

**BAKIR KAPLANMIŞ VOLFRAM TOZLARININ
KARŞILAŞTIRMALI SİNERLEME İNCELEMELERİ**

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

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Burak ÖZKAL
(0694.D011)**

112236

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Eylül 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Aralık 2001**

Tez Danışmanı :

Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

Lütfi Öveçoğlu

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN

Prof.Dr. İsmail DUMAN

Müzeyyen Marşoğlu
Mehmet Koz
Mustafa Ürgen
İsmail Duman

EYLÜL 2001

ÖNSÖZ

Öncelikle bu doktora çalışmasının her aşamasında, üstün bilgi ve deneyimi ile bana yön veren ve pozitif yöndeki motivasyonlarıyla bu çalışmanın gerçekleşmesi için azami desteği sağlayan, ayrıca eğitim hayatım boyunca iştirak ettiğim derslerinde her açıdan mesleki bilgi ve görgü düzeyimi artırma fırsatını bulduğum, bölümümüz “Toz Metalurjisi Laboratuvarı” kurucusu sayın hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU’na en derin teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Eğitim sürem boyunca derslerini alma fırsatını yakaladığım ve özellikle bu çalışma süresince, gerek uzmanlık alanlarına giren konularda danıştığım, gerekse laboratuvar imkanlarından yararlandığım sırada bana özveriyle yol gösteren ve destek olan sayın hocalarım Prof. Dr. H. Erman TULGAR, Prof. Dr. İsmail DUMAN, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN, Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK ve Doç. Dr. Servet TİMUR başta olmak üzere tüm İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim görevlilerine teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yurt dışı bağlantısının gerçekleşebilmesini mümkün kılan desteği sağlayan TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Grubu’na ve bu kapsamda PENNSTATE Üniversitesi Toz Metalurjisi laboratuvarlarında birlikte çalışma imkanı bulduğum sayın Prof. Dr. Randall M. GERMAN’a katkılarından dolayı en derin teşekkürlerimi sunarım.

Bana her anlamda destek olan ve kendileriyle mesai arkadaşlığı yapma fırsatını ve şansını yakaladığım sevgili dostlarım Dr. Sebahattin GÜRMENT, Dr. Kürşat KAZMANLI, Dr. Selim YILDIRIM, Met.Y. Müh. Uğur DEMİRLER ve Met.Y. Müh. Levent ERYILMAZ başta olmak üzere bu çalışmaya emeği geçen tüm İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü araştırma görevlilerine, yüksek lisans öğrencimiz Pınar TURAN’a ve fakültemiz çalışanlarına teşekkür ederim.

Yine bu çalışmaya ve bana destek olan sevgili dostlar TÜBİTAK MAM’dan Dr. Halil İ. BAKAN, TETRAPAK’dan Met. Y. Müh. Günkut ERNAS, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nden Dr. Sedat ALKOY ve PENNSTATE Üniversitesi Toz Metalurjisi laboratuvarlarında çalıştığım süre boyunca yardımlarını esirgemeyen; Dr. Anish UPADHYAYA, Dr. Ron IACocca, Dr. Anand LAL, Dr. Suri PAVAN, M.Sc. Thembani TOGWE, Amy Bailey, Tracy POTTER, Lou CHAMBELL, Teresa, Kristina ve Helen’e teşekkür ederim.

Tabi ki teşekkürlerin en büyüğü, daima bir evlat’tan önce “insan” yetiştirme gayreti içinde olan, her türlü özverileri, destekleri ve özgürlük anlayışlarıyla böylesi bir maratona koşma şansını bana tanıyan sevgili ebeveynlerim Mak. Müh. Yalçın ÖZKAL ve Arkeolog Duygu ÖZKAL’a olacak. Onların arkasından başta kardeşim Berfu olmak üzere bana her anlamda destek olan aile ferdleri, dostlarım ve tüm arkadaşlarıma sabır ve destekleri için teşekkür ederim.

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

Eylül 2001

Met. Y. Müh. Burak ÖZKAL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TOZ METALURJİSİ	3
2.1. Toz Üretimi	5
2.1.1. Saf Toz Üretimi	5
2.1.2. Kompozit Toz Üretimi	6
2.2. Toz Harmanlama ve Karıştırma	7
2.3. Toz Karışımlarının Şekillendirme Süreçleri	8
2.4. Sinterleme	12
2.4.1. Katı Hal Sinterleme	14
2.4.2. Sıvı Faz Sinterlemesi	16
2.4.2.1. Yeniden Düzenleme Aşaması	19
2.4.2.2. Çözünme Yeniden Çökelme	21
2.4.2.3. Katı Hal Sinterlemesi ve Mikroyapısal İrileşme Aşaması	21
2.4.2.4. Sıvı Faz Sinterleme Süreçlerini Etkileyen Mikroyapısal Faktörler	22
3. VOLFRAM-BAKIR SİSTEMİ	30
3.1. Giriş	30
3.2. W-Cu Alaşım Sistemleri	30
3.3. Literatürde W-Cu Sistemleri Üzerine Yapılan Çalışmaları	31
3.4. W-Cu Sisteminin Sıvı Faz Sinterleme Süreçleri	37
3.4.1. Sıvı Oluşumu Öncesinde Katı Hal Sinterleme	37
3.4.2. Yeniden Düzenlenme	38
3.4.3. Çözünme Yeniden Çökelme ve Tane Şekil Uyumluluğu	41
3.4.4. Tane İrileşmesi	45
3.4.5. Sinterleme Modellenmesi	47
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN EKİPMAN VE PRENSİPLER	49
4.1 Toz Karakterizasyonu ve Örneklemesi	49
4.1.1 Toz Parça Büyüklüğü ve Dağılımı	49
4.1.2 Toz Parça Şekilleri	50
4.1.3 Dökme ve Çökme Yoğunluklar	51
4.1.4 Piknometre Yoğunluğu	52

4.1.5 Yüzey Alanı	52
4.1.6 Kimyasal Bileşim	52
4.1.7 X-Işınları Difraksiyon Çalışmaları	53
4.2. Karışım / Bileşim Hazırlama	53
4.2.1. Örnekleme ve Karıştırma	53
4.2.2 Öğütme ve Homojenizasyon	54
4.2.2.1 Aglomerasyon Kırıcı Öğütme	54
4.2.2.2 Atritör Ortamında Öğütme İşlemleri	54
4.2.2.3 Düzlemsel Bilyalı Değirmen (PBM)	55
4.2.3 Toz Kaplama	56
4.2.3.1 Akımsız Kaplama	56
4.2.3.2 Elektrolitik Kaplama	56
4.2.3.3 Plazma Kaplama	56
4.3 Toz Presleme	57
4.4 Yüksek Sıcaklık İşlemleri	57
4.4.1 Tozların Yüksek Sıcaklık Davranışları	57
4.4.2 Önsinterleme	58
4.4.3 Sinterleme	59
4.4.4 Dilatometre Çalışmaları	60
4.5 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu	61
4.5.1 Yoğunluk Ölçümleri	61
4.5.2 Elektrik İletkenliği Ölçümleri	62
4.5.3 Metalografi ve Mikroyapısal Karakterizasyon	62
4.5.4 Mekanik Özellikler	62
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	63
5.1 Deneylerde Kullanılan Başlangıç Tozlar ve Özellikleri	63
5.2 Volfram Tozlarının Bakır ile Kaplanma Ettüdları	63
5.2.1 Akımsız Kaplama	64
5.2.2 Elektrolitik Kaplama	65
5.2.3 Fiziksel Buhar Birikimi	66
5.3 Alaşım Bileşimlerinin Seçilmesi ve Hazırlanması	66
5.3.1. Akımsız Bakır Kaplama ile Volfram-Bakır Kompozit Tozlarının Hazırlanması	66
5.3.2 Değişik Yöntemler Kullanılarak Alternatif Tozların Hazırlanması	66
5.3.2.1 Elemental Karışım	68
5.3.2.2 Atritör Öğütmesi	68
5.3.2.3 Düzlemsel Bilyalı Değirmen	68
5.4. Toz Hazırlama İşlemlerinin Karşılaştırmalı Karakterizasyonu	68
5.4.1. Mikroyapısal Karakterizasyon	68
5.4.2. Tozların İşlem Sonrası Tespit Edilen Dökme, Çökme ve Piknometre, Yoğunluk Değerleri	71
5.4.3. Tozların Parçacık Boyut Ölçümleri	73
5.4.4. Tozların X-Işınları Difraksiyon Çalışmaları	74
5.4.5. Tozların Yüksek Sıcaklık Davranışları	74
5.5. Sinterleme Çalışmaları	77
5.5.1. Dilatometre Çalışmaları	77
5.5.2. Katı Hal Sinterleme	80
5.5.3. Sıvı Faz Sinterleme	80
5.5.4. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunlaşma Davranışları	81

5.5.4.1. Katı Hal Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunlaşma Davranışları	82
5.5.4.2. Sıvı Faz Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunlaşma Davranışları	82
5.5.5. Sinterlenmiş Numunelerin Makro Etüdleri	83
5.5.5.1. Sinterleme Sonrasındaki Etüdleri	83
5.5.5.2. Sinterleme Sırasındaki Etüdler	87
5.5.6. Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapısal Etüdleri	89
5.5.6.1. Katı Hal Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapıları	89
5.5.6.2. Sıvı Faz Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapıları	92
5.5.7. Sinterlenmiş Numunelerin Karşılaştırmalı Sertlik ve Elektrik İletkenlikleri	95
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	104
EKLER	112
Ek A: Şekiller	112
ÖZGEÇMİŞ	157

KISALTMALAR

T/M	: Toz Metalurjisi
CVD	: Kimyasal Buhar Birikimi
PVD	: Fiziksel Buhar Birikimi
HIP	: Sıcak İzostatik Pres
SFS	: Sıvı Faz Sinterleme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dispersif Sistem
MPIF	: Metal Toz Endüstrileri Federasyonu
ASTM	: Amerikan Malzeme Test Standartları
PBM	: Düzlemsel Bilyalı Değirmen
DTA	: Diferansiyel Isıl Analiz
SEI	: İkincil Elektron Görüntüsü
BEI	: Geri Saçılmış Elektron Görüntüsü
IACS	: Saf Bakırın Elektrik İletkenliğini 100 Kabul Eden Uluslararası Kabul

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Değişik W-Cu alaşımlarının özellikleri ve uygulama alanları [68].....	32
Tablo 5.1. Deneylerde kullanılan başlangıç tozların özellikleri.....	63
Tablo 5.2. Değişik alaşımlar halinde hazırlanan tozların geçirdikleri işlemler ve kodları.....	67
Tablo 5.3. Presleme Sonrası Önsinterlenmiş 85W15Cu Alaşımlarının Değişik Büyütmelerde Kırık Yüzeylerinden Alınan EDS Analizleri.....	69
Tablo 5.4. İşlem gören tozların karşılaştırmalı dökme yoğunluk değerleri....	71
Tablo 5.5. İşlem gören tozların karşılaştırmalı çökme yoğunluk değerleri....	72
Tablo 5.6. İşlem gören tozların karşılaştırmalı piknometre yoğunluk değerleri	72
Tablo 5.7. 85W15Cu bileşimi için atritör ve düzlemsel bilyalı değirmen öğütme sürelerinin dökme yoğunluk üzerine etkisi.....	73
Tablo 5.8. Tozların parçacık boyut ölçüm sonuçları.....	73
Tablo 5.9. Katı hal sinterlenmiş bünyelerin oransal yoğunluk değerleri.....	81
Tablo 5.10. 95W5Cu – 85W15Cu bileşim aralığında sıvı faz sinterlenmiş bünyelerin oransal yoğunluk değerleri.....	82
Tablo 5.11. 90W10Cu – 50W50Cu bileşim aralığında sıvı faz sinterlenmiş kaplanmış tozlardan hazırlanmış bünyelerin oransal yoğunluk değerleri.....	84
Tablo 5.12. 90W10Cu ve 50W50Cu bileşimleri için kaplanmış ve elementel toz karışımından hazırlanmış bünyelerin oransal yoğunluk değerleri.....	84
Tablo 5.13. 1250°C'ta katı hal sinterlenmiş numunelerin ölçülen elektrik iletkenliği değerleri (% IACS).....	96
Tablo 5.14. 1250°C'ta sıvı faz sinterlenmiş numunelerin ölçülen elektrik iletkenliği değerleri (% IACS).....	96
Tablo 5.15. 90W10Cu – 50W50Cu bileşim aralığında sıvı faz sinterlenmiş kaplanmış tozlardan hazırlanmış bünyelerin yoğunluk değerleri.	97
Tablo 5.16. 90W10Cu ve 50W50Cu bileşim aralığında değişik süreçlerle hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası yoğunluk, sertlik ve elektrik iletkenliği ölçümleri.....	97

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : Sıvı faz sinterlemesinde aşamaların gelişiminin şematik olarak gösterimi [36].....	19
Şekil 1.2 : Kötü ve iyi ısılatma koşullarında oluşan temas açılarının şematik gösterimi.....	24
Şekil 1.3 : Sıvı faz sinterlenmiş bir mikroyapıda dihedral açının gösterimi.....	25
Şekil 4.1 : Deneylerde kullanılan toz örnekleme ekipmanı.....	50
Şekil 4.2 : Deneylerde tozların parça boyut analizlerinde kullanılan ekipman.....	51
Şekil 4.3 : Toz yoğunluk ölçümlerinde kullanılan gaz piknometresi.....	53
Şekil 4.4 : Sinterleme çalışmalarında kullanılan yatay tüp fırın.....	59
Şekil 4.5 : Yatay tüp fırının penceresinden gerçek zamanlı görüntü almak için kullanılan elektronik sistem.....	59
Şekil 4.6 : Yüksek sıcaklık deneylerinde kullanılan dilatometre cihazı.....	60
Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan başlangıç tozların görüntüleri.....	64
Şekil 5.2 : Akımsız Cu kaplama süresine bağlı olarak kaplama verimi.....	65
Şekil 5.3 : E15, A158 ve EM15 tozlarının 1250°C sıcaklığına kadar incelenen karşılaştırmalı DTA çizimleri.....	75
Şekil 5.4 : Gerçek zamanlı sinterleme deneyinde gözlemlenen numunelere ait mikroyapı fotoğrafları (düşük büyütme).....	87
Şekil 5.5 : Gerçek zamanlı sinterleme deneyinde gözlemlenen numunelere ait mikroyapı fotoğrafları (yüksek büyütme).....	88
Şekil A.1 : EM15 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	112
Şekil A.2 : EM15 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	112
Şekil A.3 : EM15 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	113
Şekil A.4 : EM15 numunesi SEM 5000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	113
Şekil A.5 : A158 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	114
Şekil A.6 : A158 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	114
Şekil A.7 : A158 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	115
Şekil A.8 : A158 numunesi SEM 5000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	115
Şekil A.9 : B158 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	116
Şekil A.10 : B158 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	116

Şekil A.11	: B158 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	117
Şekil A.12	: B158 numunesi SEM 5000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	117
Şekil A.13	: E15 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	118
Şekil A.14	: E15 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	118
Şekil A.15	: E15 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	119
Şekil A.16	: E15 numunesi SEM 5000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	119
Şekil A.17	: E15 numunesi SEM 7500X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.....	120
Şekil A.18	: E15 numunesi SEM 20000X SEI ve BEI modlarında elde edilen presleme sonrası kesit görüntüsü.....	120
Şekil A.19	: E10 tozuna ait SEM SEI görüntüsü.....	121
Şekil A.20	: E10 tozuna ait SEM BEI görüntüsü. (Şekil A.19 ile aynı yer).....	121
Şekil A.21	: E50 tozuna ait SEM SEI görüntüsü.....	122
Şekil A.22	: E50 tozuna ait SEM BEI görüntüsü (Şekil A.21 ile aynı yer).....	122
Şekil A.23	: Cu Kaplanmış W tozlarının (E50) optik mikroskopta 200 X'de elde edilen kesit görüntüsü.....	123
Şekil A.24	: Cu Kaplanmış W tozlarının (E50) optik mikroskopta 500 X'de elde edilen kesit görüntüsü.....	123
Şekil A.25	: Başlangıç saf W1 tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.....	124
Şekil A.26	: Başlangıç saf Cu1 tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.....	124
Şekil A.27	: Elementel toz karışımı olarak hazırlanan 10Cu-90W (EM10) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.....	125
Şekil A.28	: Cu kaplama yoluyla üretilmiş 10Cu-90W (E10) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.....	125
Şekil A.29	: Elementel toz karışımı olarak hazırlanan 50Cu-50W (EM50) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.....	126
Şekil A.30	: Cu kaplama yoluyla üretilmiş 50Cu-50W (E50) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.....	126
Şekil A.31	: E15 numunesi için presleme basıncının sinterleme sırasında boyutsal çekilmeye olan etkisi.....	127
Şekil A.32	: E15 numunesi için artan presleme basıncının sinterleme sırasında boyutsal çekilme hızına olan etkisi.	127
Şekil A.33	: E15 numunesi için sinterleme atmosferinin boyutsal çekilme üzerine olan etkisi.....	128
Şekil A.34	: E15 numunesi için sinterleme atmosferinin boyutsal çekilme hızına olan etkisi.....	128
Şekil A.35	: 85W-15Cu bileşiminde değişik yöntemleriyle hazırlanmış numunelerin sinterleme sırasında boyutsal çekilme davranışları.....	129
Şekil A.36	: 85W-15Cu bileşiminde değişik yöntemleriyle hazırlanmış numunelerin sinterleme sırasında boyutsal çekilme hızları.....	129
Şekil A.37	: A158 numunesinin öğütme sonrası ve uygulanan ilave ısı işlem ardından sinterleme sırasında gösterdiği boyutsal çekilme davranışı.....	130
Şekil A.38	: A158 numunesinin öğütme sonrası ve uygulanan ilave ısı işlem ardından sinterleme sırasında gösterdiği boyutsal çekilme hızları.....	130

Şekil A.39	: 90W-10Cu ve 50W-50Cu bileşimleri için Cu kaplama ve elementel karıştırma yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sırasındaki boyutsal çekilme davranışları.....	131
Şekil A.40	: 90W-10Cu ve 50W-50Cu bileşimleri için Cu kaplama ve elementel karıştırma yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sırasında gözlenen karşılaştırmalı boyutsal çekilme hızları.....	131
Şekil A.41	: Cu kaplama yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerde artan Cu miktarının sinterleme sırasındaki boyutsal çekilme üzerine etkisi.....	132
Şekil A.42	: Cu kaplama yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerde artan Cu miktarının sinterleme sırasındaki boyutsal çekilme hızına etkisi.....	132
Şekil A.43	: Cu kaplama yoluyla hazırlanmış 50W-50Cu numunesi için H ₂ atmosferinde ısıtma hızının sinterleme öncesi 0-800 °C bandında boyutsal genişlemeye olan etkisi.....	133
Şekil A.44	: Cu kaplama yoluyla hazırlanmış 50W-50Cu numunesi için H ₂ atmosferinde ısıtma hızının sinterleme öncesi 0-800 °C bandında boyutsal genişleme hızına olan etkisi.....	133
Şekil A.45	: Cu kaplanmış W tozlarından 10Cu-90W (E10) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).....	134
Şekil A.46	: Cu kaplanmış W tozlarından 25Cu-75W (E25) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).....	134
Şekil A.47	: Cu kaplanmış W tozlarından 40Cu-60W (E40) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).....	135
Şekil A.48	: Cu kaplanmış W tozlarından 50Cu-50W (E50) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).....	135
Şekil A.49	: Cu kaplanmış W tozlarından hazırlanan tozların 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının ve bileşiminin etkisi (Makro görünüm).....	136
Şekil A.50	: Elementel Cu ve W toz karışımından 50Cu-50W (EM50) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).....	136
Şekil A.51	: Cu kaplanmış (sol taraf)ve elementel tozlardan hazırlanan (sağ taraf) 50Cu-50W (E50 ve EM50) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Karşılaştırmalı renkli makro görünüm).....	137
Şekil A.52	: 90W10Cu bileşimindeki EM10 ince ve E10 numunelerine (alttaki numuneler) 50W50Cu bileşimine gelecek şekilde bakır sızdırması yapılacağı preslenmiş Cu silindirler (üstteki numuneler) ile birlikte deney öncesi görüntüleri.....	138
Şekil A.53	: 90W10Cu bileşimine gelecek şekilde EM10 ince ve E10 numunelerin sızdırma işlemi sonrası görüntüleri.....	138
Şekil A.54	: 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E15) numunesine ait mikroyapı görüntüsü...	139
Şekil A.55	: 1050°C'ta 8saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E15) numunesine ait mikroyapı görüntüsü...	139
Şekil A.56	: 1050°C'ta 1saat sinterlenen 75W25Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E25) numunesine ait mikroyapı görüntüsü...	140

Şekil A.57	:1050°C'ta 8 saat sinterlenen 75W25Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E25) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	140
Şekil A.58	:1050°C'ta 1 saat sinterlenen 60W40Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E40) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	141
Şekil A.59	:1050°C'ta 8 saat sinterlenen 60W40Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E40) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	141
Şekil A.60	: 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 50W50Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E50) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	142
Şekil A.61	:1050°C'ta 8 saat sinterlenen 50W50Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E50) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	142
Şekil A.62	:1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W2 ve Cu2 tozlarından hazırlanan (EM15 ince) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	143
Şekil A.63	:1050°C'ta 8 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W2 ve Cu2 tozlarından hazırlanan (EM15 ince) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	143
Şekil A.64	:1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W1 ve Cu1 tozlarından hazırlanan (EM15 kalın) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	144
Şekil A.65	:1050°C'ta 8 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W1 ve Cu1 tozlarından hazırlanan (EM15 kalın) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	144
Şekil A.66	:1050°C'ta 1 saat sinterlenen sinterlenen 85W15Cu bileşimde atritörde 8 saat öğütülmüş A158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	145
Şekil A.67	:1050°C'ta 8 saat sinterlenen sinterlenen 85W15Cu bileşimde atritörde 8 saat öğütülmüş A158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	145
Şekil A.68	:1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşimde düzlemsel bilyalı değirmende 8 saat öğütülmüş B158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	146
Şekil A.69	:1050°C'ta 8 saat sinterlenen 85W15Cu bileşimde düzlemsel bilyalı değirmende 8 saat öğütülmüş B158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.....	146
Şekil A.70	:85W15Cu bileşiminde sırasıyla elementel karıştırma, atritör, düzlemsel bilyalı değirmen öğütmesi ve kaplama yoluyla üretilen EM15kalın, A158, B158 ve E15 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.....	147
Şekil A.71	:E10 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.....	148
Şekil A.72	:E25 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.....	149
Şekil A.73	:E40 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.....	150
Şekil A.74	:E50 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları	151
Şekil A.75	:EM50 ince tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.....	152
Şekil A.76	:Sızdırma sonrası numunelerin mikroyapı görüntüleri (düşükbüyütme).....	153

Şekil A.77	:E10 ve EM10 numuneleri üzerine bakır sızdırma sonrası numunelerin mikroyapı görüntüleri (yüksek büyütme)...	154
Şekil A.78	:Gerçek zamanlı sinterleme deneyinde gözlemlenen numunelere ait mikroyapı fotoğrafları (düşük büyütme).....	155
Şekil A.79	:Gerçek zamanlı sinterleme deneyinde gözlemlenen numunelere ait mikroyapı fotoğrafları (yüksek büyütme).....	156



SEMBOL LİSTESİ

Δl	: Sinterlenen numunenin boyutsal değişimi
l_o	: Sinterlenen numunenin ilk boyu
S	: Doğrusal çekilme
R	: Parçacık yarıçapı
$\bar{R}$	: Ortalama parçacık yarıçapı
t	: İzotermal sinterleme süresi
y	: Kılcal ve viskoz akıştaki azalmayı düzelten faktör
G	: Sinterleme sırasındaki tane irileşmesi
n	: Bir çok malzeme için 2-4 arasında değişen malzeme sabiti
K	: Malzemeye bağımlı büyüme hız sabiti
F	: Serbest Enerji
A_s	: Sistemin denge sıvı-gaz arayüzeyi.
A_{ks}	: Sistemin denge katı-sıvı arayüzeyi.
A_k	: Sistemin denge katı-gaz arayüzeyi.
γ_s	: Sistemin denge sıvı-gaz arayüzey enerjisi
γ_{ks}	: Sistemin denge katı-sıvı arayüzey enerjisi
γ_k	: Sistemin denge katı-gaz arayüzey enerjisi
γ_{kk}	: Sistemin denge katı-katı arayüzey enerjisi
γ_{sg}	: Sistemin denge sıvı-gaz arayüzey enerjisi
θ	: Denge temas açısı
W_{ad}	: Sıvıyı katı yüzeyden ayırmak için gerekli adhezyon işi
$\emptyset$	: Dihedral açı
V_k	: Sistemdeki katı fazın hacim yüzdesi
V_s	: Sistemdeki sıvı fazın hacim yüzdesi
V_g	: Sistemdeki gözenek hacim yüzdesi
N_L	: Birim uzunluktaki tane sayısı
N_A	: Birim uzunluktaki tane alanı
L	: Kantitatif metalografide iki boyutlu düzlemde rastgele seçilen ortalama test çizgi boyu
λ	: Ortalama tane ayrımı
C_{KK}	: Mikroyapıdaki katı-katı temaslarının toplam yüzey alanı; süreklilik
S_{KK}	: Her tane için katı-katı yüzey alanı
S_{KS}	: Her tane için katı-içdüzey faz yüzey alanı
N	: Süreklilik hesabı için seçilen test çizgi boyutu
N_{KK}	: İki boyutlu düzlemde test çizgisinin kestiği katı-katı temas sayısı
N_{KS}	: İki boyutlu düzlemde test çizgisinin kestiği katı-içdüzey faz temas sayısı
X	: Menisküs yarıçapı
Ψ	: Menisküs eğriliğini ifade eden açı
ΔP	: Sıvıdaki kılcal basınçtır.
δ	: Sınırlararası sıvının kalınlığı

δ_i	: Sınırları tabakanın kalınlığı,
Ω	: Atomik hacim
D_L	: Çözünenin sıvı fazdaki yayınması
D_b	ise tane sınırı yayınma katsayısıdır.
k	: Boltzman sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
K'	: Modifiye edilmiş tane büyüme sabiti
ρ_i	: Karışımın teorik yoğunluğu
ρ_i	: i'inci bileşenin yoğunluğu
ρ_l	: İçinde ölçüm yapılan sıvının yoğunluğu (g/cc)'dur.
ρ_s	: Numunenin sinterlenmiş yoğunluğu (g/cc)
$\% \omega_i$	: i'inci bileşenin ağırlıkça yüzdesidir.
ω_1	: Numunenin kuru ağırlığı (g)
ω_2	: Numuneyi parafin emdirme sonrasındaki ağırlığı (g)
ω_3	: Numunenin sıvıdaki ağırlığı (g)
ω_4	: Askı ağırlığı (g)



BAKIR KAPLANMIŞ VOLFRAM TOZLARININ KARŞILAŞTIRMALI SİNERLEME İNCELEMELERİ

ÖZET

Yüksek ısı iletkenlik ve düşük ısı genleşme katsayısına sahip özgün malzeme grupları mikroelektronik devre paketleri ve ısı emiciler gibi ısı idare uygulamalarının temel ihtiyacını oluşturmaktadır. Bu özelliklerin aynı anda bir bünye içerisinde toplanabilmesi ancak yüksek iletkenliğe sahip bir matris ve bunun içerisine katılan refrakter karakterli ikincil bir fazdan oluşan kompozit bir bünye içerisinde mümkün olmaktadır. Volfram-bakır sistemi bu tarz uygulamalara aday bir sistem olmasına rağmen, sistemin hiç bir durumda çözünürlük göstermemesi sadece katı hal kontrollü ve yeniden düzenlenme süreçleriyle sinterlemeyi kısıtlamakta ve bu durum da alaşım gruplarının sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşmasını frenlemektedir. Bu problemin çözümlerinden biri mikronaltı seviyelerde çok ince volfram tozu kullanmak olup pahalı bir çözümdür. Diğer ise sisteme çözünürlük veren çok az seviyede aktivatör katkılarıyla sinterleme yapmaktır ki bu durumda bu katkıların etkisi sistemin ısı iletkenlik değerlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Muhtemeldir ki bakır fazının homojen bir şekilde mikroyapıda dağılması durumunda yeniden düzenlenmenin yoğunlaşmaya katkısı artacaktır. Bu durumun teorik olarak üst sınırı yapıdaki bütün volfram-volfram parçacık temaslarının sinterleme sırasında sıvı oluşumundan önce önleneme durumu.

Bu nedenle bu çalışmada, öncelikli olarak volfram tozlarının bakır ile kaplanması gerçekleştirilmiş olup üretilen bu kompozit tozların aynı bileşimlerde değişik yöntemlerle hazırlanan tozlarla karşılaştırmalı sinterleme davranışları incelenmiştir. Volfram tozlarının bakır ile kaplanma işlemi akımsız kaplama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu kompozit tozlar, elementel olarak volfram ve bakır tozlarının karıştırılması ve bu karışımın atritör ve düzlemsel bilyalı değirmende öğütülmesi yoluyla hazırlanan aynı bileşimdeki setler ile karşılaştırılmalı olarak incelenmişlerdir. Kaplanmış tozların dökme ve çökme yoğunluk değerleri artarken paketlenebilirlik özelliklerinde gelişme kaydedilmiştir. Yine SEM-EDS destekli analizleri kaplanmış tozların bileşim homojenliğinin en üst düzeyde olduğunu ortaya koymuştur.

Tozların karşılaştırmalı yüksek sıcaklık incelemelerinde kaplanmış tozların ısı iletiminin diğerlerine göre daha seviyede olduğu ortaya konmuştur. Mikroyapısal gözlemlerle desteklenen dilatometrik etütler kaplanmış tozların, mikroyapıdaki W-W temaslarını azaltarak sıvı oluşumuyla birlikte daha etkin bir yeniden düzenlenme sürecine neden olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum gerçek zamanlı sinterleme deneyi ile anlık olarak gözlenmiştir. Kaplanmış tozlardan hazırlanan sistemlerde artan

bakır miktarı sinterleme sırasında oluşan sıvı miktarını artırarak yoğunlaşmaya olumlu katkı sağlarken, artan presleme basıncı numunelerde sinterleme sonrası şekilsel bozukluğu artırmıştır bu durum mikroyapıda W-W temaslarının daha fazla olduğu elementel karışım yoluyla hazırlanan numunelerde gözlenmemiştir.

%10 Cu bileşimi üzerindeki çalışmalarda kaplanmış tozlar, elementel tozlardan daha çok çekme davranışı göstermiştir. Bu durum sıkıştırılmış bünye içerisinde sıvı faz oluşumu öncesinde W-W temaslarının önlenmesi ya da azalması durumunda, volframın katı hal sinterlemesinin frenlenebileceği ve sistemde ilk sıvı oluşumuyla birlikte yeniden düzenlenme süreçlerinin daha etkin olmasıyla alakalıdır. Ama kaplanmış toz örneğinde W-W temaslarını azaltırken mikroyapıda teşvik edilen Cu-Cu temaslarının özellikle yüksek Cu içeriklerinde sinterleme için itici güç oluşturabileceği ortaya konmuştur. Nitekim katı hal sinterleme çalışmalarında elde edilen sonuçlar bu bulguları doğrulamaktadır.

Yüksek yoğunluktaki numunelerin sertlik ve elektrik iletkenlik değerleri literatürle uyum içerisindedir. Öğütme işlemleriyle hazırlanan numunelerin elektrik iletkenlik değerleri benzer özellikteki numunelerden düşük bulunmuş ve bu durum öğütme ortamından gelen kirlenmeye bağlanmıştır. W-W temaslarının fazla olduğu elementel karışım yoluyla hazırlanıp sinterlenmiş numuneler ile aynı bileşimdeki kaplanmış tozlardan hazırlanıp sinterlenmiş numuneler arasında çok ciddi elektriksel iletkenlik farkına rastlanmamıştır.



COMPARATIVE SINTERING INVESTIGATIONS OF COPPER COATED TUNGSTEN POWDERS

SUMMARY

Unique materials with a combination of high thermal conductivity and low thermal expansion coefficient are needed for thermal applications such as microelectronic packaging and heat sinks. These combination of properties can be provided by composite materials consisting of a refractory reinforcement and high thermal conductivity matrix. Tungsten-copper system is one of potential candidate for this application.

Although liquid phase sintering is an attractive processing approach for sintering heavy alloy systems, lack of solubility of between tungsten and copper inhibits densification especially compositions with high volume fraction of tungsten. Due to this lack of solid solubility, densification in tungsten copper alloys occurs mainly by solid state sintering and rearrangement. There are two main accepted solutions for this problem; one is use of submicron tungsten powders which is expensive and the second one is addition of small amount of activators which decrease the thermal conductivity of alloy.

It is most probable that a homogenous distribution of copper phase will lead higher degree of rearrangement during sintering of this system. Theoretically upper limit of this approach is elimination of every single tungsten-tungsten particle contact before liquid formation during sintering.

Therefore in the first step of this study tungsten powders were coated with copper via electroless coating technic. Properties and high temperature behaviors of these composite powders were examined against experimental elemental mixtures and co-milled mixtures of same compositions.

In powder state, higher apparent and tap density values obtained from coated powders with respect to virgin tungsten and copper mixtures and co-milled sets. Also microstructural investigations supported by scanning electron microscope which is supported by EDS analyses attachment indicated higher compositional homogeneity in coated state which eliminates segregation problem of heavy alloy powders.

Comparative high temperature DTA investigations indicates that powders have higher thermal conductivity values in coated state. Dilatometric investigations supported by microstructural characterization showed that better densification values in samples prepared from coated powders and increasing copper content promote densification.. This behavior also observed in real-time sintering experiment. Coating layer of copper

inhibits potential tungsten-tungsten particle contacts in microstructure and promotes higher rearrangement densification.

Although sintered samples prepared from coated powders and elemental mixtures showed harmonious hardness and electrical conductivity values with respect to literature, co-milled samples lead lesser electrical conductivity values which is a result of contaminations during milling.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

W- Cu sistemi, sinterlemenin kinetiği ile ilgilenen bir çok araştırmacı için cazip bir sistem olmuştur. Birbirleri arasında nerdeyse yok denebilecek kadar az olan çözünürlük nedeniyle, özellikle sıvı faz sinterlemesinin ilk aşaması olarak tanımlanan yeniden düzenleme aşamasında sıvı oluşumuyla birlikte toz parçacıklarının davranışı hakkında bilgi verebilecek ideal bir sistemdir.

Sıvı faz sinterlemesi sırasında homojen ve iyi karışmış toz bileşenlerine sahip sistemlerde sinterlemenin olumlu yönde etkilendiği iyi bilinmektedir. Bu nedenle W-Cu sisteminde bileşenlerinin bünye içerisinde homojen dağılımını sağlayabilmek için klasik öğütme, eş zamanlı oksit indirgenmesi, mekanik-kimyasal yöntem, mekanik alaşımlama gibi değişik çalışmalar değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Fakat bir çok araştırmacı tam yoğunluktaki parçaların üretimi için çok ince W tozu kullanılması konusunda hem fikirdir. Bu çalışmalardan mekanik alaşımlama yöntemi bu anlamda çok ince ve nano yapıdaki W-Cu tozlarının büyük miktarlardaki üretimi için cazip bir yöntem olması nedeniyle son yıllarda bu konu üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Fakat bahsedilen olumlu neticelerin çok uzun süreli alaşımlama işlemleri neticesinde alınıyor olması, üstelik oksitlenmeye karşı çok duyarlı olan bu sistemin bu süreçte inert gaz korumasında çalışılması zorunluluğu ekonomik anlamda ciddi problemler yaratmaktadır. Bunun yanında mekanik alaşımlama sisteminin toz bünyesinde öğütme ortamından kaynaklanan kirliliğe yolaçma potansiyeli yüksektir. Bazen bu tarz kirlenmeler bir taraftan kolay sinterlemeyi desteklese bile sonuç malzemenin ısı ve elektriksel özelliklerini kesinlikle olumsuz yönde etkilemektedir.

Isıl ve elektriksel özellikleri nedeniyle son zamanlarda W-Cu alaşımlarına karşı artan bir ilgi mevcuttur. Günümüzdeki artan ilginin en büyük nedeni ise özellikle her geçen gün performans sınırları zorlanan mikro-elektronik devre paketlerinden transfer edilmesi gereken ısı miktarının eş zamanlı olarak artmasında yatmaktadır. Isıl yönetim malzemeleri olarak adlandırılan malzeme grubu bu tip uygulamalarda ki en

önemli çözüm olup, W-Cu alaşımları ise bu çözüm grubunda yer alan en önemli sistemlerden birisidir.

Bu çalışmanın öncelikli amacı, W tozlarını Cu kaplamak suretiyle hazırlanan W-Cu alaşım sistemlerinde, Cu kaplamanın özellikle sinterleme davranışı üzerine olan etkisini diğer alternatif toz metalurjik alaşım hazırlama yöntemleriyle karşılaştırmalı olarak incelemektir. W tozlarının Cu kaplanması sonucunda, mikroyapıda W-W parçacık temaslarının engellenmesi ve bu tozlardan hazırlanan bünyelerin sinterleme sırasında, alternatif yöntemlerle hazırlanmış olanlara kıyasla daha fazla yeniden düzenlenme çekilmesi göstermesini tespit etmek bu çalışmanın hipotezini oluşturmaktır. Böylesine bir farklılığı tespit edebilmek için özellikle sıvı faz sinterlemesi gibi birbiri üzerine geçmiş bir çok aşamadan oluşan yüksek sıcaklık sürecini ayrıntılı olarak irdeleyebilmek gereklidir. Böylesine bir irdeleme ancak anlık takip ile mümkün olacağından, deneysel çalışmalarda dilatometrik ve gerçek zamanlı sinterleme etüdlerini kullanarak toz kaplama ve diğer karşılaştırma süreçlerinin takip edilmesi hedeflenmektedir.

Ayrıca bu çalışma kapsamında gerçekleştirilecek deneyler sonucunda, öncelikle W-Cu sistemi için, sonrasında ise tüm sistemler için genel anlamda toz kaplamanın sağlayabileceği avantaj ve dezavantajların değerlendirilmesinin yapılabileceği sonuçları elde etmek bir diğer hedeftir.

2. TOZ METALURJİSİ

Toz metalurjisi (T/M), uygun sıkıştırma yöntemleri ve sıcaklıklar kullanılarak metal veya metaldışı tozların birleştirilmesi yolu ile, yarı ürün ya da son ürün boyutlarında malzeme üretim tekniği olarak tanımlanabilir. Fakat bunun öncesinde T/M ile üretim tekniklerinin ana kaynağını oluşturan “toz” kavramının tanımlamasını yapmak oldukça önemlidir.

Tozlar, akışkan benzeri davranış gösteren, genellikle 1 mm'den küçük ve üretim yöntemine göre küre, küp, tel, yassı, disk, kartanesi gibi düzenli ya da tamamen düzensiz şekillere sahip, saf ya da alaşım halinde özel olarak hazırlanan malzeme grubu olarak tanımlanabilir [1-3].

Toz üretimi, her malzemenin sahip olduğu kendine has özellikleri ve cevherlerinin doğada bulunuş şekilleri itibarı ile farklılık gösterir ve bu nedenlerden ötürü çok çeşitlidir. Bu nedenle tozların üretimi süreçlerini hesaba katmazsak, T/M tekniği ile malzeme üretimi genel olarak üç aşamada gerçekleştirilir. Bu aşamalar; toz harmanlama ve karıştırma, presleme ve sinterleme olarak özetlenebilir .

Tozların harmanlama aşamasında üretimi istenen malzemenin bileşimini oluşturan tozlar seçilir. Toz seçiminde şekil, boyut, saflık ve diğer toz karakteristikleri önemli parametreler olup daha sonraki aşamaları doğrudan etkiler. Seçilen bu tozlar, daha sonra istenilen bileşimi oluşturacak oranlarda karıştırılırlar. Karıştırmanın amacı tüm toz kütlelerinde homojenliğin sağlanmasıdır. Bu arada, yapıya daha sonraki işlem aşamalarında gerekli olabilecek organik ya da inorganik katışıklar da bu aşamada ilave edilir. Karıştırma; V tipi ya da eksantrik karıştırıcılarda yapılabileceği gibi, eğer tozlar üzerinde önalaşımlandırma ya da mikroyapısal homojenizasyon isteniyorsa, atritör ya da düzlemsel bilyalı değirmenden faydalanılabilir [4-6].

Hazırlanan toz karışımları, daha sonra ham bir mukavemet kazamamak şekilde sıkıştırılırlar. Sıkıştırma işlemi; oda sıcaklığında tek ya da çok eksenli veya izostatik presleme ile değişik basınçlarda yapılabileceği gibi, sıcaklığın da ayrıca sisteme fonksiyonel olarak girdiği sıcak izostatik presleme, ekstrüzyon ve haddeleme

teknikleriyle de gerçekleştirilebilir. Tozların sıkıştırma aşaması aslında sinterleme öncesi ham mukavemet ve şekil sağlama aşaması şeklinde görülse bile, bu aşamayı birçok faktör etkilemekte ve bundan dolayı son ürün için birçok hesaplamanın bu aşamada yapılması gerekmektedir. Örnek olarak, parçanın boyutsal oranları seçilen presleme yöntemine göre kısıtlamalara neden olabileceği gibi, parçanın sıkışma sonrası ulaştığı ham yoğunluktan, sinterleme sonrası teorik yoğunluğa ulaşması boyutsal çekilmelerle karşılanacaktır. Dolayısıyla son ürün boyutları için tüm hesaplamaların önceden yapılması gereklidir. Bunların dışında, seçilen presleme basıncı ve ulaşılan ham yoğunluk, sinterleme yöntemi ile doğrudan ilişkilidir.

Sıkıştırma aşamasının ardından, “ham” ya da “yaş” olarak adlandırılan bünyenin sinterlenmesi aşamasına geçilir. Sıkıştırılmış tozlar, mutlak ergime sıcaklıklarının yarısı üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldıklarında aralarında sıkı bir bağ oluştururlar. Bu olay, sinterleme olarak isimlendirilir. Tüm sinterleme pratiklerinde sözkonusu olan ortak özellik, yüzey alanında meydana gelen azalma ve bu azalma sonucu bünyenin mukavemetindeki artıştır. Bu durum, sinterleme sıcaklığındaki atomik hareketlerin neden olduğu parçacıklar arası bağların oluşumu yoluyla meydana gelmektedir. Seçilen sinterleme sıcaklığı ve atmosferi sinterleme süreçlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Sinterleme sıcaklığında bileşenlerin hepsi katı halde olabileceği gibi, bir kısmı sıvı halde de olabilir [7].

Toz metalurjisinin amacı metal ve metal esaslı alaşım tozlarını ergitmeden, basınç ve sıcaklık yardımıyla, dayanıklı cisimler haline getirmek olduğundan sinterleme işlemi bir anlamda döküm pratiğindeki ergitmenin yerini tutmakta ve kullanılan metal tozunun ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Eğer değişik metal tozlarından oluşan bir toz karışımı kullanılıyorsa, sinterleme işlemi bu tozlardan en yüksek ergime sıcaklığına sahip olan tozun ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta yapılır.

Ayrıca, sinterleme esnasında sisteme etki eden bir basıncın bulunup bulunmamasına göre, basınçlı ya da basınçsız sinterleme sınıflandırmaları yapılır. Sisteme etki eden basınç ya da sıvı faz varlığı, sinterleme sıcaklıklarını düşürmektedir. Sinterleme süreci, malzemenin tam yoğunluk olarak telafuz edilen teorik yoğunluk değerine ulaşıncaya sona erer. Bu durum bünye içerisinde hiç boşluk kalmaması anlamına gelmektedir ki bir çok sistemde bu değerlere ulaşılması oldukça güçtür. Bu nedenle

genellikle tam yoğunluğa ulaşmak yerine arzu edilen mikroyapı ve mekanik özelliklere ulaşılması hedeflenir. Bu aşamayı; mekanik işleme, soğuk işlem ve ısıtma işlem süreçleri ve özellikle boyutsal kararlılık gerektiren uygulamalarda yeniden sıkıştırma işlemi izleyebilir [4-5].

Toz metalurjisi yöntemleriyle, W-Cu alaşımlarının üretimleri, yukarıda sözü edilen işlem akışından çok büyük farklılık göstermemektedir. Öncelikle, çalışılan alaşım sistemine uygun özellikteki başlangıç elementel tozları seçilir. Toz özelliklerinin, sıkıştırma ve sinterleme aşamalarına doğrudan etkisi nedeniyle toz seçimi çok önemlidir. W-Cu sistemlerinde, başlangıç toz boyutu arzu edilen son ürün özellikleri ve seçilen üretim yöntemiyle çok yakından alakalı olmakla beraber genellikle 1-10 µm arasında seçilir. Seçilen tozlar, arzu edilen alaşım bileşiminde karıştırılır. İdeal bir toz karışımı için küçük toz parçacık boyutuna sahip, endüştük seviyede aglomerasyon gösteren, eşeksenli parçacık şekli ve dar bir boyut dağılımına sahip olması istenir [8-13].

2.1. Toz Üretimi

2.1.1 Saf Toz Üretimi

Saf metal tozlarının klasik üretim yöntemlerini genel olarak atomizasyon, kimyasal çöktürme, elektroliz, indirgeme, plazma fazından birikim ve mekanik küçültme başlıklarında özetlemek mümkündür [14]. Son yıllarda gelişen teknolojiye bağlı olarak mühendisliğin elinde artan imkanlar yeni toz üretim süreçlerine olanak tanısa da hepsi yukarıda adı geçen yöntemlerden bir ya da birden fazlasını içermektedir. Aslında toz metalurjisi ile ilgilenenler için çoğunlukla önemli olan, üretim sonunda ürün şekli ve boyutsal kararlılığı ve de arzulanan mekanik özellikleri sağlayacak bir mikroyapıya sahip olmasıdır [15]. Örnek olarak atomizasyon yöntemi ile küresel forma yakın tozlar üretilir. Kimyasal çöktürme yöntemlerinde ise karmaşık şekilli tozlar elde edilir. Buöyleyi toz parçacıklarının süngerimsi yapıları vardır. İndirgeme işlemi, üretimi yapılacak metalin safiyeti yüksek oksit formundan yapılır. Örnek olarak W tozu bu yolla üretilir ve parçacık şekli çok yüzlüdür. Elektroliz yöntemi ile dendritik şekilli tozlar üretilir. Mekanik yöntemlerle genelde lamelli bir toz yapısına gidişat vardır. Fakat mekanik kuvvetler altında deformasyona uğrayan parçacıkların davranışı tamamen malzeme özellikleriyle tamamen alakalı olup, kırılğan ve sünek karakterdeki tozların davranışı çok farklıdır. Kırılğan karakterli yapıların mekanik

kuvvetlerin etkisiyle toz haline getirilmesi çok kolayken, sünek karakterli malzemelerin öğütülmesi özel ekipman ve süreci kontrol altında tutan özel katkıları gerektirmektedir [14-16].

2.1.2 Kompozit Toz Üretimi

Kompozit toz parçacığı bünyesinde en az iki faz içeren yapı olarak tanımlanabilir. Bu, toz parçacığı üzerine aglomere olmuş süreksiz bir faz olabileceği gibi yapı içerisine disperse olmuş ya da yüzeye homojen bir şekilde kaplanmış sürekli bir faz da olabilir. Kompozit toz parçacıkları genellikle tozlara üstün akış, paketlenme, homojenlik, sinterlenme ve pasifleşme özellikleri verebilmek için üretilirler. Özellikle segregasyon etkilerinin yoğun olduğu sistemlerde, homojen ürünlerin elde edilmesinde önem arzederler. Aslında elementel tozlardan yola çıkarak hazırlanan karışımlar düşük maliyetli ve çoğu zaman sıkıştırılabilirlikleri yüksektir. Fakat özellikle bileşenlerin yoğunlukları arasında büyük farklar olduğu takdirde, sonuç ürün özelliklerine önemli derecede etki eden segregasyon, uygulamada karşılaşılan en büyük problemdir. Bununla beraber önalaşımlandırılmış ya da bağlanmış parçacıkların maliyeti yüksek olsa da çok üstün sinterlenmiş özelliklerin eldesi mümkündür.

Bu konuda verilebilecek ilginç teknolojik örneklerden birisi sementit karbür sert kesici takımlarının üretiminde, sinterleme sonrasında karbür taneleriyle kuvvetli bir bağa neden olacak Co tozunun WC yüzeylerine mekanik olarak sıvanmasıdır. Bir başka örnek ise metal matriksli kompozitlerin üretimi sırasında SiC parçacık ve viskerlerinin sıcak işlem sırasındaki kimyasal etkileşimlerinin önüne geçmek için itriyum oksit buharıyla kaplanmasıdır. Yine bir buhar fazı kaplama örneği olarak grafit parçacıklarının nikel ile kaplanması verilebilir ki bu ürün contalarda, iletken doldurucu malzeme olarak kullanılmaktadır. Genellikle buhar fazında kaplama için en uygun tekniklerden birisi akışkan yatak kullanımıdır. Böylesi bir akışkan yatakta kimyasal buhar birikimi (CVD) ya da fiziksel buhar birikimi (PVD) yöntemleri kullanılarak kaplama yapmak mümkündür. Bunun dışında elektrokimyasal yöntemlerle de toz parçacıklarını kaplamak mümkündür [14].

2.2. Toz Harmanlama ve Karıştırma

ASTM B 243 standardına göre "karıştırma" terimi iki ya da daha fazla malzemeden oluşan tozların birbirlerine karıştırılması anlamına gelirken "harmanlama" aynı malzemenin tozlarının karıştırılması anlamındadır [17].

Yukarıdaki tanımlamadan anlaşılabileceği gibi saf tozlar yeni bileşimler elde etmek için karıştırılırlar. Harmanlama ise karıştırma öncesinde daha iyi sıkıştırılabilme ve sinterleme özellikleri elde etmek için düzenli parça boyutu dağılımı eldesi için faydalıdır. Harmanlama daha çok toz kütlesi içerisinde dağılımların standart olmadığı zamanlar yapılır. Tek bileşenli sistemlerde sadece harmanlama yapılırken, çok bileşenli sistemlerde özellikle bileşenler arasında yoğunluk farkı fazlaysa, karıştırma öncesi bileşenlerin tek başlarına harmanlaması faydalıdır.

Başlangıç elementel tozlardan yola çıkarak istenilen bileşimleri oluşturmak üzere tozlar karıştırılır. Karıştırmanın amacı tüm toz kütlesi içerisinde homojen bir dağılımını oluşmasını sağlamaktır. Karıştırma işlemi; çift konili, V tipi ya da ekstrantrik karıştırıcılarda yapılabileceği gibi, ön alaşımlandırma ve mikroyapısal homojenleştirme isteniyorsa atritör ve top değirmenleri kullanılarak da yapılabilir. Fakat burada dikkat edilmesi gereken nokta sözkonusu ekipmanların kullanımı ile tozlar üzerinde deformasyon yaratılabileceği ve mekanik alaşımlama sınırlarına girilebileceğidir. Bu durumda başlangıç toz özelliklerinde önemli ölçüde değişim olabileceği göz ardı edilmemelidir. Karıştırma ve harmanlamayı etkileyen faktörler, tozların fiziksel karakteristikleri, karıştırıcı boyutu, karıştırıcıdaki toz hacmi, karıştırma hızı ve süresidir.

Karıştırma atmosferinin nitelikleri ve özellikle rutubet, karışım özelliklerine etki eder. Karıştırıcıdaki toz hacmi, karıştırma hızı ve süresi önemlidir. Karıştırma işlemi; dağılma, saçılma ya da kayma yoluyla yapılabilir. Yoğunlukla karıştırma işlemi dönen kaplar içerisinde bulunan toz kütlesindeki tozların hareketi ile dağılma karıştırması şeklinde yapılmaktadır. Karıştırıcı hacminin % 20–40'ı olarak seçilen toz miktarı optimumdur. Dönme hızı da karıştırmayı etkilemektedir. Düşük hızlar yeterli karıştırma için gerekli süreyi artırırken, yüksek hızlar ise toza etkiyen merkezkaç kuvveti sebebiyle akışın ahengini bozabilir. Özellikle farklı yoğunluktaki

malzemelerin karıştırılması esnasında, karıştırıcıdaki tozların serbest düşüş miktarı arttıkça, yerçekimi etkisiyle kümelenmelere neden olur. Bu sebeple seçilen karıştırıcıdaki serbest düşüş mesafesi en az düzeyde olmalıdır. Ayrıca uzun karıştırma süreleri toz parçacıklarını sertleştirirken, kirlenme olasılığını da artırır. Parçacıklararası sürtünmeyi azaltmak ve aglomerasyonu en düşük seviyelere indirmek için sisteme yüzey aktif katışıkları da ilave edilebilir [17-19].

2.3. Toz Karışımlarının Şekillendirme Süreçleri

Homojen özellik dağılımı gösteren toz karışımları; istenilen şekle, parçacıklararası bağları geliştirecek şekilde sıkıştırılırlar. Tozlar akışkan benzeri davranış gösterirler ve bu durum geniş bir gerilme aralığında şekillendirilmelerine olanak tanır. Aslında bir kaç istisna dışında, sinterleme pratiklerinin boyutsal çekilme ile sonuçlanması istendiğinden, bu aşama bir çok yazarca önşekillendirme olarak da adlandırılır.

Sıkıştırma kuvvetinin etkisiyle, ilk anda toz parçacıkları yeniden düzenlenir ve basıncın etkisi ile deformasyona uğrarlar. Şekillendirme işlemi oda sıcaklığında tek yönlü ya da çift yönlü mekanik ya da hidrolik preslerde yapılabileceği gibi soğuk ya da sıcak izostatik preslerde de gerçekleştirilebilir Bu aşamada önemli olan, istenilen şeklin ya da ön şeklin parçaya kazandırılması ve parçanın sinterlemenin yapılacağı fırına taşınabilmesi için ham bir mukavemetin eldesidir. Fakat bir son ürün özellikleri dikkate alındığında; sinterleme sonrası oluşacak boyutsal değişimi hesaba katarak, üretilcek ürünün boyutuna en yakın boyuta ulaşmak ve istenilen düzeyde ve türdeki gözenegın elde edilmesi de bu aşamada dikkate alınmalıdır [14].

Tozların sıkıştırılması işlemi sırasında, paketlenen yapılardaki değişimleri gözlemlemek için taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu, optik metalografi, X-ışınları difraksiyonu, sertlik, mikrosertlik, yüzey alanı, civa porozimetresi, geçirgenlik ve küçük açılı nötron saçılımı gibi bir çok ölçüm ve aletler kullanılmaktadır. Bu tip çalışmaların sonuçlarında sıkıştırma işleminin genel olarak dört bölgeye ayrıldığı kabul edilmektedir [20].

Basıncın uygulanmasıyla birlikte ilk anda noktasal temaslarda elastik deformasyon meydana gelmektedir. Artan basınç doğrudan parçacıkların yeniden düzenlenmesine ya da kayma kuvvetlerinin oluşumuna neden olarak parçacık temasların sayısını artırır. Eşzamanlı olarak, temas alanları genişler ve her temas etrafındaki plastik

deformasyon bölgesi yayılır. Artan sıkıştırma basıncıyla yeniden düzenlenme biter ve yoğunlaşma, temas genişlemesiyle gerçekleşir. Temas noktalarında konsantre olan basınç, gözenek boyutu ve gözenekliği azaltacak şekilde komşu gözeneklere kütle akışına sebep olur. Temas genişlemesiyle beraber deformasyon sertleşmesi meydana gelir. Bu her iki etkende daha ileri seviyelerdeki yoğunlaşma için gerekli olan gerilme miktarını artırır. Yüksek yoğunluklarda etkili bir deformasyon yer alır ve gerçek parçacık karakteri kaybolur.

Basıncın etkisi ile parçacıklar daha yakın paketlenmeye yönelmektedir. "Yeniden düzenlenme" olarak isimlendirilen bu ilk aşamada düşük basınçların etkisi ile paketlenme yoğunluğu ve koordinasyon sayısı artmaktadır. Genellikle yeniden düzenlenme 0.05 MPa'da düşük basınçlarda gerçekleşmektedir. Küresel olmayan parçacıklar için düzenlenme ile hacim azalması küresel olanlara göre çok daha fazladır. Örneğin yassı toz parçacıkları için bu değer % 55'leri bulabilirken küresel parçacıklar için yeniden düzenlenme ile yoğunluk artışı % 1 'ler mertebesinde. Sıkıştırmanın ikinci aşaması parçacıklararası 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 bünye boyunca homojen deformasyon meydana gelir. Sıkıştırmanın bu üçüncü aşaması parçacık kütlesi boyunca deformasyonla karakterize edilir ki, bu durum sertlik gibi kütsel özelliklerden anlaşılabilir. Çok yüksek sıkıştırma basınçlarında üç ya da daha fazla parçacığın birleşme noktalarında küçük gözenekler bırakacak şekilde kütsel deformasyon meydana gelir. Bu durum 1 GPa'lık gerilme değerlerinde başlar. Sıkıştırmanın bu aşaması pratikte çok ender görülür [20-21].

Sıkıştırma basıncı ortadan kalkınca bünye elastik olarak rahatlayabilecek pozisyona gelir. Bu durum geriye doğru yaylanma olarak düşünülebilir. Direngen kalıplarda sıkıştırma boşluğundan kompaktın çıkarılmasını takiben bozulması durumunda elastik rahatlama çok barizdir. Düşük sıkıştırma basınçlarında geriye doğru yaylanma düşüktür. Yüksek sıkıştırma basınçlarında ise geriye doğru yaylanma sıkıştırma basıncının yaklaşık olarak kareköküyle doğru orantılı olarak artar. Aynı zamanda parçacık sertliği arttıkça benzer olarak geriye doğru yaylanma artacaktır.

Parçacıkların hacimsel hareketi ve yeniden düzenlenmesi metal tozlarının daha iyi bir şekilde paketlenmesine neden olacaktır. Şekil verme sonrasında, metal tozlarının yoğunluğu ham yoğunluk olarak adlandırılır. Ham yoğunluk değeri; artan şekillendirme basıncı, azalan şekillendirme basınç hızı, artan tane boyutu, azalan sertlik ve partikül dayanımı ile artmaktadır.

Pratikte diğer önemli konu şekil verilmiş malzeme içerisinde oluşan yoğunluk farklılığıdır. Bu yoğunluk farklılığı, şekil verilen malzeme içerisindeki gerilim değişiminin ya da kalıp cidarları ile metal tozları arasındaki sürtünmeden dolayı oluşabilir. Böyle bir gerilim dağılımı hem tane hareketine, hem de tanelerin deformasyonuna etki eder. Gerçek yoğunluk dağılımı kesitin sertliğinin ölçülmesi ile belirlenebilir. Bu yoğunluk dağılımı seçilen şekillendirme yöntemi ve kalıp geometrisiyle de yakından alakalıdır. Örnek olarak tek eksenli preslemeyle elde edilmiş bir parçaya kıyasla soğuk izostatik presle aynı şartlarda preslenmiş parçanın yoğunluk dağılımı daha homojendir. Ham yoğunluk, ön şekil verilmiş malzemenin yüksekliği ile çapı arasındaki orana da bağlıdır. Eksenel preslemede, eğer parçanın yükseklik / çap oranı azalırsa, yoğunluk değişimi en aza iner. Bu oran 0.5 den daha küçük ise çok iyi bir yoğunluk dağılımı elde edilir. Eğer yükseklik / çap oranı 0.8 ile 1.7 arasında ise çok geniş bir aralıkta yoğunluk değişimi gözlemlenir. Özellikle ön şekillendirilmiş numunenin alt kısmında çok düşük bir yoğunluk gözlemlenir. Az yoğun olan bölgeler sinterlemenin daha fazla etkisinde kalmaktadır ve bu bölgelerde daha fazla sinterleme çekmesi oluşur. Metal kalıpta çift yönden presleme işlemi tek yönlü presleme işlemine göre daha homojen bir ham yoğunluk dağılımı verir. İzostatik presleme işleminde ise bu tür problemler gözlenmez, uygulanan basınç çok homojen bir dağılım gösterdiği için yoğunluk dağılımı ve mekanik özellikler neredeyse izotropiktir [21-22].

Sinterleme öncesi toz karışımının sıkıştırılması gözenek sayısını azaltırken, parçacık içindeki dislokasyon sayısını artırır. Dislokasyon yoğunluğunun artması sinterlemenin başında sinterleme hızını artırır. Dislokasyonlar numune içindeki boşluklarla karşılıklı etkileşime girerek kütle taşınımını arttırmaktadır [22].

Boyutsal değişimi ve sinter sonrası parça şeklini daha kolay tahmin edebilmek için sinterleme çekmesinin her yönden eşit olması arzu edilir. Sinterleme sırasında oluşan

çekme ham yoğunluk ile ters orantılı olarak değişir. Yani ham yoğunluk arttıkça sinterleme sırasında oluşan çekme azalır. Bu nedenle ham numunedeki yoğunluk gradyanı uniform olmayan çekmeye neden olmaktadır. Kalıp duvarı ile olan sürtünmeden dolayı oluşan yoğunluk gradyanı, sinterleme sonrası boyutsal gradyana dönüşmektedir. Bu istenmeyen durumların önlenmesi için tane boyutu büyük olan tozlar kullanılarak, yüksek basınç altında ön şekillendirme yapılır, yağlayıcı kullanılarak kalıp çeperleri ile olan sürtünme azaltılır. Ayrıca düşük bir sıcaklıkta ve kısa bir sinterleme süresinde sinterleme işlemi gerçekleştirilebilir. Fakat bu özelliklerin bazıları dayanım ve kalıp aşınması bakımından sakıncalı olabilir.

Sıkıştırma işlemi direngen kalıplarda tek yönlü ya da çift yönlü olarak, soğuk ya da sıcak isostatik sıkıştırma şeklinde, ya da ekstrüzyon ve çok yeni olarak toz enjeksiyon kalıplama yöntemiyle uygulanabilir. 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 numunenin yüksekliği boyunca bir basınç değişimi oluşacaktır. Bu durum çift yönlü preslerde tek yönlü preslere nazaran daha azdır. Kalıp duvarlarının sürtünmesini azaltmak için çinko stearat gibi sürtünmeyi azaltan katışıklar kullanılabilir. Numunenin yüksekliğinin çapına olan oranı önemli bir parametredir. Bu oranın beşten büyük olması durumunda sıkıştırma genellikle başarısızlıkla sonuçlanır. Ayrıca kalıp maliyetleri açısından boyutsal sınırlamalar da vardır [21-24].

Karmaşık şekiller ve artan yükseklik/çap oranlarında soğuk izostatik presleme (CIP) işlemi oldukça uygundur. Hidrostatik basınçlar etkisiyle, esnek elastomerik kalıplarda yapılan kompaktlama işleminin bir çok avantajı vardır. Öncelikle tüm yönlerde eşit mukavemet ve yoğunluk dağılımı, artan yükseklik/çap oranlarında şekillendirme, yüksek ham 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 artan yükseklik/çap oranlarına ihtiyaç duyulan alaşım sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıcak

izostatik presleme (HIP) sıkıştırma ve sinterleme aşamalarını birarada içermektedir [21].

2.4. Sinterleme

Sinterlemenin önemli bir karakteristiği sinterleme teorisiyle pratiği arasında önemli farklar olmasında yatmaktadır [25, 26]. Teori oldukça geri plandadır. 1930 ve 40'lı yıllarda yapılan temel çalışmalardan ilk sinterleme modellerinin çıkarımında bulunulmuştur. 1940'larda Frenkel ve Kuczynski ilk kantitatif modellemeyi yayınlamıştır [27]. Bundan sonra Coble, Lenel, Kingery ve Berg yaptıkları yayınlarla teorik çerçeveyi oluşturmuşlardır [28-32].

Günümüzde bir çok teori gerçek sinterleme döngüsünün kompleksliğini ve parçacıklararası bağlanma sırasında bir çok olayın eşzamanlı olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir. Ayrıca bilgisayar simülasyonlarının, sinterleme davranışlarıyla ilgili olarak kesin tahmin yapabilmek için ciddi bir ihtiyaç olduğu kanıtlanmıştır.

Mikroyapısal ölçekte parçacık temaslarında gelişen kohesif boyunlar sinter bağının açık bir kanıtıdır. Sinterleme sırasında parçacıklar, atomik seviyede gerçekleşen olaylar ile yüzey enerjilerini azaltmaya çalışmaktadır. Dolayısıyla sinterleme hızıyla ilgili modelleme yüzey enerjisi ve atomik hareketliliği içermelidir. Yüzey enerjisi yüzey alanı ile ifade edilir, küçük parçacıklar büyük yüzey alanına ve birim hacim başına daha fazla enerjiye sahiptirler ki, bu durum daha hızlı sinterlemeyi teşvik eder.

Tozlar arasında sinter bağları nispeten yüksek sıcaklarda gerçekleşir. Fakat yüksek sıcaklık tanımlaması tamamen malzemenin fiziksel özellikleriyle ilgilidir. Örneğin dondurucuya konulan buz küpleri bir kaç gün sonra direngen bir kütle oluştururlar ki bu da bir çeşit sinterlemedir. Küçük parçacık boyutlarında yüzey alanı/hacim oranı artmakta ve bu durumda yüzey kuvvetleri oldukça büyümektedir. Sinterleme, parçacıklararası bağların oluşumuyla yüzey alanını azaltarak yüzey enerjisini düşürür. Bu bağlar atomik seviyede gerçekleşen değişik mekanizmalar ile gelişir. Bir çok metal ve seramik sistemde parçacıklararası bağlanma katı hal yayılımı ile gerçekleşir. Sıvı faz sinterlemesinde ise ısıl çevrim sırasında sıvı-katı karışımı oluşur. Böyle bir durumda oluşan sıvı faz oluşan kılcal kuvvetlerin de etkisiyle katı hal yayılımına kıyasla daha hızlı bir kütle iletimi sağlar. Diğer bazı sinter tekniklerinde, parçacık

deformasyonu ve bağlanma eşzamanlı olarak gerçekleşir. Sıcak izostatik presleme (HIP), basınç destekli sinterlemenin en en popüler olanı olup akma ve yayınma bu süreçte aynı anda gerçekleşir. Daha yeni teknikler karışık tozlar arasındaki reaksiyonları içermektedir. Bir çok intermetalik bileşik ve borür, karbür, oksit ve nitrürler bu şekilde üretilmektedir [33].

Sinterleme sıcaklığı kesinlikle sistem bileşenlerinin özellikleri göz önünde bulundurularak tespit edilmelidir. Öncelikle sistemde mevcut ya da olası fazların yüksek sıcaklık davranışları faz diyagramlarından faydalanılarak tespit edilir. Bileşenler arasında metallerarası bileşik oluşumu, fazlar arası çözünürlük ve sıvı oluşumları, sıcaklığa ve atmosfer koşullarına bağlı olarak tetkik edilir. Bu araştırmadan sonra sinterleme işleminin sıcaklığına, atmosferine ve süresine karar verilir.

Sinterleme işlemi sinterlenen malzemenin perspektifinden değerlendirildiğinde katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi gibi sınıflandırıldığı gibi sinterlenen ortam koşullarının etkisi göz önünde bulundurularak basınçlı ya da basınçsız, gaz altı ve vakum sinterlemesi olarak adlandırılabilir.

Sinterleme işlemi bileşenlerin tümünün katı halde olduğu bir sıcaklıkta gerçekleştirilebileceği gibi bazı fazların sıvı halde olduğu bir sıcaklıktada gerçekleştirilebilir. Taneler arasında oluşan bağlar atomik seviyedeki çeşitli mekanizmalar ile ilerler. Birçok metal ve seramiklerde bağlanma katı hal yayınması ile meydana gelir ve katı hal sinterleme olarak isimlendirilir

Bir çok durumda bünyedeki fazlardan birinin sıvı oluşturduğu bir sıcaklıkta sinterleme gerçekleştirilir. Sıvı faz sinterlenme olarak tanımlanan bu sinterleme de ise oluşan sıvı fazın geçici ya da sürekli olmasına bağlı olarak farklı tanımlamalar yapmak mümkündür. Diğer sinterleme teknikleri, tane deformasyonu ve sürekli bağlanma için basınçtan faydalanmaktadır. Basınç uygulanan sinterleme uygulamalarına örnek olarak; basınç destekli sinterleme, dövme, toz ekstrüzyonu, şok dalgalarıyla birleştirme, sıcak pres ve sıcak izostatik pres verilebilir.

İlave olarak, karışmış tozlar arasında ısı veren (egzotermik) reaksiyonlar ile yeni bileşimler üretilmesine imkan sağlayan reaktif sinterleme, aktive edilmiş sıvı faz

sinterleme, infiltrasyon sinterlemesi ve supersolidüs sıvı faz sinterlemesi gibi özel sinterleme yöntemleride literatürde sıkça rastlanmaktadır.

Bunların dışında sinterleme işlemi ısıtmanın türüne göre de sınıflandırılabilir. İndüksiyon akımlarıyla ısıtma, mikro dalga ısıtması, plazma ısıtması, elektrik boşalım ısıtması ve lazer ısıtması bu kapsamda örnek olarak verilebilir.

W-Cu esaslı malzemelerinin üretimi esnasında katı hal sinterleme ve sıvı faz sinterleme teknikleri yaygın olarak kullanıldıklarından bu iki yöntem daha detaylı olarak incelenecektir.

2.4.1. Katı Hal Sinterleme

Ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katı halde atomik taşınma ile tanecikler arasında bağ oluşturma işlemine katı hal sinterlenmesi denilmektedir. Katı hal sinterlenmesinde, taneciklerin atomik seviyede taşınımı (kütle taşınımı) için yüzey yayınması, hacim yayınması, tane sınırının yayınması, viskoz akış, plastik akış ve katı yüzeyinde buharlaşma-yeniden yoğunlaşma gibi çeşitli kütle hareket yolları vardır [22, 34-35].

Katı hal sinterleme birbirini takip eden altı aşama ile özetlenebilir.

- i) Parçacıklar arasında ilk bağın oluşması
- ii) Boyun büyümesi
- iii) Gözenek kanallarının kapanması
- iv) Gözeneklerin yuvarlaklaşması
- v) Yoğunlaşma ya da gözeneklerin küçülmesi
- vi) Gözeneklerin irileşmesi

i) Parçacıklar Arasında İlk Bağın Oluşması; Malzeme ısıtılırken Sinterleme işleminin ilk aşamalarında partiküller arasında bağ oluşumu gerçekleşir. Bağ oluşumu, atomların yayınımını ve bunun sonucunda oluşan tane sınırlarının oluşumunu içerir. Bu işlem çok yakın fiziksel temasın olduğu birbirine komşu toz parçacıkları arasında gerçekleşir. Ön şekil verilmiş malzemede bağlanmayı sağlayacak yeteri kadar temas noktaları vardır. Bağlanma işleminin büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığına kadar geçen ısıtma işlemi sırasında ve sabit sinterleme sıcaklığının ilk anlarında gerçekleşir. Sinterlemenin bu aşamasında malzemede boyutsal değişim olmaz. Fakat; bu aşamada

sertlik ve dayanımda önemli artışlar olur. Gözenekli malzeme üretimi yalnızca sinterlemenin bu aşamasını içerir.

ii) Boyun Büyümesi: Sinterlemenin ilk aşaması ile yakından ilgilidir. Oluşan bağ bölgelerine boyun adı verilir. Sinterlemenin bu ikinci aşamasında ise boyunlar boyutsal olarak büyür. Bu durum, sinter kütlesi içerisinde daha büyük oranda bağlanmayı ifade eder. Fakat gözeneklerde bir azalma olmaz. Ayrıca gözeneklerin sürekliliğine de etki yapmaz. Eğer, ön şekil verilmiş malzemedeki gözenekleri düzensiz ve birbiriyle bağlantılı olarak düşünersek, boyun büyümesi bu kanalların daha düzenli pürüzsüz olmasını sağlar.

iii) Gözenek Kanallarının Kapanması: Bu aşamada gözeneklerde önemli değişiklikler olur. Düzensiz şekilli ve birbirleri ile bağlantılı gözenek kanallarının kapanması kapalı ve izole olmuş gözeneklerin oluşmasına neden olur. Gözenek kanallarının kapanmasına neden olan olaylardan birisi de boyun büyümesidir. Malzeme içerisindeki gözenek miktarı % 10' dan daha fazla ise gözenekler birbirleriyle temas halindedir. Eğer gözenek miktarı %5-10 dan daha az ise gözeneklerin çoğu kapalı ve birbirleriyle teması yoktur.

iv) Gözeneklerin Yuvarlaklaşması: Gözeneklerin yuvarlaklaşması, boyun büyümesinin doğal bir sonudur. Gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır. Gözenek yuvarlaklaşması gözenek küçülmesini gerektirmemekle birlikte, aynı zamanda da gerçekleşebilir. Gözenek yuvarlaklaşması hem kapalı hemde birbirleriyle bağlantılı gözenekler için geçerli olmasına karşın, genellikle kapalı gözenekler için düşünülür. Yeterli süre ve uygun sıcaklıkta, çok düzgün küresel gözenekler elde etmek mümkündür. Yüksek sinterleme sıcaklıkları gözenek yuvarlaklaşmasını artırır. Bu aşama, gözeneklerin sinterlenmiş malzemenin mekanik özelliklerine etkisi bakımından çok önemlidir.

v) Gözenek Küçülmesi: Gözeneklerin küçülmesi veya azalması katı hal sinterlemenin en önemli aşamasıdır. Sinterlemenin özelliklerinden biri olmasına karşın, bu aşama gerçekleştirilmeden de sinterleme işlemi bitirilebilir. Gözenek küçülmesinin en önemli göstergesi, parçanın hacimce küçülmesidir. Bu olay katı malzemenin gözeneklere, gözeneklerdeki gazın da dış yüzeye hareketini kapsamaktadır. Yoğunluk artışı genellikle sinterlemenin ilerlemesini göstermesine karşın, sinterlemenin diğer

aşamaları sonucu malzeme içerisinde oluşan değişimleri yansıtmaz. Ön şekil verilmiş malzemenin yoğunluğu arttıkça, gözenek küçülmesi yok edilmesi istenilen bir hedeftir. Fakat, gerek sıcaklık ve gerekse süre nedeniyle bunun gerçekleştirilmesi ekonomik olmamaktadır.

vi) Gözenek irileşmesi: Bu aşamada kapalı küçük gözeneklerin iri gözeneklere hareketi sonucu, daha büyük kapalı gözeneklerin oluşması gerçekleşir. Toplam gözenek sayısı azalırken, gözenek yüzdesi değişmez ve ortalama gözenek boyutu artar. Dolayısıyla bu aşamada yoğunluk artışı olmaz.

Katı hal sinterlenmesinde en önemli mekanizma yayınmadır. Yayınma, boyun bölgesindeki aşırı boşluk konsantrasyonu ile iç bölge arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bu eğilimin azalmasıyla boşluklar, sistemin içine doğru hareket ederler ve ters yöndeki atomlarla yer değiştirirler. Bu yayınma akımı iki tane arasında köprü oluşturur, bu köprüye boyun adı verilir. Aşırı boşluklar, yüzey yakınında veya tane sınırında sistem tarafından giderilir. Tane sınırı tarafından boşlukların giderilmesi sistemde büzölmeye yol açar. Boşlukların serbest yüzeyden giderilmesi ise sadece yüzey şeklini ve boyutunu etkiler [22].

2.4.2. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesi sırasında sıvı bir faz, sinterleme sıcaklığında katı bir toz kümesiyle aynı anda bulunur. Genellikle sıvı faz, sinterleme esnasında parçacıklararası bağ oluşumunu artırır. Parçacıklararası bağlanmaya eşlik eden mukavemet, süneklik, iletkenlik, manyetik geçirgenlik ve korozyon direnci gibi faktörler gözenek yapısında ve parça özelliklerindeki önemli değişikliklerdir. Tek bir unsurdan oluşan malzemelerin katı hal sinterlemesi en iyi bilinen sinterleme şeklidir. Bu durumda bile tozun ısıtılmasıyla birlikte geçirdiği evrelerde karmaşıklık söz konusudur. Yayınım gibi temel malzeme sabitlerine dayalı karmaşık olaylara model teşkil etmek amacıyla bilgisayar alt programları geliştirilmiştir. İdeal koşulları içeren basit sistemler için yapılan hesaplamalar temel sinterleme anlayış biçimini doğrulamaktadır. Fakat katı hal sinterlenmesinde bile sinterlenmiş yapının geçirdiği evreleri ve bunlara ait özellikleri öngörmek yeteneğini azaltan zorluklar da mevcuttur. Böyle bir etkene örnek olarak parça boyutu dağılımı verilebilir. Bu konu ile ilgili teorilerin büyük 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 alanı bulmuştur. Ancak büyük ölçüdeki bu kullanıma karşın bu sinterleme şekli iyi bir şekilde anlaşılamamıştır [36-40].

Sıvı faz sinterleme esnasında sıvı fazı elde etmenin iki temel yolu vardır. Bunlardan ilki farklı kimyasal yapılardaki tozların kullanımıdır. İki tozun birbiriyle etkileşimi sinterleme sırasında bir sıvının oluşumuna yolaçar. Bu sıvı bileşenlerden birinin erimesi veya ötektik oluşumu sonucunda meydana gelebilir. Ayrıca oluşan bu sıvı, çözünürlük ilişkilerine bağlı olarak sinterleme boyunca sürekli ya da geçici olabilmektedir. Diğer bir yöntemde ise, önalaşımlandırılmış bir metal tozu sıvılaştırma ve katılaştırma eğrileri arasındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılabilir. Sonuçta oluşan sıvı ve katı fazların karışımı "süpersolidüs" sinterlenmesine yol açar [36].

Yukarıda bahsedilen sıvı faz sinterlemesinin ana sınıfları içerisinde malzeme özelliklerine bağlı olarak yeralan bir kaç olası çeşidi vardır. Örneğin katı, oluşan sıvı içerisinde çözünebilir ya da çözünemez. Böyle bir farklılık sinterleme hızı ve mikroyapı gelişimini büyük ölçüde etkiler. Diğer temel etkenler, sıvı ve katı fazlar arasındaki arayüzey enerjileri (ısıtılan sıvılara karşı, ısıtmayan sıvılar) ve katı-katı tane sınırları boyunca sıvının göreceli nüfuz yeteneği ile ilişkilidir. Parça büyüklüğü, sinterleme sıcaklığı ve süresi, sinterleme atmosferi ve ham yoğunluk gibi işlem değişkenleri biraraya geldiklerinde, bu çeşitlendirmeler; sıvı faz sinterlemesiyle oluşan malzeme tipi üzerinde daha da geniş etkilere sahip olmaktadır. Bu etkenlerin hepsinin birbirleriyle çapraz etkileşimi sıvı faz sinterlemesinin incelenmesindeki güçlüğü katkıda bulunmaktadır. Bu farklı özelliklerin birlikte bulunduğu geniş aralık, hem metal hem de seramiklerde yaygın olarak kullanılabilen çok esnek bir üretim tekniğine de yol açmaktadır.

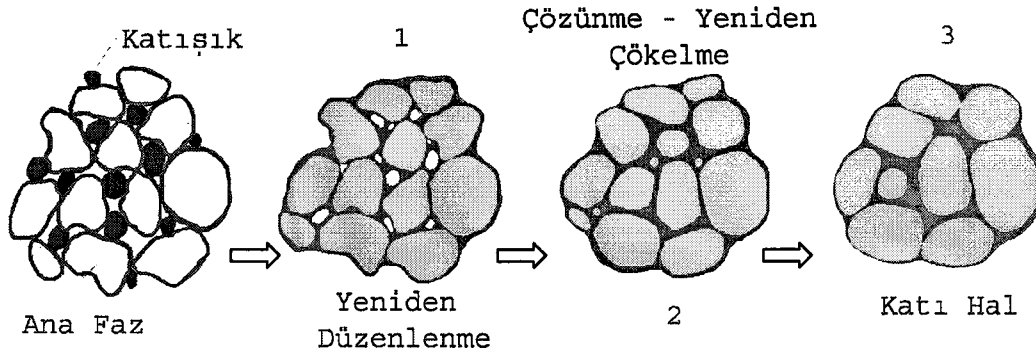
Metallerde sıvı faz sinterlemesinin ilk kullanımlarından biri, platin taneciklerini altın bağlardan yararlanarak takviye edilmiş bir hale dönüştüren tarihi İnkalar'a atfedilir. Altının sinterleme sırasında erimiş olduğu sanılmaktadır. Bu prosesten yararlanarak yapılmış olan, arkeolojik eser özelliğine sahip alet, silah ve benzeri kalıntılar bu yöntemin 4000 yılı aşkın bir süreden beri kullanıldığını ortaya koymaktadır.

Modern sıvı faz sinterleme teknolojisinin gelişiminde sementit karbürlerin üretimi iz bırakmıştır. 1920'lerin ilk yılları itibarı ile metalik bağlayıcı alaşımlı karbürler patentlenmiştir. Bu bileşimler için sıvı fazla sinterleme tipik olarak Fe, Ni ve Cu ile yapılır. Sıvı faz sinterleme yaklaşımı daha önce bilinen özelliklerine kıyasla daha üstün olan yoğun ve gözenekten arındırılmış karbürlerin oluşturulmasına imkan vermektedir. Bunun yanında 1920'li yıllar boyunca bakır ve kalay toz karışımlarının sinterlenmesine dayanan bronz yatak malzemeleri geliştirilmiştir. Klasik kendinden yağlamalı bu yataklar kalay eridiğinde geçici sıvı faz ile yaratılan birbirine bağlı por şebekesine sahiptir.

1930'lu yıllarda volfram ağır alaşımlarının gelişimi sıvı faz sinterlemesi için teorik bir temel teşkil etmiştir. Bu alaşımlar W, Ni ve Cu tozları karışımlarından oluşmakta idiler. Ağır alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar sıvı faz sinterlemesi kriterlerinin açık bir portresini ortaya koymuştur. Bu gelişmelerle sağlanan temel ile son zamanlarda sıvı faz sinterleme uygulamaları çok hızlı genişlemiştir [36-40].

Geleneksel sıvı faz sinterleme süreçleri birbiri üzerine binen üç aşama ile açıklanır. Şekil 2.1 bu aşamaların şematik gelişimini göstermektedir. İlk olarak karışık tozlar bir sıvının olduğu sıcaklığa kadar ısıtılır. Sıvı oluşumu ile katı parçacıklar üzerinde ıslatıcı sıvının ortaya koyduğu kuvvete bağlı olarak hızlı başlangıç yoğunlaşması sözkonusudur. Sistem yüzey enerjisini en düşük konuma indirmeye çalışırken gözeneklerin giderilmesi gerçekleşir. Yeniden düzenlenme boyunca bünye kılcal harekete doğru viskoz bir katı olarak davranır. Gözeneklerin giderilmesi sinterlenen numunenin viskozitesi ile artar. Sonuç olarak yoğunlaşma hızı sürekli olarak azalır.

Yeniden düzenlenme ile yoğunlaşma yavaşladıkça, çözünürlük ve yayınma etkileri baskın hale gelir. Geleneksel sıvı faz sinterlemesinin ikinci aşaması çözünme-yeniden çökme olarak bilinir. Çözünme-yeniden çökmenin genel katkısı mikroyapısal irileşmedir. Bir tanenin onu çevreleyen sıvı içerisindeki çözünürlüğü tane boyutu ile ters orantılıdır. Küçük taneler büyük tanelere oranla daha yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. Çözünürlükler arasındaki farklar konsantrasyon değişimini oluşturur. Malzeme yayınma yoluyla küçük tanelerden büyük tanelere iletilir. Bu süreç "irileşme" ya da "Oswald irileşmesi" olarak isimlendirilir. Yayınma yolu ile değiştirilen tane şekli tanelerin daha sıkı paketlenmesine izin verir.



Şekil 2.1 Sıvı faz sinterlemesinde aşamaların gelişiminin şematik olarak gösterimi [36].

Bu tane şekli uyum süreci gözeneklerin giderilmesine yolaçar. Kısaca bu aşamada yayınma, tane büyümesi ve şekil uyumu baskın süreçlerdir. Sıvı faz sinterlemesinin son aşaması katı hal kontrollü sinterlemedir. Katı iskelet yapısının varlığı sebebiyle yoğunlaşma bu aşamada yavaştır. Bu aşamada baskın olan süreçler aslında, tüm sıvı faz sinterleme çevrimi boyunca aktifler, fakat yavaş oluşumları sebebiyle katı-hal sinterlemesi, sinterleme çevriminin son kademelerine kadar önem teşkil etmez. Mikroyapısal irileşme, yayınma yoluyla devam etmesine rağmen katı iskelet yapının direngenliği, daha ileri seviyede yeniden düzenlenmeyi engeller. Gözenekler eğer hapsolmuş gaz içeriyorlarsa ise numunede şişme verecek şekilde genişleyeceklerdir. Katı taneler arasındaki temas büyümeleri, çözünme-yeniden çökme kontrollü olabileceği gibi katı hal yayınması yolu ile de olabilir. Genel olarak bu aşamada gözenek giderilmesi tane büyümesi ve temas büyümesi baskın süreçlerdir.

2.4.2.1. Yeniden Düzenleme Aşaması

Sıkıştırma sonrasında toz taneleri mümkün olduğunca birbirleri içerisine girmişlerdir ve aralarında kılcal boşluklar mevcuttur. Sıvı oluşumuyla birlikte bu kılcal boşluklar sebebiyle oluşan kuvvetler, sıvının buralara emilmesine sebep olur. Islatıcı sıvıya bağlı olarak kılcal kuvvetler parçacıklar üzerinde ve parçacıkları yakın bir çevreye çekecek şekilde rol oynarlar. Parçacıklar, birbirini izleyen ve birarada büyüyen parçacıklar gibi yakın olarak yeniden paketlenirler ve viskoz akış ile gözenekler giderilir. Sıvı fazın varlığı parçacık yüzeylerinin düzgünleştirilmesine ve bu şekilde parçacık yeniden düzenlenmesinin hızlanmasına katkıda bulunur.

Sıvı ayrıca birarada bulunan parçacıklara atak yaparak bu çok kristal parçacıkları ayırır ve bu şekilde paketlemeyi arttırır. Yeniden paketlenme büyük parçacıklar arasında küçük parçacıkların yeniden dağılımı yoluyla takip edilir [41,42]. Cannon ve Lenel'e dayanarak Kingery bu süreci modellemiş ve zamana bağımlı olarak yeniden düzenleme çekilmesi öngörmüştür [43].

$$\Delta l/l_0 = R^{-1} t^{(1+y)} \quad (2.1)$$

Burada R katı parçacık yarıçapı, $\Delta l/l_0$ numune boyutlarındaki değişimin başlangıç boyuta oranı ve t izotermal sinterleme süresidir. Sinterleme esnasında, kılcal ve viskoz akıştaki azalmayı düzeltmek için $1 + y$ üssü kullanılmıştır. Yeniden düzenlenme aşamasını etkileyen faktörler; parça boyutu, dihedral açı, ısıtma, ham yoğunluk ve gözenekliliktir. Eşitlik 2.1 'den küçük parça boyutunun çekilmeyi arttırdığı açıkça görülebilir. Düşük dihedral ve temas açılarında yüksek çekilme hızları gözlenir. Kaba parçacık yüzeyleri mekanik olarak birbirlerine bağlanma ile sonuçlanır ve dolayısıyla gözenekli bir yapıya neden olacak şekilde ya yeniden düzenlenmeyi geciktirir ya da engel olur. Ham yoğunluğun etkisi çok daha karışıktır. Gerçekten yüksek ham yoğunluklarda parçacıklar hareket etmek için serbest değillerdir ve kılcal kuvvetler yeniden düzenlenmeye çok az katkıda bulunabilir. Düşük bir ham yoğunlukta ise, yapı gözeneklidir ve yüksek yoğunluklara ulaşmak için uzun zamanlar ve/veya yüksek sıcaklıklar gereklidir. Düzenli olmayan yeniden düzenlenme ve geniş kılcal boşluklardan küçük kılcal boşluklara sıvı akışı sonucunda mikroyapıda gözenek oluşumu olabilir. Huppmann ve arkadaşları [44] W-Cu sisteminde parçacık paketlenmesinin ve üniform karıştırmanın yeniden düzenlenme kademesinde başlıca parametreler olduğunu göstermişlerdir. Bu durumu ayrıca W-Ni-Cu alaşımları içinde genellemişlerdir [45]. Huppmann ve arkadaşları [44] yeniden düzenlenmenin, sürekli olmayan bir süreç olduğunu gözlemlemişlerdir. Direngen volfram iskeletinin oluşumundan sonra parçacıkların küçük bir kısmı ya da grubu yeniden düzenlenmek için serbesttirler. Shatt ve arkadaşları [46] W-Ni sistemine ait çalışmalarında sıkıştırma esnasında tane sınırlarında dislokasyon yığılmasının eriyiğin nüfuziyetini kolaylaştıran tane sınırı enerjisindeki artış ile sonuçlandığını belirtmişlerdir. Hacimce % 30-35 gibi yüksek sıvı içeriklerinde tam yoğunlaşma yeniden düzenlenme aşamasında sağlanabilir. Sıvı içeriği azaldıkça çözünme-yeniden çökme gibi diğer sinterleme süreçleri devreye girer. Bununla beraber, W-Ni-Fe gibi

volframın Ni-Fe iç düzey fazında çözünebilir olduğu ağır alaşım sistemlerinde düşük ısıtma hızlarında yeniden düzenlenme aşamasından önce önemli derecede katı hal sinterlemesi yer alır.

2.4.2.2 Çözünme - Yeniden Çökelme

Aslında bir çok sistem için yeniden düzenlenme aşaması boyunca, çözünme yeniden çökelme sürecinde aktiftir. Bununla birlikte bu aşamanın sonuna kadar baskın hale gelmez. Kingery [43] , küresel parçacıkların ince bir film ile tamamen ıslatıldığı bir durumda bu olayı işlemiştir. Kingery, bu süre için itici gücün, ince eriyik ile çevreleyen eriyik arasındaki basınç farkından kaynaklanan kimyasal potansiyeldeki fark olduğunu belirtmiştir.

Gessinger ve arkadaşlarının daha sonraki çalışmaları [47] temas açılarıнын sıfırdan farklı olduğu bir durumu gözönünde bulundurmuş ve aynı yolla işlenebileceğini göstermiştir. Buradan, çözünme ve yeniden çökelmenin olabilmesi için W-Ni-Fe sisteminde olduğu gibi katının eriyik içerisinde çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir ve bundan dolayı yoğunlaşma hızı, sıvıya kütle akışına bağlıdır. Shatt ve arkadaşları [46] kılcal etkilere kıyasla çevreleyen sıvıya göre bir basınç gradyanı veren tane sınırlarındaki dislokasyon yığılması ile çözünme-yeniden çökelme süreçlerini ilişkilendirmişlerdir. Shatt, mekanik olarak aktive edilmiş volfram tozu durumunda çok açık temas yassılaşması ve şekil uyumu gözlemlemiş ve bunun daha iyi parçacık paketlenmesine yol açarak sıvının kalıcı gözenekleri dolduracak şekilde hareketine imkan verdiğini belirtmiştir. Sıvı dolumu ile gözeneklerin eliminasyonuna bağlı olarak net yüzey enerjisi azalır [48]. Boyun oluşumu ile takip edilen parçacık birleşmesi volfram ağır alaşım sistemlerinde gözlenmiştir. Boyun büyümesi, çevreleyen içdüzey fazdaki küçük parçacıklardan kütle akışı ile eğri tane yüzeyi üzerinde daha az alanda kütlenin yeniden dağılımı ile ilerler. W-Cu ve W-Au gibi sıvı içerisinde katı çözünürlüğünün çok az ya da hiç olmadığı sistemlerde tane büyümesi kaynaşmaya bağlanır.

2.4.2.3 Katı Hal Sinterlemesi ve Mikroyapısal İrileşme Aşaması

Bu aşamada katı iskelet oluşur. Bununla beraber katı fazın sıvı fazda çözünme ve yeniden çökmesi devam eder. Sonuç olarak tane büyümesi, tane şekil uyumu, son aşama gözenek giderilmesi bu aşamada gerçekleşir. Taneler arasında katı iskelet

mevcut olduğu gibi herhangi kalıcı gözenek giderimi iskeletin yayınmasal olarak rahatlamasına bağlıdır. Sıvı faz sinterlemesinin bu son aşaması boyunca tane birleşmesi, tane büyümesine eşlik eder. Genel olarak tane irileşmesi, $G(0)$ 'ın başlangıç tane boyutu, $G(t)$ 'nin izotermal sinterleme süresi t 'deki tane boyutu ve K malzemeye bağımlı büyüme hızı sabiti olmak üzere zamanla üssel ilişkisi şu şekildedir.

$$G^n(t) - G^n(0) = Kt \quad (2.2)$$

Bir çok saf malzeme için n 2 ila 4 arasında değişir ve çözünme-yeniden çökme kontrollü büyüme için 3'e arayüzey kontrollü reaksiyonlar için 2'ye eşittir [49] . Voorhess ve Glicksman [50] çalışmalarında tek bir tanenin büyümesinde ya da çekilmesinde bir komşu etkisi olduğunu göstermişlerdir. German ve arkadaşları [51] sıvı faz sinterlenmiş ağır alaşımlarda sürekliliğin büyüme kinetiği üzerine olan etkisini incelemişler ve teorik yaklaşımlarının deneysel sonuçlarla büyük bir uyum içerisinde olduğunu gözlemlemişlerdir.

Tane büyümesine katkıda bulunan diğer bir olay parçacık birleşmesidir. Birleşmenin tane büyümesi üzerine olan etkisi W-Cu ve W-Au gibi volframın çok az çözünebilir olduğu sistemlerde en iyi şekilde görülebilir [52]. Birleşme ve Oswald irileşmesi aynı zamanda gözenek irileşmesi ile sonuçlanır [53]. Bu aşamada gözeneklerin giderimi işlem atmosferine ve gözeneklerin içerisinde yakalanmış bulunan olası gazın tabiyatına bağlıdır.

2.4.2.4. Sıvı Faz Sinterleme Süreçlerini Etkileyen Mikroyapısal Faktörler

Sıvı faz sinterleme sürecinin mikroyapısal gözlemlerle tetkiki mümkündür. Bu kapsamda mikroyapısal gelişime etki eden önemli faktörler; ıslatma ve temas açısı, dihedral açı, hacim yüzdesi, gözeneklilik ve gözenek şekli, tane boyutu, ortalama tane ayrımı, süreklilik, temaslılık ve boyun büyüklüğü ve şekli olup bunlarla ilgili tanımlamalar ve hesaplama yöntemleri aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

Islatma ve Temas Açısı:

Sıvı ve katı yüzey arasındaki temas alanının artışı sistemin serbest enerjisini azaltıyorsa ($dF < 0$) sıvı damlacığı düz katı yüzey üzerine yayılacaktır. Eğer γ_s , γ_{ks} ve γ_k yüzey enerjileri ve A_s , A_{ks} ve A_k sırasıyla sıvı-gaz, sıvı-katı ve katı-gaz fazlarındaki arayüzeyler ise o zaman sistemin enerji dengesi şu şekilde yazılabilir:

$$dF = dA_s \gamma_s + dA_{ks} \gamma_{ks} + dA_k \gamma_k \quad (2.3)$$

Islatma sırasındaki yayılmanın neden olduğu alan değişim ilişkileri ise;

$$dA_s = dA_{ks} = -dA_k \quad (2.4)$$

olduğundan dolayı sıvının katı üzerinde yayılma şartını şu şekilde elde ederiz:

$$\gamma_s + \gamma_{ks} - \gamma_k < 0 \quad (2.5)$$

Eğer $dF > 0$ ise sıvı bir θ açısıyla yüzeye tutunacaktır.

$$\cos \theta = (\gamma_k + \gamma_{ks}) / \gamma_s \quad (2.6)$$

Bu durumda sıvıyı katı üzerinden ayırmak için gerekli olan adhezyon işini (W_{ad}) tanımlarsak:

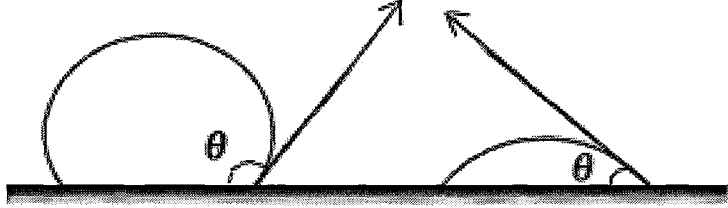
$W_{ad} = \gamma_k + \gamma_s - \gamma_{ks}$ olacaktır ki bu durumda θ ile W_{ad} arasındaki ilişkiyi türetebiliriz.

$$\cos \theta = (W_{ad} - \gamma_s) / \gamma_s \quad (2.7)$$

yoğunluğuna bağlı olduğudur. Bu bir çok katının sıvı metaller tarafından ıslatılma prensibidir.

Sıvı faz sinterlemesi sırasında sıvı oluştuğunda mikroyapı katı, sıvı ve buhar olmak üzere en azından üç fazdan oluşmaktadır. Islanma bu üç faz arasındaki dengeyi tanımlamaktadır. Temas açısı, arayüzey enerjileri arasındaki dengeyi temsil eden

fiziksel bir karakteristiktir. Bir sıvının bir katıyı ıslatabilmesi için toplam serbest enerji azaltılmalıdır. Şekil 2.2 de sol tarafta kötü (zayıf) ıslatma, sağ tarafta ise iyi ıslatma örnekleri gösterilmiştir. Bu şekillerin her birinde gösterildiği gibi ıslatma derecesi temas açısıyla ifade edilir.



Şekil 2.2 Kötü ve iyi ıslatma koşullarında oluşan temas açılarının şematik gösterimi.
Dihedral Açısı:

Dihedral açı $\emptyset$, katı-katı tane sınırı sıvıyı kestiğinde oluşur. Dihedral açı çok kristal tanelerin mikroyapısı ve sıvı fazdaki tane tane temasları için önemlidir. Amorf katıda dihedral açı yoktur. Genellikle sıvı faz sinterlenmiş sistemler için enerjilerden ikisi birbirine eşit olduğu için Dupre eşitliğinden yola çıkarak dihedral açı şu şekilde formüle edilebilir.

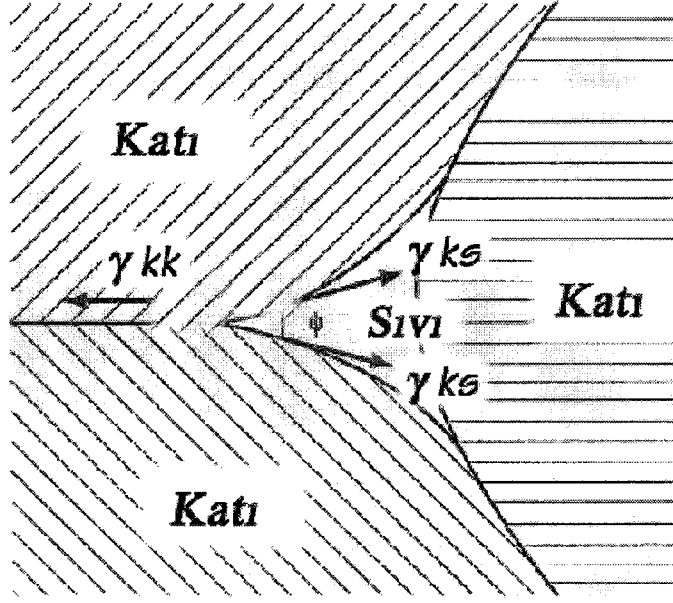
$$\emptyset = 2 \arccos [\gamma_{kk} / (2 \gamma_{ks})] \quad (2.8)$$

Bu şekilde dihedral açı tane sınırları ve katı sıvı yüzeyleri arasındaki enerji oranının bir karakteristiği olup Şekil 2.3’de sıvı faz sinterlenmiş bir yapı için dihedral açının şematik gösterimi verilmiştir. Sıvı faz sinterlemesinde yoğunlaşma hem temas açısına hem de dihedral açığa bağlıdır. Genel olarak başarılı sıvı faz sinterlemesi, bu iki açının da küçük değerleriyle birlikte yürür.

Hacim Yüzdesi:

Sıvı faz sinterlenen bir sistem için ilk olarak katı, sıvı ve gözenek olmak üzere üç faz vardır. Bu fazların herbiri başlangıç olarak toplam hacmin oranlarını temsil etmektedir. Bu sebeple hesaba katılması gereken üç hacim yüzdesi vardır; katının hacim yüzdesi

(V_k) , sıvının hacim yüzdesi (V_s) ve gözenek yüzdesi (V_g). Genel olarak hedef sıvı faz sinterlemesi boyunca gözeneklerin sıfıra yaklaşmasıdır. Sürekli sıvı faz



Şekil 2.3. Sıvı faz sinterlenmiş bir mikroyapıda dihedral açının gösterimi.

sinterlemesi için katı sıvı hacim oranları uzun sinterleme sürelerinde sabit hale gelirler. Bununla beraber reaktif ve geçici sıvı faz sinterleme durumunda, tüm üç hacim yüzdesi sinterle zamanı ile değişir. Hacim yüzdelerinin toplamı bire eşit olmalıdır.

$$V_k + V_s + V_g = 1 \quad (2.9)$$

Bir fazın hacim yüzdesi hesaplanırken kesit etkisinin olmayacağı kabul edilir. Fakat katı ve sıvı faz farklı yoğunlukta ise yerçekimine bağlı olarak çökme olur. Genel olarak her fazın miktarını ölçmede kullanılan en bildik yöntem parlatılmış arakesitte nokta sayım analizinin uygulanmasıdır. Böyle bir yaklaşımın yararı herhangi bir şekil yaklaşımının gerekli olmayışı olmakla beraber parlatma ve dağlama aşamasında mikroyapıda yaratılan distorsiyon bir güçlük teşkil eder. Fullman [54] katı fazın küresel olması durumunda hacim yüzdesi hesabında bu basit formülün kullanılabileceğini göstermiştir.

$$V_k = 8 N_L^2 / 3\pi N_A \quad (2.10)$$

Burada N_L birim uzunluktaki tane sayısı ve N_A ise birim uzunluktaki tane alanıdır.

Gözeneklilik ve Gözenek Şekli:

Gözenekler sıvı faz sinterlemesinin doğasında varolan kısımlardır. Gözenekler pekişmiş numunede parçacıklararası boşluklar sebebiyle mevcuttur. Bunun yanında gözenekler beklenmedik sıvı dağılımlarından Kirkendall etkisi gibi dengesiz yayınma olaylarından, buhar ile gerçekleşen reaksiyonlardan ve erime ile kılcal olarak yayılma sonucundan da oluşabilir. Gözenekler ya da boş alan numune boyunca miktar, boyut, şekil ve dağılım cinsinden karakterize edilir. Sıvı oluşumuyla beraber başlangıç numune itibari ile yapıda gözenekler vardır. Sıvı dar kılcal boşluklara akıp yayıldıkça gözeneklerin yok edilmesi için yeterli numune çekilmesi olabilir. Islatıcı bir sıvı (sıvı yüksek temas açısına sahip olmadıkça) arzu edilen arayüzey enerjisi indirgenmesi sebebiyle küçük gözenekler daha önce doldurulur. Küçük gözeneklerin büyük gözenekler pahasına tercihi olarak dolumu eriyiği oluştura parçacıklarca işgal edilen mevzilerde büyük gözenekleri oluşumuna sebebiyet verebilir. Daha sonra geniş gözenekler "menisküs gelişimi" süreci ile doldurulurlar [55].

Enerji dengesi açısından, sıfır gözeneğe kadar yoğunlaşma arzu edilse de gözeneklerde hapsolmuş gazlar son yoğunlaşmanın önüne geçerler. Bunun yanında son aşamada direngen katı iskelet yapısının oluşmu gözeneklerin yok edilmesini engelleyecektir.

Tane Boyutu:

Tane boyutu gözenek boyutuna benzer olarak dağılım gösteren bir parametredir. İki boyutlu bir arayüzeyde görülen tane boyutu, gerçek tane boyutundan daha küçüktür. Bu durum arayüzeydeki tanelerin rastgele olması ile ilgili olup, sadece bir kaç tane arayüzeydeki en büyük çaptan kesilmiştir. Eğer taneler eş şekilli küreler ise o zaman tane boyutu fotoğraflardan yapılan ölçümlerle tespit edilebilir. Aynı büyüklükteki küreler için tane boyutu G , test çizgisindeki kesilen tane sayısı N_L ve birim kesit alan başına düşen tane sayısı N_A cinsinden şu şekilde ifade edilebilir.

$$G = (4/\pi) (N_L/N_A) \quad (2.11)$$

Tane büyüklüğü ile ilgilenmek yerine iki boyutlu bir kesiti rastgele kesip geçen bir test çizgisinden yola çıkarak yapılan hesaplamayla ilgilenmek daha doğrudur. Ortalama test çizgisi boyutu L , katının hacim yüzdesinin, birim uzunlukta kesilen tane sayısına oranına eşittir.

$$L = V_v / N_L \quad (2.12)$$

Özellikle tane boyutu dağılımları son kademe sıvı faz sinterlemesiyle ilişkili bir konudur. Kararlı halde tane büyümesi için birçok tane boyutu dağılımları veren tane büyüme modelleri tahmin edilmiştir. Sıfır katı hacim yüzdesi sınır durumu için tahmin edilen tane boyutu dağılımlarının üç olası durumu vardır; yayınma kontrollü, reaksiyon kontrollü ya da birleşme dağılımı. Birleşme dağılımı en geniş olan dağılımdır. Bu üç durumda, küresel taneler izotropik büyüme paternleri ve sonsuz seyreltik çözeltiler öngörmektedir [56-60].

Katının hacim yüzdesi arttıkça tane boyutu dağılımları bu tahminlerden sapma gösterir. Hacim yüzdesi arttıkça tane boyutu dağılımının daha genişlemesi genel olarak kabul görür. Bunun yanında küresel tane şekillerinden sapmalar ve küçük irileşme katkıları, daha geniş tane boyutu dağılımlarına yol açar [60]. Modeller yüksek hacim oranlarında en büyük tane boyutlarının, ortalama tane boyutundan yaklaşık 2.5 - 2.7 kez daha büyük olduğunu tahmin etmektedirler. Uzatılmış sinterlemeler sonucunda karbür sistemlerinde yapılan bir çok ölçüm en büyük tane boyutunun, ortalama tane boyutundan 2.3 kez daha büyük olduğunu göstermiştir [61].

Ortalama Tane Ayrımı:

Ortalama tane ayrımı sıvı faz sinterlenmiş sistemlerde taneler arasındaki içdüzey faz kalınlığının ifadesidir. Bu durum özellikle iç düzey fazın sünek olduğu sıvı faz sinterlenmiş sert malzemelerin mekanik davranışı için önemlidir. Mikroskobik etüde dayanan genel bir tanım ile ortalama tane ayrımı (λ), sıvının hacim yüzdesinin (V_s), birim uzunluktaki tane sayısına (N_L) oranıdır.

$$\lambda = V_s/N_L \quad (2.13)$$

Ortalama tane test çizgisi boyutu (L) ortalama tane ayırımı ile şu şekilde ilişkilidir.

$$L = (1-N_L) - \lambda \quad (2.14)$$

Tüm bu yaklaşımlar yapıda sıfır gözenek varsaymaktadır. Katının yüksek hacim yüzdelerinde, katı-katı arayüzey alanının nispi miktarı hızlıca artmaktadır. Netice olarak, taneler arasında ortalama ayırım gözönüne alındığında, katı-katı temasları hesaba katılmalıdır. Genel olarak katının sabit hacim yüzdesinde ortalama tane ayırımı, ortalama tane boyutu ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Süreklilik:

Süreklilik, sıvı faz sinterlenmiş sistemlerde katı-katı temaslarının bir ölçüsüdür. Sıvı faz sinterlemesinin ileri aşamalarında süreklilik tane boyutundan bağımsızdır. Süreklilik, toplam arayüzey alanının bir oranı olarak, katı-katı temaslarının yüzey alanı (C_{KK}) cinsinden tanımlanır.

$$C_{KK} = S_{KK}/(S_{KK} + S_{KS}) \quad (2.15)$$

Burada S_{KK} her tane için katı-katı yüzey alanı, S_{KS} ise her tanedeki katı-iç düzey faz yüzey alanıdır. Süreklilik metalografik olarak da birim uzunluktaki N test çizgisindeki kesimlerin sayısından da ölçülebilir.

$$C_{KK} = 2N_{KK}/(2N_{KK} + N_{KS}) \quad (2.16)$$

Bu formüldeki iki faktörü ölçüm tekniğinde katı-katı tane sınırları sadece bir kez sayıldığı için gereklidir. Tüm durumlarda süreklilik katının hacim yüzdesi ve dihedral açısı ile artar.

Temaslılık:

Mikroyapısal temaslılık, her katı tanedeki komşu tane temaslarının sayısı ile tespit edilir. Katı-katı temasları sıfır dışı bir dihedral açısı varlığında kararlıdır. Sonuç olarak katı yapı direngen bir iskelet oluşturur. Sıvı faz sinterlemesi esnasında eğer tane

başına temasların sayısı ikiye aşar ise direngen bir yapı beklenir. Temaslılık, sıvı faz sinterlemesiyle üretilen malzemelerin elektrik iletkenliğini, mukavemetini, sünekliğini, elastik davranışını boyutsal kararlılığını ve ısı karakteristliklerini etkiler. Temaslılık ve süreklilik pozitif olarak ilişkilidir. Katının düşük hacim kesirlerinde temaslar, yerçekimine bağlı olarak çökme ve Brown hareketinden dolayı oluşur. Her tanedeki temasların sayısının birleşme ve tane şekli uyumu arttıkça artması beklenir. Böylece süreklilik arttıkça temaslılıkta artmalıdır.

Her tanedeki temaslar katının hacim yüzdesi ile artar. Her tanedeki temasların ortalama sayısı dihedral açıya bağlıdır fakat tipik olarak % 100 katı hacim yüzdesi için 14 temas, % 50 katı hacim yüzdesi için ise 3-6 arası bir temastan bahsedilir. Küçük dihedral açılarda % 75 katı hacim yüzdesi için yaklaşık tane başına 8-12 temas olacaktır.

Boyun Büyüklüğü ve Şekli:

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. Not edilmelidir ki, boyun büyüklük oranının sinterleme zamanı ile sürekli arttığı katı hal sinterlemesi ile karşılaştırıldığında, bu davranış çok farklıdır.

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 henüz gerçekleştirilmemiştir.

3. VOLFRAM-BAKIR SİSTEMİ

3.1. Giriş

Yüksek ısı iletkenlik ve düşük ısı ıl genleşme katsayısına sahip malzeme ve malzeme grupları mikroelektronik devre paketleri gibi ısı ıl idare uygulamalarının temel ihtiyacını oluşturmaktadır [10, 12, 62-64]. Bu özelliklerin aynı anda bir bünye içerisinde toplanabilmesi ancak yüksek iletkenliğe sahip bir matris ve bunun içerisinde katılan refrakter karakterli ikincil bir fazdan oluşan kompozit bir bünye içerisinde mümkün olmaktadır. Bu bağlamda yüksek ısı iletkenliğe sahip Cu metalinin matrisi oluşturduğu ve W ve Mo gibi refrakter karakterli metallerin ise ikincil fazı oluşturduğu kompozit yapılar bu tür uygulamalar için ideal çözümdür. Örnek olarak, yüksek miktarda sıvı faz içeren (hacmen % 45'e kadar) sinterlenmiş W-Cu alaşımları 7 ppm/K 'den düşük ısı ıl genleşme katsayıları ve 210 W/m-K'den yüksek ısı iletkenliklerine sahip bir malzeme grubu üretimine olanak sağlamaktadır. Fakat söz konusu sistemlerde elementlerin birbirleri içerisinde çözünürlük göstermemesi özellikle sıvı faz sinterleme yöntemiyle yüksek yoğunluğa sahip kompozit parçaların üretimindeki en önemli dezavantajdır [65, 66].

3.2. W-Cu Alaşım Sistemleri

W-Cu alaşımları aslında elektrik kontak malzemeleri ve kaynak elektrodları olarak kullanımları nedeniyle toz metalurjisi literatüründe geleneksel sayılabilecek bir malzeme sınıfıdır. Bu alaşımlar saf metal tozlardan hareketle sızdırma ya da sıvı faz sinterlemesi yöntemiyle üretilen ve akım taşıyan kontak malzemeleri, vakum devre kesicileri ve anahtarları, yağlı devre anahtarları, ark uçları gibi mühendislik uygulamalarında uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Füzyon reaktörlerinde saptırıcı tabakalar, askeri ordu donatım uygulamalarında savaş başlıklarında ve radyasyon kalkanlama [67] gibi değişik uygulamalarda da kullanılan bu malzeme

grubu özellikle son 10 yıl içerisinde çok yeni bir uygulamaya aday olmuştur. Tablo.3.1’de bu malzeme gruplarının özellikleri birarada toplanmıştır.

Refrakter karakterli volfram katkılı bakır matrisli kompozitlerin mikroilemciler, mikrodalga modülleri, telsiz iletişim aygıtlarında ve diğer güç ve radyo frekans (RF) paketlerinde ısı emici olarak kullanıma kazandırılması konusunda, özellikle son 10 yılda büyük gayretler olmuştur. Bu yepyeni uygulama alanı, volfram ve bakır oranını değiştirerek mikroelektronik paketi için gerekli olan optimum ısı iletkenlik ve ısı genleşme katsayısına sahip malzeme üretimine dayanmaktadır. Günümüzdeki artan ilginin en büyük nedeni ise özellikle her geçen gün performans sınırları zorlanan mikro elektronik devre paketlerinden transfer edilmesi gereken ısı miktarının eş zamanlı olarak artmasında yatmaktadır. Isıl yönetim malzemeleri olarak adlandırılan malzeme grubu bu tip uygulamalarda ki en önemli çözüm olup, W-Cu alaşımları; berilyum oksit, alümina, alümiyum nitrür, Al-SiC, Be-BeO gibi bu çözüm grubunda yer alan diğer sistemlerin rakibidir [62].

3.3 Literatürde W-Cu Sistemleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

W-Cu sistemi hem katı hem de sıvı fazda çözünürlük göstermeyen bir sistem olarak tanımlanabilir. Bu durum sıvı faz sinterlemesi ile son şekli verilmiş parçaların üretimine sınırlamalar getirmektedir. Sıvı faz sinterlemesi (SFS) sırasında yoğunlaşmanın büyük kısmı karışık tozlar arasındaki kimyasal farklılığın oluşturduğu itici güç ile katı hal yayınmasıyla olmaktadır. Sistemde sıvı oluştuğunda yoğunlaşma yeniden düzenlenme ve çözünme yeniden çökelmenin baskın olduğu süreçlerin kontrolünde gerçekleşmektedir. Çözünme çökelme süreci tane şekillerinin birbirleriyle daha uyumlu hale gelmesine olanak tanıdığından daha ileri düzeyde paketlenmeye olanak tanımaktadır. Fakat karşılıklı çözünürlüğün yok denecek kadar az olduğu W-Cu sisteminde çözünme yeniden çökelme ve bunun tesiriyle oluşan tane şekil uyumluluğu süreçlerinin gerçekleşmesi ihtimal dışı olup söz konusu sistemin yoğunlaşmasına ciddi kısıtlamalar getirmektedir.

Bunları dolaylı W-Cu sisteminde literatürde mevcut çalışmalar, bu iki metalin birbirleri içerisinde hiç çözünürlük göstermemesi nedeniyle zorlaşan sinterleme koşullarının değişik yöntemlerle aşılması yönünde yoğunlaşmaktadır. Bu amaçla W

Tablo 3.1 Değişik W-Cu alaşımlarının özellikleri ve üretim yöntemleri [68].

Bileşim	Üretim Yöntemi	Yoğunluk (g/cc)		Elektrik İletkenliği (%IACS)	Sertlik
		Teorik	Ulaşılan		
75Cu-25W	pres +sinter+pres	10.37	9.45-10.00	50-79	35-60 HR _B
70Cu-30W	-	10.70	10.45	76	59-66 HR _B
65Cu-35W	-	11.06	11.40	72	63-69 HR _B
60Cu-40W	-	11.45	11.76	68	69-75 HR _B
50Cu-50W	sızdırma	12.30	11.90-11.96	45-63	60-81 HR _B
44Cu-56W	sızdırma	12.87	12.76	55	79 HR _B
40Cu-60W	sızdırma	13.29	12.80-12.95	42-57	75-86 HR _B
35Cu-65W	sızdırma	13.85	13.35	54	83-93 HR _B
32Cu-68W	sızdırma	14.20	13.95	50	90 HR _B
30Cu-70W	sızdırma	14.45	13.85-14.18	36-51	86-96 HR _B
26Cu-74W	sızdırma	14.97	14.70	46	98 HR _B
25Cu-75W	sızdırma	15.11	14.50	33-48	90-100 HR _B
20Cu-80W	sızdırma	15.84	15.20	33-40	95-105 HR _B
15Cu-85W	pres+ sinter + pres	16.45	16.00	20	190-260 HV
13.4Cu-86.6W	-	16.71	16.71	33	20 HR _C
10.4Cu-9.6W	-	17.22	17.22	30	30 HR _C

ve Cu tozlarının birlikte öğütülmesi [11-12], sözkonusu tozların oksit formunda birlikte öğütülmeleri sonrasında metalik formlarına eşzamanlı indirgenmesi, mikronaltı W tozu kullanımı [65] ve içerisinde W elementi için çözünürlük imkanı veren düşük miktardaki katkıların ilavesi [65,69-70] ve Cu metalinin volfram üzerine kaplanması [71-74] gibi değişik yaklaşımlara raslanmaktadır.

Bu olumsuzluklara rağmen teorik yoğunluk değerlerine yaklaşan sinterleme verimlerinin elde edilmesi bazı faktörlerin aktive edilmesiyle mümkün olabilir. Bu yüksek sinterleme sıcaklıklarının kullanılması, mikronaltı incelikte W tozlarının kullanılması ve birlikte öğütme gibi katı hal sinterleme süreçlerinin teşvik edilmesi suretiyle ya da sinterlemeyi aktive edecek katkıların kullanılmasıyla desteklenmiş bir SFS süreciyle olabileceği bilinmektedir.

Bununla birlikte sinterleme sıcaklığının çok miktarda artırılması bakırın buharlaşma yoluyla sistemden uzaklaşmasına neden olduğundan pratik uygulamalarda 1400°C'ın üzerine çıkma imkanı yoktur. Ayrıca Ni, Fe ve Co gibi geçiş elementlerinin

aktivasyonu sinterlemeyi çok olumlu etkilemesine rağmen, hedeflenen ısı özelliklerinden büyük sapmalara yolaçmaktadır. Bu nedenle literatürde son dönemde rastlanan çalışmalar çoğunlukla mikronaltı W tozu kullanımı, alaşım bileşimini oluşturan tozların eşzamanlı olarak öğütülmeleri ya da oksit formlarından eşzamanlı redüksiyon ile nano boyutta başlangıç tozlarının öğütülmesine kaymıştır. Daha yüksek ısı iletkenlik değerleri arzulandığında bileşimdeki Cu miktarının artırılması yönüne gidilmesi mantıklıdır. Fakat bu durumda da boyutsal kararlılık, dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden birisi olmaktadır. Anish ve çalışma arkadaşları [12] eşzamanlı öğütülmüş W-(10-90)Cu sisteminde boyutsal kararlılığı incelemişlerdir. Karıştırma ve eşzamanlı öğütme gibi alternatif iki yolla hazırlanan W-Cu kompaktlarının yoğunlaşma ve boyutsal kararlılıkları ayrıntılı olarak incelenmişler ve eşzamanlı öğütmenin daha yüksek yoğunlaşmaya neden olduğunu bildirmişlerdir. Karıştırma yoluyla hazırlanan kompaktların dilatometre çalışmalarında bu kompaktların 450°C-600 °C arasındaki sıcaklıklarda genleşme gösterdiği ve bunun bakır katkısından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Yapılan termodinamik hesaplamalar tozda mevcut oksijenin redüklenmesi sırasında önemli bir gerilmenin açığa çıktığını ortaya koymuştur. Eşzamanlı öğütülmüş tozlardan üretilen kompaktlarda sözkonusu genleşme davranışı daha küçümsenecek boyutlara kaymış olup böylesi bir genleşmenin kaplama ya da beraber çökeltme gibi toz kimyasını kontrol eden ve yapı içerisindeki oksijen içeriğini en aza indiren üretim yöntemleriyle de alternatif olarak azaltılabileceği belirtilmiştir.

Eşzamanlı hazırlanan tozlara kıyasla beraber karıştırılmış tozlardan hazırlanan kompaktlar SFS sırasında daha fazla şekil bozukluğuna yolaçmış olup bu durum karıştırma suretiyle hazırlanmış olan kompaktların genleşmesi sırasında ortaya çıkan gerilmelerin şekil bozukluğunu teşvik etmesiyle açıklanmıştır. SFS ile üretilmiş W-Cu kompaktlarında % hacimce 18.5 olan perkolasyon eşiğine çok yakın olan % hacimce 20'lik katı faz değerlerine kadar hazırlanan bileşimlerde büyük bir şekil bozukluğu göstermeyen sonuç ürünlerin elde edilmesi ilginç bir gözlem olarak not edilmiştir. Bu durum 90 ° gibi yüksek bir dihedral açıya ve W-Cu arasındaki çözünmezliğe atfedilmiştir. Bu şartlar yapısal direngenliğe yolaçan sürekli bağlı ve iskelet ağ yapısına sahip W tanelerine yolaçmaktadır.

W-Cu ve benzeri sistemlerde net şekle sahip parçaların üretimi konusunda daha ileri seviyedeki çalışmalar gelişmiş katı hal sinterlemesi ve W iskelet yapısının desteklenmiş direngenliğini gerekli kıldığı bildirilmiştir.

SFS sırasında homojen ve iyi karışmış toz bileşenlerine sahip sistemlerde sinterlemenin olumlu yönde etkilendiği iyi bilinmektedir. Bu nedenle W-Cu sisteminde bileşenlerinin bünye içerisinde homojen dağılımını sağlayabilmek için klasik öğütme, eş zamanlı oksit redüksiyonu, mekanik-kimyasal yöntem, mekanik alaşımlama gibi değişik çalışmalar değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir [8, 11-12]. Fakat bir çok araştırmacı tam yoğunluktaki parçaların üretimi için çok ince W tozu kullanılması konusunda hem fikirdir [8,65,75-79]. Bu çalışmalardan mekanik alaşımlama yöntemi bu anlamda çok ince ve nano yapıdaki W-Cu tozlarının büyük miktarlardaki üretimi için cazip bir yöntem olması nedeniyle son yıllarda bu konu üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır[11, 67].

Sinterleme için aktivasyon sağlayan düşük konsantrasyondaki katkıların sıvı fazda tam çözünürlük göstermesinden ziyade tane sınırlarında segregelenebilecek karakterde bir faz diyagramına sahip olmasının sinterlemenin etkinliğini artırdığı bildirilmiştir. Yine de böylesi katkılarla sinter yoğunluğu artırılabilse de düşük konsantrasyonlarda da olsa böylesi katkıların sisteme girmesi malzemenin ısı ve elektrik iletkenlik değerlerini olumsuz yönde etkilemektedir [65,76].

Bir çok araştırmacı tarafından sıvı faz varlığında yapılan sinterleme ile yüksek yoğunlukların elde edilmesi için aşağıda belirtilen şartların yerine getirilmesinin önemli olduğu bildirilmiştir [8, 79-80].

- a) Katının sıvı içerisinde çözünürlüğü
- b) Katı ve sıvı arasındaki temas açısının düşük olması (0° ideal)
- c) Yalnız yeniden düzenlenme ile tam yoğunlaşmanın sağlanabilmesi için (hacimce~%35) takdir edilebilir bir sıvı miktarı.

Kingery'nin bu teorik modeli de bu varsayımlara dayanmaktadır. Bir sıvı köprüsüyle birbirine bağlanmış iki benzeş küreden oluşan sistemde parçacıklararası karşılıklı kuvvet etkileşiminin modellenmesi yapılmıştır [36, 71, 81, 82].

Beklentilerin aksine hacim yüzdesi olarak 50W50Cu bileşimindeki tozlardan oluşan kompozit sinterlendiğinde elde edilen yoğunluk değerleri oldukça düşüktür. Eremenko ve arkadaşları [36] bu durumun sözkonusu sistemde sinterleme sırasında oluşan direngen iskelet ağ yapısı oluşmasına bağlamış ve böylesi bir durumda oluşan sıvının kapalı kalan porlara ulaşamaması düşük yoğunluk değerlerinin başlıca nedeni olarak gösterilmiştir. Nelson ve Milner [83] ise WC-Cu sisteminde yaptıkları çalışmalarında sistemin sinterleme sonrasında soğuması esnasında sıvı fazın, katı faza nazaran daha fazla çekilmesi nedeniyle katılaşma sırasında çekilme porlarının olduğu yorumunu getirmişlerdir. Gene Huppmann ve Petzow [84] karbür metal kombinasyonlarının sinterlemesi üzerine yaptıkları çalışmalarda karşılıklı çözünürlüğün gözardı edilebileceği sistemlerde parçacıkların yeniden gruplanması için gerekli olan mekanik aktivasyon enerjisinin sağlanamayacağı için çok düşük bir yeniden düzenlenme çekilmesi gözlenebileceğini, sistemde karşılıklı çözünürlüğün olması durumunda ise katı fazda oluşan bu köprülerin kırılacağı ve yoğunlaşmanın destekleneceği, bu nedenle de karşılıklı çözünürlüğün olmadığı durumlarda tam yoğunlaşmanın imkansız olacağı yorumunu getirmişlerdir.

Bununla beraber dikkatlice preslenmiş ve önsinterlenmiş iskelet yapısı sıvı Cu ile infiltre edildiğinde tam yoğunlukta parçalar elde edilebilmektedir. Bu nedenle Sebastian ve arkadaşları [8], yaptıkları çalışmada beraber oksit formundan redükledikleri tozlar ile sadece karıştırılmış tozlardan elde edilen kompaktların sinterleme davranışını incelemişler ve sonuçlarını sızdırmayla üretilmiş benzer bir parça ile karşılaştırmalı olarak yayınlamışlardır. Buna göre W-Cu sisteminde seçilen % hacimce 50-50 bileşiminde, parçacık-parçacık ayrımının yeterince yüksek ve homojenlik indeksinin yeterince düşük olması durumunda tam yoğunlaşmanın sadece yeniden düzenlenme süreciyle sağlanabileceğini bildirmişlerdir. Elementel toz karışımından hazırlanan W-Cu bileşiminde ise W parçacıklarının segregasyonu nedeniyle böyle bir yoğunlaşma sağlanamazken oksit halde beraber redüklenen tozlarda böylesi segregasyonun önüne geçileceği ve homojenlik indeksinin düşmektedir. Birlikte redüklenmiş tozlardan hazırlanan kompaktların sinterleme sonrasında diğerlerine kıyasla yüzey sertlik değerleri daha homojen bir dağılım göstermiş ve daha yüksek akma dayanımı tespit edilmiştir.

Sıvı hacmi sabit tutulduğunda parçacıklararası kuvvetleri dağıtmanın(kuşatmanın) bir yolu, karşılıklı çözünürlüğün olmadığı durumlarda bile sıvı akışının sağlanabileceği ve bu şekilde yeniden düzenlenme sürecinin tam yoğunluğa kadar devam etmesine olanak tanıyacak şekilde parçacıklararası mesafenin artırılması gerektiğini bildirmişler ve bu işi başarmak için gerekli olan en az sıvı miktarının ise muamma olduğunu ifade etmişlerdir.

Genelde volframın bakır ile kaplanması, çözünürlüğün olmadığı şartlarda sıvı faz sinterlemesinin ve de özellikle yeniden düzenlenme aşamasının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla yapılmıştır. Huppmann ve Rieger [71] iri volfram tozlarını buhar fazından bakır ile kapladığı modelleme çalışmalarında, bakırın ergime sıcaklığından 20°C yukarıda sinterleme çalışması yapmışlar ve burdan sonraki sıcaklık artışının ilave bir yeniden düzenlenme sağlamadığını ve ıslatma açısının atmosfere ve oksijene karşı çok duyarlı olduğunu bildirmişlerdir.

Joo ve arkadaşları [73], akışkan yatak indirgemesi yoluyla ince volfram tozlarının üzerine Cu ve Co kaplayarak yaptıkları çalışmada 75W-25Cu bileşimi için 1200°C’da 4 saat sinterleme neticesinde sadece %90 teorik yoğunluğa ulaşabilmişler. % 0.5’lik Co ilavesi ise sistemin teorik yoğunluğunu % 96’ya çıkarmıştır. Co’ın % 0.5’ in üzerindeki azalan aktivasyon etkisi Johnson’un bulgularıyla [65] paralellik göstermektedir.

Bakır nitrat çözeltisinden volfram tozlarının kaplanması neticesinde elde ettiği bulguları Cu kaplamanın sinterlemeye olumsuz etkilediği şeklinde yorumlayan Johnson [65], ancak çok ince W tozlarının kullanımı ile tam yoğunlukların elde edilebileceğini bildirmiştir. W-Cu sistemlerindeki yoğunlaşmayı inceleyen çalışmasında Upadhyaya [13], volfram parçacıkları arasında sinterleme sıcaklığına ısıtma sırasında iskelet yapısına neden olan katı hal sinterlemesinin sözkonusu olduğunu ve bu nedenle Cu kaplanmış volfram tozların kullanılması durumunda katı hal sinterleme etkisinin azalacağı ve yeniden düzenlenmeyle daha fazla yoğunlaşma sağlanabileceğini fakat bu katkının çok da fazla etkili olamayacağını belirtmiştir.

3.4. W-Cu Sisteminin Sıvı Faz Sinterleme Süreçleri

Sıvı faz sinterlemesi (SFS), gerek metalik gerekse de seramik tozların işlenip son ürün hale getirilmesinde çok önemli bir teknolojik süreçtir. Yöntemin başlıca avantajları nispeten daha düşük sinterleme sıcaklığı, hızlı yoğunlaşma ve mikroyapısal homojenizasyon, benzer yöntemlere nazaran daha yüksek sonuç yoğunluk değerlerinin elde edilmesi ve üstün malzeme özelliklerinin sağlanabileceği iki fazlı özgün bir mikroyapıdır. SFS'nin ticari önemi ve kullanımı gün geçtikçe artmasına rağmen sürecin içeriği süreç boyunca bir çok taşınım mekanizmasının aktif olması dolayısıyla karmaşık olup bu nedenle de halihazırda tam anlamıyla aydınlatılamamıştır. SFS süreci bir çok araştırmacı tarafından sistemde sıvı fazın oluşumuyla birlikte başladığı düşünüldüğünden genelde 3 aşamalı olarak incelenmektedir. Bu aşamalar, oluşan ıslatıcı sıvının kılcal olarak etkileşimi neticesinde parçacıkların yeniden düzenlenmesi, sistemdeki katının sıvı içerisinde çözünürlük gösterdiği durumlarda tane şekli uyumluluğu ile sonuçlanan çözünme-yeniden çökme aşaması ve iskelet yapı oluşumuyla birlikte devam eden mikroyapısal irileşme sürecidir.

Fakat postmodern çalışmalar sistemde sıvı faz oluşumu öncesinde de önemli bir miktarda katı hal sinterlemesi olduğunu ve bununla birinci aşama olarak ilave edilmesiyle SFS sürecinin dört ayrı aşamada incelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadırlar. Bu durum her ne kadar sinterleme sırasındaki ısıtma hızına, sinterlenen malzemenin söz konusu sıcaklık geçişlerindeki aktif olan yayınma mekanizmaları ve bu sıcaklıklardaki toplam bekleme süresiyle alakalı olsa da ayrıntılı bir analiz için SFS süreci dört aşamalı olarak incelenmiştir.

3.4.1. Sıvı Oluşumu Öncesinde Katı Hal Sinterleme

Aktive edilmiş sinterleme için geçerli olan çözünürlük, segregasyon ve yayınma kriterlerinin hepsi SFS için de geçerlidir. Gerçekten, SFS aslında aktivasyon tabakasının katı yerine sıvı olduğu aktive edilmiş sinterlemenin özel bir durumu olarak kabul edilebilir. SFS aslında elemental tozların birbiriyle karıştırılmasıyla başlamakta olup sözkonusu ilaveler yayınma için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürmektedir ki sözkonusu durumda sıvı fazın olduğu sıcaklığa kadar ısıtma sırasındaki katı hal sinterlemesi büyük ölçüde desteklenmektedir. Bu durum sıvı faz

oluşumuna kadar önemli bir yoğunlaşmaya neden olabilir. W-Ni-Fe ağır alaşımı gibi bazı sistemlerde toplam yoğunlaşmanın %95'inden fazlasının sıvı oluşumundan önce gerçekleştiği durumların tespit edildiği çalışmalar literatürde mevcuttur [85]. Böylesi örnekler dikkate alındığında katı hal sinterlemesinin baştan sona tüm SFS süreci için önemli bir rol oynadığı aşikardır.

Bu konuda yapılan bazı modelleme çalışmaları [86] katı hal sinterlemesinin toplam yoğunlaşmaya olan katkısının ana matris malzemesinin katkı içerisindeki çözünürlüğünün artması, katkının yapı içerisinde homojen dağılım göstermesi, ısıtma hızının düşük ve daha küçük parça boyutuna sahip toz malzeme kullanılması durumunda artma yönünde olduğunu göstermektedir. W-5Ni sisteminde yapılan sinterleme çalışmaları katı hal sinterleme sırasında neredeyse nerdetse teorik yoğunluk değerlerine varacak kadar bir mikroyapısal gelişme gerçekleşmesine rağmen sıvı oluşumuyla birlikte katı hal sinter bağlarının tamamen çözündüğü gözlenmiştir. W-Cu sisteminde yapılan çalışmalar ise katı hal sinterleme sırasında oluşan katı hal bağlarının sıvı oluşumun yarattığı etkiyle çözünmediğine işaret etmekte olup yeniden düzenlenme ile daha ileri seviyede bir yoğunlaşmanın sağlanabilmesi için ana matrisin sisteme yapılan katkı içerisindeki çözünürlüğünün bir gereklilik olduğu genel kanıdır. Bununla birlikte mikronaltı W tozlarından yola çıkarak W-Cu sisteminde çalışmalar yapan Johnsonn'un bulguları sıvı oluşumundan sonra daha fazla yoğunlaşma olduğunu bildirmekte olup bu genel kanıya ters düşmektedir.

3.4.2. Yeniden Düzenlenme

Sinterleme sırasında düşük ergime noktasına sahip olan toz parçacıklar ya da söz konusu sıcaklıkta kararlı olan dinamik fazlar ergiyerek sıvı fazı oluşturur. SFS'nin ilerlemesi için sözkonusu sıvının sistemde katı halde bulunan diğer parçacıkları ıslatması gerekir. Sıvının katıyı ıslatıp ıslatamayacağı sistemdeki bileşenlerin yüzey enerji dengeleri sonucunda ortaya çıkan temas açısıyla belirlenir. Tam ıslatma 0°'lik temas açısında gerçekleşir. Islatma, katı-buhar yüzey enerjisinin katı-sıvı arayüzey enerjisinden daha yüksek olması durumunda yüzey enerjisini en aza indirmek için sıvının katı yüzey üzerinde yayılmasıyla gerçekleşir. Burada en çok dikkat edilmesi gereken durum yüzey enerjilerinin atmosfer ve yüzey emrütelerine karşı oldukça duyarlı olmalarıdır. Katının, sıvı içerisindeki çözünürlüğü, arabileşiklerin oluşumu ve karşılıklı yayınma ıslanmaya pozitif yönde destek veren mikroyapısal faktörlerdir.

Kaplamaların ya da reaktif elementlerin kullanılması yüzey enerjilerinin değişmesine neden olacağından ıslatma olayını olumlu yönde destek verebilir.

Islatıcı bir sıvı; sistemdeki kılcal kuvvetlerin etkisiyle parçacıklararası boşluklara, boyun bölgesine ve küçük porlara çekilmelidir. Yapıdaki mevcut kılcallık, katı parçacıklar üzerinde etkili olan yüzey kuvvetlerine neden olmaktadır. Düşük bir temas açısı için bu kuvvetler çekme yönündedir. Sıvı miktarı bünyede mevcut olan bütün porları doldurmak için yetersiz kaldığında, parçacıklar biraraya çekilir ve bu durum bünyede kendisini hızlı bir sinterleme çekilmesi olarak gösterir.

Cannon ve Lenel [87] yeniden düzenlenmeyi ilk olarak detaylı bir şekilde araştıran çalışmalarında; parçacık boyutu, presleme basıncı, çözünürlük ve sıvı hacim oranının yoğunlaşma üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Daha küçük toz parçacık boyutu kılcal kuvvetlerde artışa yolaçtığı için her zaman faydalıdır [88]. Parça boyutu kadar şekli de önemli bir parametredir. Pürüzsüz yüzeyli yuvarlak parçacıkların homojen bir paketlenme gösterme eğilimleri yüksektir ve daha kolay yeniden düzenlenirler [36,40]. Daha düşük bir temas açısının ve daha yüksek sıvı-buhar yüzey enerjisinin de parçacıklararasındaki kılcal kuvvetleri artıracağı da unutulmamalıdır.

Yeniden düzenlenme süreci, daha fazla parçacık temasına yolaçan ve bu şekilde parçacıkların konumsal anlamda kilitlenmesine neden olan yüksek presleme basınçlarının etkisiyle frenlenebilir [87]. Aynı şekilde sinterleme sırasında seçilen ısıtma hızının düşük tutulması da sistemde özellikle sıvı oluşumu öncesinde katı hal sinter bağlarının oluşumunu teşvik edeceğinden zararlıdır. Fakat düşük ısıtma hızlarının ve yüksek presleme basınçlarının bu olumsuz etkisi sistemde oluşan sıvı içerisinde katı fazın kısmi çözünürlüğünün olduğu durumlarda, parçacık temaslarının hızlı bir şekilde çözünmesiyle bertaraf edilebilir [86,87,89]. Çözünürlük, parçacıklararası sürtünmeyi azaltarak paketlenmeyi artırıcı özelliğinden dolayı, parçacıkların yüzey pürüzlülüklerini de azaltır. Parçacık temaslarında daha çok sıvı nüfuziyetine neden olan dihedral açılarının oluşması arzulanır [90].

Teorik olarak hacimce %36'lık sıvı ve bu değerin üstü, sadece yeniden düzenlenme süreciyle bütün porların dolması ve tam yoğunlaşma için yeterlidir [43, 91]. Bundan dolayı yeniden düzenlenme ile yoğunlaşma için yüksek sıvı yüzdeleri faydalıdır. Bununla beraber, böylesi bileşimlerin şekil bozukluğuna neden olmalarından ötürü SFS ile nadiren üretilir. Hacimce %36'dan daha düşük sıvı miktarları söz konusu

olduğunda, sıvı miktarı bütün gözeneklerin doldurmak için yeterli olmayacaktır. Fakat bu durumda parçacıklararası kılcal kuvvetlerin artacağı çok açıktır [82,92,93]. Aynı paralelde düşünüldüğünde, homojen bir dağılım gösteren bir sıvı fazın varlığı daha yüksek sıvı içeriklerine gerek duyulmaksızın yoğunlaşmayı teşvik edecektir. Diğer taraftan sıvı oluşumunu sağlayacak olan katkı fazının bünyedeki dağılımının heterojen ve yetersiz miktarda olması durumunda parçacıkların kümeleşmesine ve bölgesel yoğunlaşmaya neden olacaktır [86,94].

Kingery, yeniden düzenlenme sırasında oluşan çekilmeyi, literatürde ilk defa viskoz akış süreciyle modellemiştir. Buna göre, yüzey gerilmelerini sıvının viskozitesiyle dengeleyerek doğrusal çekilme S'nin zamana bağlı değişimi şu şekilde elde edilmekte olup aslında eşitlik (2.1) ile özdeşdir..

$$S \approx \frac{t^{1+y}}{R} \quad (3.1)$$

Burada; R, parçacık yarıçapıdır. Zaman bağımlı 1+y üssü, kılcal kuvvetlerin ve viskozitedeki değişimin ifadesidir. Bu eşitliği ispatlamak için yapılan az sayıdaki çalışma değişken bulgular göstermiş olup genel olarak (1+y) üssünün 1.1 - 1.6 arasında değiştiği bildirilmiştir [40]. Gene de yeniden düzenlenme aşamasıyla ilgili olarak nihai bir tespit yapmak, söz konusu sürecin oldukça kısa sürmesi nedeniyle oldukça güçtür.

Makro anlamda yeniden düzenlenme analizlerinin zorluklarına rağmen, bir sıvı köprüsüyle bağlanmış iki parçacık arasındaki mevcut kuvvetlerin modellenmesi, yeniden düzenlenme sürecinin anlaşılmasına önemli bir ışık tutmuştur. Bahsedilen durum için parçacıklararası F kuvveti şu şekilde ifade edilir;

$$F = 2 \pi \gamma_{sg} X \cos \Psi + \pi X^2 \Delta P \quad (3.2)$$

Burada, γ_{sg} : Sıvı-Buhar Yüzey Enerjisi

X: Menisküs yarıçapı

Ψ : Menisküs eğriliğini ifade eden açı

ΔP : Sıvıdaki kılcal basınçtır.

Eremenko ve arkadaşları bu eşitliği ve söz konusu geometrik model için küresel bir yaklaşım kullanmışlar ve köprüdeki sıvı miktarını sabit tutarak, parçacıklararası mesafenin fonksiyonu olarak bu kuvveti hesaplamışlardır [71]. Daha sonra Hwang ve German [95] bu problemi gerçek nodoid geometrisi için nümerik olarak çözmüşlerdir. Fakat bu modelleme ıslatma davranışını ve sıvı hacim oranını dikkate almakta iken, çekilmenin zamana bağımlılığını gözardı etmektedir. Belhadjhamida [82,93] söz konusu sıvı köprüsüyle ayrılmış iki parçacık yaklaşımından yola çıkarak kılcallığın desteğindeki çekilmenin zamana olan bağımlılığını dinamik olarak etüd etmiştir. Mikroskobik yönden ele alındığında sözkonusu kılcal kuvvetler mikrosaniye seviyelerinde bile zamanda parçacıkları yeniden düzenleyebilir ise de poröz bir yapıdaki ısı iletim problemi nedeniyle, sürecin tamamının bir kaç dakikada olabileceği düşünülmektedir [82]. Bu modelleme; parçacık boyutu, parçacık boyut oranı, sıvı hacim oranı, temas açısı ve sıvı viskozitesinin tahmininde başarılıdır.

İki parçacıklı bir geometri için modellemenin başarılarına rağmen gerçek sistemlerdeki makro anlamda yeniden düzenlenmenin modellenebilmesi için hala bir takım zorluklar vardır. Bu karmaşık zorluklar toz parçacık boyut dağılımının, homojenliğin ve poröz bünye boyunca ısı transferini içermektedir. Ayrıca yeniden düzenlenme süreci, özellikle sıvı içinde katı fazın çözünürlüğünün olduğu sistemlerde bir an için çözünme yeniden çökelme süreciyle çakışmaktadır. Sıvı oluştuğunda çözünürlükteki ani artış ve yayınma faktörleri nedeniyle yeniden düzenlenme ve çözünme çökelme kontrollü ani bir yoğunlaşma sözkonusudur. Yüksek katı hacim oranları ve düşük dihedral açılar sözkonusu olduğunda, tam yoğunluğa ulaşabilmek için yeniden düzenlenme sürecini takiben daha ileri seviyede şekil uyumluluğu gereklidir.

3.4.3. Çözünme-Yeniden Çökelme ve Tane Şekil Uyumluluğu

Bir çok sıvı faz sinterleme sisteminde yeniden düzenlenme sırasında yapıdaki bütün porları dolduracak yeterlilikte sıvı mevcut değildir. Bu nedenle parçacıklar şekillerini ve boyut dağılımlarını değiştirmezlerse daha ileri seviyede yoğunlaşma mümkün olmayacaktır. Bu sürecin, tane şeklini minimum enerji seviyesi olan küresel formdan, boşluğu en efektif olarak doldurabileceği bir şekle değiştirmesi gereklidir. Bünyedeki porların eliminasyonu nedeniyle azalan sistem enerjisi, katı-sıvı yüzey enerjisindeki artış ile dengelenir. Denge tane şekli; paketlenme karakteristikleri,

yüzey enerjileri ve sıvı hacim oranıyla alakalıdır. Beere [96] denge tane şeklini paketlenme koordinasyon sayısını 14 ve sıfır porozite yaklaşımıyla çözmüştür. Buna göre taneleri kuşatan sürekli bir sıvı fazın varlığı, dihedral açı ve sıvı hacim oranını fonksiyonudur. Wray [97] ise aynı koordinasyon geometrisini dikkate alarak 60°'den küçük dihedral açılar için sıvı sürekliliğinin tüm sıvı yüzdelğinde mümkün olabileceğini fakat daha büyük dihedral açılarda sürekliliğin sağlanabilmesi için minimum bir başlangıç sıvı yüzdesine ihtiyaç olduğunu belirtmiştir. Park ve Yoon [50], 12'li bir koordinasyonu dikkate alıp, minimum arayüzey enerji konfigürasyonlarını saptamışlardır. Fakat, iki fazlı bir sistemi dikkate aldıklarından dolayı söz konusu yaklaşımın katı, sıvı ve buhar fazlarından oluşan poröz bir sıvı faz sinterleme mikroyapısında denge tane şekli hesaplamalarında doğrudan kullanıma elverişli değildir.

German [99], sıvı faz sinterlenmiş mikro yapılarda sürekliliği hesaplayan küresel bir model önermiştir. Buna göre şekil uyumluluğunun olmadığı durumlarda süreklilik; dihedral açı, tane boyut oranı ve katı faz hacim miktarıyla tespit edilebilir. Farooq [86], daha sonra bu modeli şekil uyumunun gerekli olduğu durumları da içine alacak şekilde genişletmiş ve denge tane şeklinin tespitinde kullanılabilecek bir modeli çalışma arkadaşlarıyla geliştirmiştir [100]. Buna göre tane şekli; koordinasyon sayısı, dihedral açı ve katı hacim oranıyla özgün bir alakaya sahiptir.

Tane şekli uyumluluğu yoğunlaşmaya yolaçar. Yoon ve Huppman [101], W-Ni sisteminde gerçekleştirdikleri model deneylerinde, iki modlu toz parçacık boyut dağılımı ile başladıkları deneylerinde, daha küçük olan W parçacıklarının öncelikli olarak çözünmesi ve daha büyük olan W tanelerinin üzerine çökelmeleri sonucu, iri W tane şekillerinde değişme gözlemişlerdir. Daha sonra Kaysser ve arkadaşları modellemelerinde [102], gözlenen bu şekil değişiminin, eğrilik değişimiyle desteklenen çözünme-yeniden çökme sürecine bağlı olduğunu başarılı bir şekilde göstermişler ve bunun şekil uyumuna bağlı yoğunlaşmayı yeniden düzenlenmenin bir sonraki durumu olarak değerlendirmişlerdir. Onlara göre böylesi bir ikincil yeniden düzenlenme ancak taneler şekil değiştirdiğinde, birlikte paketlenme özelliğine sahip olduklarında ve kılcal kuvvetler tarafından biraraya çekildiklerinde gerçekleşebilir.

Şekil uyumuna bağlı yoğunlaşma davranışının açıklanmasında üç tane taşınım mekanizmasından bahsedilmektedir. Bunlar temas yassılaşması, büyük taneler arasındaki küçük tanelerin çözünmesi ve katı hal sinterlemedir.

Temas yassılaşması orjinal olarak Kingery [43], tarafından önerilen bir mekanizma olup kılcal kuvvetlere bağlı basma gerilmelerinin temas noktalarında çok ince sıvı filmleriyle ayrılmış halde bulunan katı tanelerin sıvı içerisindeki çözünürlüğünü artırdığını varsaymaktadır. Bu varsayım 0°'lik dihedral açığı gerekli kılar. Yoğunlaşma katı parçacık merkezlerinin birbirine yaklaşmasıyla gerçekleşir. Yayınma kontrollü çekilme bu durumda şu şekilde ifade edilmektedir.

$$S^3 = \frac{12 \delta \Omega \gamma_{sg} c_L D_L t}{R^4 k T} \quad (3.3)$$

Burada, δ : Sınırlararası sıvının kalınlığı

Ω : Atomik hacim

γ_{sg} : Sıvı-Buhar yüzey enerjisi

D_L : Çözünenin sıvı fazdaki yayınması

t : Sinterleme süresi

R : Parçacık yarıçapı

k : Boltzman sabiti

T : Mutlak sıcaklıktır.

Temas anında yassılaşmanın, bu veriler ışığında nispeten daha az etkili bir yoğunlaşma mekanizması olduğu söylenebilir [40,103]. Küçük parçacıkların çözünmesi ve büyük parçacıklar üzerine çökmesi de bünyede çekilmeye neden olur. Greewood [104]'a göre, R yarıçapındaki küresel bir parçacığın boyutundaki değişim hızı,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K}{R} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (3.4)$$

ilişkisiyle ifade edilir.

Burada, $\bar{R}$: Ortalama parçacık yarıçapı
 K : Kinetik büyüme hız sabitidir.

Kinetik büyüme hız sabiti K ise şöyle ifade edilir:

$$K = \frac{2D_L c_L \Omega \gamma_{sg}}{kT} \quad (3.5)$$

$S = r/(r+R)$ yaklaşımı ve (3.4) eşitliğinde verilen çözünme hızından yola çıkılarak yoğunlaşma için şu denklem elde edilebilir.

$$S^3 = \frac{6\delta \Omega \gamma_{sg} c_L D_L t}{R^3 k T} \quad (3.6)$$

Eşitlik (3.6), Kingery'nin türettiği eşitlik (3.3)'den $\frac{\delta}{R}$ kadar farklılık göstermektedir.

Sinterleme ilerledikçe tanelerin teması artar ve boyun büyümesi meydana gelebilir. Gessinger ve arkadaşları [47,105,106], tane sınırı boyunca sadece katı hal yayınımlı kabulüyle bu süreci modellemişlerdir. Buna göre iki eşit küre için katı hal yayınma kontrollü çekilme şöyle ifade edilir.

$$S^m = \frac{12\delta_t \Omega D_b t}{R^4 k T} \cdot f \quad (3.7)$$

Burada m değeri çekilme miktarına ve temas alanına bağlı olarak 3 ila 3.15 arasında değişken olarak tanımlanmıştır. δ_t sınırlararı tabakanın kalınlığı, D_b ise tane sınırı yayınma katsayısıdır. f yüzey enerji ilişkilerini dikkate alan ve geometriye bağlı olan bir terimdir. f terimi hariç bu ilişki, Brophy ve arkadaşlarının Ni ilavesiyle W'ın aktive edilmiş sinterlemesi çalışma bulgularından, W'ın nikelce zengin parçacıklararası tane sınırlarından yayınması kabulünü yaparak türettikleri denklem ile özdeştir.

Alternatif olarak boyun büyümesi çözünme-yeniden çökelme kontrollü olarakta gerçekleşebilir. Eğrilik yarıçapına göre tane yüzeyleri çözünüp boyun bölgesinde

çökebilir[58]. Bu aslında katı hal sinterlemedeki buharlaşma-kondensasyon sürecine analog bir süreç olup yoğunlaşmayla sonuçlanmaz. Sonuç olarak, dihedral açı ve enerjinin en aza indirildiği tane konfigürasyonlarıyla sınırlanan mikroyapısal irileşme devam ederken, yoğunlaşmayı yavaşlatan bir iskelet yapı gelişir.

3.4.4. Tane İrileşmesi

İskelet yapının oluşumundan sonra daha ileri seviyedeki yoğunlaşma çözünme-yeniden çökme sürecinin devamına bağlı olarak üst seviyede tane şekil uyumluluğu neticesinde son porların yok edilmesiyle gerçekleşebilir. Bu aşamada tane büyümesi, küçük tanelerin çözünüp büyük taneler üzerine çökmesi ve şekil uyumluluğu süreçlerinin eşzamanlı etkisiyle gerçekleşir. Bunun için itici güç katı-sıvı arayüzeyinin eğrilik ve miktarındaki azalma neticesinde gerçekleşen ara yüzey enerji azalmasıdır. Yayınma kontrollü büyüme için ortalama tane yarıçapı şu ilişki ile verilmektedir.

$$R^3 = R_0^3 + \frac{4K}{9} t \quad (3.8)$$

Burada; R_0 : Ortalama başlangıç tane boyutu

K : Tane büyüme sabiti

t : Sinterleme süresidir.

(3.8) ilişkisini türetmek için bir çok yaklaşım yapılmıştır. Bu yaklaşımlar, yüzey enerjisinin izotropik olduğunu, taneler arasında temas olmadığını, tam küresel bir tane geometrisini, sabit özellik gösteren bir yayınma alanını ve katının sıvı içerisinde ortalama bir konsantrasyonu olduğu kabullerini yapmaktadır. Bu kabullerin bir çoğu, bilinen bir çok sıvı faz sinterleme ile üretilen sistem için geçerli değildir.

Yüksek katı hacim yüzdeleri için gerekli olan mesafenin azalması nedeniyle, tane büyüme sabiti artar. Gerçekten, bir çok değişik malzeme sistemi için sıvı hacim yüzdesiyle doğrudan bir ilişkili söz konusu ise de bu davranışın temelini oluşturacak açıklamalarda hala eksiklik vardır. Süreklilik ve irileşmenin, sıvı faz sinterlemenin genel tane büyüme modellenmesine etkilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Taneler arasında boyun oluşumu sıvı ile temas eden tane yüzey alanını azaltır ve dolayısıyla toplamda çözünme-yeniden çökme süreciyle tane büyüme hızının azalmasına neden olur. Yüksek süreklilik aynı zamanda direngen bir katı iskelet yapısına neden olduğundan, irileşme ile tane büyüme olasılığını artırır. Yang ve arkadaşları [51,107], tane büyüme sabitini sürekliliği içine alacak şekilde modifiye etmişlerdir. Buna göre modifiye edilmiş tane büyüme sabiti empirik olarak şu şekilde ifade edilir.

$$K' = \frac{K}{(1 - c_{kk})^{0.55}} \quad (3.9)$$

İrileşme farklı boyuta sahip, temas halinde bulunan tanelerin, tek bir taneyi oluşturacak şekilde kaynaşmasıyla oluşur. Bu süreç, taneler arasındaki tane sınırının küçük yönelme açısına sahip olması durumunda en kolay olarak gerçekleşse de bu durumun gerçekleşme olasılığı geometrik olarak çok zayıftır [108]. Bazı durumlarda taneler düşük enerjili konfigürasyonlara oryantasyon gösterebilir. Böylesi tane oryantasyonu iskelet yapısı oluşumu öncesinde, sıvı faz sinterlemenin başlangıç aşamalarında irileşmeyi artırabilir.

Tane boyutu dışındaki diğer mikroyapısal özellikler de sinterleme süresine bağlı olarak değişim gösterecektir. Dihedral açısı sinterleme zamanıyla değişen enerji değerlerine bağlı olarak değişim gösterir. Yeniden düzenlenmeyi teşvik eden, sıvı oluşumu sırasındaki çözünme reaksiyonları, katı sıvı arayüzey enerjisini denge değerinin altına indirir [109].

İlerleyen sinterleme süresine bağlı olarak bu değer tekrar denge değerine ulaşır. Boyun büyümesine bağlı olarak denge boyun büyüklük oranına ulaşılan kadar sistemdeki süreklilik de zamana bağlı olarak artar. Süreklilik ve dihedral açısı birbirlerine çok bağlıdır. Sürekliliğin; katı hacim oranı, dihedral açısı ve tane boyut oranına özgün bir bağlılığı saptanmıştır [82, 93]. Temaslılık da süreklilik ile kuvvetli bir ilişki içindedir.

3.4.5. Sinterleme Modellemesi

Sıvı faz sinterlenmiş kompozitlerin yoğunlaşma davranışlarının teorik modellenmesi katı ve sıvı fazda yayınmayı destekleyen her türlü malzeme iletim mekanizmasının katkısını dikkate almaktadır. Katı hal sinterlemesi ile sınırlararası bir tabaka boyunca aktive edilmiş katı hal sinterlemesi, sistemde sıvı oluşumundan sonra bile etkinlikleri azalmakla birlikte aktiftir [66].

Mikroyapı ve faz değişimlerini hesaba katabilen bir sinterleme modellemesi en genel anlamda 6 bölüme ayrılabilir. Bunlar başlangıç, orta ve sonuç aşamalarından oluşan, katı hal sinterleme ve sıvı faz sinterleme süreçleri olmakla beraber tüm bu süreçlerin sinterleme sırasında bağımsız süreçler olarak algılanması yanlıştır. Sinterleme ısıtması sırasında yayınma, çözünürlük ve yüzey enerji değerleri sıcaklığa bağımlı olduğundan sürekli değişmekte olup dolayısıyla tane büyümesi gibi mikroyapısal özellikler bu dinamik değerlere bağımlılık göstermektedir.

İdealize edilmiş mikroyapısal modellerden türetilen ve yoğunlaşmayı ifade eden diferansiyel denklemler, tane boyutunu, yayınma mesafesini ve de por boyut ve morfolojisini dikkate almaktadır. Katı hal ve sıvı faz sinterlemenin başlangıç aşamaları boyun bölgesindeki eğrilik gradyanının yoğunlaşma için itici güç oluşturduğu, iki parçacık geometrisini dikkate almaktadır. Bu geometri katı hal sinterlemesi için ilk %3'lük çekilmeye uygulanabilirken, SFS sırasındaki çekilmeyi olağandan çok daha fazla tahmin etmektedir. Boyun bölgesindeki eğrilik gradyanı ortadan kaybolduğunda birbirine bağlantılı por ağı yapısı karakteristiği ile tanımlanan orta kademe sözkonusudur. Yoğunlaşma ilerledikçe bu por kanalları inceler ve sinterleme son aşamasına girer. Bu çoklu yoğunlaşma mekanizmasına sahip sinterleme aşamalarını biraraya getiren bir bilgisayar simülasyonu; geniş bir çözünürlük, yayınma ve parça boyutu aralığında sinterlenmiş yoğunlukların tahminini mümkün kılabilir. Model tahminleri; W, W-Cu, W-Cu-Ni, W-Ni, W-Cu-Co ve Mo-Cu sistemlerinin deneysel verileriyle büyük uyum göstermektedir.

Yoğunluk dihedral açı ve sürekliliğin model tahminlerinden yola çıkılarak verilen bir katı hacim oranı için tane şekli tespit edilir. Koordinasyon sayısını 6 kabülü ile yapılan bilgisayar modellenmesi 3 boyutlu bir tane morfolojisi oluşturmak için kullanılır. Tane tarafından işgal edilen hücre oranı kompozitteki katı hacim oranına eşit olacak şekilde bir birim hücre seçilir. Bu geometrik inşa birim hücreyi sonlu

elemanlara ayırarak ısı 1 özelliklerin analizine imkan tanır. Bu elemanlar seri ve paralel dirençlere sahip elektrik devrelere analogdur. Isıl genleşme katsayısı kompozitteki matris ve katı alan oranıyla alakalıdır. Sözkonusu model SFS kompozit fazlarının karşılıklı ikizlenmesini dikkate almakta olup katı hacim oranından yola çıkılarak ısı 1 özellikler hakkında çok daha iyi tahmin yapılmasına olanak tanımaktadır. W-Cu ısı 1 özelliklerine ait model tahminler mikroyapının önemsiz ve porozitenin çok az rol oynadığına işaret etmekte olup bu durum deneysel sonuçlarla uyum göstermektedir. Model tahminlere yaklaşan ısı 1 iletkenlik değerleri sadece üretim süreçlerinde en az seviyede kirlilik sağlandığı koşullarda gerçekleşmektedir [66].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN EKİPMAN VE PRENSİPLER

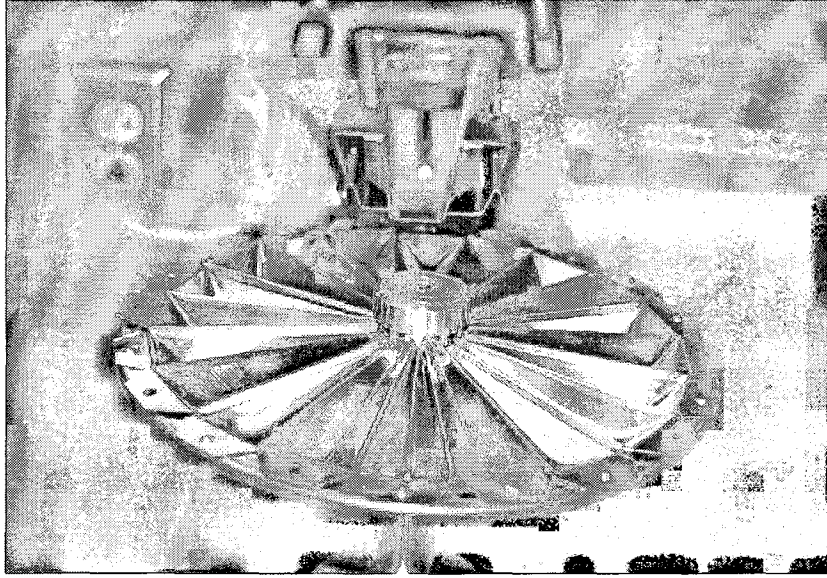
4.1 Toz Karakterizasyonu ve Örneklemesi

Deneylelerde kullanılan tozların karakterizasyonu amacıyla toz büyüklüğü, dağılımı, şekli, yüzey alanı, kimyasal bileşimi, dökme yoğunluğu, çökme yoğunluğu ve piknometre yoğunluğu gibi özelliklerin tespiti gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sadece başlangıç olarak kullanılan tozlar için sınırlı tutulmamış olup öğütme ya da kaplama süreçleri gibi herhangi bir özelliğin değişimine neden olan ilave bir işlem uygulandığı takdirde işlem sonrasında gerçekleşen değişiklikler de aynı yöntemlerle tayin edilmiştir. Eğer sözkonusu kemiyetlerden herhangi biri tespit edilememişse öncelikle üretici firma spesifikasyonu baz alınmıştır eğer bu da yoksa o değer tablolarda boş bırakılmıştır.

Yukarıda bahsedilen karakterizasyon tekniklerinin çoğu az miktarda numuneyi analiz etmektedir. Bu durum bütünden doğru bir örnekleme yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Aslında bir çok malzeme grubu için gösterilmesi gereken bu dikkat özellikle farklı büyüklük ve şekil dağılımlarına sahip toz malzeme grupları için kaçınılmazdır. Bu amaçla tüm bu deneyler öncesinde, örnek seçilen kütlenin bütünüün özelliklerini en doğru biçimde taşıyabilmesi amacıyla MPIF 01 standardına [110] uygun olarak Şekil 4.1’de görülen toz örnekleme ekipmanı (Quantachrome Sieving Riffler) kullanılmıştır.

4.1.1 Toz Parça Büyüklüğü ve Dağılımı

Toz parça büyüklüğü ve dağılımı lazer saçılımı, boyut analizi (Horiba LA 910) kullanımıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). Bu ekipmanın analiz tekniği hareketli bir sıvı içerisinde asılı halde duran parçacıkların ileriye saçılımı prensibine dayanmakta olup analiz sırasında parçacıklar hareketleri sırasında devridaim yapan bir sıvı ırmağı içerisinde yerleştirilmiş lazer ışınından geçmektedirler. Etkileşim sonucunda saçılan ışık şiddeti, sisteme yerleştirilmiş detektörler vasıtasıyla tespit edilmektedir. Bu saçılma parçaçığın asılı durduğu ortam içindeki yansıma indeksine, ışığın dalga

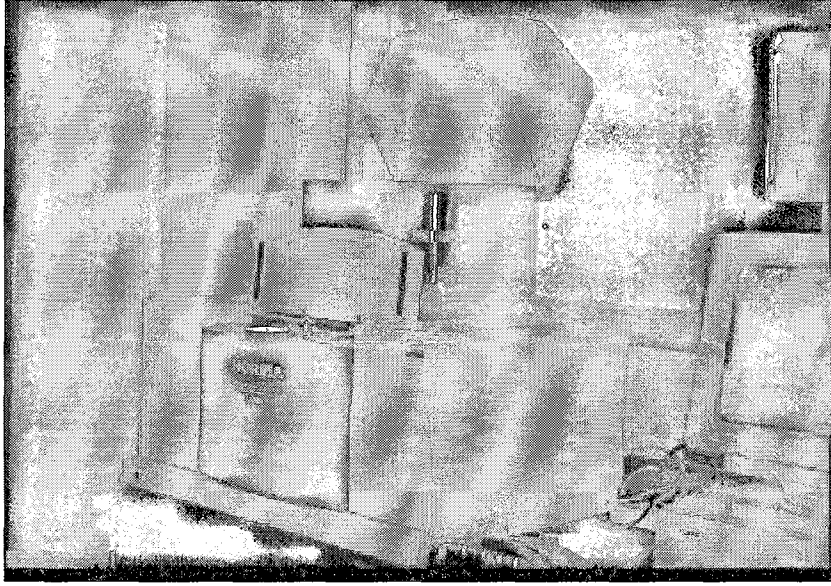


Şekil 4.1 Deneylerde kullanılan toz örnekleme ekipmanı.

boyuna, parçacık büyüklüğüne ve şekline bağlıdır. Detektörler tarafından tespit edilen sinyal matematiksel algoritmalar kullanılarak parça büyüklük dağılımına dönüştürülür. Bu teknik toz parçacıklarının asılı halde durabileceği bir sıvı (genellikle su) gerektirdiğinden, ölçüm sırasında sonuca doğrudan etki edeceğinden dikkate alınması gereken faktörler, tozların aglomerasyonu ve ölçüm yapılan sıvı ile kendi yoğunluk farklarından kaynaklanan çökme hızıdır. Tozlar parçacıkları ölçüm sırasında sürekli olarak mekanik ve ultrasonik olarak karıştırılmakta olduğundan aglomerasyonun ve çökelmenin önüne büyük ölçüde geçilmektedir. Eğer bu gerçekleşmez ise daha uygun bir sıvı, daha uzun ultrasonik karıştırma ya da değişik yüzey aktif katışıklarının ilavesi denenebilir. Analizler sırasında arka arkaya yapılan üç ölçüm sonucunda standart sapmanın yüzde 5'den az olması esas teşkil etmiştir.

4.1.2 Toz Parça Şekilleri

Toz parça şekilleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analitik ekipmanlarının (TopCon ABT-32 ve JEOL JSM T-330A) ikincil elektron modunda kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yapılan gözlemlerde toz şekillerinin karakteristiği incelenmiş ve sonraki aşamalarındaki potansiyel davranışları gözönünde bulundurulmuştur.



Şekil 4.2 Deneylerde tozların parça boyut analizlerinde kullanılan ekipman

4.1.3 Dökme ve Çökme Yoğunluklar

Toz kütlesinin dökme yoğunluğu o kütlenin gevşek halde paketlenebilirliğinin bir ölçüsü olup genellikle tozun teorik yoğunluğuna oranı cinsinden ifade edilir. Tozların dökme yoğunluğu ölçümleri MPIF 48 standardına [111] uygun olarak “Arnold Akış Ölçer” cihazının kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, içerisinde 20 cm^3 ’lük silindirik boşluk bulunan bölüme demanyetize edilmiş çelik blok üzerinde hareket ettirilen 3.8 cm çapındaki pirinç boru içindeki tozun doldurulması esasına dayanır. Boşluğu dolduran toz ağırlığının boşluk hacmine oranı dökme yoğunluğu verir. Dökme yoğunluk tozun herhangi bir titreşime ya da sıkıştırma kuvvetine maruz kalmadan, gevşek halde kapladığı hacmin tespitini sağlar.

Çökme yoğunluk ise uygulanan bir titreşim altında tozun paketlenebilirliğinin ifadesidir. Paketlenme karakteristiği parçaçıklar arası sürtünmenin bir fonksiyonu olduğundan düzensiz şekillere sahip toz parçaçıkları arasında titreşim sırasında daha fazla sürtünme nedeniyle çökme yoğunluğu düzenli şekillere kıyasla düşük olacaktır. Çökme yoğunluğunun verdiği en önemli bilgi tozların preslenmesi öncesinde kalıpta ulaşılacak en düşük hacim değerini göstermesidir. Tozların çökme yoğunluğu ölçümleri MPIF 46 standardı [112] baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre dökme yoğunluk değerleri 4.0 g/cc ’nin altındaki tozlar için 50 cm^3 ’lük silindirler içerisinde 25 g numune miktarı ve 4.0 g/cc ’nin üstündeki tozlar için ise 100 cm^3 ’lük silindirler içerisine konan 100 g toz numuneyle, yaklaşık dakikada 20 vuruşlu çökme

yoğunluk ölçer (Quantachrome, Dual Autotap) cihazında 3000 vuruş sonrasında elde edilmiştir. Çökme yoğunluk toz ağırlığının son hacime bölünmesiyle elde edilmiştir. Ölçümlerde aynı tozdan örneklenen 5 numunene ölçümü sonucunda standart sapmanın % 2'nin altında kalmasına dikkat edilmiştir.

4.1.4 Piknometre Yoğunluğu

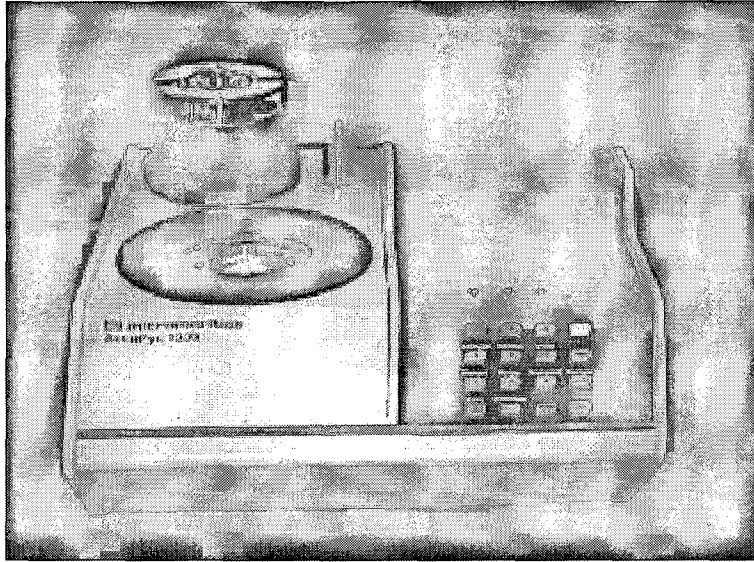
Piknometre yoğunluğu tozun gerçek yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Toz harmanının gerçek yoğunluğu iç yapıda bulunabilecek gözenek ya da empürüteler nedeniyle teorik yoğunluktan sapma gösterebilir. Bu bakımdan, toz metalurjisinde dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden biri olan piknometre yoğunluğu bir bakıma yola ne tür bir malzemeyle çıktığımızı gösterir. Deneyler sırasında tozların gerçek yoğunluk ölçümleri helyum gaz piknometresi (Micromeritics, Accupyc 1330) ile gerçekleştirilmiş olup ekipmanın görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir.

4.1.5 Yüzey Alanı

Kaplama yapılacak W tozların yüzey alanı ölçümü azot adsorbsiyonu ile çalışan BET (Braunauer, Emmet, Teller) ünitesi (Coulter, SA-3100) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun dışında diğer tozlar için üretici firma spesifikasyonları ya da tozun parçaçık boyut dağılımı ve şekil indeksinden yararlanarak hesaplanan yüzey alanı değeri göz önünde bulundurulmuştur.

4.1.6 Kimyasal Bileşim

Deneyler sırasında kaplama şartlarının optimizasyonu sırasında Cu analizine ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla kaplanmış tozların ve kaplama artık çözeltilerinin kantitatif elemental analizleri yaş analiz prensipleriyle yapılmıştır. Buna göre Perkin-Elmer™ 3030, atomik absorbsiyon spektrometresi kullanılarak Cu tayini yapılmıştır. Cu kaplanmış tozların çözömlendirilmesi 1:1 nitrik asit + H₂O₂ ilavesiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Toz yoğunluk ölçümlerinde kullanılan gaz piknometresi.

4.1.7 X-Işınları Difraksiyon Çalışmaları

Deneyler sırasında başlangıç olarak seçilen W ve Cu tozlarının ve ön işlemler sonrasında 90W-10Cu ve 50W-50Cu bileşimlerinde elementel karışım ve kaplama suretiyle hazırlanan tozların X-Işınları difraktogramları çekilmiştir. Cu K_{α} ve Co K_{α} ışınımları kullanılarak elde edilen difraktogramlarından bu tozların karakterizasyonunda yararlanılmıştır.

4.2. Karışım / Bileşim Hazırlama

4.2.1. Örnekleme ve Karıştırma

Elemental ya da ön işleminden geçirilmiş tozlar presleme öncesinde hedeflenen alaşım bileşimini oluşturacak şekilde 0.001 hassasiyetinde terazi kullanımı ile tartılmışlardır. Eğer sisteme preslemeyi kolaylaştıracak polimerik bir katkı gerekliyse bu katkı da bu aşamada ilave edilmiş ve tüm girdiler Turbula karıştırıcıda (Glen Mills, T2C) en az 20 dakika süreyle karıştırılmıştır. Karıştırması yapılacak olan toz miktarına göre karıştırma kabının büyüklüğü seçilmiştir Buna göre karıştırılacak tozun kap hacminin yaklaşık %50'si civarında olmasına özen gösterilmiştir. Herhangi bir segregasyona sebep vermemek için karıştırma sonrasında kapların çalkalanmamasına dikkat edilmiştir. Karıştırma işlemi sonrasında yapılan görsel incelemelerle bünyede aglomerasyon olup olmadığı tetkik edilmiş ve problemsiz

sistemler presleme işlemine kadar hava almayacak şekilde sızdırmazlıkları sağlanan kaplarda korumaya alınmışlardır.

4.2.2 Öğütme ve Homojenizasyon

Özellikle karşılıklı çözünürlükleri bulunmayan ya da çok az seviyede çözünürlük gösteren sistemlerin yoğunlaşma davranışı, alaşım bileşiminin hazırlanma yöntemine oldukça duyarlıdır. Homojenliğin artması sinterleme yoğunlaşmasını teşvik eder. sadece başlangıç tozların birarada karıştırılması durumunda W'a göre daha büyük parça boyutu olan Cu'ın sıvı faz sinterlemesi sırasında oluşturacağı sıvı havuzları sinterleme yoğunlaşmasını olumsuz yönde etkilemesi beklenen bir durumdur. Gene parça boyutu küçük olan W tozunun aglomere olma eğilimi yüksektir ve bu durum homojen bir karıştırma için dezavantaj yaratmaktadır. Bu nedenle tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için aglomerasyon kırıcı öğütme, yüksek enerjili öğütme ve toz kaplama işlemleri uygulanmıştır.

4.2.2.1 Aglomerasyon Kırıcı Öğütme

Küçük parça boyutları nedeniyle W tozları aglomerasyon eğilimi yüksek tozlardır. Aglomerasyon, karıştırma işlemleri sırasında heterojen bir dağılıma yolaçması ve bu durumun sinterleme sırasında yarattığı düzensiz olmayan yoğunlaşma nedeniyle arzu edilmeyen bir durumdur. Bu nedenle W tozları, ASTM B859-95 standardına [113] göre aglomerasyon kırıcı öğütmeye tabi tutulmuşlardır. Buna göre W ağır alaşımlarından yapılmış 20 cm boyunda ve yaklaşık 1 cm çapındaki silindir çubuklar ve tozlar yaklaşık 2000 cm³'lük bir silindirik kap içerisinde kuru olarak işlenmişlerdir. İşlem şartları çubuk/toz ağırlık oranı 10:1 olacak şekilde 1 saat süreyle ve dairesel hareket sırasında gravitasyon etkisiyle ilk çubuğun düştüğü hızda (yaklaşık 100 devir/dk.) gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.2 Atritör Ortamında Öğütme İşlemleri

Atritör öğütmesi bir mekanik alaşımlama süreci olup, sözkonusu yüksek enerjilik öğütme sırasında parçacıkların bir döngü içerisinde deformasyon sertleşmesi, kırılması ve yeniden soğuk kaynaşması gerçekleşir. Bu süreçte daha sünek olan parçacıklar genelde daha sert olan parçacıklar etrafında deforme olurken sonuçta; ince, homojen bir kompozit toz oluşumuna neden olur.

Deneysel çalışmalarda Union ProcessTM firmasının 01-HD tipi atritör kullanılmıştır. Prensip olarak bu cihaz, bir tank içerisinde düşey ekseninde 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 cm³ kapasiteli tank ve öğütücü ortam olarak çelik bilyalar seçilmiştir. Sıvı ortam olarak etil alkol kullanılmıştır. Tank hacminin 1/3' ü kadar etilalkol ve 1/3'ü kadar öğütücü bilya ile 250 gr. toz karışımından oluşan sistem, 1 saat süre ile 300 ve 600 d/dk'lık hızda çalıştırılmıştır. İşlem sonunda alkol + toz karışımları alkolün uçurulması amacıyla etüvde kurutulmuşlardır. Sözkonusu toz karışımları daha sonra elektrikli havanda 15 dk. karıştırılmışlardır. Bu şekilde elde edilen karışımlar, vakum altında paketlenerek bir sonraki işlemler için koruma altına alınmışlardır. Bu amaçla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda başlangıç W tozlarının ve W5Cu, W10Cu ve W15Cu bileşimleri bu kapsamda işlenmişlerdir.

4.2.2.3 Düzlemsel Bilyalı Değirmen (PBM)

Sistem yatay ekseninde bir destek üzerine oturtulmuş dört kavanoz boşluğunu içermektedir. Bu boşluklara, içerisine öğütücü ortam ve öğütülecek malzeme yüklenmiş alümina kavanozlar yerleştirilir. Sistem karşılıklı iki ya dört kavanozla çalışabilmektedir. Cihazın en üst hız sınırı 360 d/dk olup çalışma prensibi kavanozlar kendi eksenleri etrafında soldan sağa doğru dönerken, bu kavanozları taşıyan destek diski sağdan sola doğru dönmektedir. Bu sistemdeki öğütücü toplar, yerçekimi ve merkezkaç prensiblerine göre çalışan diğer top değirmenlerine göre daha fazla enerji yüklüdürler. Çünkü kavanozun dönüş yönünde iç duvara yakın olarak dönen ve hız sebebiyle kinetik enerji yüklü öğütücü ortam bilyaları, destek diskinin yolaçtığı merkezkaç kuvveti ile iç duvardan kopmakta ve bu sırada etkili merkezkaç kuvveti yerçekimine bağlı olarak ivmelenmeden yaklaşık yirmi kat daha büyük değerlere

ulaşmaktadır. Bu sebeple gezegen bilyalı öğütme sistemi yüksek hızlarda kısa zamanlar için etkili bir öğütme sistemidir.

Fritsch™ "Pulverisette 5" gezegen bilyalı öğütücüsü, atritörle karşılaştırmalı olarak ikincil bir yüksek enerjili öğütme sistemi olarak seçilmiştir. Bu sistemde gerçekleştirilen çalışmalarda, atritör öğütmesi yapılan aynı toz ve toz karışımlarındaki W-Cu sistemlerinin birlikte öğütülmesi hedeflenmiştir.

4.2.3 Toz Kaplama

Homojen bir toz karışımının en ideal şekli bir çok araştırmacının belirttiği gibi tozların alaşım bileşiminde homojen olarak kaplanmasıdır. Böyle bir kaplamanın elde edilebilmesi için yapılan deneysel çalışmalarda üç değişik kaplama yöntemi denenmiştir. Bunlar sırasıyla akımsız (otokatalitik) kaplama, elektrolitik kaplama ve plazma kaplamadır.

4.2.3.1 Akımsız Kaplama

Bu yöntemle bakır kaplama formaldehit esaslı kaplama banyosunda gerçekleştirilmiştir. Sisteme bakır girdisi sülfat formunda yapılmış olup çözeltinin asidite ve sıcaklığı optimize edilerek karıştırma suretiyle askıda tutulan volfram parçacıklarının üzerinde homojen bakır birikimi hedeflenmiştir. Bu amaçla çözelti sıcaklığı, asidite, etkileşim süresi ve karıştırma hızı değişken olarak seçilmiştir

4.2.3.2 Elektrolitik Kaplama

Volfram tozlarının elektrolitik olarak bakır kaplanması amacıyla membranlı elektroliz hücresi seçilmiştir. Cu katot ve Pb anotdan kurulan elektroliz hücresinde 15 g/l Cu ve 50 g/l H₂SO₄ yüklemesi yapılmıştır. Volfram tozları katotun bulunduğu bölgede karıştırılmak suretiyle askıda tutulmuştur.

4.2.3.3 Plazma Kaplama

Volfram tozlarının bakır kaplanması konusunda alternatif olarak denenilen bir diğer yöntem fiziksel buhar birimi (PVD) olmuştur. Bu yöntemde katodik ark PVD prensibine göre çalışan kaplama ünitesi içerisinde özel olarak hazırlanan 4 bıçaklı döner bir aparat kullanılmıştır. Cu katot karşısında dönen aparat içerisinde serbest

düşüş hareketi yapan volfram tozlarının oluşan Cu plazmasıyla teması neticesinde kaplanması hedeflenmiştir.

4.3 Toz Presleme

Alaşım bileşimine göre hazırlanmış homojen toz karışımlarını sinterleme öncesinde optimum paketlenme ve ham mukavemet değerlerine ulaştırabilmek için hidrolik pres kullanımıyla direngen kalıplar içerisinde şekillendirilmiştir. Değişik bileşim ve önişlem etkilerine sahip toz gruplarının artan basınç altında sıkıştırılabilirlikleri ham yoğunluk değerlerine kıyasla eğriler halinde elde edilmiş ve bu ön çalışmaya değişik miktarlardaki bağlayıcı katkılarının etkisinde dahil edilmiştir. Özellikle bakır içeriği düşük bileşimlerde yaşanan presleme problemleri etilenbisteramid (Acrawax™) katkılarıyla bertaraf edilmiştir. Önetüdler neticesinde presleme sırasında 150 MPa ve 400 MPa gibi iki değişik basınç değerinin kullanılmasına karar verilmiştir. Presleme işlemleri hidrolik el presi Carver™ ve Gaspar™ hidrolik preslerinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sırasında 12.74 mm çapında 10mm yüksekliğinde silindirik şekilli direngen kalıpların kullanılmıştır. Preslenen düzgün şekilli numunelerin ham yoğunluk değerlerinin tespiti hassas boyutsal ölçümler sonucunda, sözkonusu bileşimin teorik yoğunluğa oranı cinsinden hesaplanmıştır. Bileşimlerin teorik yoğunluğunun hesaplanmasında karışımlar kuralının tersi ile ifade edilen formül 4.1 kullanılmıştır.

$$\rho_t^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{\% \omega_i}{\rho_i} \quad (4.1)$$

Burada;
 ρ_t : Karışımın teorik yoğunluğu
 ρ_i : i'inci bileşenin yoğunluğu
 $\% \omega_i$: i'inci bileşenin ağırlıkça yüzdesidir.

4.4 Yüksek Sıcaklık İşlemleri

4.4.1 Tozların Yüksek Sıcaklık Davranışları

Farklı yöntemlerle hazırlanmış olan tozların artan sıcaklık karşısında gösterdikleri davranışların tespiti amacıyla kontrollü atmosfer altında DTA çalışmaları yapılmıştır.

DTA özellikle metallerin ergime noktalarının tespitinde, alaşımların solidüs ve liküdüs sıcaklıklarının tespitinde, özellikle sıvı faz sinterleme sistemlerinde optimum sinterleme sıcaklığının tespitinde, alaşım ya da metal karışımlarının ısıtılmasında sırasında sıvı oluşumunun tahmin edilmesinde ve bilinen malzemelerin saflık derecesinin tahmininde sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Deneyler için 1500 °C'a kadar ısıtılabilen ve normal atmosfer dışında azot ve argon gazı altında da çalışabilen SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA (TA Instrument™) cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla seçilen 85W-15Cu bileşimi için, elemental olarak karıştırılmış W ve Cu tozlarının karışımı, atritör ortamında 8 saat öğütülmüş aynı bileşimdeki başlangıç tozlar ve W tozu üzerine akımsız kaplama yöntemiyle % 15 Cu kaplanmış toz karışımı, DTA cihazında N₂ atmosferinde 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızında 1250°C a kadar ısıtılmış ve soğutulma ısıl işlemine tabi tutulmuştur.

4.4.2 Önsinterleme

Önsinterleme aşaması genel olarak üç amaçla uygulanmıştır. Bunlardan ilki; şayet varsa, presleme öncesinde yapıya katılan polimerik katışıkların bünyeden uzaklaştırılmasıdır. Söz konusu katışıkların bünyeden uzaklaştırılması sıcaklığın çok yavaş artırılması suretiyle çok uzun sürelerde gerçekleşmesi gereken bir süreçtir. Aksi halde bu katkılar bünyeden hızlı bir şekilde uzaklaşırken toz parçacık konumlarının yerlerinden oynamasına ve bünyede çatlakların oluşumuna neden olacaktır. Böylesi çatlakların ileri seviyede sinterleme sırasında bile giderilmesi çok güçtür. İkincil amaç, önışlemler sırasında oluşabilecek oksit filmlerinin redüklenmesi suretiyle sinterlemeye temiz yüzeylerle girmektir. Üçüncül amaç ise önsinterleme sonrasında yapılacak karakterizasyon ve sinter fırınına taşıma sırasında bünyelerin zarar görmeyecek ham bir mukavemet değerine ulaşmasıdır.

Dolayısıyla önsinterleme sıcaklığı, bağlayıcı giderme işlemi sonrasında redüksiyonun yapılabileceği ve parçada ham bir mukavemetin oluşabileceği bir noktaya ulaşmalıdır. Bu amaçla, önsinterleme işlemleri için 1000°C'a kadar dış ısıtmalı, kontrollü atmosfer şartlarında çalışabilen Inconel™ düşey retort sistemi kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Sinterleme çalışmalarında kullanılan yatay tüp fırın.



Şekil 4.5 Yatay tüp fırının penceresinden gerçek zamanlı görüntü almak için kullanılan elektronik sistem.

4.4.3 Sinterleme

Numunelerin sinterleme işlemleri CMTM kontrol atmosfer yatay tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Şekil.4.4’de görülen fırın, geçirimsiz bir alümina tüpün, MoSi₂ ısı elamanlarıyla dışarıdan ısıtılması prensibine dayanmaktadır. Söz konusu fırında ticari saflıkta H₂, N₂, Ar ve bu gazların kombinasyonlarıyla oluşan atmosfer şartlarında kontrollü ısıtma ile istenilen rejim ve sıcaklıklarda sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncesinde B tipi ısıl çift yardımıyla fırının sıcak zon

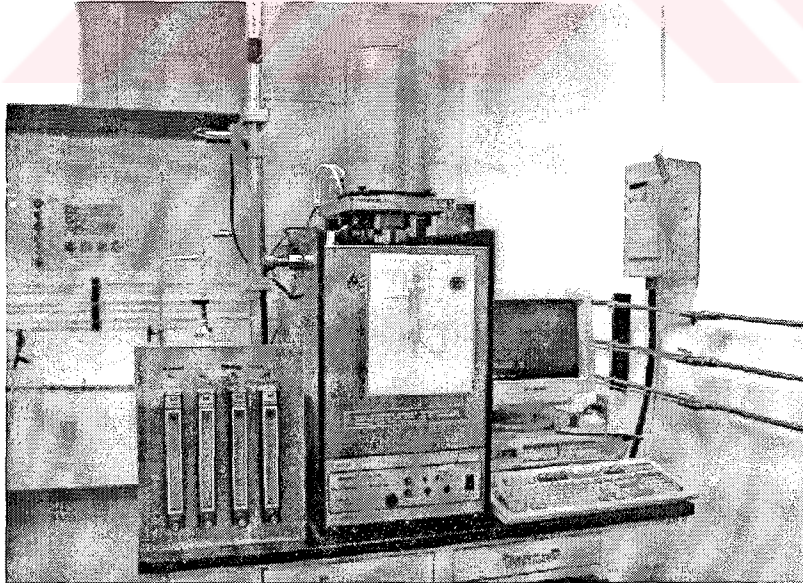
karakterizasyonu yapılmıştır. Buna göre ± 5 °C hasasiyetindeki yaklaşık 10 cm'lik bir sıcak zon tespit edilmiştir. Grup halinde sinterlenen tüm numunelerin bu zon içerisinde kalmasına özenle dikkat edilmiştir.

Sinterleme işlemi gerçekleştirilecek numune sistemleri bu fırında 1050°C ile 1350°C sıcaklıkları arasında değişen rejim ve atmosferlerde ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Genelde ısıtma hızı 10°C/dk ve izotermal sinterleme süresi 1 saat olarak seçilmiştir.

Gene aynı fırında özel aparatların kullanımıyla, sinterlenen numunelerin gerçek zamanda değişimleri, gözlenebilmektedir. Bu amaçla Şekil 4.5'de şematik çizimi verilen sistem, sinterlenen numunelerin kuartz pencereden video görüntülerinin gözlenmesi ve karşılaştırmalı yorumlanması amacıyla kullanılmıştır.

4.4.4 Dilatometre Çalışmaları

Sinterleme sırasındaki boyutsal çekilmenin sıcaklığa bağlı olarak anlık olarak tespiti için düşey dilatometre kullanılmıştır. Dilatometrik etüdler özellikle sıvı faz sinterleme yoluyla üretilen sistemlerde, sinterleme dinamiğini takip etmek için çok faydalıdır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda Anter™, Uniterm 1161 dilatometresi kullanılmıştır. Sinterlemenin gerçekleştiği, düşey tüp, numune bölümü ve yükseklik takip çubuğu yüksek yoğunluktaki alümina malzemeden yapılmıştır.



Şekil 4.6 Yüksek sıcaklık deneylerinde kullanılan dilatometre cihazı.

Yükseklik takip çubuğunun karşıt ağırlığı olarak 10 g'lık bir yük seçilerek söz konusu çubuğun sinterleme sırasında numune üzerinde etkili olabilecek bir basıncın önüne geçilmiştir. Sistem, yükseklik takip çubuğunun yer değişimini foto-optik sensör ile algılayıp elektrik sinyaline çeviren mikro ölçekte bilgisayar sistemiyle bağlantılıdır. Numune tutucu bölümüne yakın olan bir bölümde konumlanan S-tipi ısı çifti ile numune sıcaklığı ± 2 °C hassasiyetinde kontrol edilmektedir. Sistemin görüntüsü Şekil. 4.6'da verilmiştir.

4.5. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

4.5.1 Yoğunluk Ölçümleri

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine (4.2) göre yapılmıştır. Buna göre yoğunluğu bilinen bir sıvı içerisinde numunenin kuru ve askıdaki ağırlığından yola çıkarak aşağıda verilen formüle göre yoğunluklar hesaplanmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta numunenin vakum altında parafin ya da benzeri bir malzeme ile emprenye edilmesi gerekliliğidir. Aksi takdirde açık porozite, ölçüm yapılan sıvı tarafından çoğu zaman ıslatılabilir ve yanlış ölçüm elde edilebilir.

$$\rho_s = \frac{\omega_1 \cdot \rho_l}{\omega_2 - \omega_3 + \omega_4} \quad (4.2)$$

Burada; ρ_s : Numunenin sinterlenmiş yoğunluğu (g/cc)

ω_1 : Numunenin kuru ağırlığı (g)

ω_2 : Numuneyi parafin emdirme sonrasındaki ağırlığı (g)

ω_3 : Numunenin sıvıdaki ağırlığı (g)

ω_4 : Askı ağırlığı (g)

ρ_l : İçinde ölçüm yapılan sıvının yoğunluğu (g/cc)'dur.

Numunelerin sinterleme öncesindeki ham yoğunluk ölçümleri ise “4.3 Toz Presleme” bahsinde de belirtildiği gibi, numunelerin düzgün şekilli olmalarından istifade edilerek hassas hacim ve ağırlık hesaplamalarıyla tespit edilmiştir.

4.5.2 Elektrik İletkenliği Ölçümleri

Elektrik iletkenliği ölçümleri eddy akımları prensibine göre çalışan Sigmatest 2.067 ekipmanı kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Buna göre algılayıcı yardımıyla silindirik numunelerin alt ve üst yüzeylerinden yapılan ölçümler standart Cu numunesinin değeriyle oranlanarak % IACS cinsinden iletkenlik değerleri elde edilmiştir.

4.5.3 Metalografi ve Mikroyapısal Karakterizasyon

Mikroyapısı incelenecek olan numunelerden sinterlenmiş olanları Buehler™, Isomet 2000 ekipmanında elmas disk kullanımı ile 400g yük ve 1000 devir/dk. hızında, soğutularak kesilmiştir. Reçineye alındıktan sonra 320-1200 numara SiC zımparalar ile zımparalanan yüzeyler, yüksek devirli diskde alümina solüsyonu ile parlatılmıştır. W ve Cu metalleri arasında kontrastın yüksek olması nedeniyle herhangi bir dağlayıcı reaktif uygulanmamıştır.

Kesit incelemesine tabi tutulan tozlar ise ısı etkiyle şeffaflaşan polimer esaslı toz ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen şeffaf reçineye gömülü tozların yüzeyleri yukarıda anlatıldığı gibi diğer numunelerle aynı şartlarda hazırlanmışlardır.

Bu şekilde hazırlanan numuneler optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopunun ikincil elektron ve geri saçılan elektron modlarında değişik büyütmelerde incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskop çalışmaları gerekli bölümlerde, analiz ünitesi yardımıyla değişik büyütmelerde elde edilen noktasal ve bölgesel analizlerle desteklenmiştir.

Önsinterlenmiş numunelerin mukavemetleri numune hazırlama işlemleri için yeterli olmadığından, bu numunelerden elde edilen kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir.

4.5.4 Mekanik Özellikler

Mekanik özellikleri tespit etmek amacıyla numunelerin sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre Rockwell B skalasında gerçekleştirilen 8 ölçümün en düşük ve en büyük olanları dışarıda bırakılmak suretiyle kalan 6 verinin aritmetik ortalaması tespit edilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1 Deneylerde Kullanılan Başlangıç Tozlar ve Özellikleri

Deneyler sırasında başlangıç olarak iki farklı volfram ve yine iki farklı bakır tozu seçilmiştir. Bu tozların özellikleri Tablo 5.1’de özetlenmiş olup bu tozlara ait mikroyapı fotoğrafları ise Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Bu tablo ve şekilden de görülebileceği gibi volfram tozları (W1 ve W2) farklı parçacık boyut dağılımlarına sahip ve üretim yöntemi neticesinde poligonal şekildedir [114]. Bakır tozları (Cu1 ve Cu2)’da farklı üretim yöntemlerinin izlerini gerek özellik gerekse de görünüm itibarıyla yansıtmaktadırlar.

Genellikle deneysel çalışmaların büyük bir kısmında W1 ve Cu1 tozları kullanılırken, W2 ve Cu2 tozları karşılaştırma deneylerinde daha ince tozların etkilerini gözlemek için kullanılmıştır.

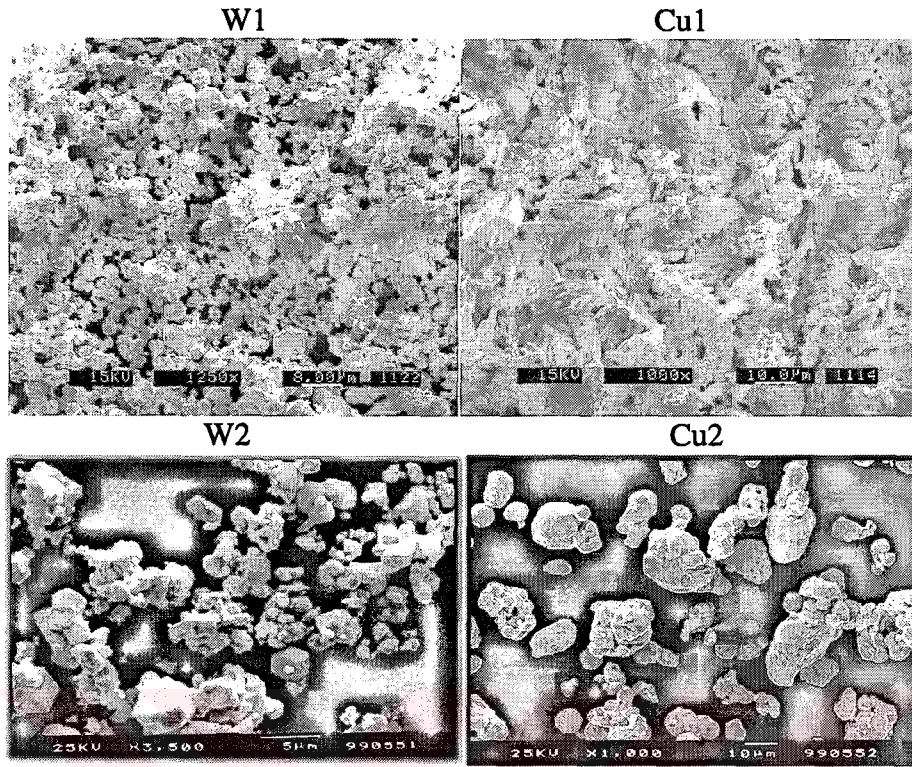
Tablo 5.1 Deneylerde kullanılan başlangıç tozların özellikleri.

Toz	Parçacık Boyut Dağılımı (μm)			Dökme Yoğunluk (g/cm^3)	Çökme Yoğunluk (g/cm^3)	Piknometre Yoğunluğu (g/cm^3)	Üretim Yöntemi ve Şekli
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀				
Volfram 1 (W1)	2.4	6.2	10.8	4.05	6.06	19.12	İndirgeme Poligonal
Volfram 2 (W2)	0.9	2.9	6.1	3.96	5.92	19.18	İndirgeme Poligonal
Bakır 1 (Cu1)	9.4	20.9	42.2	1.29	1.77	8.85	Elektrolitik Dendritik
Bakır 2 (Cu2)	8.5	13.1	17.4	3.39	2.44	8.45	Atomizasyon Küremsi

5.2 Volfram Tozlarının Bakır ile Kaplanma Etüdları

Volfram tozlarının bakır ile kaplanması için Akımsız Kaplama (E), Elektrolitik Kaplama (EK) ve Fiziksel Buhar Birikimi (PVD) yöntemleri denenmiştir.

5.2.1 Akımsız Kaplama (E): Bu yöntemle bakır kaplama formaldehit esaslı kaplama banyosunda gerçekleştirilmiştir. Sisteme bakır girdisi sülfat formunda yapılmış olup



Şekil 5.1 Deneylerde kullanılan başlangıç tozların görüntüleri.

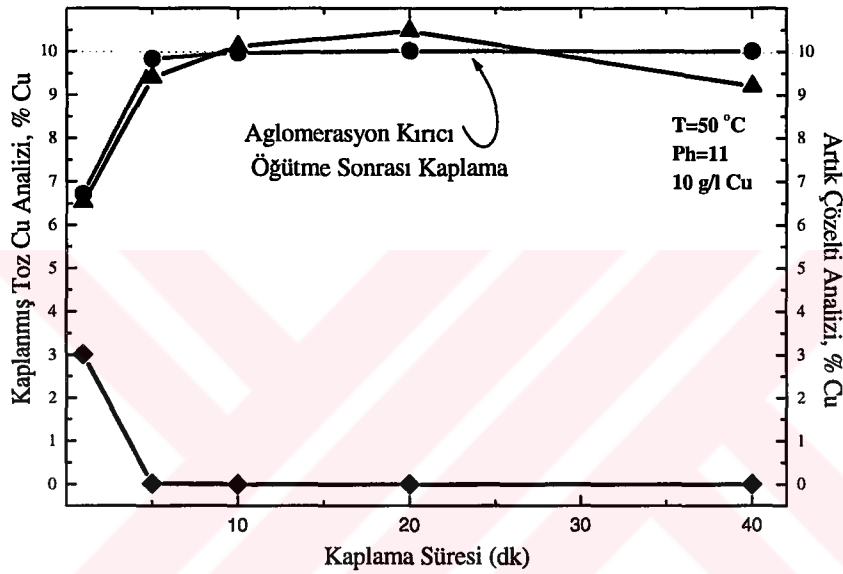
(W1: Kalın W tozu, Cu1: Dendritik Cu tozu,
W2: İnce W tozu, Cu2: Atomize Cu tozu)

çözeltinin asidite ve sıcaklığı optimize edilerek, karıştırma suretiyle askıda tutulan volfram parçacıkları üzerinde homojen bakır birikimi hedeflenmiştir. Bu amaçla çözelti sıcaklığı, asidite, etkileşim süresi ve karıştırma hızı değişken olarak seçilmiştir.

Toz kaplama çalışmaları öncesinde seçilen örnek banyo bileşiminde, çubuk şeklindeki W metalinin kaplanmasına çalışılmıştır. Uygun kaplama şartları sağlandığında gri rekli W yüzeyi üzerinde kırmızı renkte ve kolay kolay sıyrılmayan Cu kaplama tabakası elde edilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde diğer parametreler sabit tutularak toz kaplama işlemine geçilmiştir. Deneylerde kullanılan kaplama banyo bileşimi olarak 15g/l CuSO_4 , 40 g/l Rochel tuzu, 6 ml/l formaldehit seçilmiştir.

Deneylerde kullanılan kaplama çözeltileri, sonuç bileşime girecek şekilde net metalik Cu karşılığı bakır sülfat zengini olarak hazırlanmıştır. Kaplama sırasında volfram tozları (W1) çözelti ile sürekli temas halinde bulunabilecekleri bir hızda karıştırılmış

olup uygun sıcaklık ve asidite koşullarında otokatalitik olarak başlayan kaplama reaksiyonu zamana bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Kplama verimi tüklenmiş kaplama banyosunun ve kaplanmış tozların zamana bağlı olarak yaş analizleri ile takip edilmiştir. 10g/l Cu^{++} yüklemesi için kaplama süresi ve verimi ilişkisinin optimizasyonu Şekil.5.2’de verilmiştir. Kaplanmış tozlar deiyonize su ile yıkanmış ve alkol çözeltisi içerisinde kurutularak korumaya alınmıştır. Bu tozların Cu miktarları yaş analiz yöntemleriyle saptanmış ve taramalı elektron mikroskobu kullanımı ile karakterize edilmişlerdir. Bu analizlerde hedef bileşimlere çok yakın miktarlarda Cu içerikleri tespit edilmiştir.



Şekil 5.2 Akımsız Cu kaplama süresine bağlı olarak kaplama verimi.

5.2.2 Elektrolitik Kplama

Volfram tozlarının elektrolitik olarak bakır kaplanması amacıyla membranlı elektroliz hücresi seçilmiştir. Cu katot ve Pb anotdan kurulan elektroliz hücresinde 15 g/l Cu ve 50 g/l H_2SO_4 yüklemesi yapılmıştır. Volfram tozları katotun bulunduğu bölmede karıştırılmak suretiyle askıda tutulmuştur. Hücreye 200 A/m^2 akım uygulanmıştır. Kplama işlemi 1 saat sürmüştür. İşlem sonunda filtre ile ayrılan tozlar deiyonize suyla yıkandıktan sonra alkol içerisinde kurutulmuşlardır. Bu tozlardan yaş analiz ile yapılan Cu tayini neticesinde ppm (milyonda bir) mertebesinde bakıra rastlanmıştır.

5.2.3 Fiziksel Buhar Birikimi (PVD)

Volfram tozlarının bakır kaplanması konusunda alternatif olarak denenen bir diğer yöntem fiziksel buhar birimi olmuştur. Bu yöntemde katodik ark PVD prensibine göre çalışan kaplama ünitesi içerisinde özel olarak hazırlanan 4 bıçaklı döner bir aparat kullanılmıştır. Cu katot karşısında dönen aparat içerisinde serbest düşüş hareketi yapan volfram tozlarının, oluşan Cu plazmasıyla teması neticesinde kaplanması hedeflenmiştir. Optimum şartların belirlenmesinden sonra yapılan deney 1.6×10^{-4} torr basınçta ve 100 A katot akımı koşullarında 20 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Bu tozlar üzerinden yapılan yaş analiz ölçümlerinde % 0.057 Cu tespit edilmiştir

Bu deneyler neticesinde en olumlu yöntemin akımsız kaplama olduğuna karar verilmiş ve hedeflenen bileşimdeki kompozit tozlar alternatif kaplama yöntemi olmaksızın sadece bu yöntemle hazırlanmışlardır.

5.3 Alaşım Bileşimlerinin Seçilmesi ve Hazırlanması

5.3.1. Akımsız Bakır Kaplama ile Volfram Bakır Kompozit Tozlarının Hazırlanması

Literatürdeki veriler ışığında seçilen 95W5Cu, 90W10Cu, 85W15Cu, 75W25Cu, 60W40Cu ve 50W50Cu hedef bileşimleri, aglomerasyon kırıcı öğütmesi sonrasında W1 tozunun üzerine akımsız kaplama yöntemine göre kaplanarak koruma altına alınmışlardır. İlk olarak 95W-5Cu ile 85W-15Cu aralığındaki yapılan birincil çalışmalar sonrasında deneysel çalışmalar kaplamanın etkisini daha rahat takip edebilmek amacıyla daha fazla bakır içeriğinin yer aldığı 90W-10Cu- ile 50W-50Cu bileşim aralığına kaydırılmıştır.

5.3.2 Değişik Yöntemler Kullanılarak Alternatif Tozların Hazırlanması

Kaplanmış kompozit tozların performans değerlendirilmelerinde kullanılmak üzere 3 değişik kombinasyonda karşılaştırma setleri hazırlanmıştır. Tüm bu işlemlerden geçen tozların kodları Tablo 5.2’de özetlenmiştir.

Tablo 5.2 Değişik aşamalar halinde hazırlanan tozların geçirdikleri işlemler ve kodları.

Sistem/Proses	Elemental Karışım	Kod	Aritör Öğütmesi	Kod	DBD Öğütmesi	Kod	Akımsız Kaplama	Kod
95W+5Cu	(95W1+5Cu1)	EM5 kalın	1 saat (95W1+5Cu1)	A51	1 saat (95W1+5Cu1)	B51	95 W1+ 5Cu (kaplama)	E5
			2 saat (95W1+5Cu1)	A52	2 saat (95W1+5Cu1)	B52		
			4 saat (95W1+5Cu1)	A54	4 saat (95W1+5Cu1)	B54		
			8 saat (95W1+5Cu1)	A58	8 saat (95W1+5Cu1)	B58		
90W+10Cu	(90W1+10Cu1)	EM10 kalın	1 saat (90W1+10Cu1)	A101	1 saat (90W1+10Cu1)	B101	90W1 + 10Cu (kaplama)	E10
	(90W2+10 Cu2)	EM10 ince	2 saat (90W1+10Cu1)	A102	2 saat (90W1+10Cu1)	B102		
			4 saat (90W1+10Cu1)	A104	4 saat (90W1+10Cu1)	B104		
			8 saat (90W1+10Cu1)	A108	8 saat (90W1+10Cu1)	B108		
85W+15Cu	(85W1+15Cu1)	EM15 kalın	1 saat (85W1+15Cu1)	A151	1 saat (85W1+15Cu1)	B151	85W1+ 15Cu (kaplama)	E15
			2 saat (85W1+15Cu1)	A152	2 saat (85W1+15Cu1)	B152		
			4 saat (85W1+15Cu1)	A154	4 saat (85W1+15Cu1)	B154		
			8 saat (85W1+15Cu1)	A158	8 saat (85W1+15Cu1)	B158		
75W+25Cu							75W1 + 25Cu (kaplama)	E25
60W+40Cu							60W1 + 40Cu (kaplama)	E40
50W+50Cu	(50W2+50Cu2)	EM50 kalın					50W1+ 50Cu (kaplama)	E50

5.3.2.1 Elemental Karışım

Üreticiden temin edildikten sonra işlem görmemiş başlangıç tozlarından oluşan bu sette sözkonusu tozlar, alaşım bileşimine göre tartıldıktan sonra turbula karıştırıcıda 20 dk. süre ile işlenmişlerdir. Bu bileşimlerden W1 ve Cu1 tozlarından hazırlanan karışımlar “EM kalın”, W2 ve Cu2 tozlarından hazırlanan karışım ise “EM ince” olarak metin içinde anılmıştır.

5.3.2.2 Atritör Öğütmesi

Bu sette 95W5Cu, 90W10Cu ve 85W15Cu bileşimindeki tozlar 1, 2, 4 ve 8 saat süre ile atritörde etil alkol çözeltisi içerisinde öğütülmüşlerdir. Bu işleme tabi tutulan tozlar A kodu ile isimlendirilmiştir.

5.3.2.3 Düzlemsel Bilyalı Değirmen Öğütmesi

Atritör öğütmesi setine paralel olarak 95W5Cu, 90W10Cu ve 85W15Cu bileşimindeki tozlar 1, 2, 4 ve 8 saat süre ile düzlemsel bilyalı değirmende (PBM) etil alkol çözeltisi içerisinde öğütülmüşlerdir. Bu işleme tabi tutulan tozlar B kodu ile isimlendirilmiştir.

5.4 Toz Hazırlama İşlemlerinin Karşılaştırmalı Karakterizasyonu.

5.4.1 Mikroyapısal Karakterizasyon

Bu kapsamda ilk olarak her biri 85W-15Cu bileşimini oluşturacak şekilde hazırlanan EM15, A158, B158 ve E15 tozları presleme sonrası kırık yüzeyleri üzerinde taramalı elektron mikroskobu ve analiz ünitesinden faydalanarak mikroyapısal etüdler gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında numunelerin aynı bölgesinden hem ikincil elektron görüntüsü (SEI) hem de gerisaçılan elektron görüntüsü (BEI) 1000X ve 5000X büyütmelerinde elde edilmiş karşılaştırmalı olarak metinde verilmiştir.

Volfram ve bakırın atom ağırlıkları arasındaki büyük farklılık özellikle BEI modunda önemli bir kontrast farkı yarattığından mikroyapıdaki volfram ve bakır dağılımlarının daha net ayırt edilmesi sözkonusu olmuştur.

Şekil A.1 ve Şekil A.2’de 85W15Cu bileşimindeki elementel karışım olarak hazırlanan EM15 kalın numunesine ait 1000X’de elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri karşılaştırmalı olarak SEI ve BEI modunda görülmektedir. Başlangıç W1 ve Cu1 tozlarından hazırlanan bu karışımın SEI görüntüsü yoğunlukla poligonal volfram tanelerinden oluşmaktadır. W’ a göre sünek karakterli olan dendritik şekilli Cu tozları, W tozlarının arasına hapsolmuştur. BEI görüntüsü incelendiğinde yüksek atom ağırlığının neticesi olarak açık renkli W tanelerine göre koyu renkli görünen Cu parçacıklarının dağılımı daha net görülmektedir.

Şekil A.3 ve Şekil A.4’de aynı numuneye ait daha yüksek büyütmede elde edilen görüntüler verilmiştir. BEI görüntüsünden W parçacıklarıyla , Cu parçacıkları arasındaki mesafe daha rahat takip edilmektedir. Bu numuneden 50X, 1000X ve 5000X’de elde edilen genel EDS analizleri Tablo 5.3’de belirtilmiştir. Özellikle 50X’de elde edilen analiz alaşım bileşimine yakın iken yüksek büyütmelerde sapma çok fazlalaşmaktadır.

Şekil A.5 - Şekil A.8 arasında verilen görüntüler ise atritörde 8 saat süreyle öğütülen A158 numunesine aittir. Şekil A.5 ve Şekil A.6’dan takip edilebileceği gibi işlemdeki deformasyonun etkisiyle toz parçacık şekillerinde önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Genelde tabakalı bir mikroyapı görüntüsü hakimdir. Şekil A.7 ve Şekil A.8’de verilen daha yüksek büyütmede elde edilmiş görüntüler incelendiğinde, bu tabakalı yapının içerisinde gevrek karakterli volfram parçacıklarında yer aldığı ve öğütme sırasında tekrarlı kaynaşma ve kırılmalar neticesinde mekanik alaşımlama izleri görülmektedir. Mikroyapısal homojenizasyon EM15 numunesine göre çok daha iyi seviyede olup, Tablo 5.3’de verilen analiz sonuçlarında bu bulguları doğrulamaktadır.

Tablo 5.3 Presleme Sonrası Önsinterlenmiş 85W15Cu Alaşımlarının Değişik Büyütmelerde Kırık Yüzeylerinden Alınan EDS Analizleri.

EDS Analizi Numune Kodu	50 X		1.000 X		5.000 X	
	% W (ağ.)	% Cu (ağ.)	% W (ağ.)	% Cu (ağ.)	% W (ağ.)	% Cu (ağ.)
EM15	81.64	18.36	88.12	11.88	92.53	7.47
A158	85.77	14.23	85.45	14.55	73.20	26.80
B158	85.13	14.87	86.61	13.39	86.09	13.91
E15	73.79	26.21	76.04	23.96	71.16	28.84

Şekil A.9 - Şekil A.12 arasında, düzlemsel bilyalı değirmen ortamında 8 saat süreyle öğütülen B158 tozuna ait presleme sonrası kırık yüzey görüntüleri verilmiştir. Burada da mikroyapısal inceltme çok net olarak göze çarpmakta, fakat volfram parçacıklarının atritör öğütmesine nazaran daha iri kaldığı anlaşılmaktadır. Nispeten iri volfram parçacıklarının şekilleri, kırılma öncesi belli bir noktaya kadar deforme olabildiklerini göstermesi bakımından ilgi çekicidir. Değişik büyütme ölçeklerinde elde edilen analiz sonuçları Tablo 5.3’de verilmiştir. Sonuçlar fotoğraflarda gözlemlenen mikroyapısal homojenizasyonu desteklemektedir

Şekil A.13 - Şekil A.18 arasında Cu kaplanmış volfram tozlarına ait görüntüler değişik büyütme ölçeklerinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Özellikle BEI fotoğraflarından daha iyi anlaşılacağı gibi kaplama işlemi sırasında volfram parçacık yüzeylerine Cu birikimi çok homojen gözükmemektedir. Cu birikimleri tercihen volfram parçacıklarının aralarında kalan boşlukları dolduracak doğrultuda gerçekleşmiştir. Fakat elementel analiz sonuçları, tüm büyütme ölçeklerinde homojen bileşim dağılımının söz konusu olduğunu belirtir niteliktedir. İlginç olarak Tablo 5.3’de görülen tüm büyütme ölçeklerinde elde edilen genel elementel analiz sonuçları sistemde mevcut olan %15 ‘lik Cu miktarının çok üzerinde Cu içeriklerine işaret etmektedir.

Bu noktada gözden uzak tutulmaması gereken nokta analizler yüzeyden alındığı için bunun neticesinde yüzeyden daha fazla bilgi gelmesidir. Bu durum kaplamanın sanıldığından daha homojen olduğunu belirtmektedir. Nitekim Şekil A.17 ve Şekil A.18’de değişik görüntü modlarında ve büyütme ölçeklerinde beyaz ok ile işaret edilen parçacık üzerinden alınan nokta analizi; bu parçacık genel görüntüde daha açık renkli ve poligonal şekilli olmasına rağmen % 3.68 Cu’a işaret etmektedir.

Daha yüksek bakır içeren bileşimlere gidildiğinde ise , kaplama volfram tozlarının üzerinde daha fazla birikime neden olmaktadır. Şekil A.19–20 ve Şekil A.21-22 sırasıyla 90W10Cu bileşimindeki bakır kaplanmış (E10) toz numunesine ve 50W50Cu bileşimindeki bakır kaplanmış (E50) tozuna ait karşılaştırmalı elektron mikroskobu görüntüleridir.

Özellikle Şekil 5.24’de verilen BEI görüntüsü, kaplama tabakasının sonuçta elde edilen 50W50Cu bileşimi için büyük ölçüde volfram parçacıklarını kuşattığını ve kuşatmanın bu parçacıkları birarada tutan özellik göstermesi nedeniyle kompozit yapının çok iri parçacıklardan oluşan bir görünüm arzettiğini ortaya koymaktadır.

Şekil A.23 ve Şekil A.24, E50 tozunun optik mikroskopta elde edilmiş kesit görüntüleri Cu kaplama tabakasına ilişkin daha iyi bir fikir vermektedir. Bu fotoğraflarda kırmızı rengiyle Cu kaplamasının dağılımı çok net olarak takip edilebilmektedir. Bazı volfram parçacıkları metalografik olarak hazırlama sırasında sıyrılıp düştüğünden, etrafını kuşatan bakır kaplama tabakalarının içi boş gözükmemektedir.

5.4.2 Tozların İşlem Sonrası Tespit Edilen Dökme, Çökme ve Piknometre, Yoğunluk Değerleri

Deneylede değişik işlemlerden geçirilmiş tozların bir kısmına ait ölçülen dökme, çökme ve piknometre yoğunlukları sırasıyla Tablo 5.4, 5.5 ve 5.6’da verilmiştir. Tablo 5.4–5.6’da verilmiş olan değerler birlikte irdelendiğinde, artan bakır miktarına göre alaşım bileşimlerinin teorik yoğunluk değerlerinin değişimine bağlı olarak yatay ekseninde genel bir düşüş vardır. Süreçlerin etkilerini dikey ekseninde takip etmek mümkündür. Görünüm, tüm alaşım bileşimleri için elementel toz karışımına kıyasla, parçacıklar üzerinde ciddi miktarlarda deformasyonun söz konusu olduğu öğütme işlemleri sonrasında dökme, çökme ve piknometre yoğunluklarının azalması yönündedir. Toz kaplama işlemi sonunda ise dökme ve çökme yoğunluklarda artış gözlenirken, piknometre yoğunluğunda ise öğütme işlemlerine göre çok daha az bir düşüş söz konusudur.

Tablo 5.4 İşlem gören tozların karşılaştırmalı dökme yoğunluk değerleri.

Dökme Yoğunluk (g/cm ³)	95W5Cu	90W10Cu	85W15Cu	75W25Cu	60W40Cu	50W50Cu
Akımsız Kaplama (E)	6.57	5.71	5.26	4.56	4.50	3.54
Elemental Karışım (EM)	3.84	3.66	3.41			2.33
Atritör Öğütmesi (A) (8 saat)	3.26	3.02	2.95			
D. Bilyalı Değirmen(B) (8 saat)	3.02	2.87	2.81			

Tablo 5.5 İşlem gören tozların karşılaştırmalı çökme yoğunluk değerleri

Çökme Yoğunluk (g/cm ³)	95W5Cu	90W10Cu	85W15Cu	75W25Cu	60W40Cu	50W50Cu
Akımsız Kaplama (E)	7.84	7.20	6.58	5.93	5.57	4.41
Elemental Karışım (EM)	5.85	5.54	5.20			3.67
Atritör Öğütmesi (A) (8 saat)	5.04	4.84	4.60			
D. Bilyalı Değirmen(B) (8 saat)	4.04	3.63	3.45			

Tablo 5.6 İşlem gören tozların karşılaştırmalı piknometre yoğunluk değerleri

Bileşim	95W5Cu	90W10Cu	85W15Cu	75W25Cu	60W40Cu	50W50Cu
Teorik Yoğunluk (g/cc)	18.25	17.30	16.45	14.98	13.21	12.24
Piknometre Yoğunluğu (g/cc)						
Akımsız Kaplama (E)	18.0	17.10	16.44	14.90	12.95	12.11
Elemental Karışım (EM)	18.05	17.14	16.32			12.17
Atritör Öğütmesi (A) (8 saat)	17.60	16.42	15.76			
D. Bilyalı Değirmen(B) (8 saat)	17.37	16.61	15.21			

Genel olarak diğer bütün değişkenler sabit kalmak kaydıyla toz parçacık boyutunun düşmesi dökme yoğunlukta düşüslere neden olmaktadır. Buradan elde edilen sonuçlar, Bölüm 5.4.1’de bahsedilen mikroyapı fotoğraflarıyla birlikte incelendiğinde, bu genel yaklaşım doğrulanmaktadır. Tablo 5.7’de öğütme süresine bağlı olarak 85W15Cu alaşımı için ölçülen dökme yoğunluk değerleri biraraya getirilmiştir.

Tablo 5.7 85W15Cu bileşimi için atritör ve düzlemsel bilyalı değirmen öğütme sürelerinin dökme yoğunluk üzerine etkisi.

Süreç/Bileşim	Atritör(A)	D. Bil. Değ (B)
İşlem süresi	85W15Cu	85W15Cu
0 saat	3.41	3.41
1 saat	3.89	4.29
2 saat	3.82	3.97
4 saat	3.58	3.51
8 saat	2.95	2.81

Tablo 5.8 Tozların parçacık boyut ölçüm sonuçları.

Parçacık Boyut Ölçümleri D ₅₀ (µm)	95W5Cu	90W10Cu	85W15Cu
Akımsız Kaplama (E)	11.13	10.95	11.76
Elemental Karışım (EM)	12.59	14.06	16.64
Atritör Öğütmesi (A) (8 saat)	10.32	11.77	14.89
D.Bilyalı Değirmen(B) (8 saat)	10.02	11.92	12.33

Tablo 5.7’de verilen değerlerde, öğütme süresine bağlı olarak dökme yoğunlukta düşüşü doğrulamaktadır. İşlem süresindeki artışa bağlı olarak toz parçacıklarının arasındaki sürtünme artmakta ve bu da paketlenabilirliklerini düşürmektedir.

5.4.3 Tozların Parçacık Boyut Ölçümleri

95W5Cu-85W15Cu bileşimin aralığındaki tozların lazer parçacık boyut analiziyle elde edilen sonuçları Tablo 5.8’de verilmiştir. Kaplama yoluyla üretilen tozların %15 Cu üzerindeki miktarlarda irileşmesi nedeniyle bu yöntemle sağlıklı ölçüm alınamamıştır.

Genel eğilim, artan Cu miktarı ile toz boyutundaki artma yönündedir. Fakat bu durum başlangıç elementel tozlar için iri parçacıklardan oluşan dendritik Cu tozunun katkısıyla olurken, kaplama yapılan tozlarda ise kaplama tabakası ve kaplama neticesinde oluşan gruplaşmalar muhtemelen bu duruma neden olmuştur. Öğütme işlemlerinde mikroyapısal homojenizasyon olmasına rağmen parçacık boyutundaki artış mikroyapıda oluşan lamelli yapıya bağlanmıştır.

5.4.4 Tozların X-Işınları Difraksiyon Çalışmaları

Tozların X-Işınları difraksiyon sonuçları Şekil A.25 – Şekil A.30 arasında verilmiştir. Başlangıç volfram (W1) ve bakır (Cu1) tozlarına ait X-Işınları diyagramları Şekil A.25 ve Şekil A.26’de verilmiştir. Co K_{α} radyasyonu altında elde edilen bu diyagramlar sözkonusu elementler haricinde herhangi başka bir faz ya da elementin yapıda bulunmadığını göstermektedir. Şekil A.27 ve Şekil A.28’de sırasıyla elementel karıştırma ve bakır kaplama yoluyla 90W10Cu bileşiminde hazırlanantozların, Cu K_{α} radyasyonu altında elde edilmiş X-Işınları difraksiyon diyagramlarıdır. Bu diyagramlar incelendiğinde yapıda elementel Cu ve W dışında bir bulguya ve özellikle herhangi bir oksit fazına rastlanmamıştır. Fakat dikkat çekici şekilde, Cu kaplama yoluyla üretilen E10 numunesine ait diyagramdaki Cu pik yükseklik ve alanları, karışım yoluyla hazırlanan EM50 numunesine ait olanlardan daha yüksek ve büyüktür.

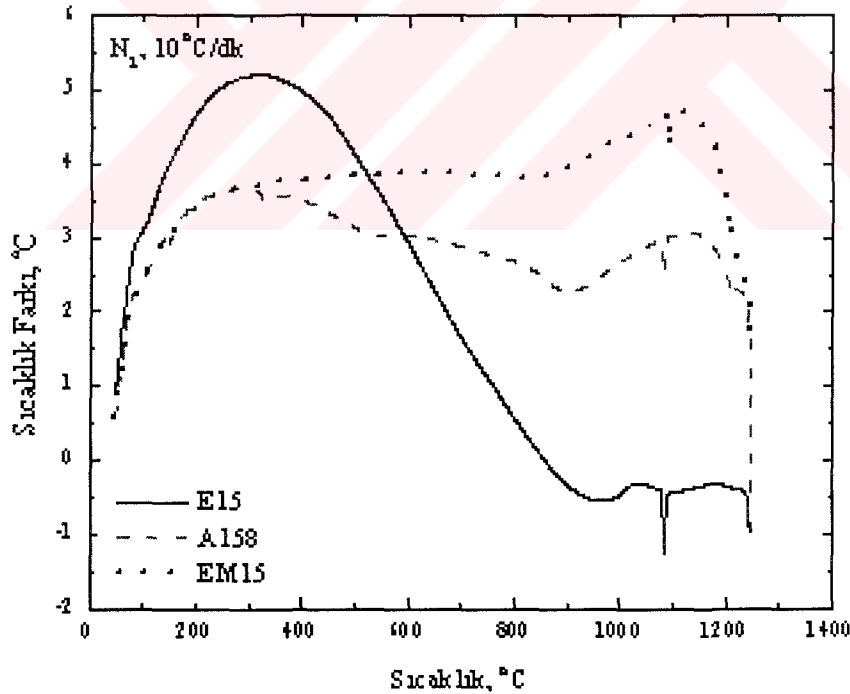
Benzer davranış Şekil A.29 ve Şekil A.30’da da aynı paralellikte görülmektedir. 50W50Cu bileşimine ait elementel olarak karıştırılmış ve kaplanmış tozların sırasıyla X-Işınları diyagramlarının verildiği bu şekillerde, elemental W ve Cu haricinde bir element görülmemesine rağmen, kaplanmış toza ait diyagramdaki Cu pik yükseklik ve alanları karışım olarak hazırlanmış olan kıyasla daha yüksek ve geniştir. Hatta E50 numunesindeki Cu’a ait en yüksek difraksiyona neden olan (111) düzlemine ait pikin yüksekliği W’a ait olan (110) düzlemine ait olandan çok daha fazla olduğu Şekil A.6’da dikkati çeken önemli bir husustur.

5.4.5 Tozların Yüksek Sıcaklık Davranışları

Toz karıştırma, öğütme ve kaplama süreçlerinin, tozların yüksek sıcaklık davranışlarına yarattığı etkiyi tespit etmek amacıyla DTA çalışması yapılmıştır. Deneyler sırasında tozlara, azot (N_2) atmosferi altında sabit $10^{\circ}C/dk.$ hızla ısıldığı ve

soğutulduğu bir ısı çevrim uygulanmıştır. Bu amaçla 85W15Cu bileşimi örnek sistem olarak seçilmiş ve elementel olarak karıştırılmış EM15, öğütme sistemlerini temsilen A158 ve toz kaplamanın etkisini incelemek amacıyla E15 tozu seçilmiştir. Bu tozların DTA sonuçları Şekil 5.3’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Bu şekilden görülebileceği gibi ayrı süreçlerden gelen bu üç ayrı toz genel karakteristik olarak benzer davranışları gösterse de üç ayrı eğri elde edilmiştir. Kaplanmış toza ait olan 0 - 400°C arasındaki davranış, referans numunesine diğer iki toza kıyasla daha yüksek sıcaklığı gösterdiği şeklindedir. Bunu şöyle açıklamak mümkündür. Referans numunesi saf alümina tozu olup, eş zamanlı olarak numuneyle birlikte ısıtılmaktadırlar. Sistem eş zamanlı olarak ısıtıldığından ve aynı ısı iletim katsayısına sahip atmosferin tesirinde kaldığı için, referansın ve incelenecek numunenin ısınma davranışı ısı iletim katsayıları ile doğru orantılı olacağını beklemek çok mantıklıdır. Alüminanın ısı iletim katsayısı $5.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ iken bu değer volfram için $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ve bakır metali için $16.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ‘dır. Karışım kuralına göre 85W15Cu bileşimi için hesap edilmiş ısı iletim katsayısı ise $6.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ olmaktadır. Bu sebeble ısı iletim katsayısı daha yüksek olan sistemin



Şekil 5.3 E15, A158 ve EM15 tozlarının 1250°C sıcaklığına kadar incelenen karşılaştırmalı DTA çizimleri.

diğer tüm değişkenler sabit kalmak kaydıyla referans numuneye göre daha önce ısınması gerekir. Nitekim bu aralıkta kaplanmış tozlar ile referans numune arasındaki fark en yüksektir. Bu ekzotermik davranış bu tozun dışarıya daha fazla ısı yaydığını göstermektedir. Bunu benzer bir davranışla karışım yoluyla ve öğütölme suretiyle hazırlanan tozlarda izlemiştir. Bu evrede dikkati çeken bir başka husus A158 tozunun 180°C ve 330°C civarında iki küçük endotermik pik göstermesi olmuştur. Bu numune işlem sonrasında yaklaşık % 1 civarında ağırlık kaybı göstermiştir ki bu davranış diğer tozlarda yoktur. Bu durum numunenin geçirdiği 8 saatlik öğütölme sırasında sisteme giren istenmeyen katışıklar olarak algılanmıştır. Bu evrede bu katkıların sistemden uzaklaşırken aldıkları ısı kendini endotermik pik olarak göstermiştir.

Bu sıcaklıktan sonraki davranışlar benzer türden olmasına rağmen kaplanmış toz 0-400°C aralığında gösterdiği davranışın tam tersini 400-900°C aralığında göstermeye başlamıştır. Hiç bir anlık endotermik ya da ekzotermik pik gözlenmemesine rağmen E15 tozu referans numuneyle arasındaki ısı farkını tedrici olarak kaybetmiş ve hatta soğumuştur. Bu kanımızca söz konusu sıcaklıkta aktif hale geçen bakır atomsal hareketlerinin yolaçtığı malzeme taşınımına nedeniyle harcanan enerjiyle ilgilidir. Nitekim bakır miktarını aynı olmasına rağmen yapıdaki dağılımının daha az olduğu A158 numunesi ve en az olduğu EM15 numunesinde 950°C civarında benzer bir çukur göstermiştir, fakat bu çukurun büyüklüğü yapıdaki bakır sürekliliği ile orantılı olmaktadır.

Bundan sonraki davranış 1080 °C – 1100 °C aralığında her üç numunede de gözlenen endotermik piklerdir. Bu keskin pikler sistemdeki bakırın ergimesiyle sistemden alınan ergime ısısının sonucu olup beklenen bir davranıştır. Fakat burada daha dikkatli bakıldığında göze çarpan davranış ise ergime sıcaklıkları arasındaki ufak farklılıklardır. E15 numunesi için bu pikin dip noktası 1083°C iken bu değer A158 numunesi için 1085°C ve EM15 numunesi için ise 1093°C olarak tespit edilmiştir. Deneyler tek ısıtma hızında (10°C/dk) yapıldığından ve bu 10°C'lık fark aralığı normal karşılanmıştır. Bunun dışında endotermik pik derinlikleri karşılaştırıldığında ise bakır sürekliliğinin en fazla olduğu numunede daha derin, sürekliliğin en az olduğu numunede ise daha zayıf bir endotermik pik göze çarpmaktadır. Bu da daha etkin bir sıvılaştırmanın işaretidir.

5.5. Sinterleme Çalışmaları

5.5.1 Dilatometre Çalışmaları

Gerek literatürdeki çalışmalar gerekse tozların yüksek sıcaklık davranışları gözönünde bulundurulduğunda değişik alaşım bileşimlerde, değişik süreçlerle hazırlanan tozların presleme sonrasındaki sinterleme davranışlarını incelemek için dilatometre çalışmaları yapılmıştır.

Sözkonusu deneyler, sistemde tespit edilmiş sıvı oluşumun üzerinde bir sıcaklık olan 1250°C ile sınırlandırılmıştır. Sıcaklığın yanı sıra, sinterleme atmosferinin, ısıtma hızının ve ön etüdler sonucu 150 ve 400 MPa olarak seçilen presleme basıncının ve değişik toz hazırlama süreçlerinin sinterleme davranışı üzerine etkileri ayrıntılı olarak etüd edilmiştir. Dilatometre çalışmalarında artan sıcaklığa bağlı olarak numunede meydana gelen değişimler numuneyle düşey ekseninde temas halinde olan bir algılayıcı tarafından takip edilebilmektedir. Dolayısıyla sinterleme fırınında gerçekleştirilen bir işlemde sadece numunenin öncesi ve sonrası hakkında bilgi alınırken, dilatometrik etüdler sayesinde numunenin boyutsal çekilmesi ve burdan yola çıkarak numunenin çekilme hızını elde edecek şekilde ayrıntılı bir takip yapmak mümkündür. Elde edilen sonuçlar aşağıda karşılaştırmalı grafiklerde sunulmuş ve bölüm içinde tartışılmıştır.

Şekil A31 85W15Cu bileşiminde kaplama yoluyla üretilmiş E15 tozlarının 150 ve 400 MPa presleme basınçlarında sıkıştırılmış bünyelerin sıcaklık karşısında davranışını göstermektedir. İşlem hidrojen atmosferinde gerçekleştirilmiş ve ısıtma hızı olarak 10°C/dk. seçilmiştir. Dolayısıyla yatay eksen aynı zamanda zaman eksenidir. Şekilde görüldüğü üzere 250 °C - 600 °C arasında her iki bünye de şişme göstermiştir. Bu durum 150MPa'da preslenmiş olan numunede daha baskın iken 400 MPa basınç altında preslenen numunede durum daha hafif bir etki göstermektedir. Artan sıcaklığın tesiri ile her iki numunede de boyutsal çekilmenin arttığı gözlenmektedir.

Şekil A32'de verilen bu numunelere ait çekilme hızları incelendiğinde 1083°C civarında oluşan pikin 150 MPa'da sinterlenen bünye için daha büyük olduğunu görülür. Bu pik sıvı oluşumunun ve oluşan sıvının etkinliğinin bir ifadesidir. Düşük

presleme basıncı için bu sıvı oluşumu çok daha etkinken artan presleme basıncı ile bu etkinin azaldığını görülmektedir.

Şekil A33'de 150 MPa sabit presleme basıncı için E15 numunesine sinterleme atmosferinin etkisini göstermektedir. Bu amaçla iki değişik sinterleme atmosferi olarak hidrojen ve azot gazı kullanılmıştır. Hidrojen hem redükleyici özelliği olan hem de ısı iletim katsayısı azota göre çok daha iyi olan bir gazdır. Bu durumda 250 °C - 600 °C aralığındaki boyutsal çekilme davranışı atmosferin etkisiyle farklılık göstermektedir. Bu aralıkta hidrojen etkisiyle olan şişme, azot etkisiyle gecikmeli olarak gerçekleşmiştir. Tabii Şekil A34 ile beraber incelendiğinde bu periyot sonrasında hidrojen gazı altında yapılan deneyde daha etkin bir sıvı oluşumu söz konusu olmaktadır. Fakat boyutsal çekilme ve çekilme hızları tam yoğunlaşma için gerekli olan değerlerden çok uzaktır.

Şekil A35 ve Şekil A36'da süreçlerin etkileri 85W15Cu bileşimi için karşılaştırmalı olarak biraraya getirilmiştir. Elementel karışım (EM15), kaplanmış toz (E15), atritör öğütmesi (A158) ve düzlemsel bilyalı değirmen öğütmesi süreçlerinden geçtikten sonra, 400MPa sıkıştırma basıncı ile şekillendirilen bünyeler hidrojen gazı altında sinterlenmişlerdir. Elementel karışım yoluyla hazırlanan EM15 numunesi hemen hemen hiç boyutsal çekme göstermezken, öğütme yoluyla hazırlanan numuneler düşük sıcaklıklarda en fazla şişme gösterenler olmasına rağmen toplamda en fazla çekilmeyi göstermişlerdir. En etkin sıvı oluşumu B158 numunesinde gerçekleşirken en az sıvı etkinliği, Cu sürekliliğinin en az olduğu EM15 numunesinde gerçekleşmiştir.

Öğütme işlemlerinin tozlar üzerinde yarattığı deformasyon nedeniyle depolanan enerjinin bu sürece etkisini incelemek amacıyla A158 tozuna ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bunun için A158 tozu 900°C'a hidrojen atmosferinde çıkartılmış ve 1 saat süreyle bekletilerek kontrollü olarak soğutulmuştur. daha sonra bu tozlardan hazırlanan numunelerin dilatometrik davranışı Şekil A37'de ve Şekil A38'de'de ısıtma işlemi görmemiş olan tozla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi genel şişme ya da çekilme davranışı olarak hemen hemen hiç fark gözlenmezken, indirgemenin etkisiyle oluşan temiz yüzeyler neticesinde çok daha etkin bir sıvı faz oluşumu söz konusudur.

Şekil A.39 ve Şekil A.40'da 90W10Cu ve 50W50Cu bileşimlerinde, kaplama ve elementel karıştırma yoluyla hazırlanmış numunelerin karşılıklı sinterleme davranışı söz konusudur. Burada W2 ve Cu2 tozlarından hareketle hazırlanan elementel karışımlar kullanılmıştır. %10 Cu içeren bileşimler karşılaştırıldığında elementel karışımın bir miktar kaplanmış toza üstünlük sağlaması söz konusuyken, 50W50Cu bileşimi için kaplanmış tozdan hazırlanan numune çok fazla bir çekilme göstermiştir. Sıvı etkinliği göz önünde bulundurulduğunda ise kaplama yoluyla üretilmiş numunede çok daha etkin bir sıvı oluşumu söz konusudur. Böylesi bir sıvı oluşumu sadece yeniden düzenlenme süreçleriyle tam yoğunluk için yeterlidir. Burada dikkati çeken nokta, 90W10Cu sisteminde kaplanmış tozun etkinliğinin elementel toza göre daha az olmasıdır. Öncelikle sistemdeki bakır miktarının sadece yeniden düzenlenme süreçleriyle yoğunlaşma için çok az olduğu gerçektir. Fakat bu toza ait Şekil 5.21'de verilen görüntüler incelendiğinde kaplamanın etkinliğinin yeterince iyi olmadığı ve volfram-volfram parçacık temaslarına açık bir sistem olduğu açıktır. Volfram-volfram temas olasılığının artması sinterleme sırasında sıvı oluşumu öncesinde, direngen bir volfram iskelet yapısının oluşmasını teşvik edicidir. Böyle bir oluşum yeniden düzenlenme sürecini kısıtlamaktadır. Elementel karışım yoluyla hazırlanmış numune ise başlangıç parçacık boyutu çok daha ince W2 tozunun itici gücüyle bir miktar daha iyi sinterleme göstermiştir. Fakat her iki numune de tam yoğunluktan çok uzaktır.

Kaplanmış bakır miktarına göre yoğunlaşma davranışı Şekil A.41 ve Şekil A.42'de verilmiştir. Burada kaplama yoluyla hazırlanmış olan E10, E25, E40 ve E50 tozlarından hazırlanan bünyelerin davranışı birarada etüd edilmiş olup artan bakır miktarıyla yoğunlaşmanın arttığı gözlenmektedir. %40 Cu değerlerinde bile tam yoğunlaşma için yeterli yeniden düzenlenme yoğunlaşması söz konusu değildir. Fakat artan bakır miktarıyla sıvı oluşum sıcaklıklarının daha aşağıya kaydığı dikkat çekmektedir.

Dilatometre çalışmalarında son olarak ısıtma hızının hidrojen atmosferi altında, düşük sıcaklıklarda numunenin gösterdiği genleşme davranışına olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla bakır sürekliliğinin en fazla olduğu E50 numunesi örnek olarak seçilmiş ve 800°C'a kadar 5, 10 ve 20°C/dk ısıtma hızıyla hidrojen atmosferinde ısıtılmışlardır. Bu çalışmaya ait dilatometrik etüdler Şekil A.43'de ve Şekil A.44'de verilmiştir. Bu aralıkta bir çok araştırmacı tarafından hidrojen hastalığı

olarak kabul edilen [76, 105] ya da bakır içerisindeki oksit empürütelerin indirgenmesinden kaynaklandığı şeklinde bildirilen [12] bu genleşme davranışı, tüm ısıtma hızlarında benzer bir davranış göstermiştir. Sadece artan ısıtma hızıyla boyutsal genleşmenin hızı artmıştır. Dolayısıyla bu davranış herhangi bir reaksiyona değil ısıya duyarlı bir davranış olmalıdır. Isıl genleşme katsayısı yüksek olan bakır, sıcaklığın etkisiyle genleşmeye çalışmaktadır, parçacıklar arasında yaratılan orantılı olarak artmaktadır. Nitekim Şekil A.31'de görüldüğü gibi sıkıştırma basıncının 150 MPa'dan 400 MPa'a çıkması durumunda bu genleşme davranışı frenlenmiştir.

5.5.2.Katı Hal Sinterleme

Katı hal sinterleme çalışmalarının DTA ve dilatometrik etüdler doğrultusunda 1050°C'ta yapılmasına karar verilmiştir. Literatürde söz konusu alaşım bileşimleri için pek raslanmadık bir çalışma olmasına rağmen sözkonusu sıcaklığın özellikle bakır sürekliliğinin fazla olduğu kaplanmış tozlardaki etkisi araştırma amacıyla 1 saat ve 8 saat süreyle sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda E15, E25, E40, E50 kodlu Cu kaplanmış tozlar, A158 ve B158 kodlu öğütülmüş tozlar ve EM15 ince ve EM15 kalın kodlu tozlar 400MPa'da preslenmiştir. Kaplanmış numuneler haricindeki numunelere % 1 Etilenbisteramid katkısı yapılmıştır. Tüm numuneler önsinterleme fırınında kontrollü atmosfer altında bağlayıcı giderme aşamasından sonra 850 °C'ta 1 saat indirgenmişler ve daha sonra yatay tüp fırında 10°C/dk ısıtma hızıyla 1050°C'ta 1 saat ve 8 saat süreyle sinterlenmişlerdir.

5.5.3 Sıvı Faz Sinterleme

Yukarıda bahsedilen ön etüdler ve literatür incelemeleri ışığında sıvı faz sinterleme çalışmalarının 1250°C'ta yapılmasına karar verilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda değişik toz hazırlama süreçlerinin, presleme basıncının, sinterleme atmosferinin, tozlara uygulanan ısıl işlemlerin ve bakır sızdırmasının (infiltrasyon) etkileri incelenmiştir.

Kaplanmış numuneler haricindeki numunelere presleme öncesi % 1 acrowax katkısı yapılmıştır. Tüm numuneler önsinterleme fırınında kontrollü atmosfer altında bağlayıcı giderme aşamasından sonra 850 °C'ta 1 saat indirgenmişler ve daha sonra

yatay tüp fırında 10°C/dk ısıtma hızıyla 1250°C'ta 1 saat süreyle yatay tüp fırında sinterlenmiştir. Bu genellemenin dışında kalan tek çalışma gerçek zamanlı sinterleme görüntülerinin kaydedildiği sinterleme çalışması olmuştur. 50W50Cu bileşiminde Cu kaplanmış tozlardan ve elementel karıştırılmış tozların karşılaştırmalı olarak sinterlemesinin yapıldığı sinterleme çalışmasının ısıtma hızı elle kontrol edilmiştir.

5.5.4 Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunlaşma Davranışları

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Bölüm 4.5.1'de anlatılan Arşimet prensibine göre ölçülmüş olup tablolarda karşılaştırma kolaylığı açısından teorik yoğunluklarına oranlanarak verilmiştir (Tam yoğunluk = 1'dir).

Bu tablolarda;

ρ_s : Sinterlenmiş yoğunluk

ρ_h : Presleme sonrası ham yoğunluk

ρ_t : Teorik yoğunluk'tur.

Numunelere ait yoğunlaşma parametresi (YP) sinterlenmiş numune yoğunluğu, ham yoğunluk ve teorik yoğunluk cinsinden formül 5.1'e göre hesaplanmıştır.

$$YP = \frac{\rho_s - \rho_h}{\rho_t - \rho_h} \quad (5.1)$$

Tablo 5.9. Katı hal sinterlenmiş bünyelerin oransal yoğunluk değerleri

Bileşim	85W15Cu		75W25Cu		60W40Cu		50W50Cu	
	ρ_s/ρ_t		ρ_s/ρ_t		ρ_s/ρ_t		ρ_s/ρ_t	
Süreç	1 saat	8 saat	1 saat	8 saat	1 saat	8 saat	1 saat	8 saat
Akımsız Kaplama (E)	0.72	0.79	0.76	0.81	0.82	0.87	0.84	0.89
Elemental Karışım (EMkalın)	0.72	0.73						
Elemental Karışım (EMince)	0.75	0.72						
Atritör Öğütmesi (A) (8 saat)	0.72	0.81						
D. Bilyalı Değirmen(B) (8 saat)	0.70	0.79						

5.5.4.1 Katı Hal Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunlaşma Davranışları

Katı hal sinterlemesi yoluyla sinterlenen numunelere ait oransal yoğunluk değerleri Tablo 5.9’da verilmiştir. Bu verilerden görüldüğü gibi numunelerde katı hal sinterlemesi yoluyla tam yoğunlaşma sağlanamamıştır. Artan sinterleme süresi kaplanmış ve öğütülmüş tozlarda yoğunlaşmayı teşvik ederken, volfram sürekliliğinin en fazla olduğu elementel karışımlarda böyle bir artış gözlenmemiştir.

Tablo 5.10. 95W5Cu – 85W15Cu bileşim aralığında sıvı faz sinterlen bünyelerin oransal yoğunluk değerleri

Bileşim	95W5Cu		90W10Cu		85W15Cu	
	150 MPa	400 MPa	150 MPa	400 MPa	150 MPa	400 MPa
Süreç	ρ_s/ρ_t		ρ_s/ρ_t		ρ_s/ρ_t	
Akımsız Kaplama (E)	0.51	0.67	0.52	0.68	0.55	0.70
Elemental Karışım (EMkalın)	0.50	0.59	0.53	0.60	0.55	0.62
Atritör Öğütmesi (A) (8 saat)	0.55	0.58	0.56	0.68	0.56	0.70
D. Bilyalı Değirmen(B) (8 saat)	0.50	0.57	0.52	0.71	0.54	0.73

5.5.4.2 Sıvı Faz Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunlaşma Davranışları

95W5Cu – 85W15Cu bileşim aralığında değişik süreçlerle hazırlanmış tozlardan elde edilen bünyelerin, 1250°C’ta sıvı faz sinterleme sonrasında hesaplanan oransal yoğunluk değerleri Tablo 5.10’da verilmiştir. Bu değerlerden de görülebileceği gibi söz konusu bileşim aralığı ve sıcaklıkta numunelerde nerdeyse gözardı edilebilecek bir yoğunlaşma vardır. Artan presleme basıncı toz parçacıkları arasındaki mesafeyi azaltarak ve daha iyi bir paketlenmeye yolaçarak, yoğunlaşmayı bir miktar artırsa da numuneler tam yoğunluktan son derece uzaktır.

Nitekim bu numuneler üzerinde gerçekleştirilen dilatometre çalışmaları da aynı doğrultuda sonuçlar vermiş olup, böylesi son yoğunluk değerleri için süreçlerin karşılaştırılması çok fazla bir anlam ifade etmemektedir. Bu nedenle incelenecek bileşim aralığı 90W10Cu –50W50Cu olacak şekilde Cu içeriğinin yüksek olduğu bir aralığa kaydırılmış ve Cu kaplama işleminin aglomerasyon kırıcı öğütme sonrasında yapılmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.11’de bu bileşim aralığında elde edilen sinterleme sonuçları birarada toplanmıştır. Bu tablodan da görülebileceği gibi söz konusu sinterleme sıcaklığı ve mevcut kaplama şartları için ancak %50 Cu miktarı gibi çok yüksek bakır miktarlarında tam yoğunluğa ulaşabilmek mümkündür. Bunun dışındaki miktarlarında azalan Cu miktarıyla oransal yoğunluk değerleri düşmektedir.

Tablo 5.12’de ise elementel olarak karıştırılmış ve kaplanmış tozların 90W10Cu içeriği ve 50W50Cu içeriği için karşılaştırmalı oransal yoğunluk değerleri verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi kaplanmış tozlarda %50 Cu içeriği için düşük presleme basınçlarında bile yüksek yoğunlaşma söz konusuysa bu durum elementel olarak karıştırılmış tozlarda artan presleme basıncıyla gerçekleşmektedir. 90W10Cu sisteme için tam yoğunluk her iki durumda da elde edilememiştir.

5.5.5 Sinterlenmiş Numunelerin Makro Etüdları

5.5.5.1 Sinterleme Sonrası Etüdlar

Sıvı faz sinterlemesi sırasında oluşan sıvı belli bir miktarın üzerine çıktığında numuneler üzerinde şekilsel bozukluklara neden olabilmektedir. Normal olarak sinterleme sırasında boyutsal bir değişim beklenmektedir. Bu yapıdaki boşlukların ortadan kaldırılması için gerekli ve arzu edilen bir durumdur. Boyutsal çekilme olarak adlandırılan bu davranışın normalde üç eksen de homojen olması ve sıkıştırılmış toz bünyesine verilen ön şeklin sinterleme sonrasında korunması istenir.

Bu amaçla değişik süreçlerden geçerek hazırlanan bünyelerin sinterleme sonrasındaki şekilsel bütünlükleri, presleme basıncının ve bileşimdeki Cu miktarının

Tablo 5.11. 90W10Cu – 50W50Cu bileşim aralığında sıvı faz sinterlenmiş kaplanmış tozlardan hazırlanmış bünyelerin oransal yoğunluk değerleri.

Kaplanmış Toz Bileşim	Presleme Basıncı (MPa)	Oransal Ham Yoğunluk ρ_h/ρ_t	Oransal Sinter Yoğunluk ρ_s/ρ_t
90W10Cu	150	0.61	0.62
	400	0.68	0.70
	600	0.74	0.76
75W10Cu	150	0.62	0.67
	400	0.74	0.77
	600	0.79	0.82
60W40Cu	150	0.65	0.83
	400	0.79	0.89
	600	0.84	0.85
50W50Cu	150	0.64	0.97
	400	0.78	0.71
	600	0.85	0.68

Tablo 5.12. 90W10Cu ve 50W50Cu bileşimleri için kaplanmış ve elementel toz karışımından hazırlanmış bünyelerin oransal yoğunluk değerleri

Süreç Bileşim	Presleme Basıncı (MPa)	Kaplanmış Toz ρ_s/ρ_t	Elementel Karışım ρ_s/ρ_t
50W50Cu	150	0.97	0.94
	400	0.71	0.96
	600	0.68	0.99
90W10Cu	150	0.62	0.65
	400	0.70	0.72
	600	0.76	0.74

Şekil A.45’de 90W10Cu bileşiminde Cu kaplanmış tozlardan hazırlanan bünyelerin sinterleme sonrası görüntüleri yeralmaktadır. Sırasıyla 0.62, 0.70 ve 0.76 oransal yoğunluk değerlerinin elde edildiği bu numunelerde, sinterleme sonrası gözlemlenen herhangi bir şekilsel bozukluk söz konusu değildir. Bununla beraber oransal yoğunluk değerlerinden anlaşılabileceği gibi etkin bir yoğunlaşma da gerçekleşmemiştir. Numunelerin yaş yoğunluklarını hesaba katarak yapılan elde edilen yoğunlaşma parametreleri sırasıyla %3.3, %5.5 ve %7.8’dir. Artan presleme basıncının etkisiyle sinterleme öncesinde daha iyi paketlenme neticesinde oluşan numune yükseklik farklarının, sinterleme sonunda da korunduğunu söylemek mümkündür.

Şekil A.46.’da 75W25Cu bileşiminde Cu kaplanmış tozlardan hazırlanan bünyelerin sinterleme sonrası görüntüleri yeralmaktadır. Bu numunelerin sinterleme sonrasında yapılan yoğunluk ölçümleri, artan presleme basıncına göre sırasıyla bu numunelerin 0.67, 0.77 ve 0.82 oransal yoğunluk değerlerine ulaştıkları tespit edilmiştir. Yine % 25 Cu içeriğindeki söz konusu numunelerde şekilsel bir bozukluk gözlenmemektedir. Fakat sırasıyla % 13.2, % 11.5 ve % 14.6 olarak hesaplanan yoğunlaşma parametreleri. Daha düşük basıçta şekillendirilen numuneler için oluşan sıvı faz yoğunlaşma üzerine daha etkin olmaktadır.

Şekil A.47’de 60W40Cu bileşiminde Cu kaplanmış tozlardan hazırlanan bünyelerin sinterleme sonrası makro görüntüleri yeralmaktadır. Bu numunelerin sinterleme sonrasında yapılan yoğunluk ölçümleri, artan presleme basıncına göre sırasıyla bu numunelerin sırasıyla 0.83, 0.89 ve 0.85 oransal yoğunluk değerlerine sahip olduklarını göstermektedir . Yüzde 40 bakır içeriğindeki bu numuneler incelendiğinde özellikle 600 MPa’da preslenmiş olan numunede kesitsel olarak laminasyon ve üstten görüntüde gözlenen büyük boşluklar söz konusudur.

Nitekim bu durum söz konusu numunenin yoğunluğunda da düşüş olarak kendini göstermiştir. Bu numunelerin yoğunlaşma parametreleri sırasıyla %52, %49 ve % 7 olmuştur. 600 MPa’da preslenen numunenin yoğunlaşma parametresindeki bu nispi düşüş de bir sorunun ifadesidir. Diğer numunelerde herhangi bir şekilsel bozukluk gözlenmemiştir.

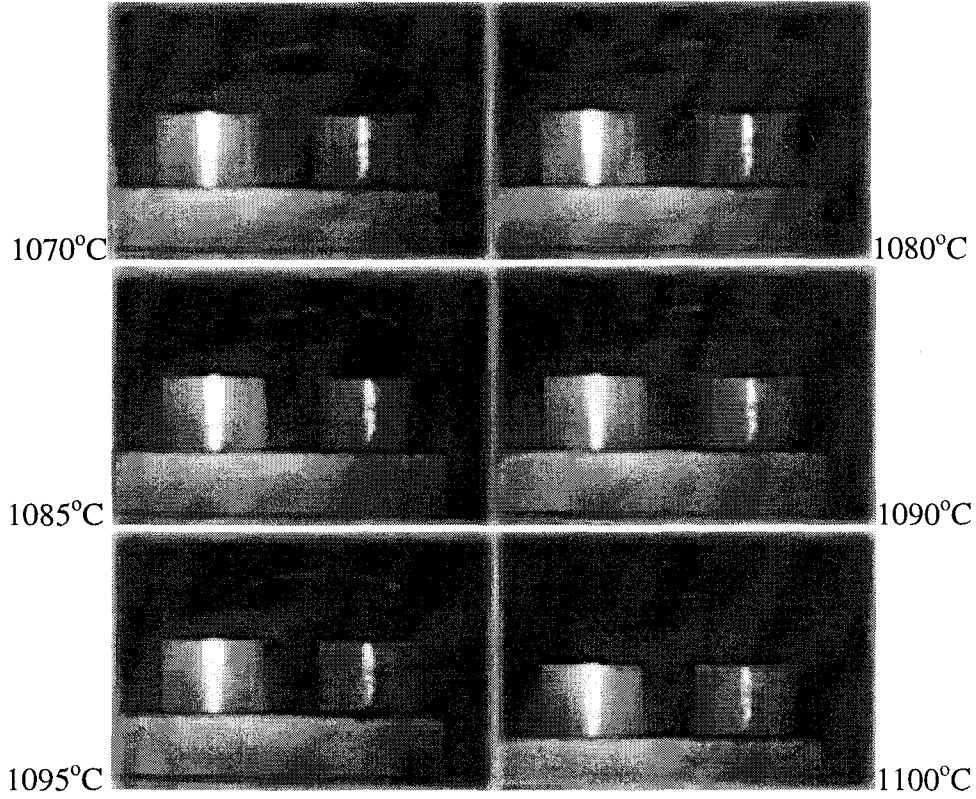
Şekil A.48’de 50W50Cu bileşiminde Cu kaplanmış tozlardan hazırlanan bünyelerin sinterleme sonrası makro görüntüleri yer almaktadır. Bu numunelerin sinterleme sonrasında yapılan yoğunluk ölçümleri, artan presleme basıncına göre sırasıyla bu numunelerin oransal yoğunluk cinsinden 0.97, 0.71 ve 0.63 değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Yüzde 50 bakır bileşimi için sinterleme sonrası çok ciddi şekilsel farklılıklar söz konusudur. 150 MPa’da sinterlenen numune için hafif bir şekilsel bozukluk dikkati çekerken, 400 ve 600 MPa’da sinterlenen numunelerde numunelerin ilk şekli tamamen bozulmuş ve şişme gözlenmiştir. Bu durumun etkisi numune yoğunluklarında da kendini göstermektedir. Bu numunelere ait yoğunlaşma parametreleri sırasıyla % 91.4, -% 34.7 ve -% 151 olarak hesaplanmıştır.

Şekil A.49, Şekil A.45-Şekil A.48 arasında gösterilen numunelerin Cu içeriğine göre toplu halde gösterimidir. Kaplanmış tozlar için sistemdeki Cu içeriği arttıkça yoğunlaşma artmakta, fakat artan presleme basıncının bu yoğunlaşma davranışını olumsuz yönde etkilediği rahatça takip edilebilmektedir.

Kaplanmış tozların 50W50Cu bileşiminde presleme basıncına karşı göstermiş olduğu bu duyarlılık, elementel karışım yoluyla hazırlanmış EM50 ince tozlarından hazırlanan bünyelerin sinterlenmesinde gözlenmemiştir. Şekil A.50’de verilen makro görüntülerden takip edilebileceği gibi artan presleme basıncının etkisiyle makro yapıda şekil bozuklukları sözkonusu değildir. Bu numunelerin oransal yoğunlukları sırasıyla 0.94, 0.96 ve 1.00 olarak tespit edilmiştir. Bu yoğunluk değerlerinden yola çıkarak hesaplanan yoğunlaşma parametreleri ise sırasıyla % 92.6, % 96.8 ve % 100’dür.

Şekil A.51’de 50W50Cu alaşım bileşiminde kaplanmış ve elementel karışım tozlarından hazırlanıp sinterlenen bünyelerin karşılaştırmalı renkli fotoğrafı verilmiştir. Sağ tarafda kaplanmış tozlardan hazırlanmış numunelerin şekil bozukluğunun ötesinde daha kırmızı görüntüleri dikkat çekicidir.

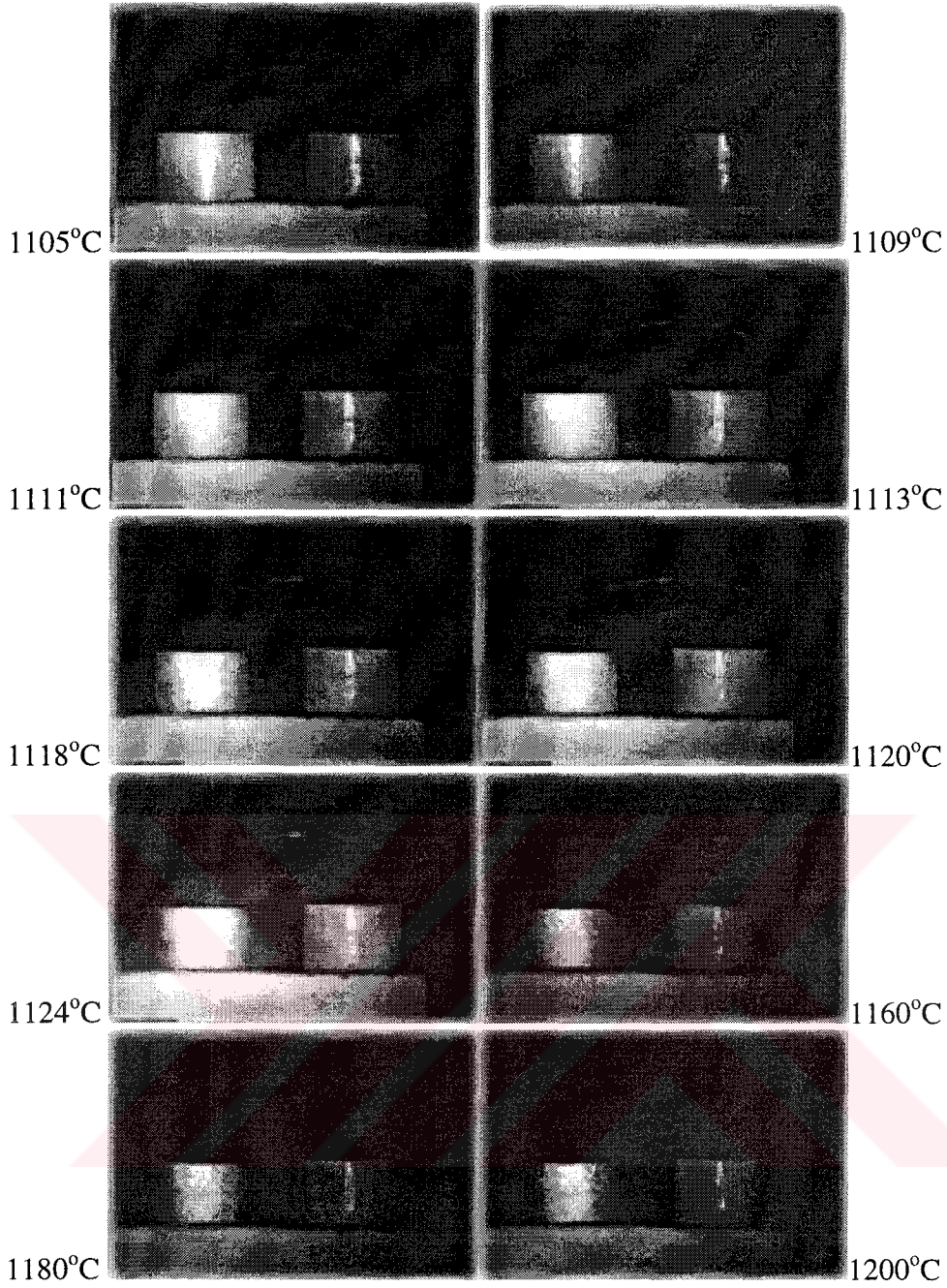
Yine kaplanmış tozlar ve elementel karışım olarak hazırlanan 90W10Cu bileşiminde hazırlanan bünyelere 50W50Cu bileşimine gelecek şekilde bakır sızdırması yapılmıştır. Şekil A.52’de bu amaçla 150MPa basınçta preslenen EM10 ince ve E10 numunelerinin makro fotoğrafları verilmiştir. 1250°C’ta H₂ atmosferinde gerçekleştirilen deney sonrası numunelerin görüntüleri Şekil A.53’de verilmiştir.



Şekil.5.4 Gerçek zamanlı sinterleme deneyi görüntüleri
1070°C-1100°C.

5.5.5.2 Sinterleme Sırasındaki Etüdlar

Bu çalışmalar perspektifinde, 50W50Cu bileşiminde kaplanmış tozlardan (E50) ve elementel karışımdan hazırlanan (EM50 ince) bünyelerin sinterleme davranışının gerçek zamanlı olarak izlenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla 150 MPa basınç altında preslenen bünyeler yatay tüp fırınına yerleştirilmiş ve gerçek zamanlı görüntü aygıtı ile kuartz camdan izlenmiştir. Deney sırasında 1050°C'a kadar 10°C/dk'lık hızla çıkılmış bu sıcaklıktan sonra 1100 °C'a kadar 1 °C/dk'lık bir hız Cu'nun ergimeye geçtiği anı daha iyi tespit edebilmek için tercih edilmiştir. Daha sonra tekrar 10°C/dk'lık bir hızla 1250°C'a ulaşılmış ve 1saat süre ile bekletilmiştir. Fırın atmosferi olarak 700°C'a kadar N₂ atmosferi tercih edilirken bu sıcaklıktan sonra H₂ atmosferine geçilmiştir. Bu deneye ait görüntüler Şekil 5.4 ve 5.5'de karşılaştırmalı olarak verilmiş olup görüntülerde sağda yeralan numune elementel karışımdan hazırlanmış olanı iken, soldaki kaplanmış tozdan hazırlanmıştır. Şekil 5.4'de, bu numunelerin 1070°C ila 1100°C arasındaki görüntüleri yer almaktadır. Buradan takip edilebileceği gibi 1100°C'a kadar numunelerde gözle takip edilebilen bir değişiklik yoktur. Şekil 5.58'de bu



Şekil.5.5 Gerçek zamanlı sinterleme deneyi görüntüleri
1105°C-1200°C.

numunede sıvı oluşumu sözkonusudur. Bundan 2 °C daha yukarıda elde edilen görüntüde ise numunenin ilk şekline göre dikkati çeken önemli bir değişiklik söz konusu iken, sağdaki numune hemen hemen ilk şeklini korumaktadır. Bu noktadan sonra kaplanmış tozdan hazırlanan numunede sürekli bir yoğunlaşma gözlenirken bu davranış elementel karışımdan hazırlanmış numunede ancak 1160°C'ta belirgin hale gelmektedir. 1180°C ve 1200°C'ta bu iki numunenin arasındaki boyutsal fark kapanmaktadır.

5.5.6 Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapısal Etüdları

Sinterlenmiş bünyelerin mikroyapısal karakterizasyonu optik mikroskop yardımıyla yapılmıştır. Görüntüler sinterleme sıcaklığına göre katı hal ve sıvı faz sinterleme başlıkları altında yorumlanmıştır.

5.5.6.1 Katı Hal Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapıları

Katı hal sinterlemesine tabi tutulan sistemlere ait örnek numunelerin mikroyapıları bu bölümde incelenmiştir. Şekil A.54'de 1050°C'ta 1 saat sinterlenen Cu kaplanmış W tozundan hazırlanan 85W15Cu bileşimindeki E15 numunesine ait mikroyapı görüntüsü yeralmaktadır. W taneleri arasındaki süreklilik oldukça yüksektir. Nispeten sarı ağırlıklı bir görüntüye sahip volframa göre kırmızı tondaki Cu fazı mikroyapıda oldukça dağınık bir görüntü çizmektedir. Büyük siyah boşluklar ise gözenektir. Yapıda etkin bir sinterleme ve buna bağlı olarak iyi bir yoğunlaşmadan bahsetmek mümkün değildir. Şekil A.55'de bu numunenin 8 saat sinterlemesi sonrasında elde edilen optik mikroskop görüntüsü yeralmaktadır. Bu numunede kırmızı rengi ile bakır fazının dağılımını takip etmek mümkündür. 1 saat sinterlemeye göre Cu dağılımının biraz daha iyi olduğu ve sarı renkte görülen volfram taneleri arasındaki gözeneklerin sinterlemeye bağlı olarak biraz daha küçüldüğünden bahsetmek mümkündür. Nitekim Tablo 5.8'de belirtildiği gibi numunenin oransal yoğunluğu 0.72'den 0.79'a yükselmiştir.

Şekil A.56'da 1050°C'ta 1 saat sinterlenen Cu kaplanmış W tozundan hazırlanan 75W25Cu bileşimindeki E25 numunesine ait mikroyapı görüntüsü yeralmaktadır. Buradan kırmızı rengiyle takip edilebileceği gibi Cu dağılımı bir önceki bileşime göre biraz daha homojen olmasına rağmen W sürekliliği oldukça fazladır. Yapıda siyah olarak gözüken gözeneklerde bir önceki bileşime göre azalma söz konusudur. Şekil A.57'de verilen 8 saatlik sinterleme sonrası mikroyapı görüntüsü, Cu fazının daha fazla bir araya geldiğini gösterirken W tanelerinin birleşme eğilimleri sonucu gözeneklerde bir azalma söz konusudur. Nitekim numunenin oransal yoğunluğu 8 saatlik sinterleme sonrasında ancak 0.76'dan 0.81'e yükselmiştir.

Şekil A.58'de 1050°C'ta 1 saat sinterlenen Cu kaplanmış W tozundan hazırlanan 60W40Cu bileşimindeki E40 numunesine ait mikroyapı görüntüsü yeralmaktadır.

Burada W tanelerinin büyük bir kısmının Cu fazı ile kuşatıldığını ama gene de W tane kümeleşmelerinin olduğunu söylemek sözkonusudur. Birbirleriyle temas imkanı bulan W taneleri katı hal taşınım mekanizmaları yoluyla boyun verip büyüme eğilimindedirler. Şekil A.59'da verilen 8 saat sinterleme sonrası görüntü ise yapının biraz daha homojen hale geldiğini göstermektedir. Fakat 1 saat'te daha küçük olan gözenekler büyüme eğilimine girmiştir. Numunenin oransal yoğunluğu bu süreçte 0.82'den 0.87'ye yükselmiştir.

Şekil A.60'da 1050°C'ta 1 saat sinterlenen Cu kaplanmış W tozundan hazırlanan 50W50Cu bileşimindeki E50 numunesine ait mikroyapı görüntüsü yer almaktadır. Buradan da görülebileceği gibi mikroyapıda W taneleri hemen hemen tamamen Cu fazı ile kuşatılmıştır. Birbirleriyle temas imkanı bulan çok az sayıdaki W tanesi büyüme eğiliminde olup W tane sürekliliği çok azdır. Şekil A.61'de verilen 8 saat sonrası sinterleme sonrası görüntüde ilk olarak dikkati çok büyük gözenekler çekmektedir. Bunun dışında mikroyapı, 1 saat sinterleme sonuçlarıyla benzer bir davranış göstermektedir. 1 saat sonunda 0.84 olan yoğunluk, 8 saat sonrasında 0.89'a yükselmiştir.

Şekil A.62 ve Şekil A.63'de 1050°C'ta 1 saat ve 8 saat sinterlenen EM15 ince numunelerine ait mikroyapı görüntüsü yer almaktadır. Daha ince olan W tozunun ve elementel karışım olarak hazırlamanın etkisi çok net olarak bu numunede gözlenmektedir. Cu fazı belli bölgelerde yoğunlaşmış iken W taneleri azalan parçaçık boyutunun etkisiyle daha çok temas imkanı bulmaktadır. Burada ilgi çekici durum Şekil A.64'de 8 saat sinterleme sonucu elde edilen mikroyapı incelendiğinde ortaya çıkmaktadır. Yapıda da Cu faz alanları azalırken gözenek sayısında artış vardır. Bu durum artan sinterleme süresinin etkisiyle Cu'ın yapıdan uzaklaştığının bir göstergesidir. Gerçekten de 8 saatlik sinterleme neticesinde numunenin oransal yoğunluğu 0.75'den 0.72'ye düşmüştür.

Şekil A.65'de 1050°C'ta 1 saat sinterlenen EM15 kalın numunesine ait mikroyapı görüntüsü yer almaktadır. Daha kalın olan W tozunun kullanıldığı bu karışımdan elde edilen görüntüde dikkatimizi çeken nokta nispeten yuvarlak görünümdeki Cu faz alanlarıdır. Bu bileşimde dendritik Cu tozu kullanıldığından, Cu fazının belli bölgelerde öbeklendiğini ve W tane temaslarını kuşatma imkanı bulamadığını söylemek mümkündür. 8 saatlik sinterleme sonucu Şekil A.66'da verilmiş olup çok

ciddi büyüklükte gözenekler söz konusu olup gene mikroyapıda Cu fazında önemli bir azalma söz konusudur. Bu da yapıdan süreye bağlı olarak ciddi bir Cu uzaklaşmasının söz konusu olduğunu ortaya koymaktadır. 8 saat sonrasında yoğunluk 0.72'den 0.73'e çıkmıştır. Yani hemen hemen aynı seviyelerde ciddi bir yoğunlaşma söz konusu değildir.

Öğütmenin katı hal sinterleme üzerine olan etkisi Şekil A.67 ile Şekil A.68 arasında yeralan mikroyapı fotoğraflarından gözlemlenebilmektedir. Atritörde öğütülmek suretiyle hazırlanan 85W15Cu bileşimindeki A158 numunesinin 1 saat'lik sıvı faz sinterlemesi sonucunda elde edilen mikroyapı fotoğrafı Şekil A.66.'da verilmiştir. Deformasyonun etkisiyle mikroyapısal homojenizasyon artmış olsada gözenekler çok fazladır. 8 saatlik sinterleme sonucu elde edilen görüntü Şekil A.67'de verilmekte olup özgün bir mikroyapısı söz konusu değildir. Yoğunluk ölçümlerinden oransal yoğunluğun 1 saat'te 0.72'den 8 saat sonunda 0.81'e arttığını göstermektedir.

Düzlemsel bilyalı değirmende öğütülmek suretiyle hazırlanan 85W15Cu bileşimindeki B158 numunesinin 1 saat'lik sıvı faz sinterlemesi sonucunda elde edilen mikroyapı fotoğrafı Şekil A.68.'de verilmiştir. Deformasyonun etkisiyle mikroyapısal incelmeye söz konusudur. 8 saatlik sinterleme sonucu elde edilen görüntü Şekil A.69'da verilmekte olup gene gelişmiş bir mikroyapı söz konusu değildir. Yoğunluk ölçümlerinden elde edilen değerler bu numuneler için oransal yoğunluğun 1 saatte 0.70 değerinden 8 saat sonunda 0.79'a arttığını göstermektedir. Öğütme süresine göre artan gözenekler burada da dikkati çekmektedir.

Katı hal sinterleme süreçleri genel olarak değerlendirildiğinde tüm alaşım bileşimleri ve seçilen toz hazırlama süreçleri bazında katı hal sinterlemenin tam yoğunluğa ulaşmak için için etkisiz olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca sinterlemenin etkinliğini artırmak için uzatılan sinterleme süresi muhtemelen sistemden uzaklaşan bakırın yolaştığı gözenek artışına neden olmuştur. bu durum özellikle bakır miktarının nispeten az olduğu 85W15Cu sistemlerinde çok daha belirgindir. Sistemdeki bakır, sinterleme sıcaklığının bakırın ergime sıcaklığının altında fakat yakın bir sıcaklık olmasının da etkisiyle muhtemelen buharlaşma yoğunlaşma mekanizması yoluyla yayılım göstermektedir. Sinterleme atmosferi durağan değildir ve gaz akışı ile yatay tüp fırının iç kısmı süpürülmektedir. Bu gaz akışı da

muhtemelen bu mekanizmaya destek olmaktadır. Yüksek bakır içeriklerindeki bileşimler için kaplanmış tozların sinterleme sonuçları umut vericidir.

5.5.6.2 Sıvı Faz Sinterlenmiş Numunelerin Mikroyapıları

Sıvı faz sinterleme işlemi daha öncede bahsedildiği gibi Cu'ın ergime sıcaklığı üzerinde olan 1250°C'ta yapılmıştır. Şekil A.70'de 85W15Cu bileşiminde değişik süreçlerle hazırlanan tozlardan yola çıkılarak elde edilen bünyelerin 150MPa ve 400 MPa'daki mikroyapısal davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Buradan görüldüğü gibi artan presleme basıncı gözenekleri azaltsa da gelişmiş bir mikroyapı sözkonusu değildir. Numunelerin yoğunluk değerleri oldukça düşüktür. Sıvı faz oluşumuyla birlikte Cu yoğun bölgeler kılcal kuvvetlerin etkisiyle etrafa dağılmaktadır ve ilk konumları gözenek haline gelmektedir. Artan basınç bu gözenekleri azaltmaktadır. % 85W'dan daha fazla W içeren sistemlerde yoğunlaşma değerleri çok daha kötü olup mikroyapısal gelişim benzer şekilde tamamlanamamıştır. İlk gerçekleştirilen deneylerden biri olan bu deney setinde özellikle E15 numunesinde beklenenden daha çok W-W temasına rastlanması nedeniyle, kaplama sırasında W tozlarının aglomerasyonunun önüne geçebilmek için W tozları kaplama işlemi öncesi aglomerasyon kırıcı öğütmeye tabii tutulmasına karar verilmiştir. Ayrıca % 5-15Cu arasındaki bakır içeriklerinde kaplamanın etkisini görmenin pek de kolay olmadığı anlaşıldığından deneyler 10-50Cu içeriklerine kaydırılmıştır. Öğütme setleri, hem W parçacık boyutunda önemli değişimlere neden olmaları hem de öğütme ortamında gelen geçiş elementi kirlenmelerinin W'ın aktive edilmiş sinterleme davranışına destek olacağından karşılaştırmadan çıkarılmıştır.

Şekil A.71'de, Şekil A.45'de makro fotoğrafları verilen 90W10Cu bileşimindeki kaplanmış tozlardan hazırlanan numunelere ait mikroyapı fotoğrafları yer almaktadır. Makro fotoğraflarda numunelerin dış şekillerinde sinterleme sonrası şekil bozukluğu gözlenmemiştir. Optik mikroskop altında gerçekleştirilem mikroyapısal incelemelerde 150 MPa presleme basıncında gerçekleştirilen sıkıştırma işlemi sonrasında sinterlenen numunenin mikroyapısı oldukça gelişmiştir. Fakat artan presleme basıncının 90W10Cu bileşimi için W-W temaslarını artırdığını söylemek mümkündür. Öyle ki W parçacıkları üzerine kaplanan sünek Cu tabakası artan presleme basıncıyla parçalanmakta ve W-W temaslarını artırmaktadır. Bunun neticesinde Şekil A.71'de 400 MPa ve 600MPa sıkıştırma basınçlarında preslenen

numunelerin sinter sonrası mikroyapılarından görülebileceği gibi W-W temasları artmakta ve yapının sinterlenmesi W-W temasları üzerinden gerçekleşmektedir. Neticede artan sıkıştırma basıncına bağlı olarak yapıda gözenek boyutları küçülmekte ve sayıları artmaktadır.

W tane büyümesi, ya kaplama sonrası ortaya çıkan iri aglomereler içinde birbirleriyle temas imkanı bulan ya da presleme basıncının etkisiyle sünek bakır tabakasının sıyrılmasıyla ortaya çıkan W-W temaslarından gerçekleşmektedir. Bu temasların artması sıvı oluşumuyla birlikte gerçekleşen yeniden düzenlenme kontrollü yoğunlaşmayı frenlenmekte ve W-W katı hal sinterlemesini teşvik etmektedir. Fakat sinterleme sıcaklığı bünyenin volframın katı kontrollü sinterleme mekanizmalarıyla tam yoğunlukta sinterlenebilmesi için oldukça düşüktür. Fakat yine de elde edilen sinterlenmiş yoğunluk değerleri presleme basıncının artmasıyla yükselmektedir. Bunun nedeni bünyedeki % 10'luk bakır miktarının sadece yeniden düzenlenme süreçleriyle yoğunlaşma için yeterli olmamasıdır. Bu bileşim için kaplama işleminin yeterince başarılı olmaması neticesinde düşük basınçlarda bile oluşan W-W temasları yeniden düzenlenmeye karşı direnci teşvik etmekte ve sonuçta

W temaslarından gerçekleşmektedir. Bu temasların artması neticede mikroyapısal gelişimi engellemekte ve bu da yapıdaki poroziteyi artırmaktadır. Artan W temasları yapı içinde sıvılaştıran bakırın uzaklaşması neticesinde oluşan büyük gözenekler ve bu gözenekler arasında gelişmiş bir mikroyapı gözlenebilmektedir.

Şekil A.72.'de, Şekil A.46'da makro fotoğrafları verilen 75W25Cu bileşimindeki kaplanmış tozlardan hazırlanan numunelere ait mikroyapı fotoğrafları yer almaktadır. Bu numunelerin makro fotoğraflarında da görüldüğü gibi sinterleme sonrası şekil bozukluğu gözlenmemiştir. Bu numunelere ait mikroyapılarda W taneleri arasında artan presleme basıncına ait bir temas artışı burada da dikkat çekmekle beraber artan Cu içeriği nedeniyle çok belirgin değildir. Fotoğraflarda da görüldüğü gibi artan presleme basınçlarında mikroyapıda daha iri gözeneklere rastlanmıştır. Mikroyapı tam yoğunlaşma göstermemekle birlikte artan Cu miktarıyla birlikte W-W temasları azalmaktadır.

Şekil A.73'de, Şekil A.47'de makro fotoğrafları verilen 60W40Cu bileşimindeki kaplanmış tozlardan hazırlanan numunelere ait mikroyapı fotoğrafları yer almaktadır. Bu numunelerinde makro fotoğraftan takip edilebileceği gibi özellikle 600 MPa'da

sinterlenen numunede laminasyon ve yüzeyde boşluklar gözlenmiştir. Şekil A.73’de verilen mikroyapılar incelendiğinde bu davranışla ilgili çok net bir veri elde edilememesine rağmen artan W basıncıyla özellikle 600 MPa’da sinterlenen numunede W tane şekillerinin değiştiği görülmektedir.

Şekil A.74’de, Şekil A.48’de makro fotoğrafları verilen 50W50Cu bileşimindeki kaplanmış tozlardan hazırlanan numunelere ait mikroyapı fotoğrafları yer almaktadır. Bu numunelere ait makro fotoğrafından takip edilebileceği gibi özellikle 400 ve 600 MPa preslenen numunelerde sinterleme sonrası anormal şekil bozuklukları gözlenmiştir. Mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde bunların artan W-W temaslarından kaynaklanmadığı, çünkü söz konusu bileşimdeki Cu miktarı nedeniyle artan presleme basıncıyla böyle bir temas artışı yaratılamayacağı açıktır. Özellikle 600 MPa’da sinterlenen numuneye ait mikroyapı fotoğrafından görülebileceği gibi yapıda gözenek olarak tanımlanamayacak çok iri yarıklar gözlenmiştir. Bu yarıklar sıvı oluşumu sonrasında değil muhtemelen sinterleme ısıtması sırasında, bünye içerisinde toz parçacıkları arasında yüksek presleme basıncının etkisiyle gerilme konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde bakırın genleşme davranışı nedeniyle oluşmuştur.

Şekil A.75’de, Şekil A.50’de makro fotoğrafları verilen 50W50Cu bileşiminde fakat kaplanmış tozlar yerine W ve Cu elementel toz karışımından hazırlanan numunelere ait sinterleme sonrası mikroyapı fotoğrafları görülmektedir. W parçacık boyutunun küçük olması nedeniyle süreklilik çok daha fazla olup kaplanmış tozdan hazırlanmış olanla mikroyapılar oldukça farklılık göstermektedir. Küçük W parçacıkları birbirleriyle temas ederek oluşturdukları bağlar suretiyle yapının rijitliğinin bozulmasının önüne geçmektedir.

Şekil A.53’de sızdırma sonrası makro görüntüsü verilen numunelere ait mikro yapı görüntüsü Şekil A.76’de - Şekil A.77’de verilmektedir. Cu kaplama üzerine yapılan sızdırma işleminde W – W tane ayrımları elementel karıştırmaya göre kıyas götürmeyecek kadar fazla olmasına rağmen, doğrudan Cu kaplama yoluyla 50W50Cu bileşiminde hazırlanandan fazladır. Elementel karıştırma yoluyla hazırlanan tozun üzerine yapılan sızdırmanın etkisi, doğrudan 50W50Cu bileşiminde hazırlanan ile karşılaştırıldığında oldukça farklı mikroyapılar göze çarpmaktadır. Sızdırma çok ciddi bir W-W tane ayrımı sağlayamamış ve yapıdaki gözenekleri

doldurmuştur. Şekil A.77’de verilen yüksek büyütme görüntülerde bu durum çok daha net olarak belli olmaktadır. Her iki numunede de %3 civarında bir ağırlık kaybı sözkonusudur. Bu durum hedeflenenden daha az bakırın sisteme girdiğini göstermektedir. Fakat her iki numunede de tam yoğunlaşmaya ulaşılmıştır. Bu durum Şekil A.71’de mikroyapısı verilen kaplanmış tozlardan hazırlanan 90W10Cu alaşımının ilave Cu katkısıyla yoğunlaştığını göstermesi bakımından ilginçtir.

Sıvı faz sinterlemesiyle ilgili olarak irdelenen son mikroyapısal görüntüler Şekil 5.4 ve 5.5’de görüntüleri verilen, geçek zamanlı sinterleme deneyinde gözlemlenen numunelere aittir. Şekil A.78 ve Şekil A.79’da bu numunelere ait mikroyapı görüntüleri yer almaktadır. Bu numunelerle aynı geçmişe sahip Şekil A.74 ve Şekil A.75’de mikroyapı görüntüleri verilen numunelerden elde edilen mikroyapı görüntüleri de nitekim birbirine çok benzerdir. Kaplanmış tozdan hazırlanmış olan numunede W-W ayrımları oldukça belirgindir bu numunede sürekli bir Cu fazı varken; Şekil A.79’da verilen yüksek büyütme görüntülerden daha iyi takip edilebileceği gibi bunu elementel karışımdan hazırlanmış numune için söylemek mümkün değildir. W-Cu sisteminde çözünürlük ihmal edilebilecek seviyelerde olduğundan sıvı oluşumuna kadar oluşan W-W bağlarının, sıvı oluşumuyla birlikte koparılma ihtimali yoktur. Fakat bakır miktarı çok fazla olduğundan yeniden düzenlenme yoğunlaşması büyük gruplar halinde biraraya gelen W tanelerinin süreksizlik gösterdiği bölgeler üzerinden yürümektedir.

5.5.7 Sinterlenmiş Numunelerin Karşılaştırmalı Sertlik ve Elektrik İletkenlikleri

Katı hal sinterlemesine tabi tutulmuş numunelerin yoğunluk değerleri Tablo 5.8’de de belirtildiği gibi oldukça düşüktür. Bu numunelerin içerdikleri gözenek miktarlarının yüksek olması nedeniyle çoğunun sertlik değeri ölçüm yapılan Rockwell B ve F sertlik skalasının dışında kalmıştır. Bu numunelerin ölçülen elektrik iletkenliği ölçümleride tam yoğunlaşmış numunelere kıyasla oldukça düşük değerler vermektedir. Tablo 5.13’deki değerler gözönünde bulundurulduğunda genel eğilim artan sinterleme süresiyle elektrik iletkenliğinin artması yönündedir. Buna tek istisna elementel karışımla hazırlanmış tozlardır. Öğütülmüş tozlardan hazırlanan numunelerde ise elektrik iletkenliği diğer süreçlere göre büyük ölçüde düşüş göstermektedir. Bilindiği gibi yapının içerisine giren yabancı atomlar elektrik iletkenliğini düşürmektedir. Bu nedenle öğütme ortamından gelen kirliliklerin böyle bir davranışa yol açtığı düşünülmektedir.

Tablo 5.13. 1250°C'ta katı hal sinterlenmiş numunelerin ölçülen elektrik iletkenliği değerleri (% IACS).

Bileşim	85W15Cu		75W25Cu		60W40Cu		50W50Cu	
Süreç	1 saat	8 saat	1 saat	8 saat	1 saat	8 saat	1 saat	8 saat
Akımsız Kaplama (E)	15.58	17.78	21.83	23.94	20.24	29.4	20.42	22.58
Elemental Karışım (EMkalın)	20.24	19.89						
Elemental Karışım (EMince)	20.07	19.54						
Atritör Öğütmesi (A) (8 saat)	12.32	14.61						
D. Bilyalı Değirmen(B) (8 saat)	12.28	14.08						

Tablo 5.14. 1250°C'ta sıvı faz sinterlenmiş numunelerin ölçülen elektrik iletkenliği değerleri (% IACS).

Presleme Basıncı	% Teorik Yoğunluk	Elektrik İletkenliği % IACS	Sertlik HR _B
400MPa			
EM15	0.62	21.39	20.05
E15	0.70	20.07	21.92
A158	0.70	15.85	31.38
B158	0.73	16.02	36.53

Tablo 5.14'de 85W15Cu bileşimindeki sıvı faz sinterlenmiş numunelerin ölçülen sertlik ve elektrik iletkenliği ölçümleri teorik yoğunluk değerleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Burada da düşük yoğunluklar nedeniyle elde edilen sertlik ve elektrik iletkenlik değerleri bu alaşımların tam yoğunlukta olanlarından oldukça uzaktır. Gene öğütülmüş tozların elektrik iletkenlik değerleri diğerlerine göre düşük fakat sertlik değerleri yüksek bulunmuştur. Bu sertlik artışı öğütme işlemine bağlı olarak mikroyapıda gerçekleşen parçaçık boyutu incelmeye bağlanmıştır.

Tablo 5.15 90W10Cu – 50W50Cu bileşim aralığında sıvı faz sinterlenmiş kaplanmış tozlardan hazırlanmış bünyelerin yoğunluk değerleri.

Kaplanmış Toz Bileşim	Presleme Basıncı (MPa)	% Teorik Sinter Yoğunluk	Sertlik HR _B	Elektrik İletkenliği (% IACS)
90W10Cu	150	0.62	<10	12.85
	400	0.70	<10	17.43
	600	0.76	<10	21.39
75W25Cu	150	0.67	<10	18.75
	400	0.77	<10	26.41
	600	0.82	<10	28.35
60W40Cu	150	0.83	15.3	29.93
	400	0.89	36.1	35.39
	600	0.85	25.5	44.89
50W50Cu	150	0.97	52.5	39.61

Tablo 5.16. 90W10Cu ve 50W50Cu bileşim aralığında değişik süreçlerle hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterlenmiş bünyelerin karşılaştırmalı yoğunluk, sertlik ve elektrik iletkenliği ölçümleri.

Özellik Bileşim	% Teorik Yoğunluk	Sertlik (HR _B)	Elektrik İletkenliği (% IACS)
90W10Cu E10	0.62	<10	12.85
90W10Cu EM10ince	0.65	<10	13.56
50W50Cu E50	0.99	52.50	39.61
50W50Cu EM50ince	0.97	58.90	40.49

Tablo 5.15’de artan Cu miktarına bağı olarak kaplanmış tozlardan hazırlanan bünyelerin, değışik basınçlarda sinterlemesi sonrasında elde edilen sertlik ve elektrik iletkenliğı değerleri sunulmuştur. Yoğunlaşmanın düşük olduğu numunelerde sertlik değerleri oldukça düşüktür. Elektrik iletkenliğı ölçümleri ise artan yoğunlaşma ve bakır miktarı için yükselmektedir. 50W50Cu bileşimi için, Şekil 5.51’de de gösterildiğı gibi numunelerde meydana gelen şekilsel bozukluklar nedeniyle sağlıklı ölçümler alınamadığından Tablo5.14’de belirtilmemiştir.

Tablo 5.16’da 90W10Cu ve 50W50Cu bileşimlerinde kaplanmış ve elementel karıştırma suretiyle hazırlanmış tozların karşılaştırmalı sertlik ve elektrik iletkenliğı değerleri verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, 50W50Cu bileşimi için kaplanmış tozdan numunenin sertliğı elementel karıştırma ile hazırlanmış toza göre daha düşüktür. Buna rağmen elektriksel iletkenlik değerleri hemen hemen aynı seviyededir.



6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

W-Cu sistemi üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen genel sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

1) W tozlarının Cu ile kaplanma süreci olarak akımsız kaplama yöntemi seçilmiştir. Alternatif olarak denenen elektrolitik kaplama ve fiziksel buhar birikimi yöntemleri her ne kadar teorik olarak uygun yöntemler olsa da ön çalışmalarda W tozları üzerine Cu kaplama bu yöntemlerle gerçekleştirilememiştir. Yapılan optimizasyon deneyleri sonrasında akımsız kaplama yönteminin, kaplama miktarı açısından çözeltiye gerekli yüklemenin rahatlıkla yapılabileceği ve reaksiyonun otokatalitik olarak gerçekleşmesi nedeniyle hedef bileşimin en az sapma ile elde edilebileceği bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

2) Kaplama işlemi sırasında, mikron seviyelerinde parçacık boyutuna sahip tozların birbirlerinden bağımsız olarak çözelti içerisinde askıda kalmalarının sağlamak en önemli problem olmuştur. Ayrıca W toz parçacıklarının aglomerasyon eğilimleri bu problemin çözümünü güçleştirmiştir. Ön deneyler sonucunda W tozlarının sadece çözelti içerisinde aglomerasyon oluşturmadığı, büyük bir kısmının üretim sonrasında aglomerasyon halinde olduğu anlaşılmış ve tozlar kaplama öncesi aglomerasyon kırıcı öğütmeden geçirilmiştir.

3) Başlangıçta 95W5Cu ile 85W15Cu bileşim aralığında gerçekleştirilen kaplama deneyleri sonrasındaki mikroyapısal gözlemler, W parçacıkları üzerinde Cu birikiminin çok homojen olmadığını ve Cu birikimlerinin tercihen W toz parçacıklarının birbirleriyle temas noktalarına ağırlıklı olarak yoğunlaştığını ortaya koymuştur. Gerçekten de bu bileşim aralığında gerçekleştirilen sinterleme çalışmaları kaplanmış toz etkisini ortaya koymaktan uzak sonuçlar vermiştir.

4) Mevcut yöntemle daha yüksek Cu miktarlarının kaplanması sonucunda, W toz parçacıklarının tek başlarına olmasa bile aglomere grupları halinde Cu kaplandığı ve W-W ayrımının nispeten yüksek olduğu kaplanmış kompozit tozlar elde edilmiştir.

Bu tozların kesitleri üzerinden yapılan mikroyapısal gözlemlerde kaplama tabakası gözlemlenmiştir. Tozlar üzerine gerçekleştirilen X-Işınları difraksiyon neticelerinde kaplanmış tozlardan elde edilen sonuçlar, aynı bileşimde elementel karıştırma ile hazırlanmış olanlara nazaran daha yüksek Cu pikleri vermiştir. Yine taramalı elektron mikroskobu altında EDS analiz ünitesi yardımıyla gerçekleştirilen ölçümlerde, kaplanmış tozlarda alaşım bileşiminin üzerinde Cu miktarına rastlanmıştır. Tüm bu bulgular kaplama işlemi sonrasında yüzeylerdeki Cu konsantrasyonun, genel alaşım bileşiminin üzerinde olduğunu ortaya koymaktadır.

5) Kaplanmış tozların sinterleme davranışlarıyla karşılaştırmak üzere hazırlanan tozlar elementel olarak karıştırılmış ya da öğütülmüştür. Yapılan mikroyapısal gözlemlerde elementel karışım yoluyla hazırlanan sistemlerle bileşim homojenliğin düşük olduğu buna karşın öğütülmüş sistemlerde bileşimsel homojenliğin yüksek olmasına karşın toz parçacıkları üzerinde çok ciddi deformasyonlar gözlemlenmiştir.

6) Değişik süreçlerle hazırlanan bu tozların yüksek sıcaklık davranışları DTA çalışmalarıyla incelenmiş ve Cu ergime sıcaklığına kadar olan davranışlarda farklılıklar gözlenmiş ve bu durum farklı yöntemlerle hazırlanan tozların ısı iletim farklılıklarına bağlanmıştır. Özellikle 0 – 500°C aralığında kaplanmış tozların diğerlerine göre daha yüksek ısı iletim davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca öğütülen numunelerde deney sonrasında tespit edilen ağırlık kaybının, öğütme sırasında sisteme girebilecek kirliliklerden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

7) Tozların presleme sonrasındaki yüksek sıcaklık davranışları dilatometrik etüdlerle gerçekleştirilmiştir. Literatürde hidrojen hastalığı olarak da bilinen Cu içeren sistemlerde 600°C'a kadar şişme davranışı, bu çalışma sırasında da gözlenmiştir. Artan presleme basıncıyla bu davranışın azalması, bünyenin daha sıkı bir şekilde biraraya geldiğinde bu genleşmeye direnç göstermesini sağlamaktadır. Nitekim hidrojen yerine azot altında yapılan çalışmalar bu davranışın geçikmeli olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu davranışa ısıtma hızının bir etkisi olmadığı da ortaya konmuştur.

8) %10 Cu bileşimi üzerindeki çalışmalarda kaplanmış tozlar, elementel tozlardan daha çok çekme davranışı göstermiştir. Bu durum sıkıştırılmış bünye içerisinde sıvı faz oluşumu öncesinde W-W temaslarının önlenmesi ya da azalması durumunda, volframın katı hal sinterlemesinin frenlenebileceği ve sistemde ilk sıvı oluşumuyla

birlikte yeniden düzenlenme süreçlerinin daha etkin olmasıyla alakalıdır. Ama kaplanmış toz örneğinde W-W temaslarını azaltırken mikroyapıda teşvik edilen Cu-Cu temaslarının özellikle yüksek Cu içeriklerinde sinterleme için itici güç oluşturabileceği ortaya konmuştur. Nitekim katı hal sinterleme çalışmalarında elde edilen sonuçlar bu bulguları doğrulamaktadır.

9) Sıvı faz sinterleme süreçlerinde yüksek yoğunluk değerleri diğer parametrelerden bağımsız olarak daha yüksek Cu içeriklerinde elde edilmiştir. Bu yeniden düzenlenme sırasında oluşan sıvının etkinliği ile yakından alakalıdır. İlginç olarak literatürde ancak %90 seviyelerinde Cu içeriklerinde rastlandığı belirtilen numune şekil bozuklukları, kaplanmış tozlardan hazırlanan numunelerde %50 Cu seviyelerinde gerçekleşmiştir. Artan presleme basıncı bu şekil bozukluklarını daha da olumsuz yönde etkilemiştir.

10) Gerçek zamanlı sinterleme deneyinde Cu kaplanmış tozun yeniden düzenlenme sırasında gösterdiği davranış, elemental karıştırılmış tozla karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. kaplanmış tozdan hazırlanan sistemde sıvı oluşumuyla birlikte daha hızlı bir çekilme gözlenirken bu durum elementel karışımdan hazırlanan bünyede anlık çekilme yerine daha yavaş ve zamana bağlı bir yoğunlaşma gerçekleşmiştir. Bu durum sinterleme sırasında sıvı faz oluşum sıcaklığına kadar W-W temaslarında ciddi bir katı hal yayılımı olduğunu ve bu bağların Cu gibi çözünürlük göstermeyen bir sıvı faz yardımıyla kolay kolay kırılmayacağını ortaya koymaktadır.

11) Mikroyapıda sinterleme öncesinde oluşan W-W temaslarını daha iyi ortaya koymak için 90W10Cu bileşimde kaplanmış ve elementel karışım tozlarından hazırlanan bünyelere, 50W50Cu bileşimine gelecek şekilde infiltrasyon uygulanmıştır. Elementel olarak karıştırılmış bünye, doğrudan elementel tozlardan 50W50Cu bileşimindeki bünyeden W-W temaslarının arttığı bir mikroyapıya neden olmuştur. Halbuki, kaplanmış tozdan hazırlanan bünyenin infiltrasyon sonrası mikroyapısı, doğrudan 50W50Cu bileşiminde hazırlanan mikroyapıya oldukça yakındır.

12) Etkin yoğunlaşmanın sağlanamadığı numunelerde ya çok düşük sertlik değerleri ölçülmüş ya da ölçümler skala dışında kalmıştır. Bu durum yapıdaki gözeneklerin sonucudur. Genellikle artan yoğunluk değerleri için, elektrik iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Yüksek yoğunluktaki numunelerin sertlik ve elektrik iletkenlik

değerleri literatürle uyum içerisindedir. Öğütme işlemleriyle hazırlanan numunelerin elektrik iletkenlik değerleri benzer özellikteki numunelerden düşük bulunmuş ve bu durum öğütme ortamından gelen kirlenmeye bağlanmıştır.

13) W-W temaslarının fazla olduğu elementel karışım yoluyla hazırlanıp sinterlenmiş numuneler ile aynı bileşimdeki kaplanmış tozlardan hazırlanıp sinterlenmiş numuneler arasında çok ciddi elektriksel iletkenlik farkına rastlanmamıştır. Bu durum elektrik iletkenlik ölçümünün Eddy akımı prensibine göre yapılmış olmasına bağlanmıştır. Böylesine bir farklılığı ortaya koyacak çalışmanın mevcut küçük numuneler yerine daha büyük numunelerin üzerinden yapılması hatta elektrik iletkenliği yerine doğrudan ısı iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirilmesi bu yönde daha iyi bir karşılaştırma imkanı sunacaktır. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgulardan ileriye yönelik olarak yapılabilecek ilginç noktalara aşağıda değinilmiştir.

14) Özellikle % 10 ve daha altında bakır içeren bileşimlerde daha homojen bakır kaplaması yapmak bu çalışmada mümkün olmamıştır. Bu nedenle bu çalışma da denenmeyen kimyasal buhar birikimi (CVD) gibi gaz fazı yöntemleri bu amaçla denenebilir.

15) Bu çalışmada, Cu kaplanmış tozların katı hal sinterleme çalışmaları normal koruyucu atmosfer şartlarında gaz altı sinterleme çalışmalarıyla sınırlandırılmıştır. Söz konusu sistemde özellikle yüksek bakır içeriklerinde sıcak pres ya da sıcak izostatik presleme çalışmaları sinterleme sıcaklığını düşürecek yönde olumlu sonuçlar doğurabilir.

16) Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ağır alaşım sistemlerinde kaplama işlemiyle segregasyon probleminin önüne geçilebileceğini ortaya koymaktadır. Bu durum benzer problemlerin yaşandığı sistemler için umut vericidir.

17) Ayrıca toz kaplama işlemi volfram tozlarının paketlenebilirlik özelliklerini olumlu yönde artırmıştır. Teorik olarak üç değişik tane boyutunda toz kullanarak %81 oranında bir yoğunluğu en uygun paketlenme şartlarında sağlamak mümkünken [20] parçacıklar arası sürtünme ve aglomerasyon nedeniyle bu değerlere ulaşmak pratikte mümkün değildir. Bu noktada bir çok sistemde kaplanmış toz

yaklaşımıyla hazırlanmış tozların paketlenebilirlik özelliklerini artırmak mümkün olabilir.

18) Özellikle mekanik alaşımlanmış ve nano boyutta tozlar içeren sistemlerin preslenmesi çok problemlidir. Tozların alaşım sisteminde kullanılacak bir katkıyla kaplanması suretiyle biraraya getirilmesi mikroyapıda nano özelliğın ürüne yansıtılabileceğı özgün özelliklere sahip malzemelerin üretimine yardımcı olabilir.



KAYNAKLAR

- [1] **German, R. M.**,1994. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, pp.442, New York.
- [2] **German, R. M.**,1996. Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc, pp. 2, New York.
- [3] **Metals Handbook Vol.7**, 1984. Powder Metallurgy, ASM International, Materials Park 9th Edition, pp. 9, Ohio.
- [4] **Dowson, G.**, 1990. Powder Metallurgy-The Process and its Products,, IOP Publishing Ltd., pp. 1-5, Bristol.
- [5] **Upadhyaya, G. S.**, 1997. Powder Metallurgy Technology, pp. 34, Victorire Press, Cambridge.
- [6] **ASM Handbook Vol.7**, 1998. Powder Metal Technologies and Applications, pp. 53-66, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [7] **German, R. M.**,1996.. Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc, pp. 8-13, New York.
- [8] **Sebastian, K.V. and Teldolkar, G.S.**, 1979. High density tungsten-copper liquid phase sintered composites from coreduced oxide powders,*The Int. Jour. of Powder Metallurgy & Powder Technology*, **15** , 45-52.
- [9] **Panichkina, V.V. Sirotiyuk, M.M. and Skorokhod,V.V.**, 1982. Liquid phase sintering of very fine tungsten-copper powder mixtures, *Soviet PM and Met Cer.* **21**, 447-450.
- [10] **Moon, I. H., Kim, G. and Petzow E. P.**, 1998. Full densification of loosely packed W-Cu composite powders, *Powder Metallurgy*, **41**, 51-57.
- [11] **Lee, J. S., Kim, T.H. and Kang T. G.**, 1993. Enhanced sintering of microhomogeneous W-Cu composite powders, *Powder Metallurgy World Congress*, Kyoto 12-15 July, 365-368.
- [12] **Upadhyaya, A. and German, R. M.** 1998. Densification and dilation of sintered W-Cu alloys,*The International Journal of Powder Metallurgy*, **34**, 43-55.
- [13] **Prokushev, N. K. and Smirnov V. P.**, 1986. Kinetics of densification and growth of refractory phase grains in the liquid phase sintering of very

finely divided tungsten-copper materials, *Soviet PM and Met Cer.* **25**, 727-733.

- [14] **German, R. M.**,1994. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, pp.83-184, New York.
- [15] **Upadhyaya, G. S.**, 1997. Powder Metallurgy Technology, , Victorire Press, pp. 4-17, Cambridge.
- [16] **Lenel, F. V.**, 1980. Powder Metallurgy Principles and Applications, Metal Powder Industries Federation, pp. 13-19, New Jersey.
- [17] **ASTM B 243-95**, 1995. De-agglomeration of refractory metal powders and their compounds prior to particle size analysis, *The American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [18] **German, R. M.**,1994. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, pp.171-175, New York.
- [19] **Dowson, G.**, 1990. Powder Metallurgy-The Process and its Products,, IOP Publishing Ltd., pp. 39-41, Bristol.
- [20] **German, R. M.**,1994. Particle Packing Characteristics, Metal Powder Industries Federation, p.60, New York.
- [21] **Özkal, B.** 1994. Başlangıç toz özelliklerinin volfram ağır alaşımlarının sinteerleme davranışlarına etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul..
- [22] **Bakan, H. İ.** 1999. Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen Cu-%25Cr elektrik kontak malzemesinin sinterleme davranışlarının incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul..
- [23] **ASM Handbook Vol.7**, 1998. Powder Metal Technologies and Applications, pp. 313-315, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [24] **German, R. M.**,1994. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, pp.210-214, New York.
- [25] **Thummler, F. and Thomma, W.**, 1967. The sintering process, *Met. Rev.*, **12**, 69-108.
- [26] **Exner, H. E.**, 1979. The principles of single phase sintering, *Rev. Powder Met. Phys. Ceram.*,**1**, 7-251.
- [27] **Kuczynski, G. C.**, 1949. Self-diffusion in sintering of metallic particles, *Trans, AIME*, **185**,169-178.
- [28] **Lenel, F. V.**, 1948. Sintering in the presence of a liquid phase, *Trans AIME*, **175**, 878-896.

- [29] **Coble, R. L.**, 1958. Initial Sintering of Alumina and Hematite, *J. Amer. Ceram.Soc.*, **4**, 55-62.
- [30] **Coble, R.L.**, 1961.Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and final state diffusion models, *J. Appl. Phys.*, , **32**, 787-792.
- [31] **Coble, R.L.**, 1965. "Intermediate-stage sintering: modification and correction of a lattice diffusion model," *J. Appl. Phys.*, **36**, 2327.
- [32] **Kingery W. D. and. Berg, M**, 1955. Study of the initial stages of sintering of solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion, *J. Appl. Phys.*, **26**,1205-1212.
- [33] **German, R. M.**,1996.. Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc, pp. 3-20, New York.
- [34] **Lenel, F. V.**, 1980. Powder Metallurgy Principles and Applications, Metal Powder Industries Federation, pp. 241-257, New Jersey.
- [35] **German, R. M.**,1996.. Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc, pp. 87-94, New York.
- [36] **Eremenko, A. P.,Naidich, V. Y.and Lavrinenko, I. A.**,1970.. Liquid-phase sintering, Consultants bureau pp. 1-36, New York-London.
- [37] **Savitskii, V. N.**, 1993. Liquid phase sintering of the systems with interacting components(traslated by Kokunova, M. V., Russian Academy of Sciences, pp17-106, Tomsk.
- [38] **German, R. M.**,1996.. Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc, pp. 225-303, New York.
- [39] **ASM Handbook Vol.7**, 1998. Powder Metal Technologies and Applications, pp. 565-573, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [40] **German, R. M.**,1985. Liquid Phase Sintering, Plenum Pres, pp. 1-83, New York.
- [41] **Huppmann, W. J., and Riegger H.**, 1977.Liquid phase sintering of the model system W-Ni., *Int. Jour. Pow.Tech.*, **13**, 243-247.
- [42] **Smolej, V., Rejovnic, S and Kaysser W. A.**. 1982 Rearrangement during liquid phase sintering of large particles, *Pow. Met. Int.*, **14**, 34-36.
- [43]. **Kingery W.D.**, "Densification during sintering in the presence of a liquid phase," *J. Appl. Phys.*, 1959, vol. 30, pp. 301-306.
- [44]. **Huppmann, W. J., Riegger, H., Kaysser W. A., Smolej, V. and Pejovnik S.** 1979, The elementary mechanisms of liquid phase sintering I. rearrangement, *Z.Metallkunde*, **70**, 707-713.

- [45]. **Farooq, S., Bose A. and German, R. M.**,1987, Theory of liquid phase sintering: model experiments on W-Ni-Fe heavy alloy system, *Prog.Pow.Met*, **43**, 65-77
- [46]. **Shatt, W., Friedrich E.**, 1981, Self activation of sintering processes in one-component systems, *Powder Met. Int.*, **13**, 15-20.
- [47]. **Gessinger, G.H., Fischmeister H.F. and Lukas, H.L** 1973, "A model for the second-stage liquid phase sintering with a partially wetting liquid," *Acta. Met.*, **31**, pp. 715-724
- [48]. **Huppmann, W. J.**,1979, "The elementary mechanisms of liquid phase sintering II-Solution-Recipitation" *ZMetallkunde*, **70**, 792-797.
- [49]. **Masuda, Y., and Watanabe, B.** 1980, "Oswald ripening processes in the sintering of metal powders", sintering processes, G.C. Kuczynski (ed.), Plenum Press, 3-21.
- [50]. **Vorhees, D. M. and Glicksman, M.E.**, 1984, Oswald ripening during lps-effect of volume fraction on coarsening kinetics, *Met. Trans A* , **15**, 1081-1088.
- [51] **Yang S.C., Mani S.S, and German R.M**, 1990, The effect of contiguity on growth kinetics in liquid phase sintering, *J. Metals* ,**42** , 16-19.
- [52]. **Zukas, E.G., Rogers, P.S.Z. and Rogers R. S.**, 1976. Spheroid growth by coalescence during liquid phase sintering, *Z. Metallkde.*, **67**, 591-595
- [53]. **Kaysser W.A., Zivkovic M. and Petzow G.**,1985, Shape accomodation during grain growth in the presence of liquid phase, *J. Mat.Sci.*,**20**, 578-584.
- [54].**Rabin BH and German RM**, 1988, Microstructure effects on tensile, properties of W-Ni-Fe composites,*Met Trans A*, **19**, 1523-1532
- [55]. **Park, H.H., and Yoon, D.N.**, 1984, Pore filling in liquid phase sintering, *Met.Trans.A.*,**15**, 747-754.
- [56] **Tsumuraya, K.**,1983, Coarsening models incorporating both diffusion geometry and volume fraction of particles, *Acta Met.* **31**, 437-452.
- [57]. **Lifshitz, I.M., and Slyozov, V.V.**,1961, The kinetics of precipitation from supersaturates solid solutions, *J.Phys.Chem. Solids*,**19**, 35-50.
- [58]. **Ardell, A. J.**,1970, The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations, *Acta Met*, **20**, 61-71.
- [59]. **Davies, C.K.L., Nash, P., and Stevens R. N**, 1980, The effect of volume fraction of precipitate on oswald ripening, *Acta Met.*, **28**, 179-189.
- [60]. **Takajo, S., Kaysser, W. A. and Petzow, G.**,1984, Analysis of particle growth by coalescence during LPS, *Acta Met.*, **32**, 107-113.

- [61]. **Warren, R. and Waldron, M.B.**, 1972, Microstructural development during the LPS of Cemented carbides II. Carbide Grain Growth, *Powder Met*, **15**, 180-201.
- [62] **Sepulveda, J. L. and Jech, D. E.**, 1997. Copper-tungsten metal matrix composites for heat sink applications, *Proceedings of the Fourth Tungsten Refractory Metals and Alloys: Processing, Properties and Applications*, Eds. Bose A. and Dowding R. J., pp. 393-400
- [63] **Jech, D. E., Sepulveda, J. L. and Traversone, A. B.**, 1997. Process for making improved copper/tungsten composites, *United States Patent*, No: 5686676 dated 11.Nov.1997.
- [64] **Polese, F. J., Giniel, W. V. and Hermes, T. V.**, 1995. Method for making heat-dissipating elements for micro-electronic devices, *Patent*, No: 5413751 dated 9.May.1995.
- [65] **Johnson, J. L.**, 1994. Densification, microstructural evolution and thermal properties of liquid phase sintered composites, *PhD Thesis*, The Pennsylvania States University, Stat College, PA.
- [66] **German, R. M., Hens, K. F. and Johnson, J. L.**, 1994. Powder metallurgy processing of thermal management materials, *Int. Journal of Powder Metallurgy*, **30**, pp 210-215.
- [67] **Kecskes, L. J., Trexler, M. D., Klotz, B. R., Cho, K. C. and Dowding, R. J.**, 2001. Mechanical alloying effects in ball milled tungsten-copper (W-Cu) composites, *Army Research Laboratory Technical Report*, ARL-TR-2465, Aberdeen Proving Ground, MD.
- [68] **ASM Handbook Vol.7**, 1998. Powder Metal Technologies and Applications, p. 1025, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [69] **Kim, Y. L., Kim, J. S. and Moon, I. H.**, 1984. Effect of the activator size on the activated sintering of Ni-added W-powder compacts, *Modern Developments in P/M*, **15**, pp. 541-550.
- [70] **Johnson, J. L. and German, R. M.**, 1994. Chemically activated liquid phase sintering of W-Cu *Int. Journal of Powder Metallurgy*, **30**, pp 91-102.
- [71] **Huppmann, W. J. and Riegger H.**, 1975. Modelling of Rearrangement Processes in Liquid Phase Sintering, *Acta Met*, **23**, pp.965-971.
- [72] **Friedrich, E., Wieters K. P., and Chehade O.**, 1992. Sintering behavior of coated powders, *Advances in P/M and Particulate Materials-Sintering*, **3**, pp.85-98.
- [73] **Joo, S. K. Lee S. W and IHN T.**, 1994. Effect of cobalt addition on the liquid phase sintering of W-Cu prepared by fluidized bed reduction method, *Metallurgical Transaction A*, **25**, pp.1575-1578.

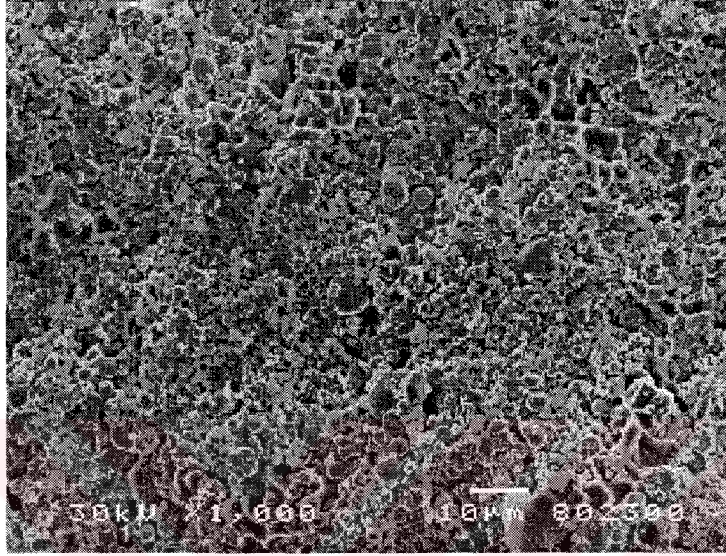
- [74] **Bose, A., Sherman, A.J and Biswas, A.** 1994. Microencapsulated powder approach for advance materials, *Metallurgical Transaction A*, **25**, pp.1575-1578.
- [75] **Skorod, V.V., Solonin, Y. M., Filippov, N. I. and Roshchin, A.N.,** 1983. Sintering of tungsten-copper composites of various origins, *Soviet PM and Met Cer.*, **22**, pp. 696-699.
- [76] **Dymchenko, V.A. and Popovich A.P,** 1985. Sintering of copper-tungsten materials, *Soviet PM and Met Cer.*, **24**, pp. 364-366.
- [77] **Skorokhod V. V., Solonin and S. M. Chernyhev, K. I.,** 1978. High porosity tungsten-copper materials produced by liquid phase sintering I, *Soviet PM and Met Cer.*, **17**, pp. 99-102.
- [78] **Eremenko, V. N. Minakova, R. V. and Churakov M. M.,** 1977. Solubility of tungsten in copper-nickel melts, *Soviet PM and Met Cer.*, **16**, pp. 283-286.
- [79] **Skorokhod , V.V. and Panichkina V.V.,** 1986. Structural inhomogeneity and localization of densification in the liquid phase sintering of tungsten-copper powder mixtures, *Soviet PM and Met Cer.*, **25**, pp. 621-625.
- [80] **Johnson, J. L. and German R. M.,** 1993. Phase equilibria effects on the enhanced liquid phase sintering of tungsten-copper, *Metallurgical Transactions A*, **24**, pp.2369-2377.
- [81] **Sebastian, K. V. and Teldolkar G. S.,** 1979. Experimental observations on the densification by rearrangement in liquid phase sintering, *Powder Met. Int.*, **11**, pp.62-64.
- [82] **Heady, R. B. and Cahn J. W.,** 1970. An analysis of the capillary forces in liquid phase sintering of spherical particles, *Met. Trans. A.*, **1**, 185-189.
- [83] **Nelson, R. J. and Milner D. R.,** 1971. Liquid flow densification in the tungsten carbide-copper system, *Powder Met.*, **14**, 39-63.
- [84] **Petzow, G. and Huppmann, W. J.,** 1976. Liquid phase sintering densification and microstructural development, *Z. Metallkunde*, **67**, 579-590.
- [85] **Farooq, S. and German R. M.** 1988. Theory of liquid phase sintering: Model experiments on the tungsten-nickel-copper heavy alloy system., *Ph.D Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.*
- [86] **Farooq, S.,** 1988. An update on the theory of liquid phase sintering, *Sintering '87*, **1**, pp 459-464.
- [87]. **Cannon H.S and. Lenel F.V,** 1953. "Some Observations on the Mechanisms of Liquid Phase Sintering," *Plansee Proceedings*, F. Benesovsky (ed.), MetallwerkPlansee, Reutte, Austria, pp. 106-122.

- [88]. **Naidich Y.V., Lavrinenko LA, and. Evdokimov V.A.**, 1972. "Densification during liquid phase sintering in diamond-metal systems," *Soviet Powder Met. Metal Ceram.*, , **11**, 715-718.
- [89] **Farooq S. and German R.M.**, 1988. An Update on the Theory of Liquid Phase Sintering, *Sintering '87*, S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura, and R. Watanabe (eds.), Elsevier Applied Science, London, , **1**, 459-464.
- [90] **Huppmann W.J.**, 1975. Sintering in the Presence of a Liquid Phase, *Sintering and Catalysis*, G.C. Kuczynski (ed.), Plenum Press, New York, ,189-201.
- [91]. **Kingery W.D, Bowen H.K. and Uhlmann D.R.**, 1976, "Introduction to ceramics, second edition, Wiley-Interscience, New York.
- [92] **Belhadjhamida A.**, 1993. Theoretical Concepts for the Liquid Phase Sintering of a New Low Temperature Tungsten Heavy Alloy, *Ph.D. Thesis*, The Pennsylvania State University, University Park, PA,.
- [93]. **Cahn J.W and Heady R.B.**, Analysis of capillary forces in liquid phase sintering of jagged particles," *Metall Trans A.*, 1970, **1** ,85-190.
- [94] **Lee J.S., Kaysser W.A. and. Petzow G.**, 1984. Microstructural changes in W-Cu and W-Cu-Ni compacts during heating up for liquid phase sintering, *Modern Developments in Powder Metallurgy*," E.N. Aqua and C.I. Whitman (eds.) MPIF-APMI, Princeton, NJ,**15**, 489-506.
- [95] **Hwang K.S., German R.M, and. Lenel F.V**, 1987, Capillary forces between spheres during agglomeration and liquid phase sintering," *Metall. Trans A.*,**15**, 11-17.
- [96] **Beere W.**, 1975. A unifying theory of the stability of penetrating liquid phases and sintering pores, *Acta Met.*,**23** ,131-138.
- [97] **Wray P.J.**, 1976. The geometry of two-phase aggregates in which the shape of the second phase is determined by its dihedral angle, *Acta Met.*, **24**,125-135.
- [98] **Park H.H and Yoon D.N.**, 1985. Effect of dihedral angle on the morphology of grains in a matrix phase, *Metall. Trans A.*, **16**, 923-928.
- [99] **German R. M**, 1985. The contiguity of liquid phase sintered microstructures, *Metall Trans. A.*, **16**,1247-1252.
- [100] **Kipphut C.M., Bose A, Farooq S., and. German R.M**, 1988. Gravity and configurational energy induced microstructural changes in liquid phase sintering, *Metall Trans A.*, **19**, 1905-1913.
- [101]. **Yoon D.N and Huppmann W.J.**, 1979. Grain growth and densification during liquid phase sintering of W-Ni, *Acta Met.*,**27**, 693-698.

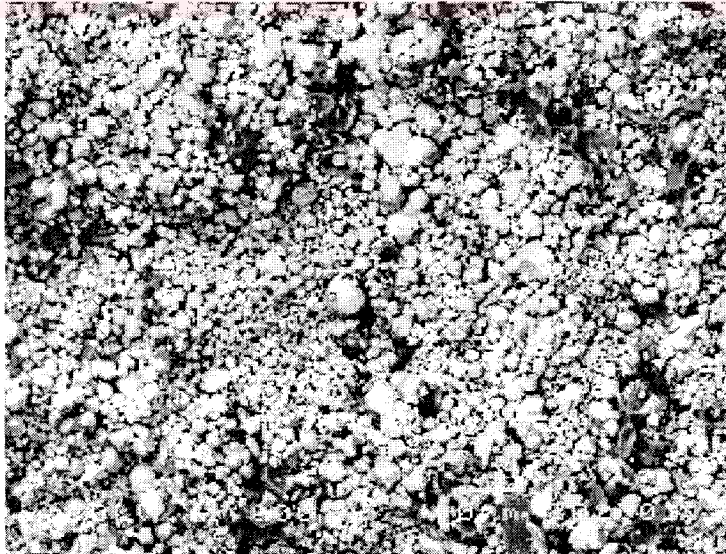
- [102]. Kaysser W.A., Zivcovic M, and. Petzow G, 1985. Shape accommodation during grain growth in the presence of a liquid phase, *J. Mater. Sci.*, **20**, 578-584.
- [103]. Kaysser W.A and. Petzow G. 1985. Present state of liquid phase sintering, *Powder Metall.*, **28**, 145-150.
- [104]. Gessinger G.H, Fischmeister H.F., and Lukas H.L., 1973. The influence of a partially wetting liquid second phase on the sintering of solid particles, *Powder Met.*, **16**, 119-127.
- [105] Gessinger G.H., and. Fischmeister H.F 1972. Modified model for sintering of tungsten with nickel additions. *J. Less-Comm. Met.*, **27**, 129
- [106] T.H. Courtney, 1977. A reanalysis of the kinetics of neck growth during liquid phase sintering, *Metall Trans. A.*, **8**, 671-677.
- [107] Yang S.C. and. German R.M, 1992. Generic grain size distribution for liquid phase sintering, *Scripta Metall Mater.*, **26**, 95-98.
- [108]. Courtney T.H. and. Lee J.K, 1980. An analysis for estimating the probability of particle coalescence in liquid phase sintered systems, *Metall. Trans.*, **11**, 943-947.
- [109] German R.M., 1986. Formation of necklace microstructures during liquid phase sintering: model calculation," *Inter. J. Powder Met.*, **22**, 21-38.
- [110] MPIF-01, 1995. Sampling finished lots of metal powders, *Metal Powder Industries Federation*, New Jersey.
- [111] MPIF-48, 1994. Determination of apparent density of metal powders using the Arnold meter, *Metal Powder Industries Federation*, New Jersey.
- [112] MPIF-46, 1992. Determination of tap density of metal powders, *Metal Powder Industries Federation*, New Jersey.
- [113] ASTM B 859-95, 1995. De-agglomeration of refractory metal powders and their compounds prior to particle size analysis, *The American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [114] Yih S. W. H. and Wang C. T., 1979. Tungsten sources, metallurgy, properties, and application, Plenum Press .p.153 New York.

EKLER

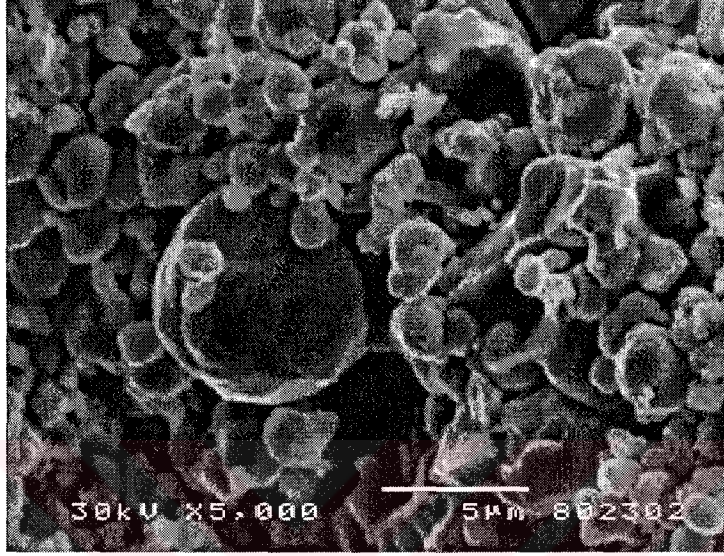
Ek - A : Şekiller



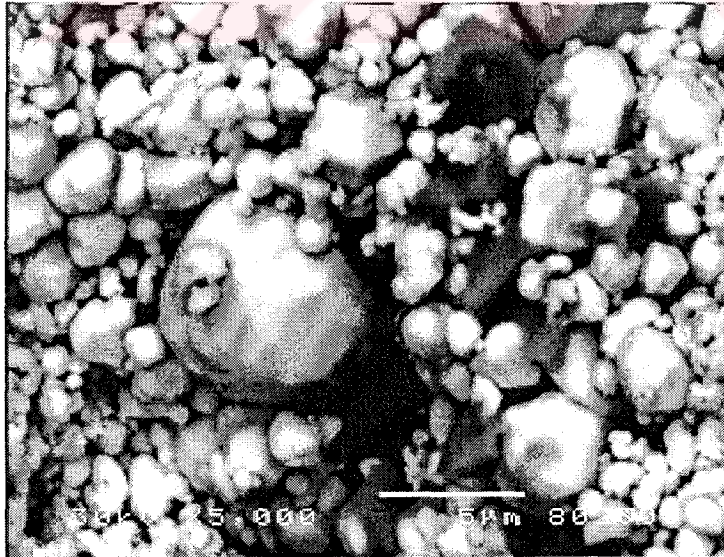
Şekil A1 EM15 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



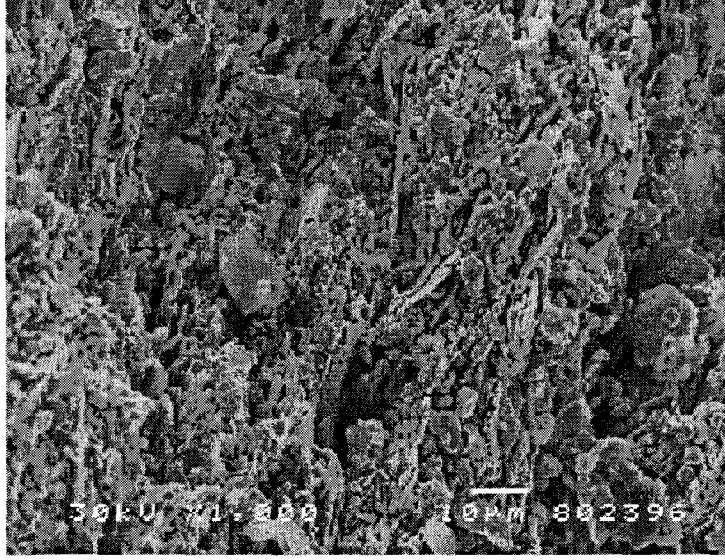
Şekil A2 EM15 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



Şekil A.3. EM15 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



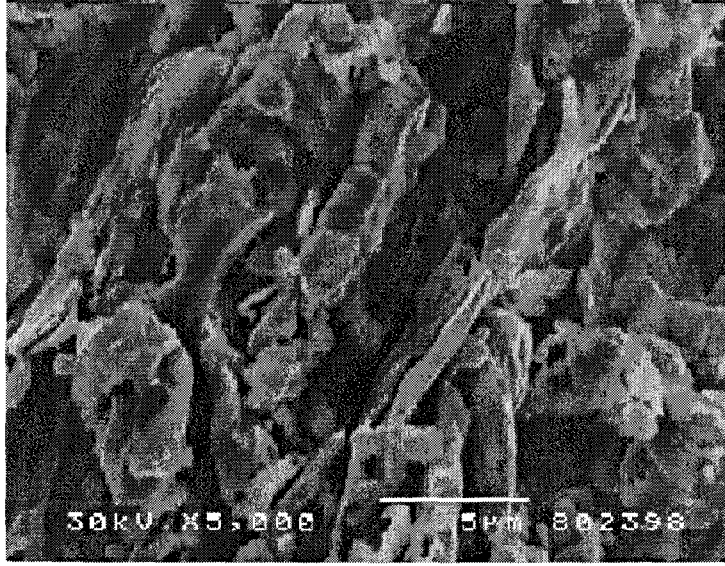
Şekil A4. EM15 numunesi SEM 5000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



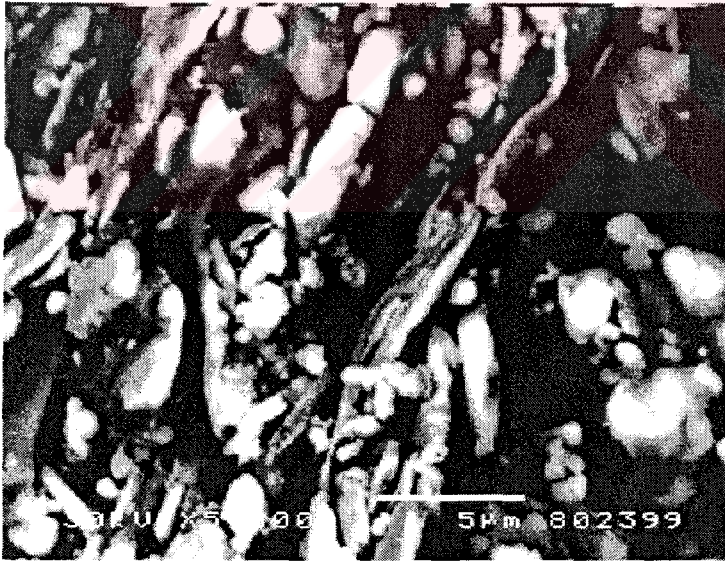
Şekil A.5. A158 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



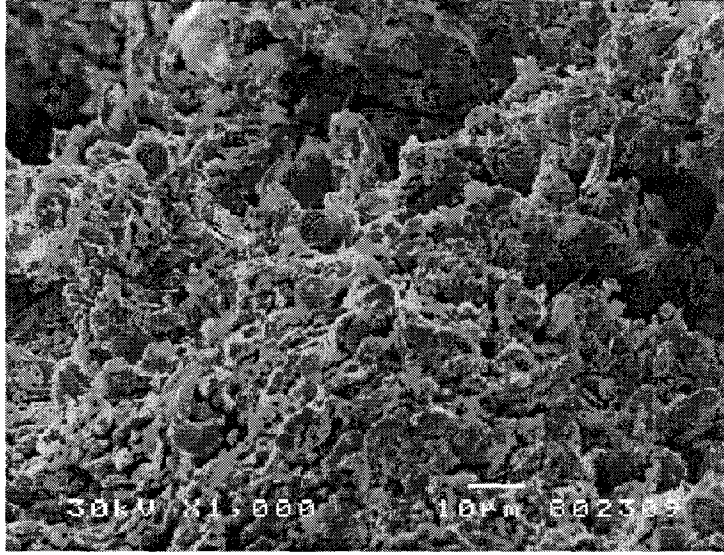
Şekil A.6. A158 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



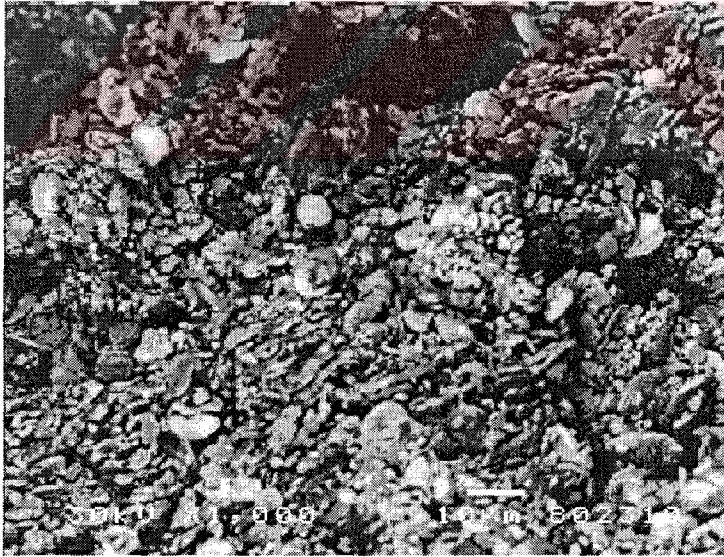
Şekil A.7. A158 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



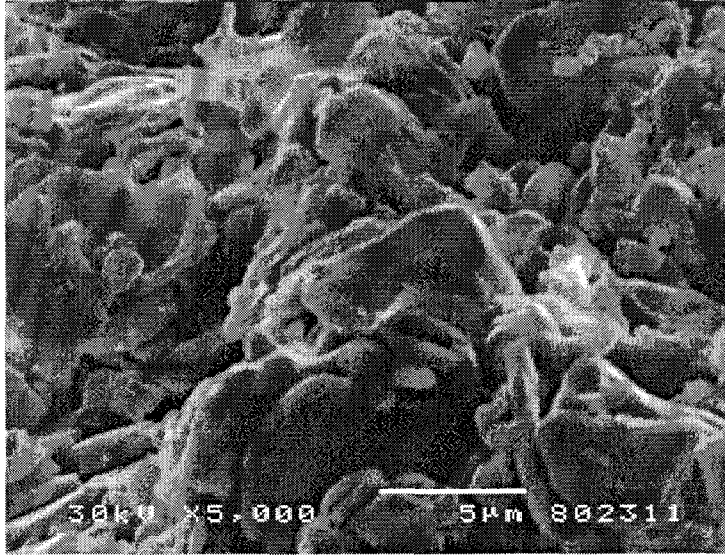
Şekil A.8. A158 numunesi SEM 5000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü



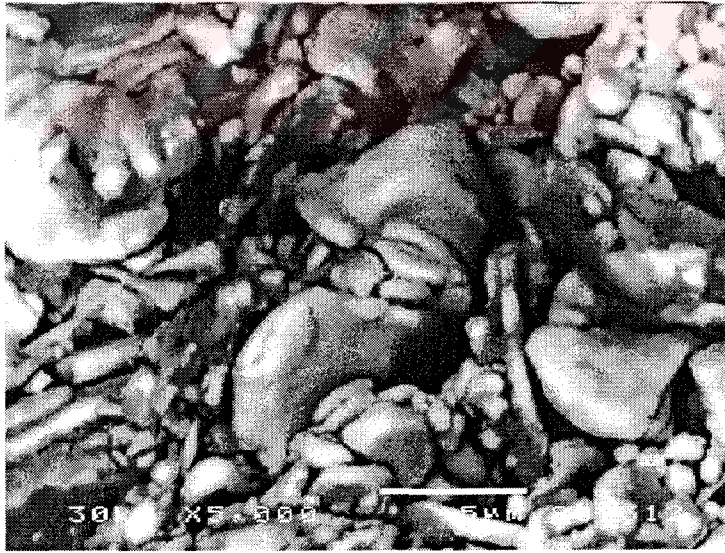
Şekil A.9. B158 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



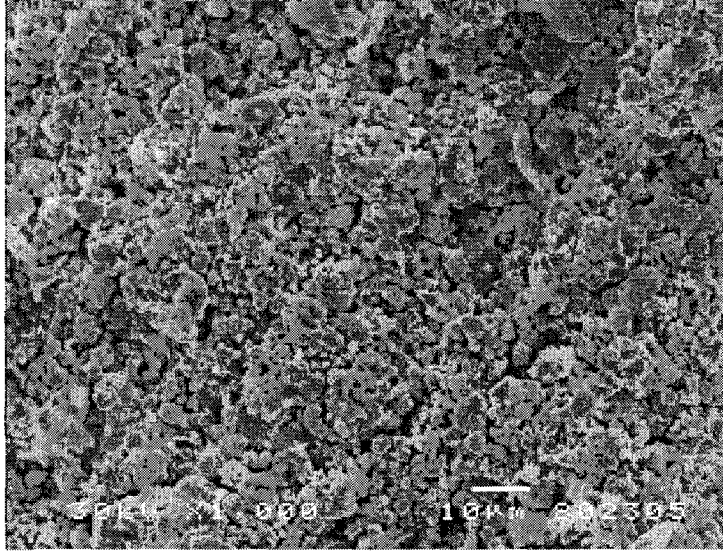
Şekil A.10 B158 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



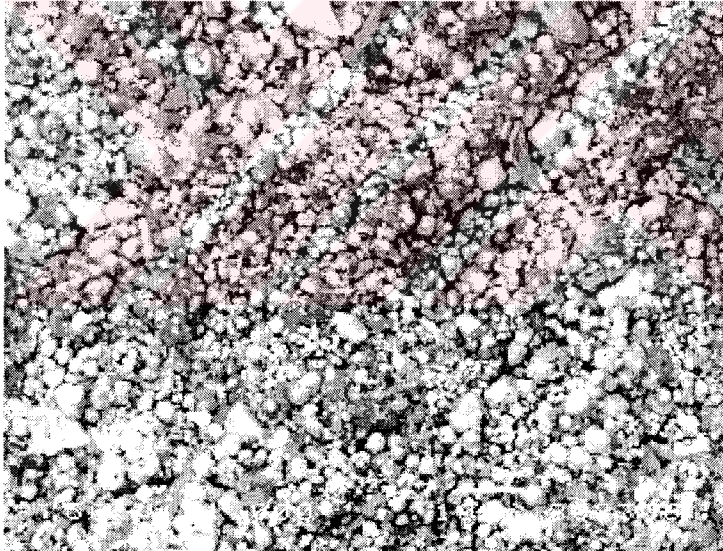
Şekil A.11 B158 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



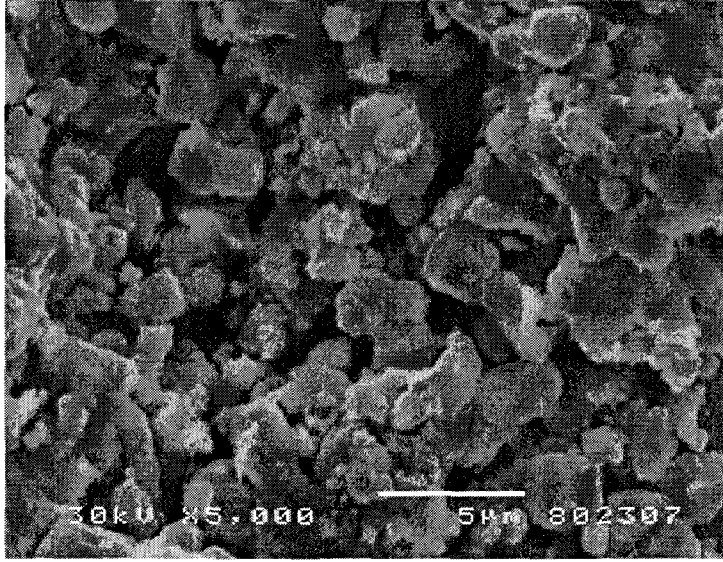
Şekil A.12 B158 numunesi SEM 5000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



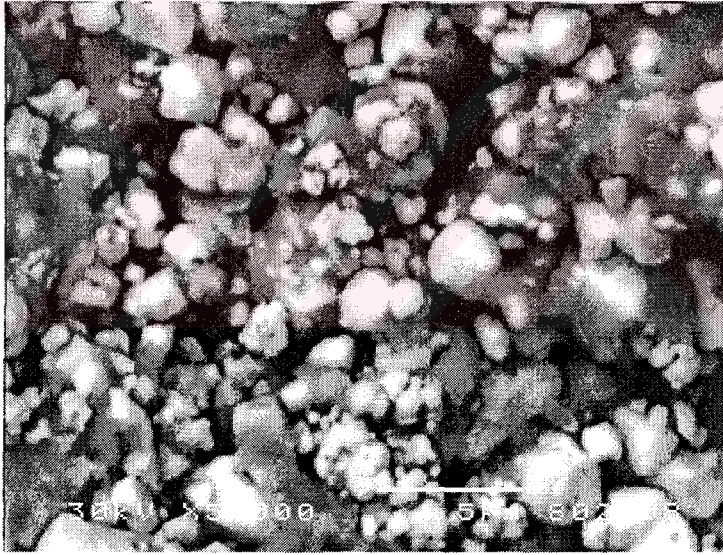
Şekil A.13 E15 numunesi SEM 1000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



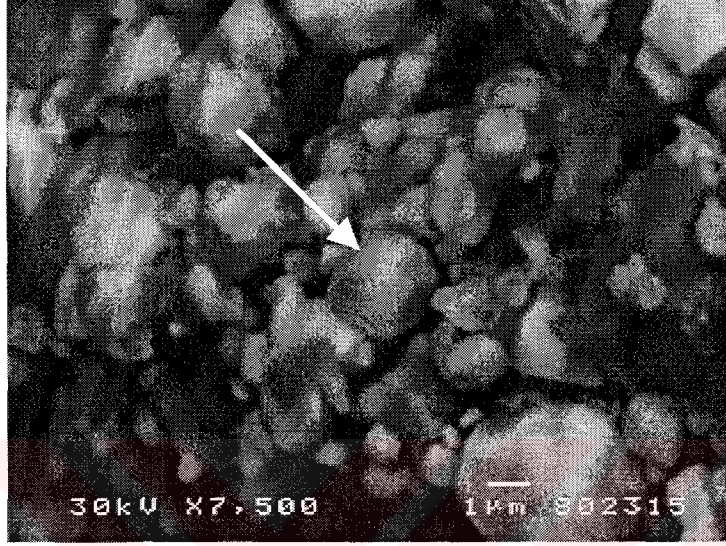
Şekil A.14 E15 numunesi SEM 1000X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



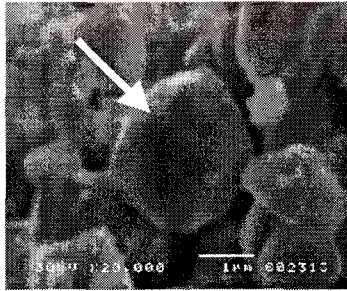
Şekil A.15 E15 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



Şekil A.16 E15 numunesi SEM 5000X SEI presleme sonrası kesit görüntüsü.



Şekil 5.17 E15 numunesi SEM 7500X BEI presleme sonrası kesit görüntüsü.

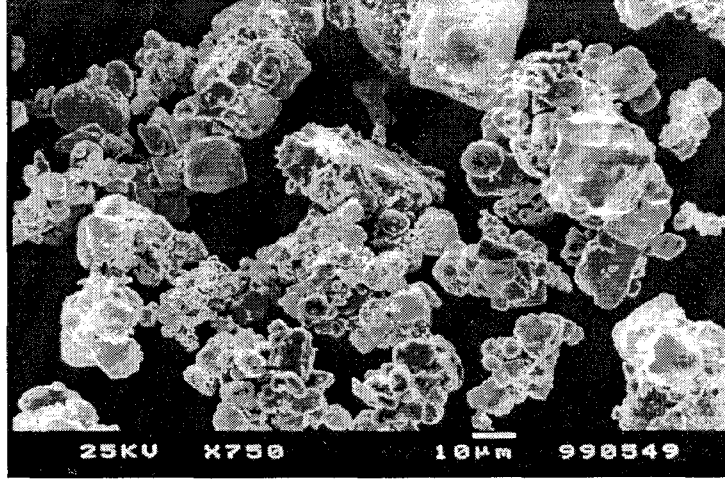


SEI (a)

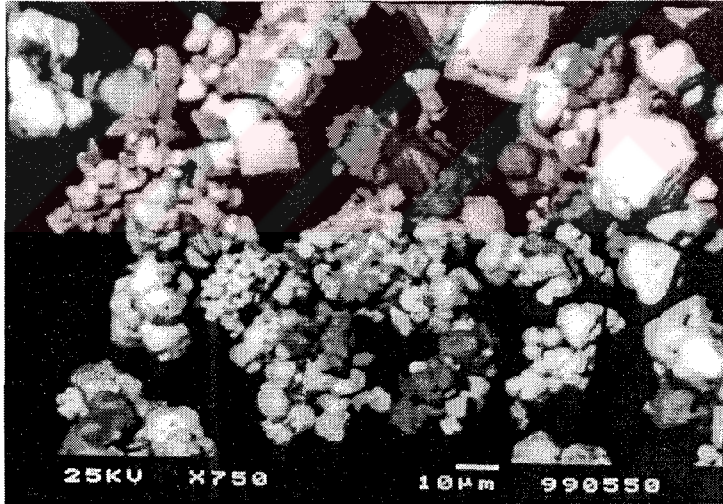


BEI (b)

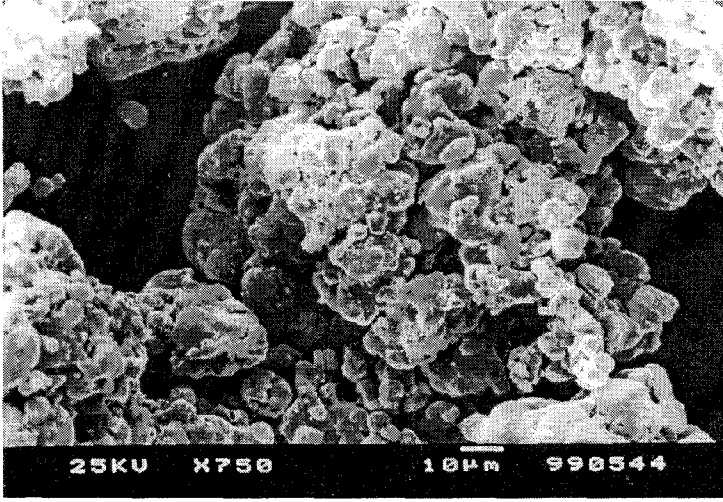
Şekil 5.18. E15 numunesi SEM 20000X SEI (a) ve BEI (b) modunda elde edilen presleme sonrası kesit görüntüsü.



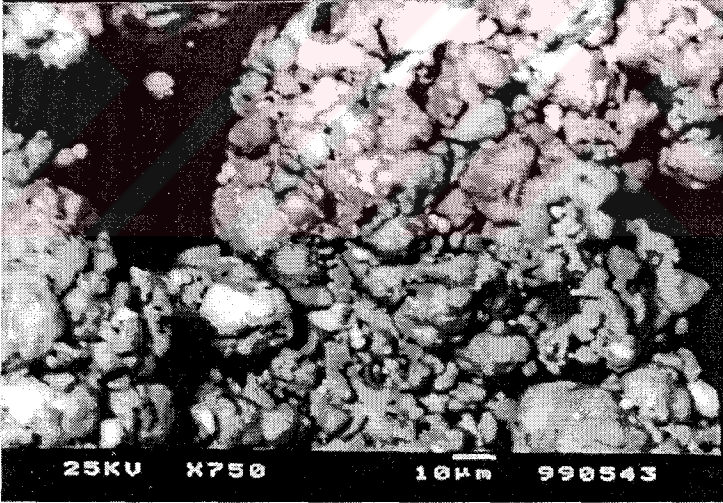
Şekil A.19 E10 tozuna ait SEM SEI görüntüsü.



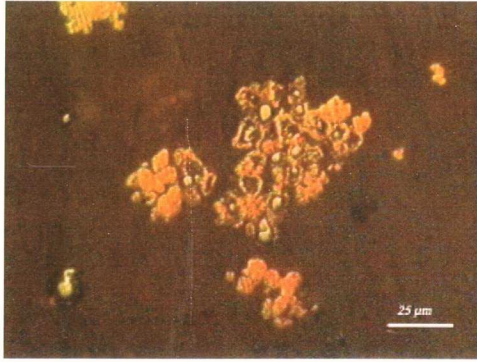
Şekil A.20 E10 tozuna ait SEM BEI görüntüsü. (Şekil A.19 ile aynı yer)



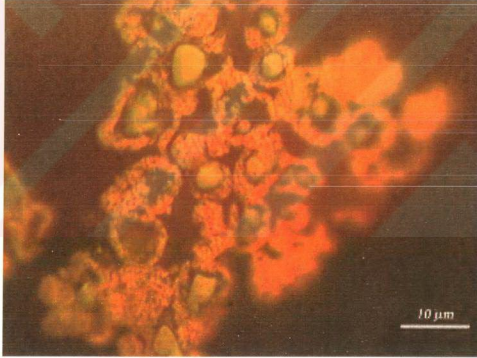
Şekil A.21 E50 tozuna ait SEM SEI görüntüsü.



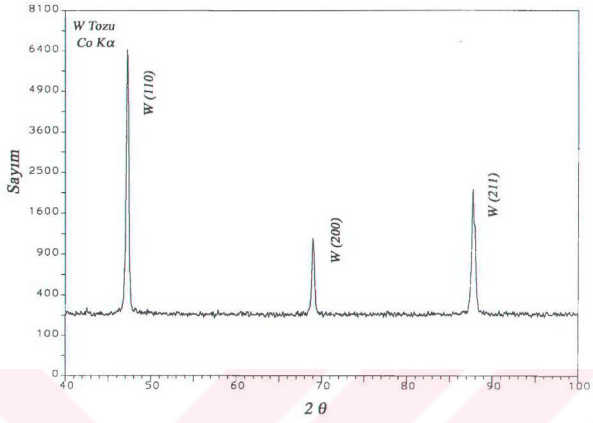
Şekil A.22 E50 tozuna ait SEM BEI görüntüsü (Şekil A.21 ile aynı yer).



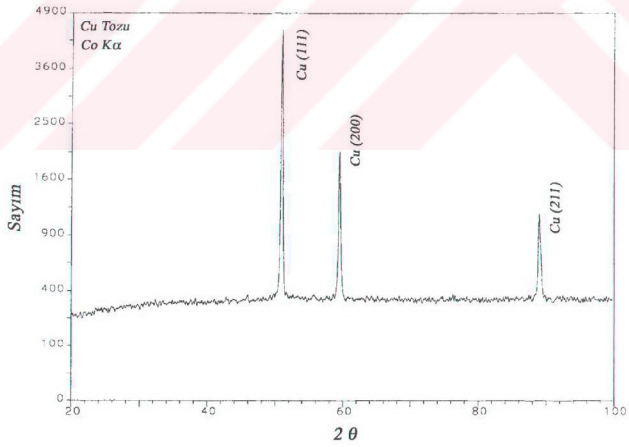
Şekil. A.23 Cu Kaplanmış W tozlarının (E50) optik mikroskopta 200 X’de elde edilen kesit görüntüsü.



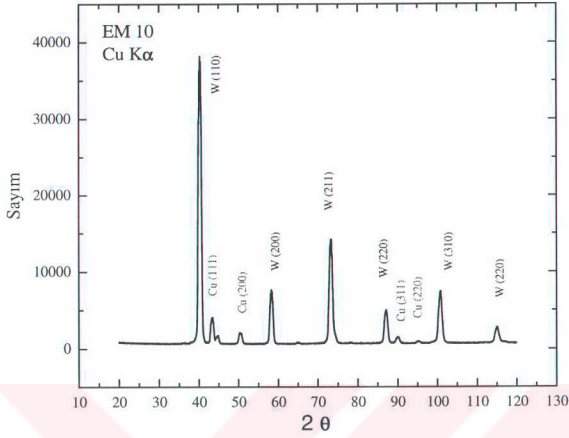
Şekil A.24 Cu Kaplanmış W tozlarının (E50) optik mikroskopta 500 X’de elde edilen kesit görüntüsü.



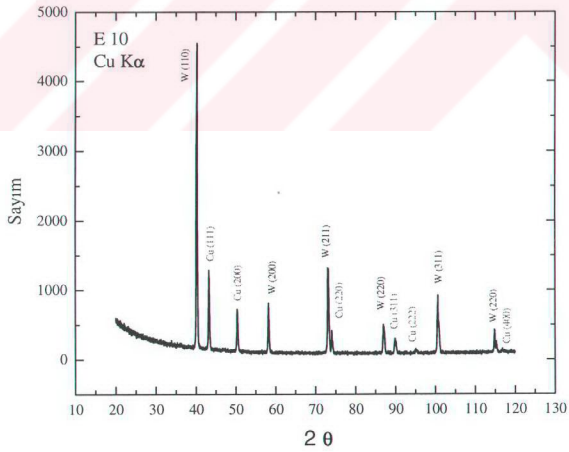
Şekil A.25 Başlangıç saf W1 tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.



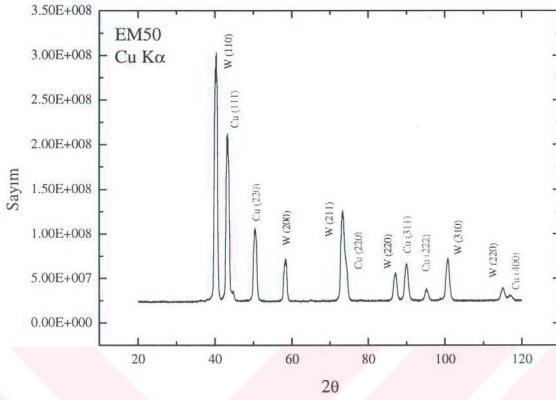
Şekil A.26 Başlangıç saf Cu1 tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.



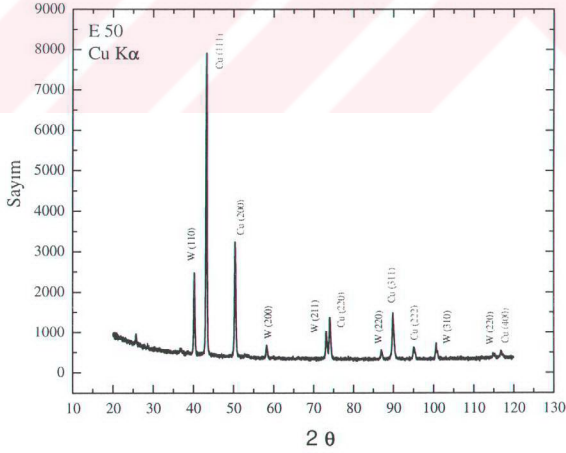
Şekil A.27 Elementel toz karışımı olarak hazırlanan 10Cu-90W (EM10) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.



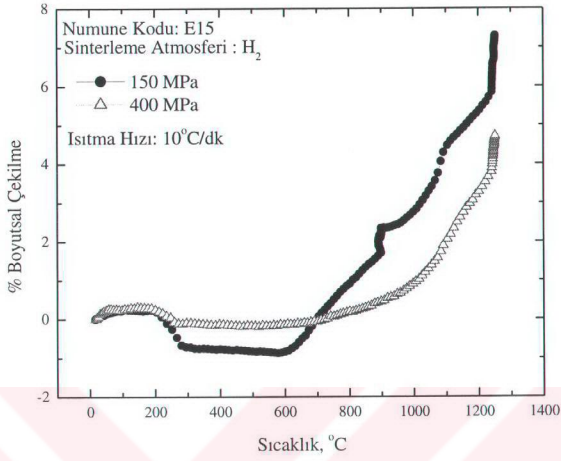
Şekil A.28 Cu kaplama yoluyla üretilmiş 10Cu-90W (E10) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.



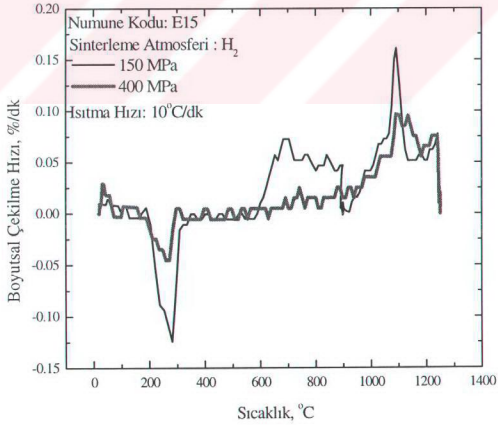
Şekil A.29 Elementel toz karışımı olarak hazırlanan 50Cu-50W (EM50) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.



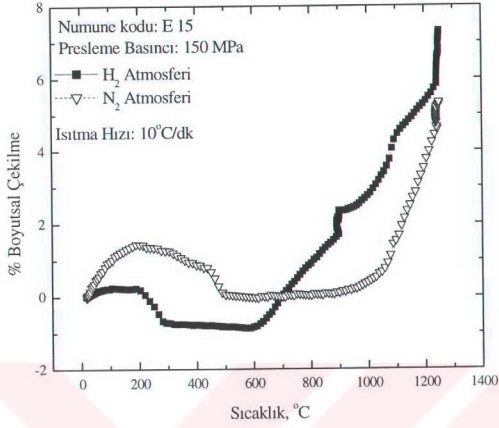
Şekil A.30 Cu kaplama yoluyla üretilmiş 50Cu-50W (E50) tozunun X-Işınları difraksiyon sonucu.



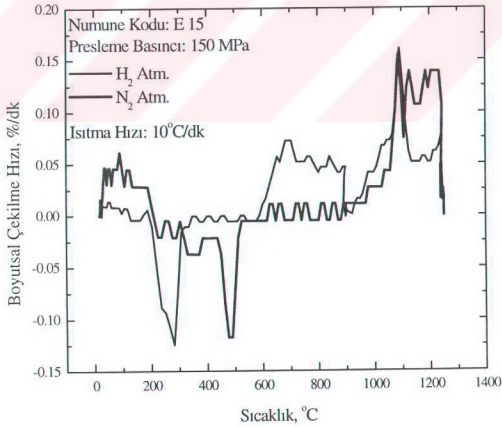
Şekil A.31 E15 numunesi için presleme basıncının sinterleme sırasında boyutsal çekilmeye olan etkisi.



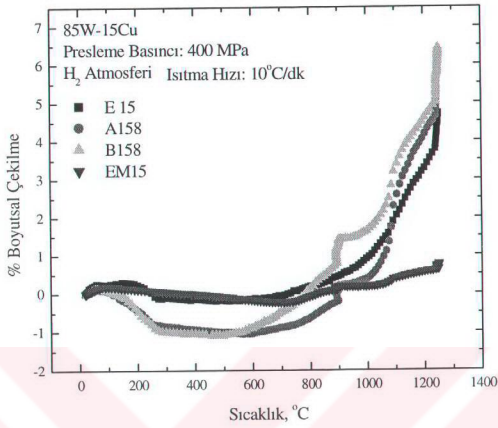
Şekil A.32 E15 numunesi için artan presleme basıncının sinterleme sırasında boyutsal çekilme hızına olan etkisi.



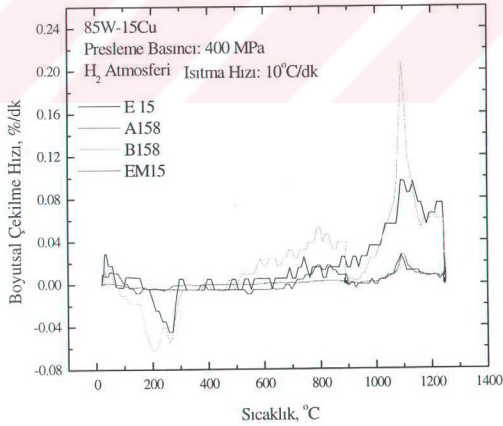
Şekil A.33 E15 numunesi için sinterleme atmosferinin boyutsal çekilme üzerine olan etkisi.



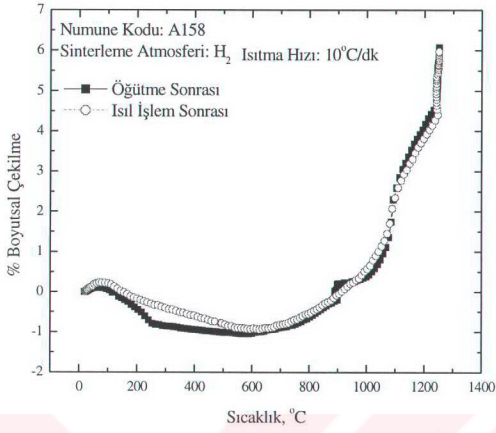
Şekil A.34 E15 numunesi için sinterleme atmosferinin boyutsal çekilme hızına olan etkisi.



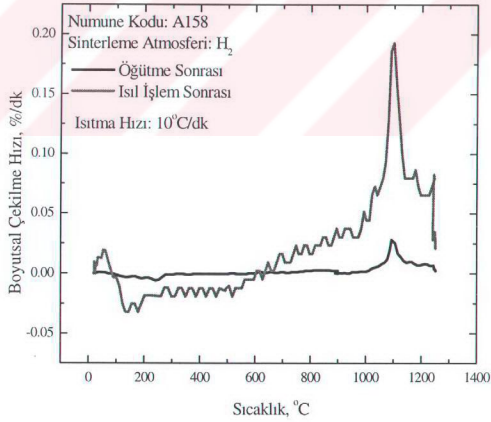
Şekil A.35 85W-15Cu bileşiminde değişik yöntemleriyle hazırlanmış numunelerin sinterleme sırasında boyutsal çekilme davranışları.



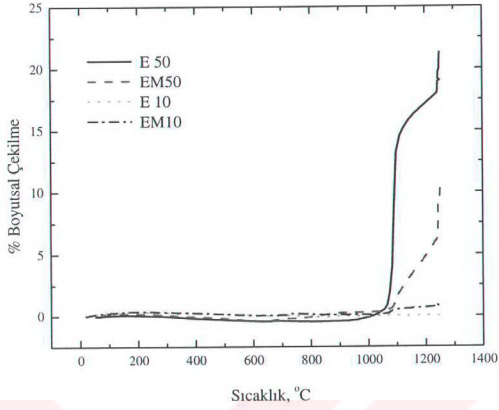
Şekil A.36 85W-15Cu bileşiminde değişik yöntemleriyle hazırlanmış numunelerin sinterleme sırasında boyutsal çekilme hızları.



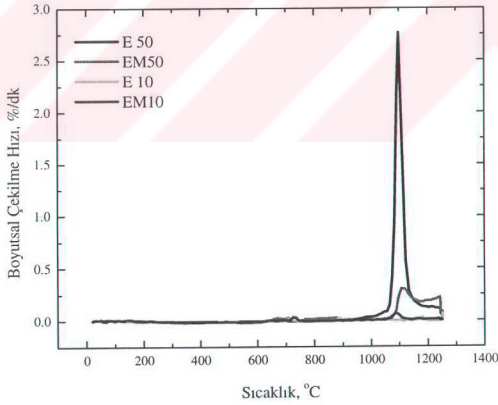
Şekil A.37 A158 numunesinin öğütme sonrası ve uygulanan ilave ısıtım işlemi ardından sinterleme sırasında gösterdiği boyutsal çekilme davranışı.



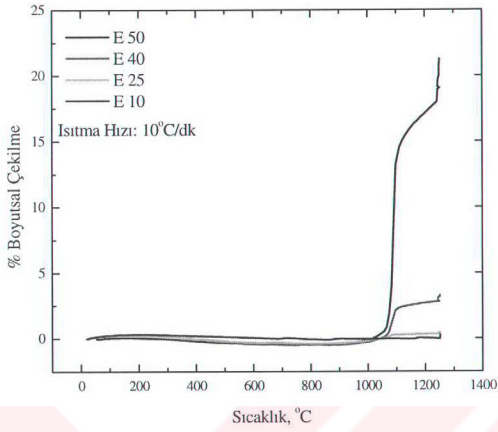
Şekil A.38 A158 numunesinin öğütme sonrası ve uygulanan ilave ısıtım işlemi ardından sinterleme sırasında gösterdiği boyutsal çekilme hızları.



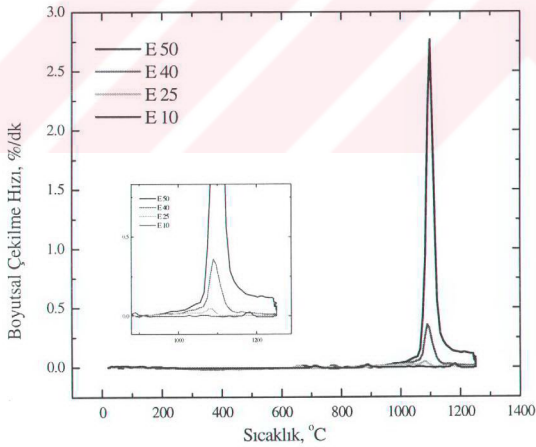
Şekil A.39 90W-10Cu ve 50W-50Cu bileşimleri için Cu kaplama ve elementel karıştırma yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sırasındaki boyutsal çekilme davranışları.



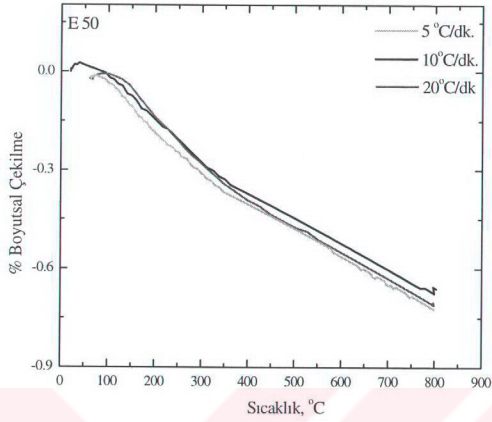
Şekil A.40 90W-10Cu ve 50W-50Cu bileşimleri için Cu kaplama ve elementel karıştırma yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerin sinterleme sırasında gözlenen karşılaştırmalı boyutsal çekilme hızları.



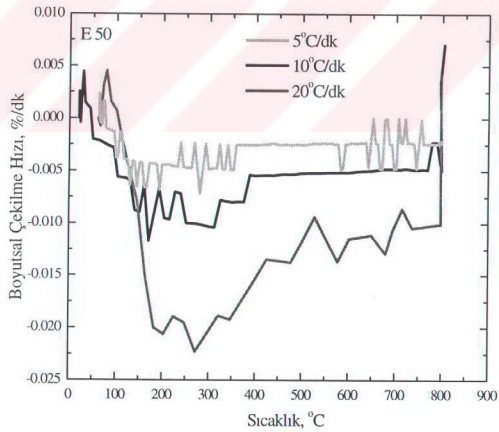
Şekil A.41 Cu kaplama yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerde artan Cu miktarının sinterleme sırasındaki boyutsal çekilme üzerine etkisi.



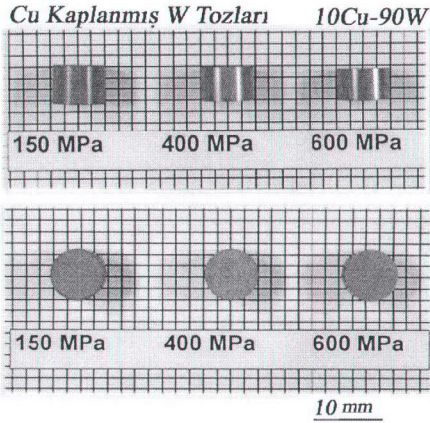
Şekil A.42 Cu kaplama yoluyla hazırlanmış tozlardan hazırlanan numunelerde artan Cu miktarının sinterleme sırasındaki boyutsal çekilme hızına etkisi.



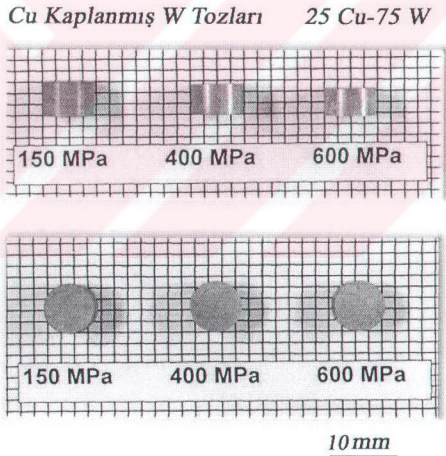
Şekil A.43 Cu kaplama yoluyla hazırlanmış 50W-50Cu numunesi için H_2 atmosferinde ısıtma hızının sinterleme öncesi 0-800 °C bandında boyutsal genişlemeye olan etkisi.



Şekil A.44 Cu kaplama yoluyla hazırlanmış 50W-50Cu numunesi için H_2 atmosferinde ısıtma hızının sinterleme öncesi 0-800 °C bandında boyutsal genişleme hızına olan etkisi.

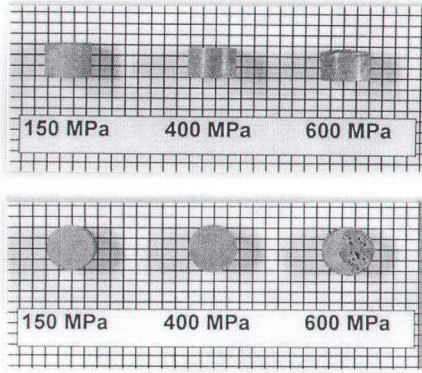


Şekil A.45 Cu kaplanmış W tozlarından 10Cu-90W (E10) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).



Şekil A.46 Cu kaplanmış W tozlarından 25Cu-75W (E25) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).

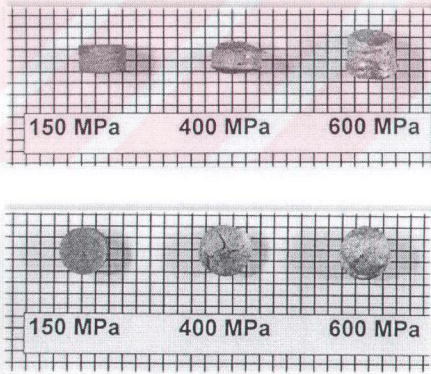
Cu Kaplanmış W Tozları 40 Cu-60 W



10 mm

Şekil A.47 Cu kaplanmış W tozlarından 40Cu-60W (E40) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).

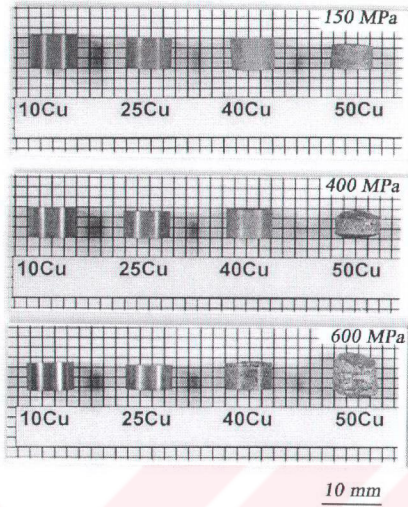
Cu Kaplanmış W Tozları 50 Cu - 50 W



10 mm

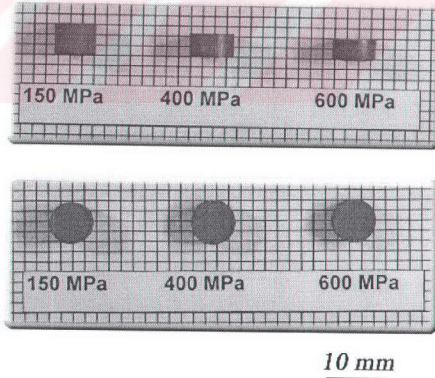
Şekil A.48 Cu kaplanmış W tozlarından 50Cu-50W (E50) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).

Cu Kaplanmış W Tozları

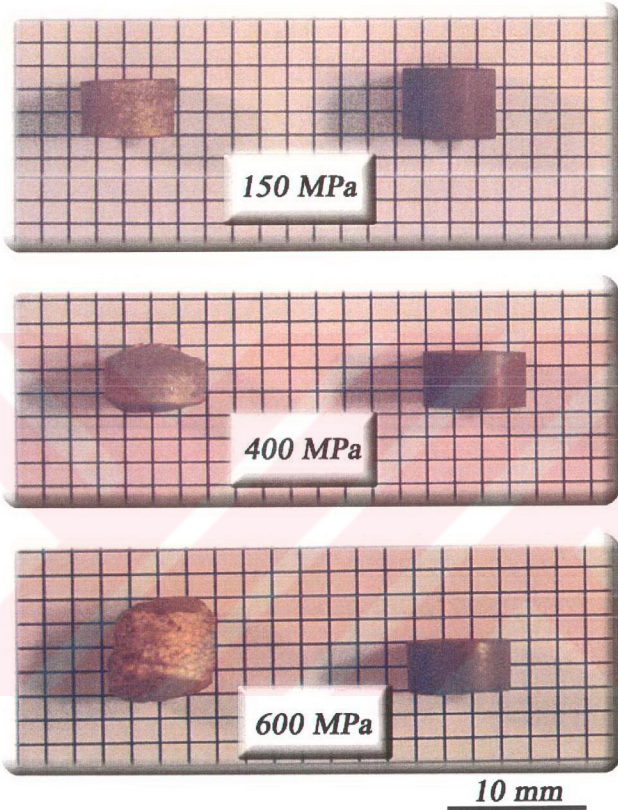


Şekil A.49 Cu kaplanmış W tozlarından hazırlanan tozların 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının ve bileşiminin etkisi (Makro görünüm).

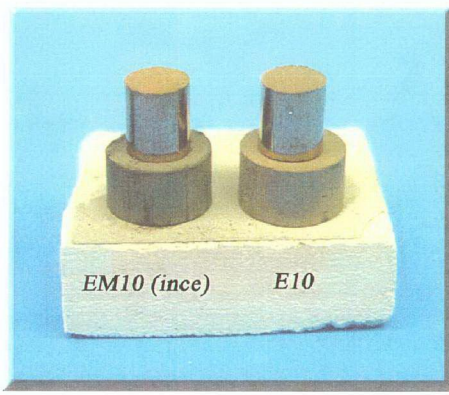
Cu W Toz Karışımı 50Cu-50W



Şekil A.50 Elementel Cu ve W toz karışımından 50Cu-50W (EM50) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Makro görünüm).



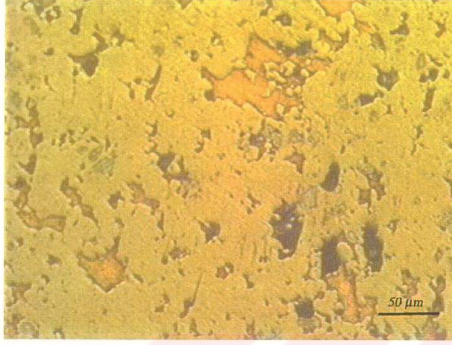
Şekil A.51 Cu kaplanmış (sol taraf)ve elementel tozlardan hazırlanan (sağ taraf) 50Cu-50W (E50 ve EM50) bileşiminde hazırlanan bünyelerin 1250°C'daki sinterleme davranışına presleme basıncının etkisi (Karşılaştırmalı renkli makro görünüm).



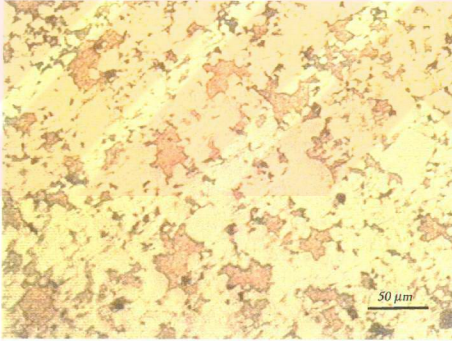
Şekil A.52 90W10Cu bileşimindeki EM10 ince ve E10 numunlerine (alttaki numuneler) 50W50Cu bileşimine gelecek şekilde bakır sızdırması yapılacağı preslenmiş Cu silindirler (üstteki



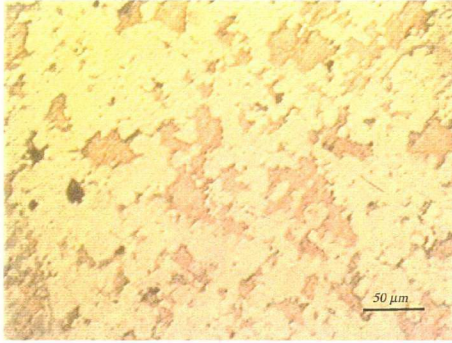
Şekil A.53 50W50Cu bileşimine gelecek şekilde EM10 ince ve E10 numunelerin sızdırma işlemi sonrası görünümleri.



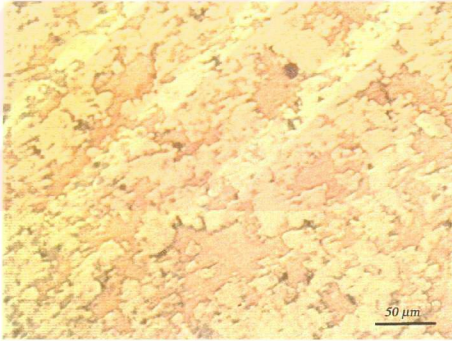
Şekil A.54 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E15) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



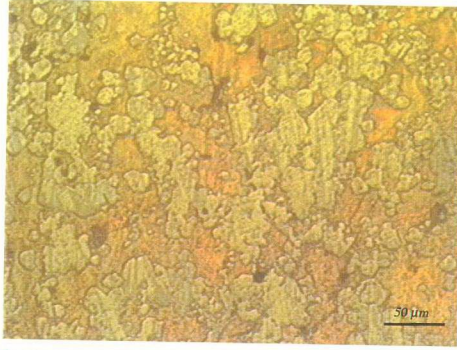
Şekil A.55 1050°C'ta 8saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E15) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



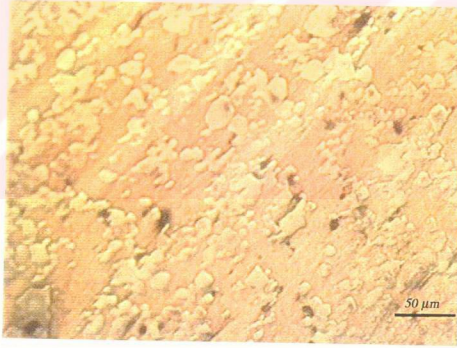
Şekil A.56 1050°C'ta 1saat sinterlenen 75W25Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E25) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



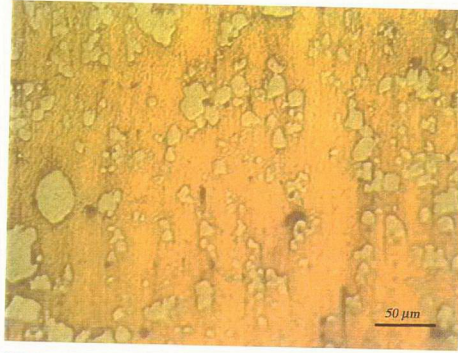
Şekil A.57 1050°C'ta 8 saat sinterlenen 75W25Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E25) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



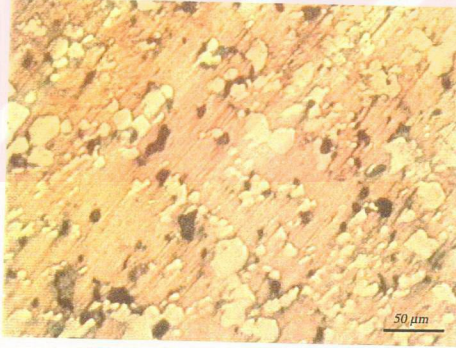
Şekil A.58 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 60W40Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E40) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



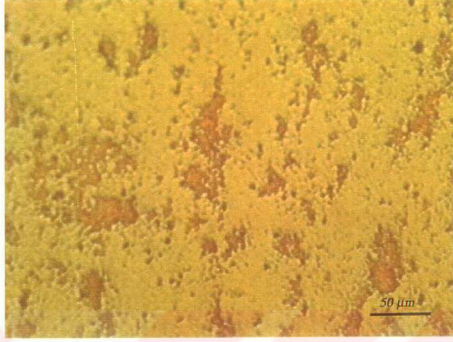
Şekil A.59 1050°C'ta 8 saat sinterlenen 60W40Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E40) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



Şekil A.60 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 50W50Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E50) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



Şekil A.61 1050°C'ta 8 saat sinterlenen 50W50Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan (E50) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



Şekil A.62 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W2 ve Cu2 tozlarından hazırlanan (EM15 ince) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



Şekil A.63 1050°C'ta 8 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W2 ve Cu2 tozlarından hazırlanan (EM15 ince) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



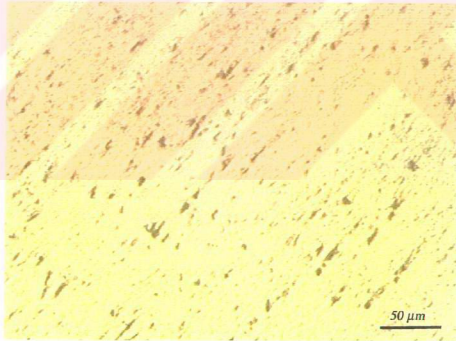
Şekil A.64 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W1 ve Cu1 tozlarından hazırlanan (EM15 kalın) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



Şekil A.65 1050°C'ta 8 saat sinterlenen 85W15Cu bileşiminde W1 ve Cu1 tozlarından hazırlanan (EM15 kalın) numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



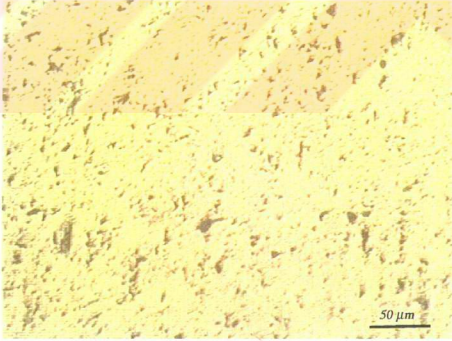
Şekil A.66 1050°C'ta 1 saat sinterlenen sinterlenen 85W15Cu bileşimde atritörde 8 saat öğütülmüş A158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



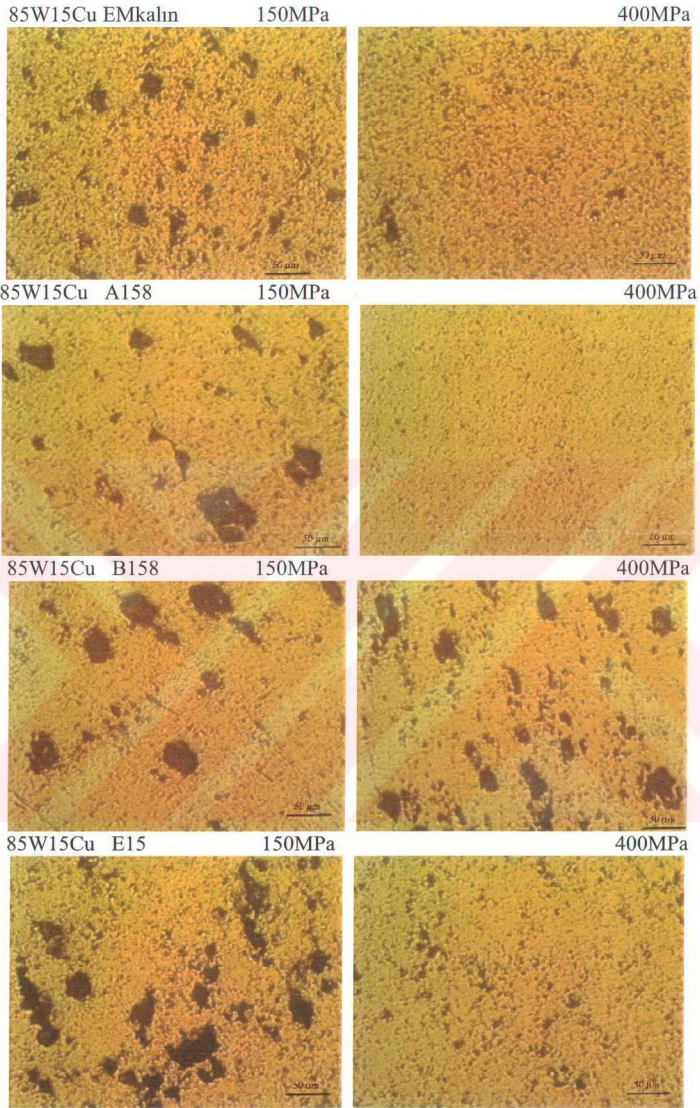
Şekil A.67 1050°C'ta 8 saat sinterlenen sinterlenen 85W15Cu bileşimde atritörde 8 saat öğütülmüş A158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



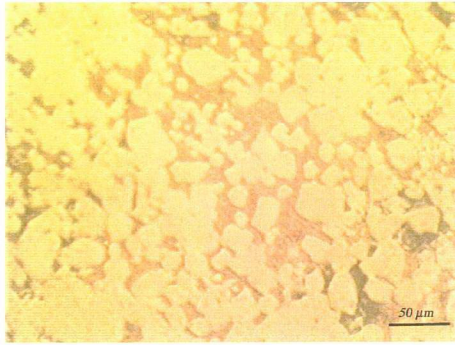
Şekil A.68 1050°C'ta 1 saat sinterlenen 85W15Cu bileşimde düzlemsel bilyalı değirmende 8 saat öğütülmüş B158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



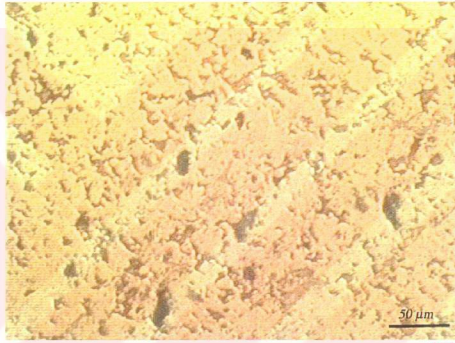
Şekil A.69 1050°C'ta 8 saat sinterlenen 85W15Cu bileşimde düzlemsel bilyalı değirmende 8 saat öğütülmüş B158 numunesine ait mikroyapı görüntüsü.



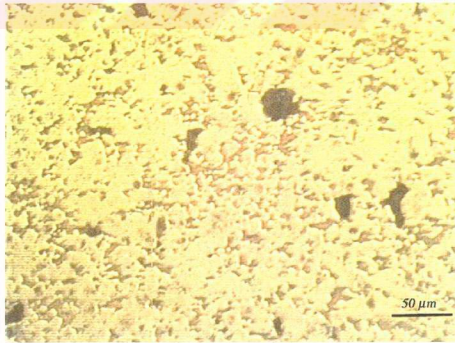
Şekil A.70 85W15Cu bileşiminde sırasıyla elementel karıştırma, atritör, düzlemsel bilyalı değirmen öğütmesi ve kaplama yoluyla üretilen EM15kalın, A158, B158 ve E15 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri



150MPa

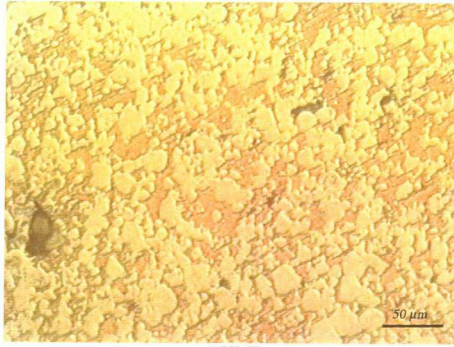


400 MPa

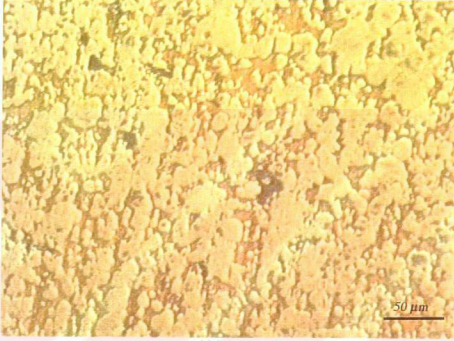


600MPa

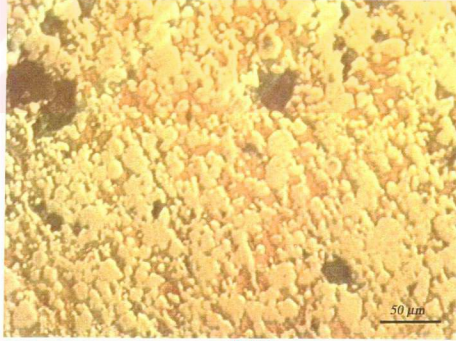
Şekil A.71 E10 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.



150MPa

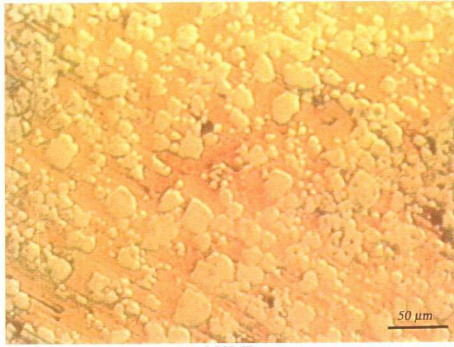


400 MPa

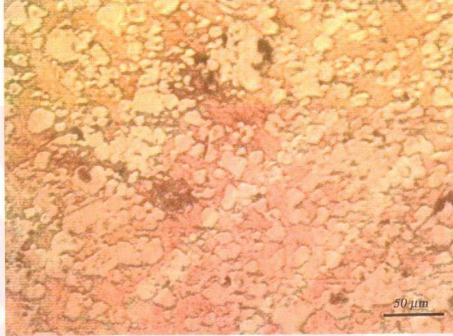


600MPa

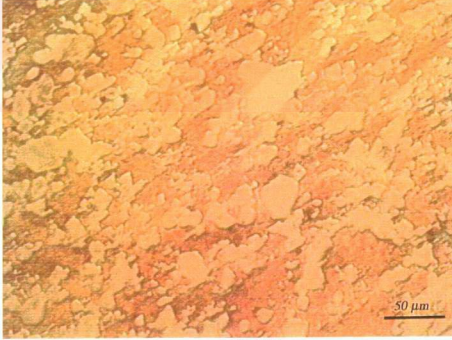
Şekil A.72 E25 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.



150MPa

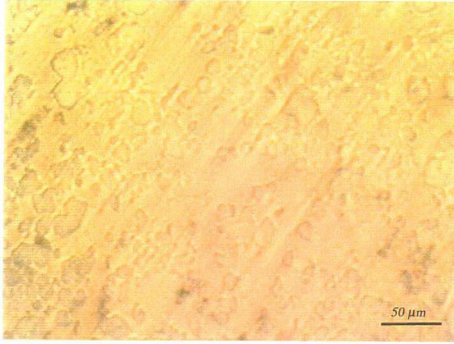


400 MPa

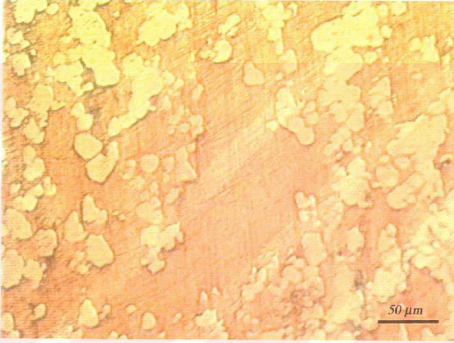


600MPa

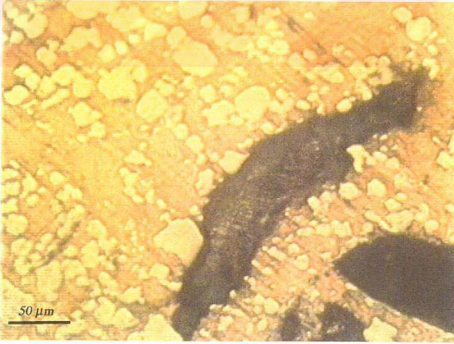
Şekil A.73 E40 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.



150MPa

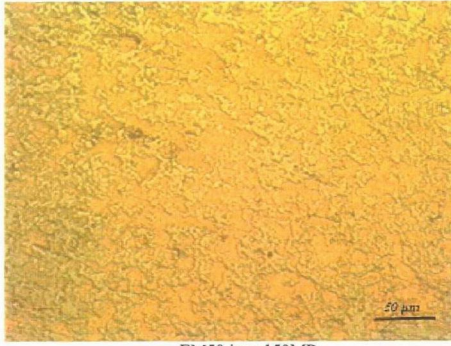


400 MPa

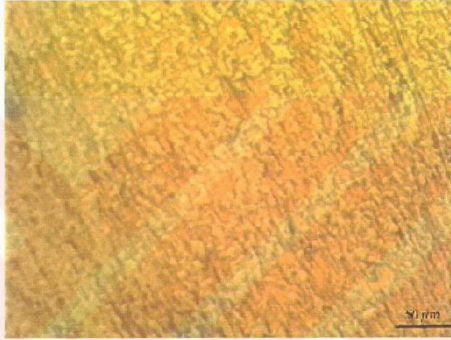


600MPa

Şekil A.74 E50 tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.



EM50 ince 150MPa

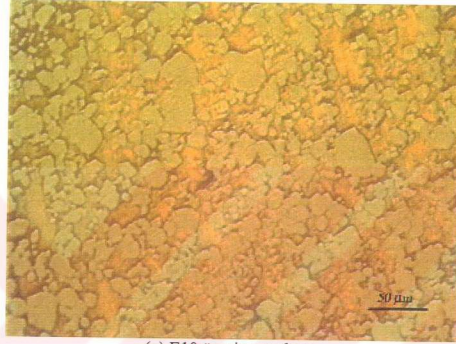


EM50 ince 400 MPa

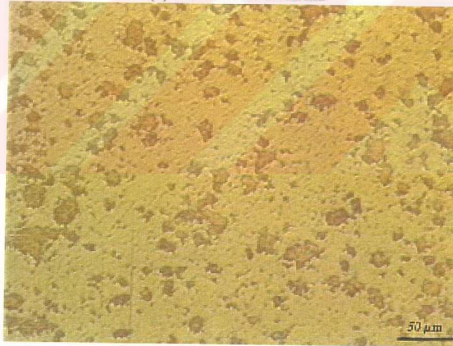


EM50 ince 600 MPa

Şekil A.75 EM50 ince tozlarından hazırlanan bünyelerin sıvı faz sinterleme sonrası mikroyapıları.

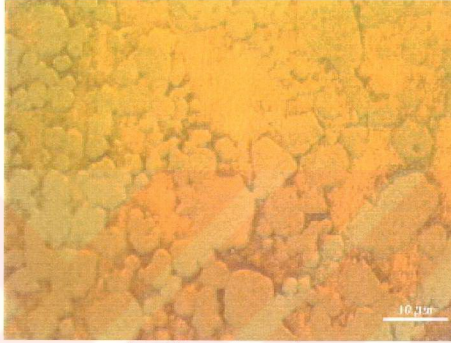


(a) E10 üzerine sızdırma

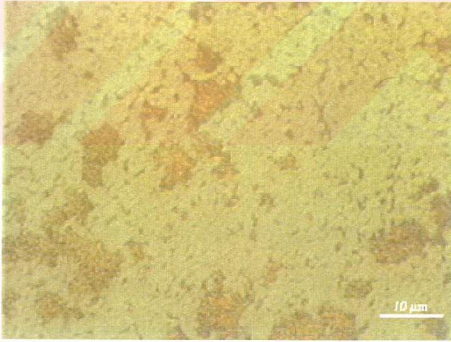


(b) EM10 ince üzerine sızdırma

Şekil A.76. Sızdırma sonrası numunelerin mikroyapı görüntüleri (düşük büyütme)
(a) E10 üzerine sızdırma, (b) EM10 ince üzerine sızdırma.

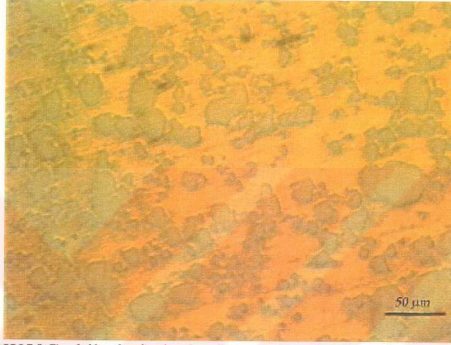


(a) E10 üzerine sızdırma

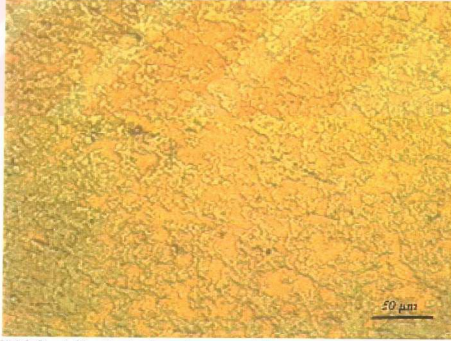


(b) EM10 ince üzerine sızdırma

Şekil A.77. E10 (a) ve EM10 (b) numuneleri üzerine bakır sızdırma sonrası numunelerin mikroyapı görüntüleri (yüksek büyütme)



(a) 50W50Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan numune (E50) mikroyapısı

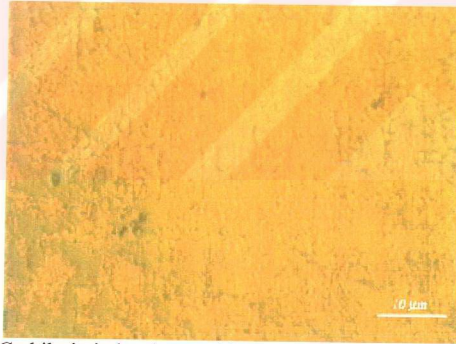


(b) 50W50Cu bileşiminde elementel karıştırma yoluyla hazırlanan numune(EM50 ince) mikroyapısı

Şekil A.78 Gerçek zamanlı sinterleme deneyinde gözlemlenen numunelere (a-E50, b-EM50 ince) ait mikroyapı fotoğrafları (düşük büyütme).



(a) 50W50Cu bileşiminde kaplanmış tozdan hazırlanan numune(E50) mikroyapısı



(b) 50W50Cu bileşiminde elementel karıştırma yoluyla hazırlanan numune (EM50 ince) mikroyapısı

Şekil A.79 Gerçek zamanlı sinterleme deneyinde gözlemlenen numunelere ait (a-E50, b-EM50 ince) mikroyapı fotoğrafları (yüksek büyütme).

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında ANKARA'da doğdu. 1986 yılında İZMİT Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesinde, Metalurji Mühendisliği eğitimine başladı.1991 yılında aynı bölümden Lisans derecesini alarak İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme programında yüksek lisans eğitimine başladı.1994 yılında yüksek lisans derecesini aldıktan sonra yine aynı enstitüde doktora eğitimine başlayan Burak ÖZKAL 1992 yılından beri İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.