama görmüş olan numunelerin 1500°C’de sinterleme sonrası çekilen fotoğrafları ve numunelerde meydana gelen şekil bozuklukları.

Şekil 4.7.’de 1500°C’de yapılan sinterleme işlemi sonrasında numunelerden alınan fotoğraflarda , ağırlıkça % 75-95 W aralığında hazırlanan alaşım sistemleri sonrası 75-80-85 W ihtiva eden yapıların presleme sonrası numunelerin şekillerinin sinterleme sonrası koruyamadığı gözlemlenmektedir. Sinterleme esnasında sıvı fazın fazla olması ve oluşan bu sıvı faz içerisinde daha fazla W parçacıklarının çözünmesine neden olmaktadır. Bu olay sinterleme esnasında direngen yapının kaybolmasına ve numunelerde şekil bozukluklarının oluşmasına neden olmaktadır. Şekil bozuklukları yapıdaki W miktarının artışı ile azalma göstermektedir.

W miktarının en az olduğu bileşimlerde (%75-80 W) numune silindirik kompakt şeklini tamamen kaybetmekte olup, alaşımı meydana getiren malzemelerden yoğunluğu yksek olan W parçacıkları sıvı fazın etkisi ile yapı içerisinde yerçekiminin etkisi ile tabana doğru çkme eğilimi göstermektedir.

%85 W içeren bileşimde sıvı faz miktarının fazla olması çözünen W miktarının fazla olmasına neden olmuş ve sinterleme esnasında yoğunluğu yksek olan W parçacıkları sıvı faz içerisindeki direngen yapının kaybolmasına neden olmuştur. Bu nedenle numunede fil ayağı geometrisi tabir edilen şekil bozukluğu gerçekleşmiştir.

%90-95 W ihtiva eden yapıda ise W miktarının yapı içerisindeki oranının artmasıyla direngen yapının meydana gelmektedir. Sinterleme esnasındaki bu direngen yapının bozulmaması boyutsal kararlılığa neden olmaktadır.



şekil 4.8. %80 W içeren bileşiminde meydana gkzlene yer çekimi etkisi ve tanelerin çkmesi.

- 50 saat mekanik alaşımlanmış %80W içeren numunenin en üst kısmından alınan görüntü
- 50 saat mekanik alaşımlanmış %80W içeren numunenin üst kısmından alınan görüntü
- 50 saat mekanik alaşımlanmış %80W içeren numunenin orta kısmından alınan görüntü

Şekil 4.8.'de % 80 W içeren kompozisyonun mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde; enine kesilen numunenin üst kısmında son derece az miktarda W tanesine rastlanmaktadır. Bu bölüm büyük oranda matris fazı ve boşluktan meydana gelmektedir. Numunenin üst kısımdan tabanına doğru inildikçe boşluk miktarında azalma ve birim alana düşen tane sayısında artma görülmektedir.

4.6. Sinterlenen Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri

Sinterlenen numuneler 100°C altında bir sıcaklıkta fırından çıkartılarak Arşimed prensibine göre yoğunlukları ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümü sırasında yoğunluğu 0.78 gr/cm³ olan izopropil alkol ve yoğunluğu 1 gr/cm³ olan saf su kullanılmıştır. Ölçümler esnasında farklılıklar gözlemlenmemiştir. Ölçümler esnasında numune metal bir askı ile sıvı içerisine daldırılarak ± 0,001 gram hassasiyetteki bir tartı ile ölçüm yapılmıştır.

Arşimed prensibine göre yoğunluk hesabı;

$$\rho = (W_K / W_K - W_Y) \rho_{SIVİ} \quad (4.1.)$$

$\rho_{SIVİ}$ = İçerisinde ağırlık ölçümleri yapılan sıvının yoğunluğu

W_K = Numunenin katı ağırlığı

W_Y = Numunenin sıvı içerisindeki ağırlığı

ρ = Numunenin yoğunluğu

Farklı atritör karıştırma süreleri ve bileşimlere bağlı olarak gerçekleştirilen öğütme işlemlerinden alınan numunelerin yoğunluk ölçümlerinin değerleri Tablo 4.3. 'de görülmektedir. Elde edilen değerlere göre 50 saat atritör öğütmesine tabi tutulan ve farklı bileşimdeki W-Fe-Ni alaşımları %97'lik bir yoğunlaşma göstermişlerdir. Burada dikkati çeken en önemli olay %80, 85 ve 90 W içeren alaşımların tam yoğunluk değerlerine ulaşmışlardır. Atritör süresindeki artışa bağlı olarak numunelerin yoğunluklarında belirli bir miktar artış gözlenmiştir.

Yapılan ölçümler esnasında tüm numunelerin üzerinde meydana gelen ince oksit tabakalarının giderilmesi için numune yüzeyleri traşlanmıştır. Presleme sonrası elde edilen yoğunluk değerleri ile sinterleme sonrası elde edilen yoğunluk değerlerinden

faydalanılarak % ağırlıkça 90W7Ni3Fe içeren farklı atritör karıştırma sürelerine sahip olan alaşımların yoğunlaşma parametreleri hesaplanmıştır.

Yoğunlaşma parametresi;

$$\Delta P = (\rho_s - \rho_Y) / (\rho_T - \rho_Y) \quad (4.2.)$$

ΔP = yoğunlaşma parametresi

ρ_s = sinterleme sonrası yoğunluk

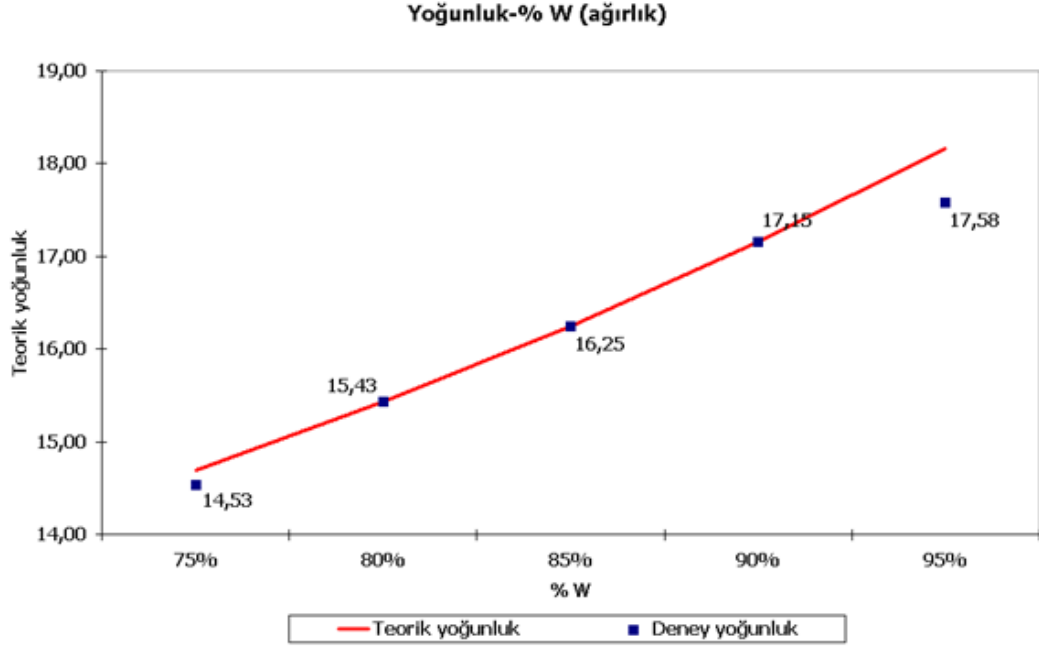
ρ_Y = yaş yoğunluk

ρ_T = teorik yoğunluk

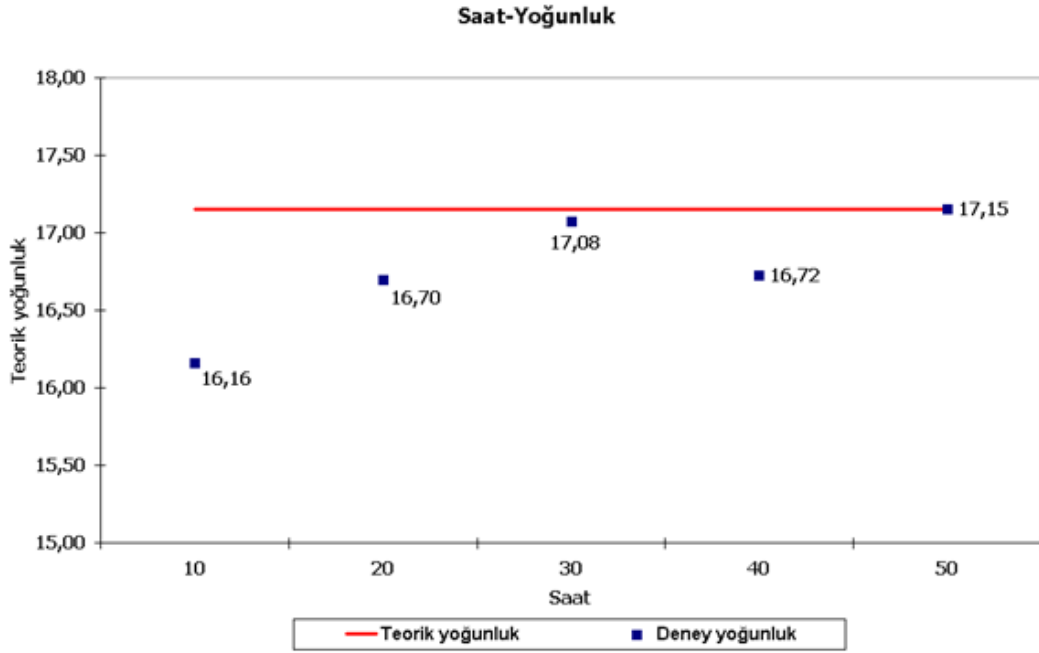
Tablo 4.3. Atritör süresine ve bileşime göre elde edilen deneysel ve teorik yoğunluklar.

W Miktarı (ağırlıkça)	Teorik Yoğunluk	Deneysel Yoğunluk	% Teorik Yoğunlaşma
75%	14,69	14,52	98,87
80%	15,43	15,51	100*
85%	16,24	16,27	100*
90%	17,15	17,49	100*
95%	18,16	17,58	96,81
Mekanik Alaşımlama Süresi (Saat)	Teorik Yoğunluk	Deneysel Yoğunluk	% Teorik Yoğunlaşma
10	17,15	16,16	94,24
20	17,15	16,70	97,37
30	17,15	17,07	99,57
40	17,15	16,72	97,50
50	17,15	17,50	100*

(*) Tam yoğunluk değerine ulaşmış olan numuneler



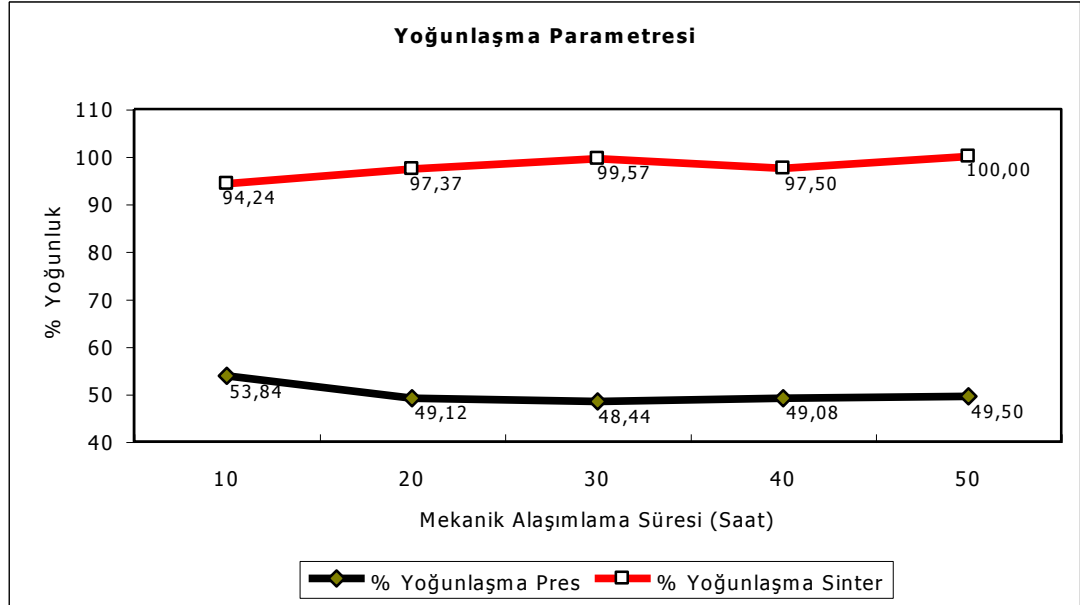
Şekil 4.9. 50 saat atritör öğütme işlemi yapılmış 75-80-85-90-95 W içeren ağır alaşım bileşimlerinin sinterleme sonrası ölçülen yoğunluk değerleri.



Şekil 4.10. 90W içeren ağır alaşım bileşiminin 10-20-30-40-50 saat atritör öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra sinterleme sonrası ölçülen yoğunluk değerleri.

Tablo 4.4. Farklı atritör karıştırma sürelerine sahip 90W7Ni3Fe içeren numunelerin yoğunlaşma parametreleri.

Atritör Süresi	Pres Yoğunluğu	% Yoğunlaşma Pres	Sinter Yoğunluğu	% Yoğunlaşma Sinter	ΔP
10	9,23	53,84	16,16	94,24	0,87
20	8,42	49,12	16,70	97,37	0,95
30	8,30	48,44	17,07	99,57	0,99
40	8,42	49,08	16,72	97,50	0,95
50	8,49	49,50	17,50	100*	1,00

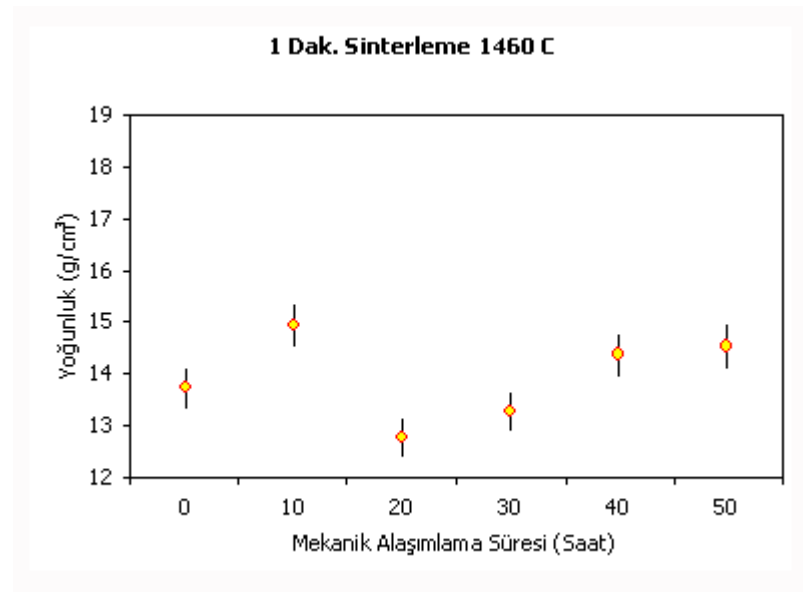


Şekil 4.11. Farklı atritör karıştırma sürelerine sahip 90W7Ni3Fe bileşimine sahip numunelerin yoğunlaşma parametreleri.

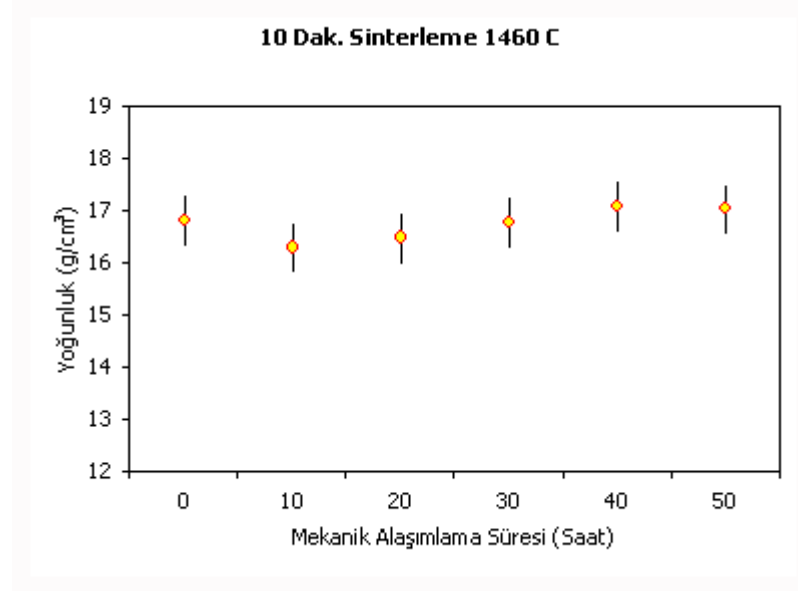
Tablo 4.5'i incelediğimizde 1460°C'de yapılan çalışmalarda elde edilen yoğunluk yoğunluk değerleri incelendiğinde, numunelerin mekanik alایشım süresine bağlı olarak yoğunluklarında artış olduğu tesbir edilmiştir. 1 dakika sinterlenen numunelerin yoğunlukları daha uzun süre sinterlenen numunelere nazaran daha düşük değerlerde kaldığı ve sinterleme süresi arttıkça numunelerin yoğunlukları tam yoğunluğa doğru yaklaştığı görülmektedir.

Tablo 4.5. 1460°C’de sinterleme çalışmalarında numunelerin hesaplanan yoğunluk değerleri

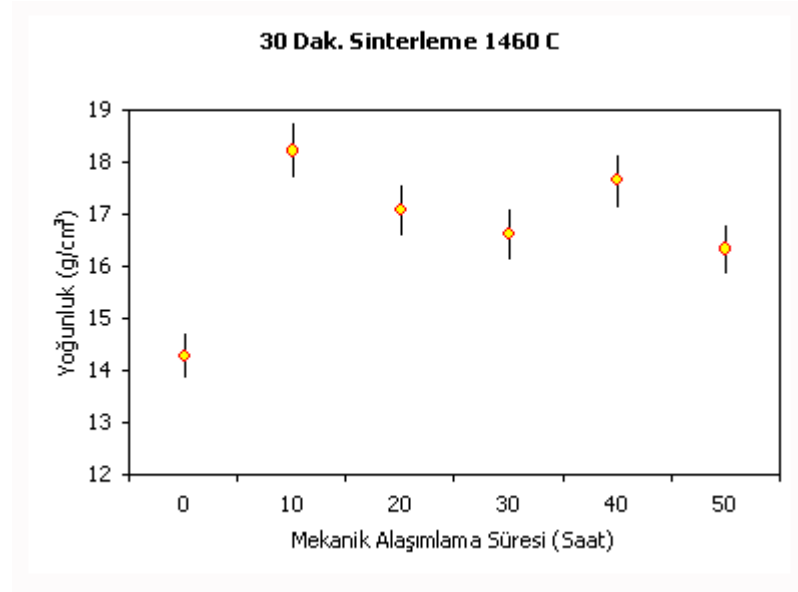
Sinterleme Süresi (Dakika)	Mekanik Alaşımlama Süresi (Saat)	Yoğunluk (gr/cm ³)
1	0	13.73
	10	14.93
	20	12.76
	30	13.26
	40	14.37
	50	14.54
10	0	16.81
	10	16.29
	20	16.46
	30	16.77
	40	17.08
	50	17.01
30	0	14.27
	10	18.23
	20	17.08
	30	16.61
	40	17.64
	50	16.31
60	0	15.30
	10	14.64
	20	13.75
	30	14.47
	40	15.91
	50	15.60



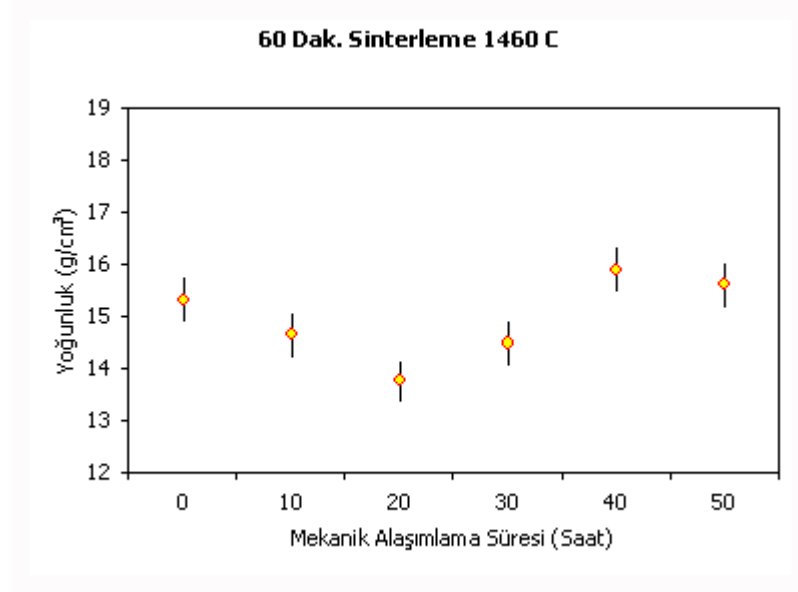
Şekil 4.12. 1460°C’de 1 dak. sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri



Şekil 4.13. 1460°C’de 10 dak. sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri



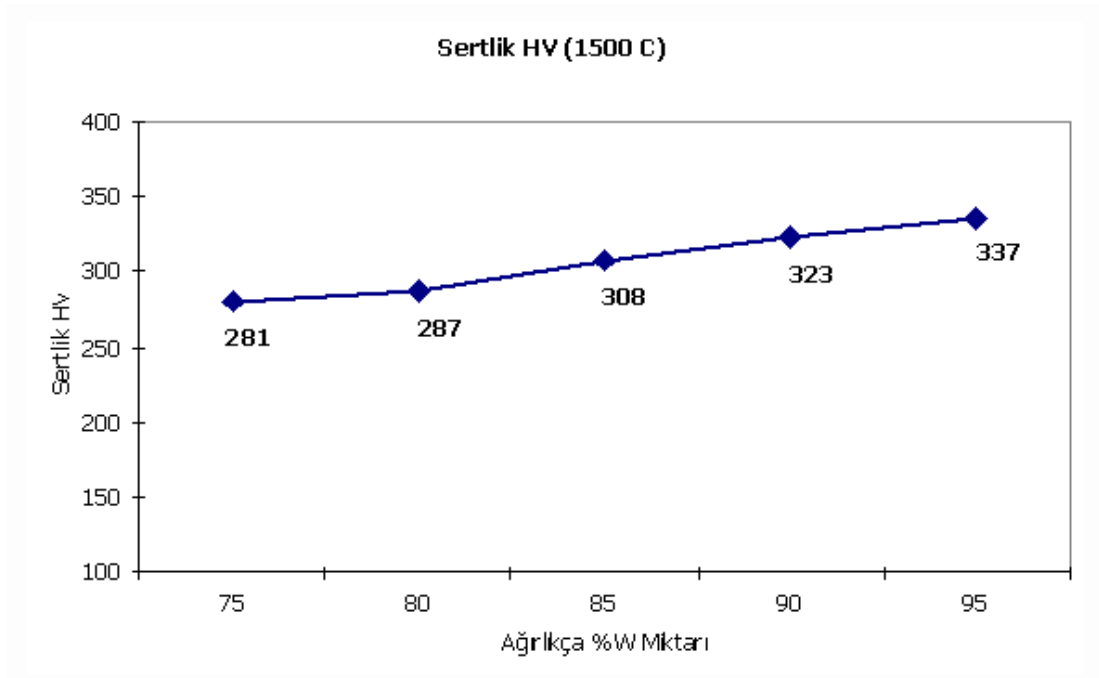
Şekil 4.14. 1460°C’de 30 dak. sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri



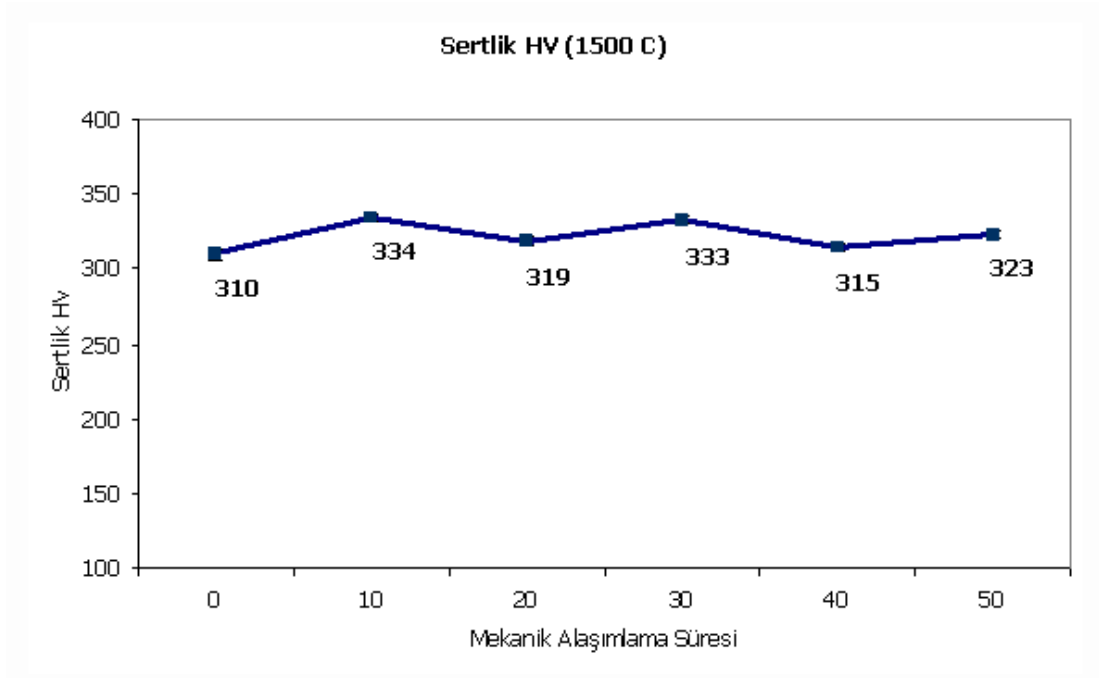
Şekil 4.15. 1460°C’de 1 saat sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri

4.7. Sertlik Ölçümleri

Sinterlenen ağır alaşım elementlerinin sertlik değerlerinin ölçülmesine yönelik deneylerde Wilson TukonTM marka mikrosertlik ölçme cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda yapılan deneyler sırasında 1 kg’lık yük seçilmiştir. Bütün ölçümler Vickers uç kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde büyük yükler kullanılarak sinterleme sonrası elde edilen numunelerin sertlikleri tesbit edilmiştir. Numune başına ortalama 15 adet sertlik değeri ölçümü yapılmış ve elde edilen değerlerin ortalaması tesbit edilmiştir. 1500°C’de yapılan deneylerde malzemelerdeki W miktarının artışına bağlı olarak sertlik değerlerinde artış kaydedilmiştir. 90W7Ni3Fe içeren ve farklı mekanik alaşımlama sürelerine sahip numunelerde ise sertlik değerleri belirli bir aralıkta seyretmekte olup (310-340VH) mekanik alaşımlama süresinin artışı sertlik değerlerinde kayda değer bir artışa neden olmamaktadır.



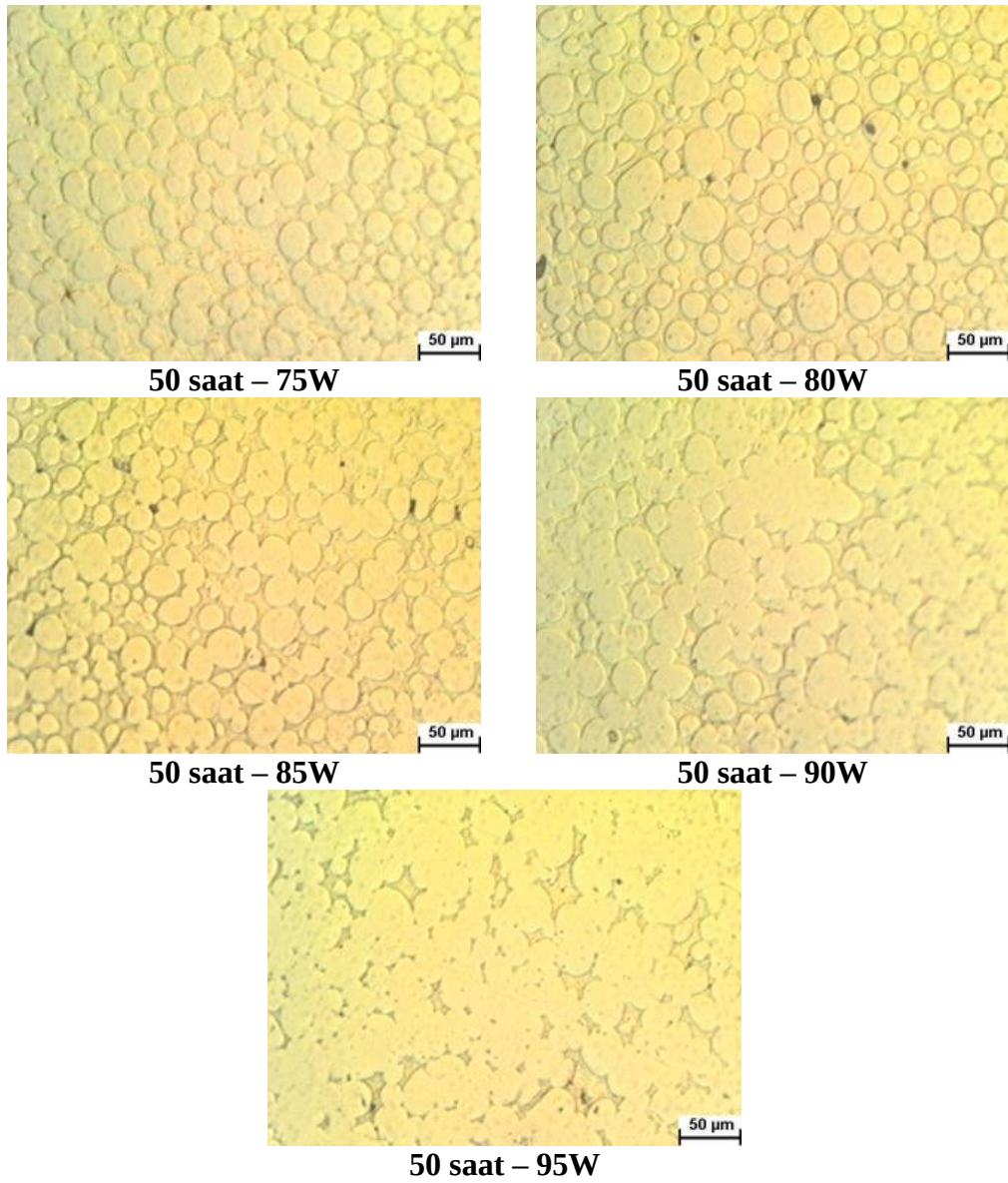
Sekil 4.16. Farklı bileşimlere sahip 1500°C’de sinterlenmiş volfram ağır alaşımlarının ölçülen ortalama sertlik değerleri.



Şekil 4.17. Farklı mekanik alaşımlama sürelerine sahip 1500°C’de sinterlenmiş 90W7Ni3Fe ağır alaşımının ölçülen ortalama sertlik değerleri

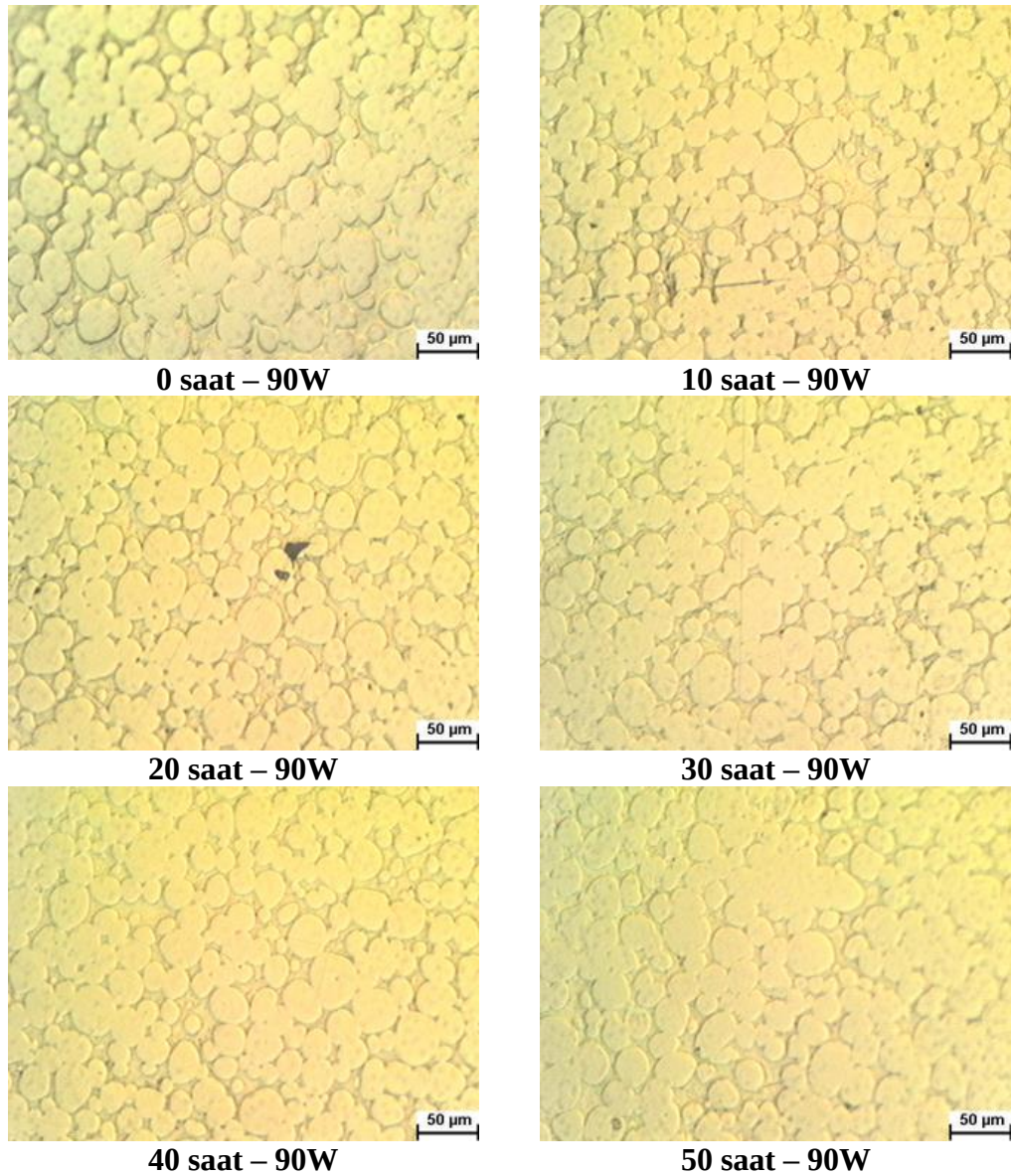
4.8. Optik Mikroskop Çalışmaları

Sinterleme sonrası mikro yapıların görsel olarak incelenebilmesi için öncelikli olarak optik mikroskop çalışması yapılmıştır. Optik mikroskop çalışmasından önce numuneler presleme yönüne paralel yüzeylerinden kesilerek, numunelerin bütünü yansıtan ara kesitler alınmıştır. Ara kesitleri alınan numuneler yüzey parlatma işlenimine tabi tutulmuşlardır. Bu nedenle her numune 320, 400, 600, 800, 1000, ve 1200 numaralı SiC zımparalarla zımparalanmışlardır. Zımparalama sonrası numunelerin iç yüzeyleri parlatma çuhasında alümina ve saf su kullanılarak parlatılmışlardır.



Şekil 4.18. 50 saat attritör öğütmesi görmüş farklı bileşimlerde W içeren numunelerin sinterleme sonrası optik mikroskop fotoğrafları.

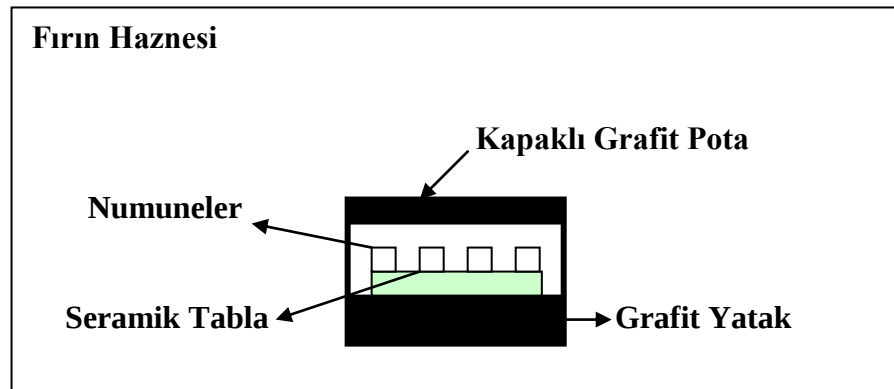
50 saat atritör öğütme işlemine tabi tutulan tozların içerisine ilave edilen farklı oranlardaki W tozu ile farklı kompozisyonlarda üçlü W-Ni-Fe ağır alaşımlar elde edilmiştir. Farklı kompozisyonlardaki bu alaşımlar, 1500°C gibi yüksek sinterleme sıcaklığında sinterlendiğinde Şekil 4.18’de görüldüğü tüm numunelerin aralarındaki başlangıç farklılıklarını ortadan kalktığını işaret eden bir mikroyapını oluşturduğu gözlemlenmektedir. 1500°C gibi yüksek sinterleme sıcaklıkları başlangıç farklılıklarını normalize edebilecek büyüklükte bir itici güç oluşturmaktadır.



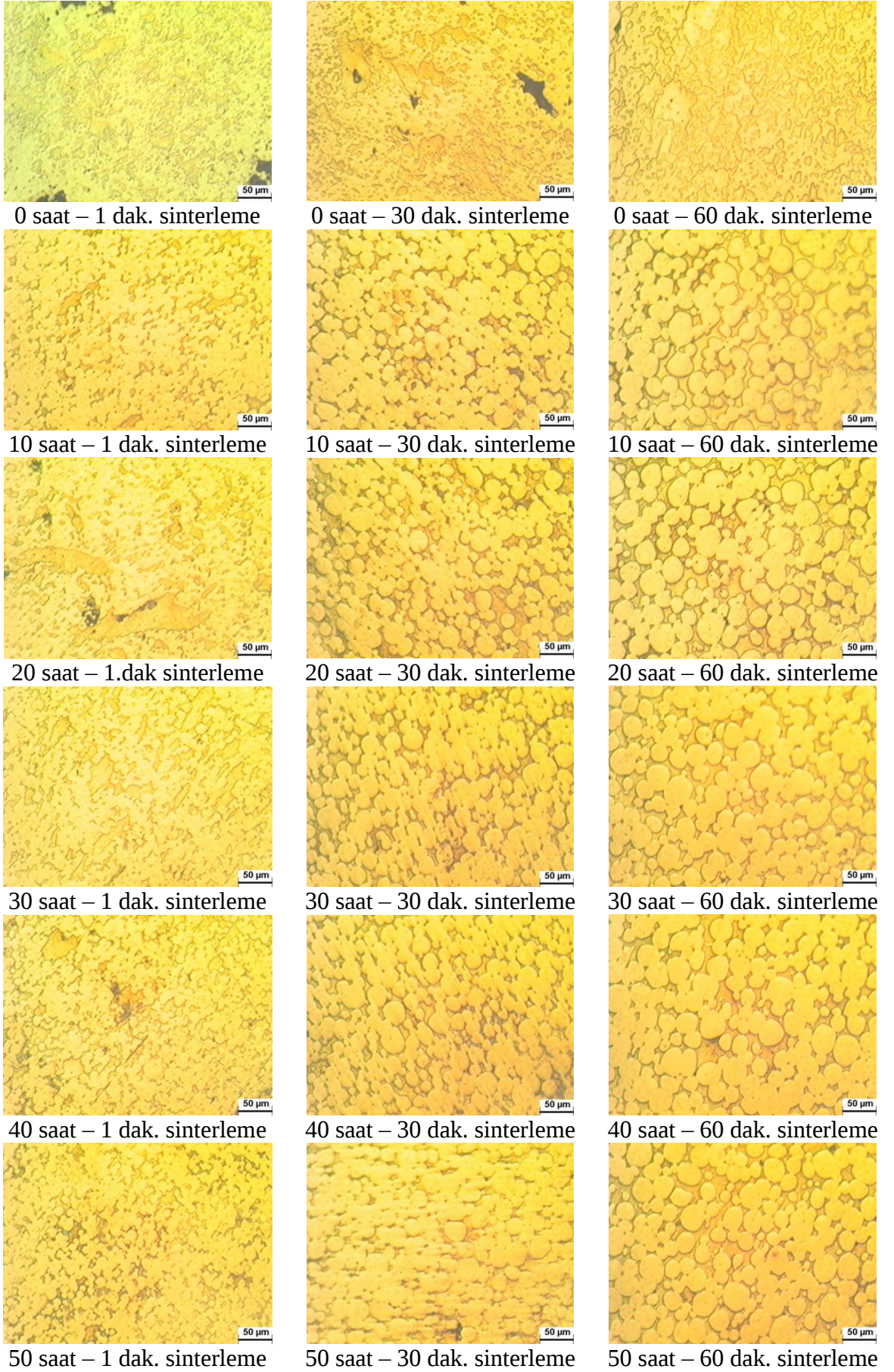
Şekil 4.19. Farklı atritör öğütme süresine (10, 20, 30, 40, 50 saat) sahip 90W7Ni3Fe ağır alaşımının optik mikroskop fotoğrafları.

Şekil 4.19’da 90W7Ni3Fe bileşiminde ve farklı mekanik alaşımlama sürelerine sahip olan numunelerde yapılan optik mikroskop çalışmalarında, 1500°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterleme çalışmalarında yüksek sinterleme sıcaklığını oluşturduğu itici gücün etkisinden dolayı mekanik alaşımlama sürelerinin numuneler üzerindeki etkileri tesbit edilememektedir.

1500°C gibi yüksek sinterleme sıcaklığında yapılan sinterleme işleminin numuneleri normalize olmuş bir yapıya taşıdığı ve başlangıç yapılarıdaki farklılıkların ortadan kalktığı görüşmüştür. Bu nedenle dilatometre eğrileri daha detaylı olarak incelenilerek 1460°C ’de sinterlenmek için 2. bir deney seti oluşturulmuştur. Bu deney setinde 0, 10, 20, 30, 40, 50 saat atritör öğütme işlemine tabi tutulmuş tozlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu tozlar 150 MPa basınç ile preslenmişlerdir. Sinterlemeye uygun koşulların sağlanabilmesi için, grafit pota içerisine yatak oluşturacak şekilde belirli bir yüksekliğe kadar grafit tozu koyulmuştur. Daha sonra numuneler, grafit toz yatak içerisine yerleştirilmiş seramik tabla üzerine birbirlerine değmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Potanın üzerine grafitten yapılmış olan kapağı kapatılarak hücre fırın içerisine şarj edilmiştir. Böylece fırın atmosferi içerisindeki oksijenin numuneleri oksitlemeleri yerine karbonla reaksiyonu sonucu tüketilmeleri hedeflenmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan koruyucu hücrenin şematik gösterini Şekil 4.20’de gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Deneysel çalışmada kullanılan koruyucu hücrenin şematik gösterimi.



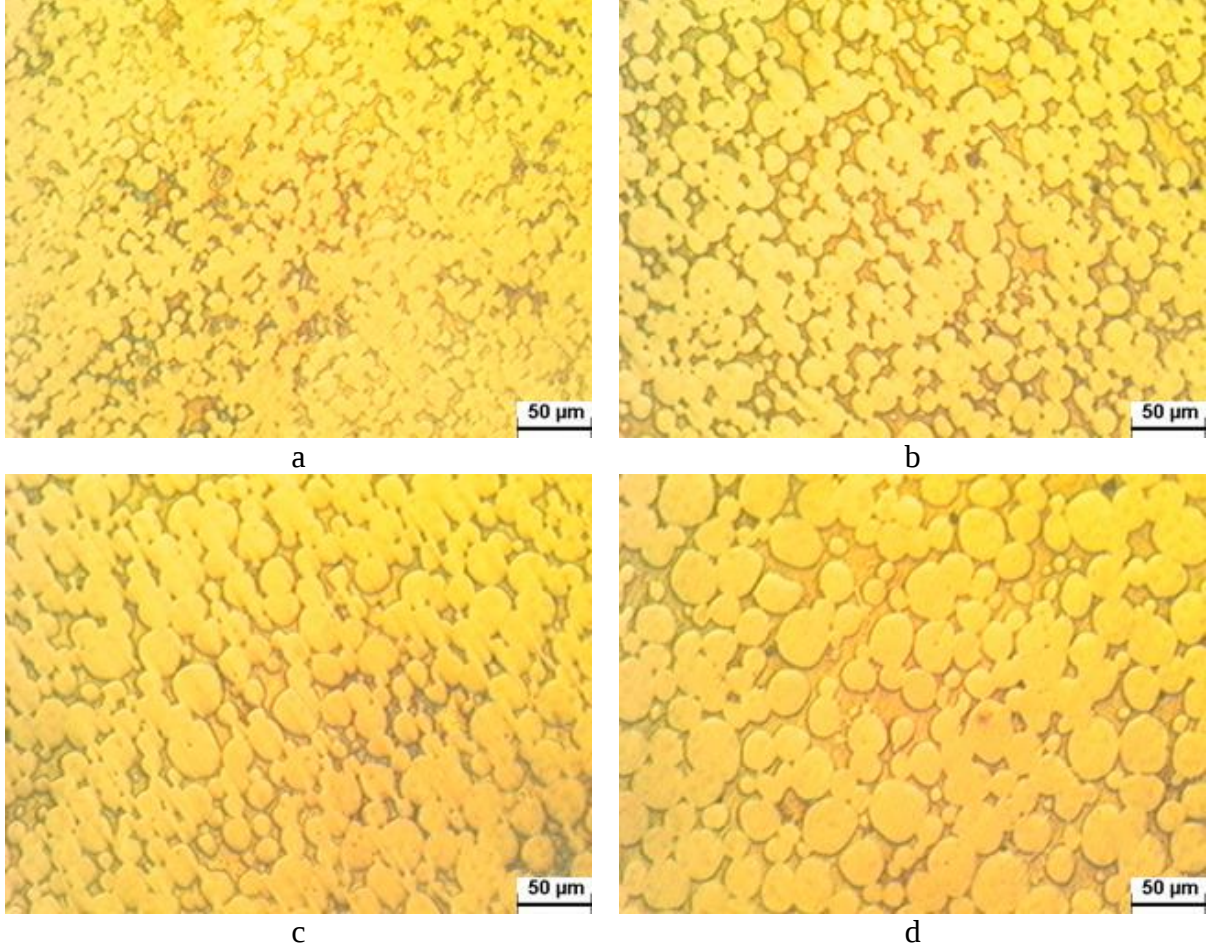
Şekil 4.21. 90W7Ni3Fe bileşimindeki 1460°C’de 1, 30 ve 60 dakika sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop fotoğrafları.

Şekil 4.21’de 1460°C’de yapılan sinterleme çalışmalarında mekanik alaşımlama süresinin artışının numunelerin mikroyapılarındaki değişikliklere olan etkileri net olarak gözlemlenmiştir. 90W7Ni3Fe bileşimine sahip numunelerin 1460°C ’de 1 dakika ve 60 dakika sinterlenmeleri sonucu elde edilen mikro yapı karşılaştırıldığında; 1 dakika sinterlenen numunelerde, sinterleme süresinin düşük olmasından dolayı numunelerde tane büyümesinin son derece az olduğu gözlemlenmiş ve düşük mekanik alaşımlama sürelerine sahip tozlardan elde edilen numunelerde gelişmemiş bir mikro yapı gözlemlenmektedir. 30 saat ve üstü mekanik alaşımlama uygulanan numunelerde atritör öğütme süresinin artışına bağlı olarak mikroyapıda göreceli olarak bir gelişme ve tane boyutunda artış tespit edilmiştir.

10-30-60 dakika sinterlenen numunelerde sinterleme süresinin yeterli derecede olması, numunelerin mikroyapılarının gelişmesine olanak sağlamış ve tane boyutlarında çok belirgin bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Her iki tip örneklemelerin alındığı yapılar karşılaştırıldığı zaman sinterleme süresindeki artışın tane boyutu ve mikroyapısal gelişmeye olumlu yönde etkisi olduğu görülmüştür.

Mekanik alaşımlama süresi arttıkça numunelerin sinterleme sürelerine bağlı olarak tane boyutlarında artık gözlenmekte ve düşük sinterleme sıcaklıklarında da yüksek sinterleme sıcaklıklarında elde edilen mikroyapılar görülmektedir.

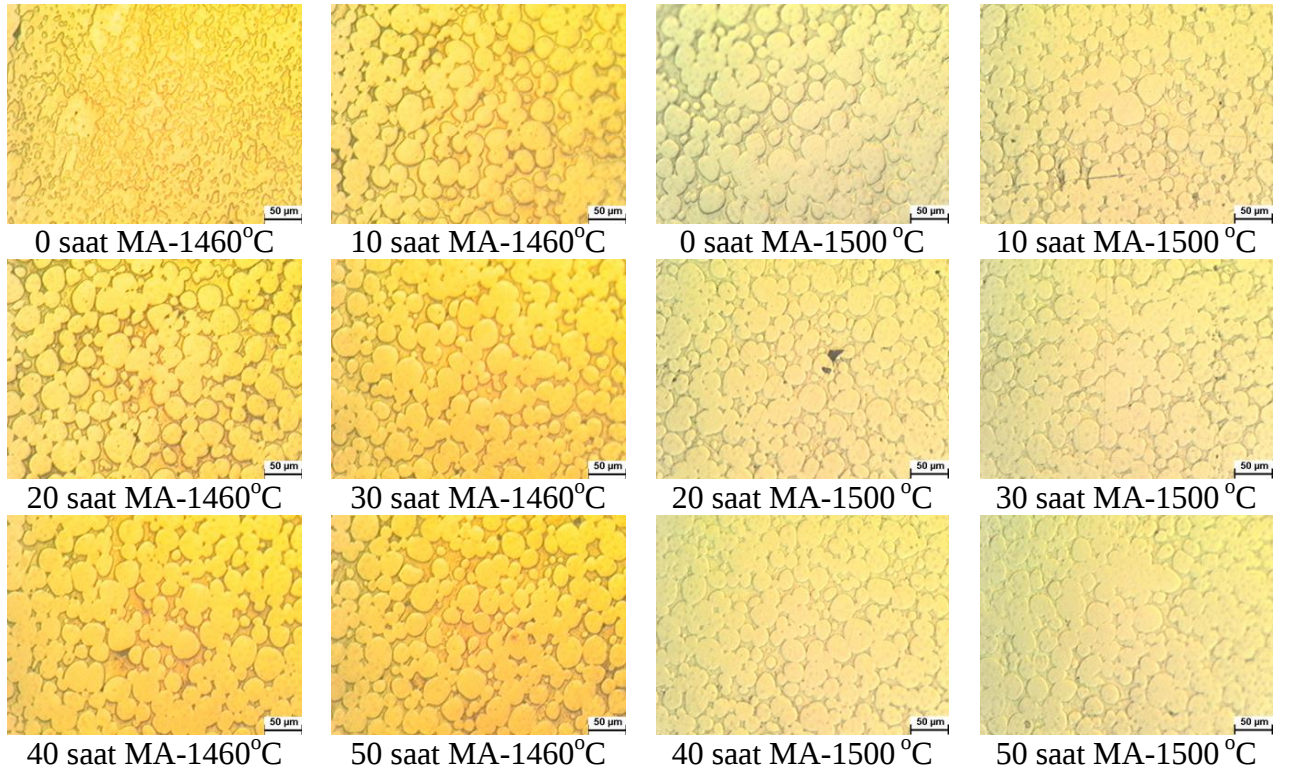
50 saat mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuş tozlara W ilavesi ile 90W7Ni3Fe bileşimine sahip yapılar 1460°C ’de farklı sinterleme sürelerine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme süreleri arasındaki farkların mikroyapı üzerindeki etkileri Şekil 4.22’de görülmektedir. Belirtilen sinterleme sıcaklığında 1 dakika sinterlenen numunede çok az miktarda bir tane büyümesi ve mikroyapıda gelişme olurken, sinterleme süresinin artması ile tane boyutunda artış olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 4.22. 50 saat mekanik alaşımlama yapılmış tozlara W ilavesi ile elde edilen 90W7Ni3Fe bileşimindeki yapıların 1460°C sinterleme sıcaklığında farklı sürelerdeki optik mikroskop fotoğrafları.

- a. 1 dakika sinterleme sonrası görünüm
- b. 10 dakika sinterleme sonrası görünüm
- c. 30 dakika sinterleme sonrası görünüm
- d. 60 dakika sinterleme sonrası görünüm

Şekil 4.23’de 90W7Ni3Fe bileşimine ve farklı mekanik alaşımlama süresine sahip numunelerin 1460°C ve 1500°C sıcaklıklardaki sinterleme davranışları incelenmiştir. Burada 1460°C’de sinterlenmiş ancak hiç mekanik alaşımlama yapılmamış olan numunenin gelişmemiş bir mikroyapıya sahip olduğu görülmektedir. Buna karşılık aynı sıcaklıkta sinterlenmiş olan ve 10-20-30-40-50 saat mekanik alaşımlama yapılmış numunelerde mikroyapının gelişmeye başladığı ve numunelerin tane boyutlarında artış görülmektedir. Optik mikroskop çalışmaları elde edilen numune fotoğraflarında hem 1460°C’de hemde 1500°C’de mekanik alaşımlama görmüş numunelerin mikroyapıları birbirlerine benzemektedir.



Şekil 4.23. Farklı mekanik alaşımlama sürelerine sahip tozların W ilavesi ile 90W7Ni3Fe bileşimindeki yapıların 1460°C ve 1500°C sıcaklıklarının optik mikroskop incelemesi

5. GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER

1. 90W-7Ni-3Fe ağır alaşımı için mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak 1500°C’de yapılan deneylerde numunelerin tamamı tam yoğunluk seviyesine yakın yoğunluk değerlerine ulaşmışlardır. Tüm numuneler mikroyapısal olarak gelişmişler ve yüksek sinterleme sıcaklığından dolayı mekanik alaşımlama süresinin artmasına rağmen tüm numunelerde aynı mikroyapıya gidiş gözlemlenmiştir. 1460°C’de yapılan deneylerde ise mekanik alaşımlama yapılmamış numunelerde mikroyapı tam olarak gelişmemiştir. 20-30-60 dakika sinterlenen numunelerde mekanik alaşımlama süresi artıkça mikroyapıda gelişme ve tane boyutunda büyüme gözlemlenmiştir.
2. Mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak preslenmiş bünyelerin kırık yüzeylerinden yapılan SEM gözlemleri mikroyapıda zamana bağlı olarak incelme ve homejenizasyon göstermektedir. Mekanik alaşımlama sırasında zamana bağlı olarak mikroyapıda ciddi bir tane küçülmesi olmadığı bunun yerine daha çok başlangıçta iri olan Ni ve Fe parçacık boyutlarının küçüldüğü ve sünek karakterli olan bu tozların içerisine W parçacıkları yayılarak disperse olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenden dolayı artan mekanik alaşımlama süresiyle yeniden düzenlenme yoğunlaşmasının artmasının nedeni W parçacık boyutundaki almadan çok sinterleme sırasında sıvı faz oluşturacak yaklaşık kompozisyon olarak düşünülen 56Ni24Fe20W bileşiminin süreye bağlı olarak homojenizasyonu ve mikroyapısal incelmeye yapıya dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
3. Ağırlıkça % 75-95 W aralığında hazırlanan alaşım sistemleri sonrası 75-80-85 W ihtiva eden yapılar sinterleme esnasında sıvı fazın fazla olması ve oluşan bu sıvı faz içerisinde daha fazla W parçacıklarının çözünmesine neden olmaktadır. Bu olay sinterleme esnasında direngen yapının kaybolmasına ve numunelerde şekil bozukluklarının oluşmasına neden olmaktadır. Bundan

dolayı daha sonraki deneyler literatüre uygun olacak şekilde 90W7Ni3Fe bileşimi için gerçekleştirilmiştir.

4. 1500°C gibi yüksek sıcaklık sinterlemesi başlangıç farklılıklarını normalize edebilecek büyüklükte bir itici güç sağladığından, mekanik alaşımlama süresinden bağımsız mikroyapısal irileşme gözlemlenmiştir.
5. Mekanik alaşımlamanın etkilerini daha iyi görebilmek için dilatometre çalışmaları sonucunda seçilen 1460°C sıcaklıkta zamana bağlı olarak bir seri sinterleme deneyleri yapılmıştır ve zamana bağlı olarak farklı mikroyapısal irileşmeler gösteren volfram ağır alaşımları elde edilmiştir.
6. Artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak öncelikli sıvı faz oluşumu ve mikroyapısal gelişme, 1460°C sıcaklıkta net bir şekilde görülmüştür.
7. Başlangıç W tane boyut aralığı 3-5µm olduğu düşünülürse 1460°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen numuneler sıvı faz sinterlemesi sırasında yeniden düzenlenme aşamasının toplam mikroyapısal irileşmeye katkısı ve sıvı oluşumu öncesinde W-W parçacıkları arasında gerçekleşen katı hal kontrollü boyun oluşumu; ki bu yeniden düzenlenme yoğunlaşmasını frenlemektedir, hakkında önemli bilgiler vermektedir.
8. Mikroyapısal irileşme için en baskın itici güç sıvı fazda çözünen W'in taşınımı yoluyla gerçekleştiği için artan sinterleme sıcaklığı birim zamanda W atomlarının taşınımını arttırmakta ve bu baskın mekanizmayla mikroyapısal özellikler benzer W tane boyutlarında sonuçlanacak şekilde normalize olmaktadır. Halbuki, 1460°C gibi birim zamanda daha az W taşınımına neden olan bir sinterleme sıcaklığının seçilmesi ile değişik ortalama W tane boyutlarında sonuçlanan mikroyapıların özellikle düşük sıcaklıklarda sinterlenmesine rağmen tam yoğunluğa yakın elde edilmesi mümkün gözükmemektedir.

9. Sinterlenen numuneler üzerinde yapılan sertlik ölçüm çalışmaları sonucu 1500°C’de sinterlenen numunelerden mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak belirli bir sertlik değeri (310-340) aralığında kaldığı ve standart sapmanın düşük olduğu tesbit edilmiştir. Bileşim farklılığı gösteren numunelerde W miktarı artışına bağlı olarak sertlikte artış olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıkta sinterlenen numunelerde ise sertlik değerleri yüksek bir standart sapma göstermiş tüm numunelerin tam yoğunluğa ulaşmamış olmasına bağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Özkal, B.**, 1994. Volfram ağır alaşımlarında başlangıç toz özelliklerinin sıvı faz sinterlemesi yoluyla yoğunlaşma süreçlerine olan etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [2] **Roll, K.H.**, 1984. *Powder Metal Technologies and Applications*, Metals Handbook 9th Edition, Vol. 7, ASM Metal Park, Ohio
- [3] **Caldwell, S.G.**, 1998. *Powder Metal Technologies and Applications*, Metals Handbook 9th Edition, Vol. 7, ASM Metal Park, Ohio pp.914-921
- [4] **Belhadjamida, A. and German, R. M.**, 1991. Tungtan and Tungsten Heavy Alloys by Powder Metallurgy – A Status Review, *The Mineral Metals and Material Society*, pp. 3-19.
- [5] **Upadhyaya, A.**, 2001. Processing Strategy for Consolidating Tungsten Heavy Alloys for Ordnance Applications, *Materials Chemistry and Physics*, 67, pp.101-110.
- [6] **Muddle, B.C.**, 1984. Interphase Boundary Precipitation in Liquid Phase Sintered W-Ni-Fe and W-Ni-Cu Alloys, *Metallurgical Transaction A* Vol.15A, pp.1089-1098
- [7] **Larson, E.I. and Murphy, P.C.**, 1965. Characteristics and Applications of High Density Tungsten Based Composite, *Canadian Minerals and Metals Bull.* April, pp.413-420.
- [8] **Ernas, G.**, 1993. Toz Metalurjisi Yöntemleriyle Üretilen Çeşitli W-Ni-Fe ve W-Ni-Cu Ağır Alaşımlarının Mikroyapısal ve Fiziksel Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [9] **Jones, W. D.**, 1960. Fundemantal Principles of Powder Metallurgy, London,.
- [10] **Öveçoğlu, M. L.**, 1997. Toz Metlurjisi : Tarihsel Gelişim , Üretim Aşamaları ve Yeni Eğilimler, *9. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Çağrılı Bildiri*, Cilt 1, s.449-475.
- [11] **Lennel, F.V.**, 1980. Powder Metallurgy Principles and Applications, Metal Powder Industry Federation, Princeton , NJ.
- [12] **German, R. M.**, 1994. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.
- [13] **German, R. M.**, 1985. Liquid Phase Sintering, Plenum Press, NewYork.

- [14] **German, R. M.**, 1996. Sintering Theory and Practice, The Pennsylvania State University, Awiley-Interscience Publication, Pennsylvania.
- [15] **Turan P.**, 2002. W-Ni-B ve W-Ni Ağır Alaşımlarının Karşılaştırmalı Sinterleme Davranışları. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Bose, A., Kapoor, D., Magness, L.S., Dowding, R.J.**, 1998. Processing Strategies for Tungsten Heavy Alloys. *Tungsten, Refractory Metals and Alloys* 4 pp. 321-347
- [17] **Federation Of American Scientists** www.fas.org
- [18] **Kaysser, W.A., Petzow, G.**, 1985. Present State of Liquid Phase Sintering, Powder Metallurgy Vol.28, pp. 145-150
- [19] **Kingery, W.D.**, 1959. Appli. Physic. pp. 301-306
- [20] **Upadhyaya, A., German, R.M.**, 2001. Gravitational Effect During Liquid Phase Sintering, *Materials Chemistry and Physics* 67, pp.25-31
- [21] **Xu, X., Upadhyaya, A., German, R.M., Iacocca, R.G.**, 1999. The Effect of Porosity on distortion of Liquid Phase Sintered Tungsten Heavy Alloys. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17, pp. 369-379
- [22] **Olevsky, E.A., German, R.M., Udaphyaya, A.**, 2000. Effect of Gravity on Dimensional Changes During Sintering – II. Shape Distortion, *Acta Material* 48, pp. 1167-1180

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Mersin’de doğdu. İlk öğrenimini Kocaeli, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 1993 senesinde Kadıköy Anadolu Lisesini bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimine başladı. 1998 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Seramik Programı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı.