

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TOZ METALURJİ YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN KATOT  
ÜRETİMİ VE SİNERLENMESİ**

**SELÇUK BOSTANCIOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. MUSTAFA ÇİĞDEM**

**İSTANBUL, 2015**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TOZ METALURJİ YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN KATOT ÜRETİMİ VE**  
**SİNTERLENMESİ**

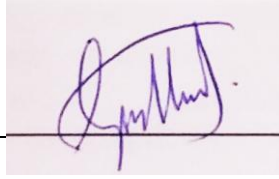
Selçuk BOSTANCIOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 15/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

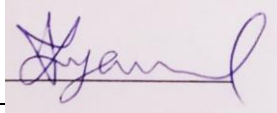
Prof. Dr. Mustafa Çiğdem  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

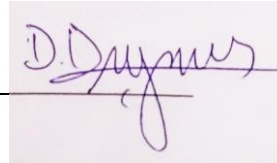
Prof. Dr. Mustafa Çiğdem  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Cemalettin Yaman  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Derya Dışpınar  
İstanbul Üniversitesi



## ÖNSÖZ

---

Lisans ve Lisansüstü eğitimim süresince engin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa Çiğdem'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmam boyunca bütün imkanlarını sonuna kadar kullanmama izin veren TÜBİTAK BİLGEM'e ve her zaman destekleri ve bilgi birikimi ile yol gösteren Sayın Dr. Ali DURSUN'a, ayrıca, KAMTAM-T328000 ve KAGEP-S328000 projesinde çalışan değerli mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında değerli bilgi birikimlerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Mustafa OKUTAN'a ve Sayın Doç. Dr. Halil BAKAN'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2015

Selçuk BOSTANCIOĞLU

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT.....	xiv
<b>BÖLÜM 1</b>	
<b>GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1    Literatür Özeti .....	1
1.2    Tezin Amacı .....	2
1.3    Hipotez .....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
<b>TOZ METALURJİSİ.....</b>	<b>4</b>
2.1    Toz Metalurji Tarihçesi.....	4
2.2    Toz Metalurji Yöntemi İle Parça Üretim Süreci.....	5
2.2.1    Tozların Karıştırılması.....	5
2.2.2    Presleme İşlemi.....	6
2.2.2.1    Tek Eksen Presleme İşlemi .....	8
2.2.2.2    İzostatik Presleme .....	9
2.2.3    Sinterleme İşlemi.....	10
2.3    Toz Metalurji Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları .....	18
2.4    Toz Metalurji Yöntemi Kullanım Alanları .....	19
<b>BÖLÜM 3</b>	
<b>TUNGSTEN.....</b>	<b>21</b>

3.1	Tungsten'in Tarihçesi .....	21
3.2	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	22
3.3	Tungsten Kullanım Alanları .....	29
<b>BÖLÜM 4</b>		
	<b>TUNGSTEN MATRİSLİ KATOT.....</b>	<b>31</b>
4.1	Tungsten Matrisli Termiyonik Katot Tarihçesi .....	31
4.2	Genel Yapısı.....	32
4.3	Üretim Yöntemi.....	33
4.4	Çalışma Şekli .....	35
4.5	Kullanım Alanları .....	38
<b>BÖLÜM 5</b>		
	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>39</b>
5.1	Tozların Hazırlanması.....	39
5.2	Numunelerin Preslenmesi .....	39
5.3	Sinterleme İşlemi .....	42
5.4	Brazing (Sert Lehimleme).....	51
5.5	Oksit Malzeme (BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Emdirme İşlemi .....	55
5.6	Tümleştirme İşlemi .....	61
5.6.1	Katot Isıtıcı Filament Tasarımı.....	61
5.6.2	Potting İşlemi.....	62
5.7	Sıcaklık ölçüm testleri: .....	63
<b>BÖLÜM 6</b>		
	<b>SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>65</b>
	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>67</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>71</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

°C	Derece Santigrat
Pa	Pascal
M	Mega
G	Giga
eV	Elektron Volt
J	Akım Yoğunluğu
A	Richardson Sabiti
k	Boltzman Sabiti
T	Sıcaklık
$\Phi$	İş Fonksiyonu
um	Mikronmetre
mm	Milimetre
d	Yoğunluk
$\pi$	Pi Sayısı

## KISALTMA LİSTESİ

---

RF	Radyo Frekansı
VETC	Vakum Elektron Tüp Cihazları
TWT	Traveling Wave Tube
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
BİLGEM	Bilişim ve Bilgi Güvenliği İleri Teknolojileri Araştırma Merkezi
KAMTAM	Katot ve Mikrodalga Vakum Tüp Araştırma Merkezi Projesi
KAGEP	Katot Geliştirme Projesi
SEM	Taramalı Elektorn Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
EDS	Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
T/M	Toz Metalurji
PLC	Programlanabilir Mantıksal Denetleyici (Programmable Logic Controller)
UPS	Kesintisiz Güç Kaynağı (Uninterruptible Power Supply)

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Toz metalurji üretim aşamaları .....	5
Şekil 2.2 Farklı metal tozların sıkıştırma basıncına bağlı yoğunluk değişimi [11] .....	7
Şekil 2.3 Artan basınç ile tozların deformasyonu ve paketlenmesi [11].....	8
Şekil 2.4 İzostatik pres çalışma prensibi.....	9
Şekil 2.5 Sinterleme sırasında meydana gelen değişimlerin şematik gösterimi [11] .....	12
Şekil 2.6 Sinterlenmiş gözenekli tungsten pelletin SEM görüntüsü [20] .....	12
Şekil 2.7 T/M tekniğinin önemli endüstriyel kullanım alanları [30] .....	20
Şekil 4.1 Tungsten katot genel yapısı [43] .....	32
Şekil 4.2 Yıllara göre termiyonik katot elektron emisyon yoğunluğu ve gelişimi (Test sıcaklığı 1030°C) [1].....	33
Şekil 4.3 İş fonksiyonu azalması şematik gösterimi .....	37
Şekil 5.1 Tek eksenli pres .....	40
Şekil 5.2 İzostatik pres.....	41
Şekil 5.3 Tungsten tepsi içindeki preslenmiş pelletler .....	42
Şekil 5.4 Atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık vakum fırını.....	43
Şekil 5.5 Fırın otomasyonuna reçete girişi.....	45
Şekil 5.6 Sinterleme proses aşamaları .....	46
Şekil 5.7 Tungsten pelletin (No:9) SEM Görüntüleri.....	49
Şekil 5.8 Tungsten pelletin (No:20) SEM Görüntüleri.....	50
Şekil 5.9 Pellet kesitinde gözenekler.....	50
Şekil 5.10 Bakır infiltrasyon işlemi yapılmış pellet.....	51
Şekil 5.11 Mo/Ru pasta sürülmüş pelletlerin molibden gövdeye tuturulması.....	52
Şekil 5.12 Pelletin altına sürülen Mo/Ru tozların ergime sonrası optik mikroskop görüntüsü (10X büyütme) .....	53
Şekil 5.13 Brazing işlemi sonrası birleştirilmiş katot-molibden .....	53
Şekil 5.14 Brazing sonrası pellet yüzeyinden EDS analiz.....	54
Şekil 5.15 Brazing sonrası pelletle molibden gövde temas noktası EDS analiz .....	54
Şekil 5.16 Oksit tozlara (BaO, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) daldırılmış katotlar .....	57
Şekil 5.17 Emdirme sonrası yüzey temizleme işlemi yapılmamış pellet.....	59
Şekil 5.18 Temizleme işlemi sonrası gözenekleri dolduran oksit malzemelerin SEM görüntüsü .....	59
Şekil 5.19 Emdirme işlemi sonrası EDS analiz sonucu .....	60
Şekil 5.20 Emdirme işleminin gerçekleşmediği pelletin SEM görüntüsü.....	61
Şekil 5.21 Tümleştirme yapılmış katot prototip.....	61
Şekil 5.22 Isıtıcı filamentin tasarımı (çift sarım).....	62
Şekil 5.23 Molibden gövde içinde ısıtıcı filamentin potting sonrası durumu [57] .....	63

Şekil 5.24 Katot test ölçüm cihazında ısıtılan katot ve ekipmanlar ..... 64

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 3.1 Tungsten'in atomik özellikleri [35] .....	23
Çizelge 3.2 Tungsten'in fiziksel özellikleri [35] .....	23
Çizelge 3.3 Tungsten'in elektriksel özellikleri [35] .....	23
Çizelge 3.4 Tungsten'in çeşitli atmosferlerdeki davranışı [35] .....	24
Çizelge 5.1 Tungsten pelletin (No:20) yoğunluk değeri .....	47
Çizelge 5.2 Numune tablosu .....	48
Çizelge 5.3 4:1:1 molar oranı için gerekli toz miktarları .....	56
Çizelge 5.4 Bazı metaller için work function (iş fonksiyonu) değerleri .....	57
Çizelge 5.5 Farklı oranlarda emitör malzemelerin etkileri [56] .....	58

## TOZ METALURJİ YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN KATOT ÜRETİMİ VE SİNERLENMESİ

Selçuk BOSTANCIOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Çiğdem

Vakum tüp teknolojisi elektron hareketinin elektrik ve manyetik alanla etkileşimi temeline dayalıdır. Katotlar vakum elektronik cihazlarının elektron kaynağı olarak tasarlanırlar. Elektron demetindeki enerji elektromanyetik RF kaynağı tarafından iletişim, güvenlik ve savunma sanayide, ısıtma, radar, medikal ve bilimsel uygulamalar için gigahertzlerden terahertzlere varan elektromanyetik sinyale dönüştürülür.

Tungsten termiyonik katotlar tungsten tozların sıkıştırılarak silindir pellet haline getirilmesi ve 2000°C nin üzerinde hidrojen atmosferinde belli süre bekletilerek sinterlenmesi ile %80 yoğunluğa ve %20 porozlu yapıya sahip olacak şekilde hazırlanırlar. Bu porozlu yapı empenye sırasında emdirilen oksit malzemeler için depo vazifesi görür. Emprenye malzeme ise baryum oksit (BaO), kalsiyum oksit (CaO), alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) malzemelerden oluşur. Belli oranlarda baryum-kalsiyum-alümina içeren termiyonik malzemeler molar yüzdesine göre 5:3:2, 4:1:1 ve 3:1:1 oranında BaO:CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olacak şekilde sıralanır.

Termiyonik katot 1000°C ile 1100°C civarında ısıtılarak çalıştırılır. Bu sırada emdirilen malzemedeki baryum yüzeye doğru nüfuz ederek elektronun termiyonik emisyonu için düşük iş fonksiyonu oluşturması için aktif bir tabaka oluşturur. Daha iyi performansta çalışan tungsten tabanlı bir termiyonik katot elde etmek için porozitenin tüm tungsten matris içinde eşit ve dengeli dağılmış olması çok büyük önem arz etmektedir. Bu yüzden porozite dağılımı en önemli parametrelerden birini teşkil etmektedir.

Bu alışma kapsamında uygun (%80) yoğunlukta ve porların homojen bir şekilde dağıldığı katot elde edilmiştir. Isıtma testinde 1050°C'ye kadar ısıtılarak tümleştirme işleminin başarıldığı ispatlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Katot, termiyonik, toz metalurji, sinterleme, sert lehimleme, vakum elektronik cihazlar

**TUNGSTEN CATHODE PRODUCTION AND SINTERING THE POWDER  
METALLURGY METHOD**

Selçuk BOSTANCIOĞLU

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM

Vacuum tube technology is based on the interaction of electrical and magnetic fields with the electron flow. Cathodes are designed as electron sources for vacuum devices. The energy in electron beam is converted to electromagnetic radiation by the RF sources from a few hundred kilohertz to more than terahertz for applications in the area of communication, industrial heating, radar, spectroscopy, medical treatments and scientific research.

Tungsten cathode are prepared by compressing the tungsten powder into cylindrical pellet, then these consolidated pellet typically is sintered at a temperature over 2000°C in a hydrogen atmosphere for some definite of time to obtain a 80% dense porous tungsten matrix. This porous matrix acts as a reservoir for the impregnation of the emitting material that is a compound consisting of barium oxide (BaO), calcium oxide (CaO), aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Typical barium-calcium-aluminate impregnate compositions used in thermionic cathodes have BaO:CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratios of 5:3:2, 4:1:1 and 3:1:1, respectively.

The thermionic cathode is heated to the temperature range from 1000°C to 1100°C in operation, this causes the emitting material barium diffuses to the surface for obtaining an active layer providing a low work function surface for the thermionic emission of the electrons. For better performance of the tungsten based dispenser cathodes, uniform and controlled porosity is critical. Therefore, the porosity distribution is the most significant parameter for its performance.

The thermionic cathodes main part of the vacuum electronics devices used for application of the defense and security, space communication, medical treatments and scientific research will be performed by way of purposing this project.

In this study, eighty percent density are obtained homogenously distributed in the cathode pores. In the heating test has proved successful integration process of heating up to 1050°C.

**Keywords:** Cathode, impregnant, powder metallurgy, sintering, brazing, vacuum electronic device

#### 1.1 Literatür Özeti

Katotlar, tungsten metal yüzeyinden ısıtma işlemi ile elektron koparılması amacına yönelik tasarlanmış aygıtlardır. Vakum Tüp Elektron Cihazlarının (VETC) elektron kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu cihazların birçok kullanım alanı bulunmakla beraber askeri alanlarda, savunma ve güvenlik (radar, elektronik harp, güdümlü füze vb.), uzay çalışmalarında (uydu haberleşmesi), sağlık uygulamalarında kullanılan Magnetron, TWT ve Klystron gibi VETC ların elektron kaynağı olup performanslarını ve ömrünü belirleyen en önemli unsurdur. Vakum tüp elektroniği cihazların en önemli unsurunu teşkil eden katotlar, elektronik tüp cihazlarında ilk Wehnelt tarafından 1906 yılında uygulanmaya başlanmış ve günümüzde birçok önemli alanda kullanılmaya devam edilmektedir. Uzun yıllar araştırmacılar elektron emisyonunu tel kullanarak çözmeye çalışmışlardır. Bunun için küçük uygun lambalar üzerinde çalışmışlardır. İlk çalışmalar Joseph Swan ve T. A. Edison tarafından karbon filamentlerin etrafını cam fanuslar kapatacak şekilde geliştirdikleri sistemler üzerinde yaptıkları çalışmalarla olmuştur [4]. Yaptıkları ilk filament lambalar 3,5 - 4 W (watt) elektrik güç verebilmekteydiler ve pratikte kullanılma olasılığı bulunmamaktaydı. Termiyonik katotların emisyonu ile sıcaklığı arasındaki ilişkiyi belirten Richardson-Dushman denklemine göre termiyonik olayda yüksek değerde elektron ışıması elde etmek için kullanılan malzemenin eşik enerjisi değerinin çok düşük, sıcaklığının ise yüksek olması gerekmektedir [1].

Bu konularla ilgili çalışmalar yürüten başka bir grup ise R. E. Thomas ve grubudur. Bu grup tarafından yapılan teorik çalışmada elektron yayılım yoğunluğunun sıcaklığa bağlı

olarak nasıl değiştiği incelenmiştir [2]. Çalışmada tungsten ile yapılan katodun sıcaklığı arttika akım yoğunluğu da artmaktadır. Fakat istenmeyen durum ise yüksek akım için yüksek sıcaklığa çıkılması ve bu da katot ömrünün azalmasına sebep olmasdır. Günümüzde çoğunlukla mikrodalga tüplerde kullanılan katot tipi termiyonik katottur. Termiyonik katot, toz metalurji yöntemi ile 5-10 mikron tane boyutlarındaki tungsten tozların yüksek basınç altında preslenmesi ve 2000-2500°C sıcaklıkta 1, 2 saat sinterlenmesi sonucu gözenekli yapı oluşturularak elde edilir [3],[4]. Daha sonra mekanik işlemlerle istenilen şekli vermek için plastik ya da polimer bir malzeme ile tüm yüzeyi kaplanır [5],[6]. Bu işlemden sonra istenilen şekil ve büyüklükte kesilerek kaplanan ya da doldurulan polimer veya plastik malzeme çıkarılır. Oluşan son gözenekli malzeme ise BaO, CaO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzeme ile emdirilir. Genellikle ışıma yapacak yüzeyin son şeklini vermek için tekrar bir mekanik işlem daha gereklidir. Fakat bu gözenekli yapının dağılmaması ve gözeneklerin açık kalması için çok hassas ve dikkat gerektiren bir işlemdir. Gözeneklerin kapanması durumunda katodun çalışması sırasında elektronların yzeeye difüzyonu engellenmiş olacaktır. Termiyonik katot, düşük çalışma sıcaklığına, düşük buharlaşma oranına, uzun ömre ve yüksek akım yoğunluklu elektron yayma kabiliyetine sahiptir. Katotlar vakum aletlerinde ızgara kontrollü puls-g TWT, süper-mini puls TWT, ileri yönlü yükselteç tp (forward-wave amplifier tube), magnetron ve gyrotron gibi birçok mikrodalga tüplerinde başarılı bir şekilde kullanılırlar [7]. Emdirilmiş katodun hazırlanması uzun bir işlem gibi gözükse de elektron ışması konusunda daha yüksek akım yoğunluğuna ve düşük eşik enerjiye sahip olması noktasında güvenilirdir.

## **1.2 Tezin Amacı**

lke savunması, uydu haberleşmesi, sağlık hizmetleri ve vakum tp elektroniği cihazların en önemli unsurlarından birini teşkil eden katotlar günümüzde de birçok önemli ve kritik alanda kullanılmaya devam etmektedir. TÜBİTAK BİLGEM bünyesinde KAGEP (Katot Geliştirme Projesi) ve KAMTAM (Katot ve Mikrodalga Vakum Tp Araştırma Merkezi Projesi) projelerinin desteğini alan bu çalışmada toz metalurji yöntemiyle termiyonik katot prototipi üretilerek ülkemize bu alanda teknik bilgi kazandırılması amaçlanmıştır.

Bu teknolojinin kazanılması durumunda dışa olan bağımlılığın önüne geçileceği gibi ürün satarak da gelir elde edebilme özelliği kazanılabilecektir. Yapılan çalışma ile vakum cihazların en önemli unsuru olan katotun daha az maliyetle ihtiyacın giderilmesi ülke ekonomisine büyük bir katkı sağlayacaktır. Böylece dünyada sadece belli ülkelerin sahip olduğu katot tasarım ve üretim teknolojisi ülkemize kazandırılacaktır.

### **1.3 Hipotez**

Bu tez çalışmasında tungsten termiyonik katot tümleştirilmesi yapılarak prototip ürün halinde üretilmiştir. Farklı prosesler uygulanarak üretilen katotun karakterizasyonu literatür ile kıyaslanmıştır. Bu çalışmada hızlı ve temiz proses olması bakımından yeni sinterleme yöntemi geliştirilmiştir. Tungsten pelletlerin homojen gözenek dağılımları uygunluğu SEM (Scanning Electron Microscope – Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleme ile doğrulanmıştır. Tungsten pelletlere emdirilen oksit malzemelerin yapıda varlığı EDS (Enerji Dağılım X Işını Spektroskopisi - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) analizi ile tespit edilmiştir. Tümleştirme işlemi yapılmış katotun çalışma sıcaklığı olan 1050°C'ye kadar yüksek vakum altında ( $10^{-9}$  mbar) 3-4 saat test işlemleri gerçekleştirilmiştir. Vakum tüp cihazlarının kalbi diye adlandırılan katot için ülkemizde yapılacak proseslerin netleştirilmesi ve kurulacak altyapı hakkında detaylı bilgi birikimi elde edilecek olması ülkemiz için kazanım olacaktır.

#### 2.1 Toz Metalurji Tarihçesi

Toz Metalurjisi (T/M), metal ve metal alaşım tozlarını ergitmeden, basınç ve sıcaklık yardımıyla kullanılır hale getirme tekniğidir. T/M teknolojisi, metal tozlarının üretimi, tozların karıştırılması, kalıpta preslenerek şekillendirilmesi, sinterlenmesi ve sinterleme sonrası çeşitli işlemleri içerir. Türk Standartları Enstitüsü toz metalurjisini TS 3087’de “metalurjinin metalik tozların şekillendirilip sinterlenmesiyle ilgili bölümü” olarak tanımlamaktadır.

T/M tarihi M.Ö. 3000 yıllarına kadar uzanmaktadır. Eski Mısırlılar bu tarihte demir oksiti indirgeyerek sünger demir elde etmişlerdir. M.S. 400 yıllarında da Hindistan’da bugünkü T/M’ne benzer yöntemlerle 6,5 ton ağırlığında Delhi Sütunu elde edilmiştir. 1826 yılında Rusya’da çıkarılan platin para, T/M’nin ilk endüstriyel tatbikatı olmuştur. 1892 yılında W.H. Wolaston platini T/M yoluyla elde ederek, ilk ciddi T/M uygulamasını başlatan kişi olmuştur [8].

T/M yönteminde modern gelişmeler 1. Dünya savaşı yıllarında başlamıştır. Gözenekli gereçler, mıknatıslar ve emdirilmiş demir tozu parçalar bu yıllarda üretilmiştir. Otomotiv sanayinde olan büyük gelişmeler T/M yöntemlerini birlikte büyütüştür. 1940’lı yıllarda T/M ürünü olarak en çok bakır esaslı kendi kendini yağlayan yataklar üretilmiştir. 1950’li yıllardan itibaren demir ve çelik tozlarından üretilen dişliler, kamlar ve çeşitli makine parçaları piyasaya egemen olmaya başlamıştır. 1960’lı yıllarda dövme çelik parçalar, takım çelikleri ve izostatik preslenmiş süper-alaşımlar gibi tam yoğun T/M gereçler üretilmiştir [9].

## 2.2 Toz Metalurji Yöntemi İle Parça Üretim Süreci

Toz Metalurjisi (T/M), son şekle yakın parça imal etme ve ileri teknoloji malzemelerin-alaşımların imal edilmesine imkân veren farklı bir imalat yöntemidir [10].

T/M çeşitli metal ve seramik tozların imal edilmesi, karakterizasyonu ile bu tozların değişik ısı ve mekanik deformasyon prensiplerinin uygulanarak birleştirilmesi, kullanışlı mühendislik parçalara dönüştürülmesini amaçlayan bir imalat sürecidir [11].

Bu dönüşüm başlıca, toz üretme, istenilen tozların homojen bir şekilde karıştırılması, toz karışımın kalıp içerisinde sıkıştırılması ve toz tanelerinin birbirleriyle bağ oluşturmaları için atmosfer kontrollü ve gerekli sıcaklıkta-sürede sinterleme işleminin yapılması basamaklarını içerir. Bu dönüşümü kapsayan genel bir ifade ile T/M; farklı boyut, tip, şekil ve sıkıştırılabilme özelliğine sahip tozların, % ağırlık oranlarının belirlenip homojen olarak karıştırılması, karışımın uygun ortamda sıkıştırılmasıyla istenilen şekle veya forma dönüştürülerek yoğunluk kazandırılması daha sonra mukavemet ve yoğunluğun artırılması için sinterleme yapılması esası ile parça imal etme tekniği olarak nitelendirilmektedir [12]. Toz metalurji üretim yöntemleri temel olarak; tozların elde edilmesi, tozların sıkıştırılması (preslenmesi) ve daha sonra sinterleme yoluyla ısı bağlanması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Toz metalurji üretim aşamaları

### 2.2.1 Tozların Karıştırılması

Toz metalurjisinde başlangıç malzemesi metal tozlardır. Bunlar doğada direk kullanılacak halde bulunmayan ve üretim metodu nihai ürün özelliklerini büyük oranda

etkileyen bir başlangıç ürünüdür. Böylece T/M yöntemiyle üretilen malzeme ve parçalar için başlangıçta gerekli olan, ürünün muhtemel özelliklerini mümkün olduğu kadar yüksek oranda sağlayacak, proses şartlarına uygun özellik aralığında tozların üretilmesidir [13].

Yoğunlaştırma işleminde önemli bir girdi olması nedeniyle tozun iyi anlaşılması gerekir. Teknik detaylar oluşturulurken işlem kontrolünün sürdürülmesinde toz özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerin ürün performansını nasıl etkilediğinin bilinmesi önemlidir. Toz özellikleri ise tozların kimyası, saflığı, partikül boyutu ve dağılımı, partiküllerin yüzey alanı ve partikül şekli gibi özetlenebilmektedir [14].

Metal tozlarının kaliteleri üretim tekniklerine bağlıdır. Malzemelerin çoğu, özelliklerine uygun bir teknik kullanılarak toz hale getirilebilir. Üretim tekniğinin ekonomikliği en önemli tercih kriteridir. Bir çok üretim tekniği arasından ticari olarak şu teknikler kullanılmaktadır;

Mekanik yöntemler,

a) Talaşlı Üretim

b) Öğütme

c) Mekanik Alaşımlama;

- Kimyasal yöntemler,
- Elektroliz yöntemi,
- Atomizasyon yöntemleri.

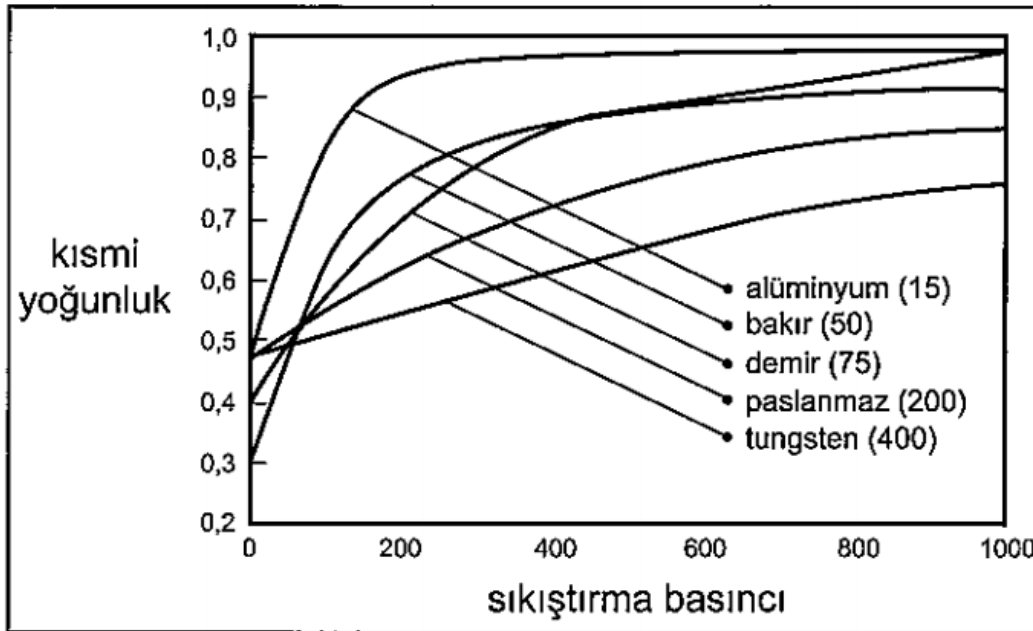
### **2.2.2 Presleme İşlemi**

Toz metalurjisindeki en önemli ve üçüncü işlem basamağı sıkıştırma işlemidir. Metal tozlar, özel olarak hazırlanmış kalıp içerisinde basınç etkisiyle briket hale getirilir. Sıkıştırmanın temel amacı, toz parçacıkların istenilen şekle dönüştürülmesi için, yapıya kendi ağırlığını taşıyabilecek kadar yoğunluk kazandırılmasıdır. Sıkıştırma, aksel, izostatik ve hacim deformasyonu olarak üç farklı yöntemde gerçekleştirilir. Aksel sıkıştırma, tek ve çift etkili olabildiği gibi soğuk, sıcak ve ılık sıkıştırma şeklinde de olabilmektedir. İzostatik sıkıştırma soğuk ve sıcak olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilir. Hacimsel

deformasyon işlemleri ise, toz dövme, toz ekstrüzyon ve toz haddeleme olarak uygulanmaktadır [10].

Toz karışımının en yaygın şekilde şekillendirilmesi ve yoğunluk kazandırılması yöntemi kalıpta sıkıştırma dır. Tozlara basınç uygulandığında; önce partiküller birbiri üzerinden kayarak ve sonra da yüksek basınçlarda partiküllerin şekil değiştirme siyle yoğunlaştırılırlar. Presleme işleminden sonra parça elle tutulabilir bir mukavemet kazanmış olmaktadır. Presleme işleminin diğer bir görevi istenilen gözeneklilik miktarını vermektir [14].

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, yoğunluk artması düşük basınçlarda önce hızlıdır, fakat gözenekler kapandıkça toz, yoğunlaşmaya karşı artarak direnç gösterir.



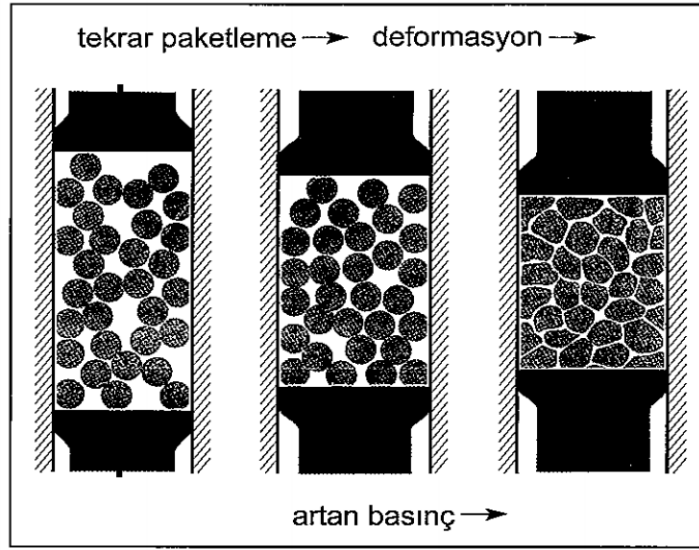
Şekil 2.2 Farklı metal tozların sıkıştırma basıncına bağlı yoğunluk değişimi [11]

Çeşitli metallerin sıkışma özellikleri basınç ile yoğunluğun nasıl artığını göstermektedir. Başlama noktası görünür yoğunluktur. Düşük basınçlarda ilk yoğunlaşma hızlıdır, ancak tozun şekil değiştirme si sıkıştırmayı zorlaştırmaktadır. Grafikte malzeme için Vickers sertlik değeri verilmiştir. Yumuşak malzemeleri daha yüksek yoğunluklara sıkıştırmak daha kolaydır.

Düşük basınçlarda, büyük gözenekleri yok etmek için parçacıklar yer değiştirir. Parçacıklar sertliklerine göre yüksek basınçlarda şekil değiştirir ve parçacıkların şekil değiştirmesi yoğunlaşmaya hükmeder [11].

### 2.2.2.1 Tek Eksen Presleme İşlemi

Tek eksenli kalıpta sıkıştırma yöntemi en çok tercih edilen konvansiyonel tekniktir. Rijit kalıplar içerisinde tozun sıkıştırılması mekanik veya hidrolik presle yapılmaktadır. Basınç tepeden veya alttan olacak şekilde uygulanmaktadır. Rijit kalıp ve baskı kalıbı (punch) çelik veya sert metallere yapılır.



Şekil 2.3 Artan basınç ile tozların deformasyonu ve paketlenmesi [11]

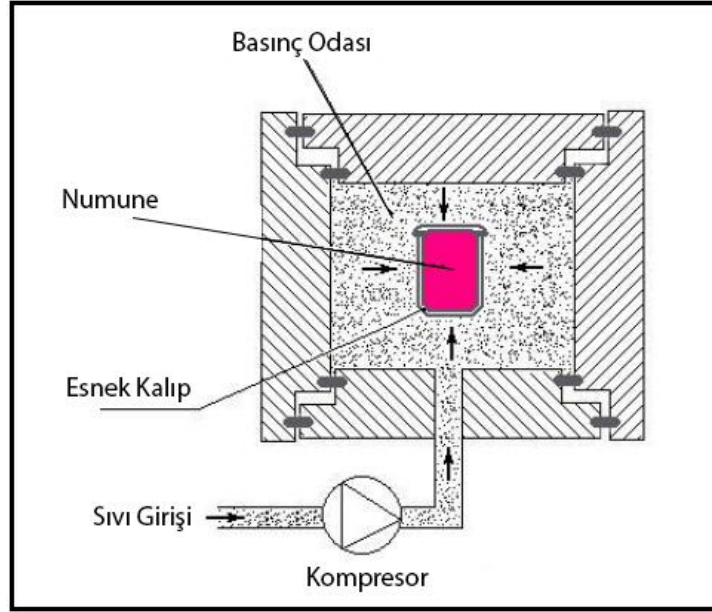
Tozların sıkıştırılması sıvıların sıkıştırılmasındaki gibi tepki vermez ve kompakt genelinde aynı yoğunluğun elde edilmesi beklenemez çünkü preslemede görülen değer ile basma gerçekleşmez (Şekil 2.3). Kalıp ile yüzey arasındaki sürtünmeden dolayı basıncın tamamen iletilmesi engellenir.

Bu durum büyük parçalarda kendini belli ederek çatlak oluşumuna ve sinterleme esnasında preslenmiş kompaktın biçiminin bozulmasına sebebiyet verir. Bir başka deyişle, tozların kalıp içerisinde tek eksenli preslenmesinde hareketli parça ile kalıp yüzeyi ve tozlarla kalıp yüzeyi arasında meydana gelen sürtünme nedeniyle uygulanan gerilme tüm toza eşit olarak dağılmamaktadır. Özellikle bu durum görünüm oranı (=Yükseklik/Genişlik) büyük olan parçaların yapısında homojen olmayan yoğunluk

dağılımına yol açtığından dolayı sıkıştırılmış parçalar sinterleme işlemi esnasında farklı boyutsal daralma miktarları sebebiyle şekil bozuklukları oluşabilmektedir. Bundan dolayı, tek eksenli kalıpta presleme ufak parçalar için tercih edilmektedir.

### 2.2.2.2 İzostatik Presleme

Tek eksenli sıkıştırmada karşılaşılan problemlerin giderilmesi için izostatik sıkıştırma kullanılır. Bu yöntem ile yüksek gerilme altından bir akışkan yardımıyla sıkıştırma sağlanır. Bu sayede homojen dağılıma sahip yüksek yoğunluklu parçalara dönüştürülür. Şekil 2.4`de izostatik sıkıştırma yöntemi verilmiştir. Soğuk izostatik preslemede toz, kauçuk benzeri malzemeden yapılan elastik bir kalıp içerisine yerleştirilir ve hidrostatik basınca maruz bırakılır. Basınç aralığı genel olarak 200 – 400 MPa`dır. Uygulanan eşit dağılımlı basınç sonucunda, sıkıştırılan parçanın yoğunluk dağılımı tek eksenli sıkıştırma ile yapılan benzer parçaya oranla daha homojendir.



Şekil 2.4 İzostatik pres çalışma prensibi

Soğuk izostatik sıkıştırmanın daha az hassas boyutsal kontrol sağlanması ve üretim hızının tek eksenli sıkıştırmaya oranla daha düşük olması bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Sıkıştırma olayı ıslak ve kuru torba presleme şeklinde yapılmaktadır. Islak torba sıkıştırmasında, toz esnek bir kalıp içerisine doldurulur, bu kalıbın kapağı mühürlenerek

akışkan haznesine daldırılır. Sonrada burada hidrolik sistem yardımıyla izostatik olarak uygulanan basınca maruz bırakılır. Presleme sonrasında, ıslak kalıp basınç haznesinden çıkartılıp basınç odasından çıkartılır. Islak torba yöntemiyle birçok kalıp aynı anda preslenebilir. Kuru torba sıkıştırımda ise elastomerden yapılan kalıp basınç haznesinde sabitlenmiştir ve kalıp toz ile doldurulduktan sonra kapağı kapatılır. Daha sonra kalıp ile basınç haznesi duvarları arasında basınç uygulanır. Basınç kaldırıldıktan sonra, kapak açılır ve preslenmiş parça çıkarılır.

Soğuk izostatik sıkıştırmanın sağladığı çeşitli avantajlar aşağıda sıralanmıştır:

- Belirli green yoğunluğu için daha düşük basınç gerektirmesi,
- Sıkıştırılmış parçalar için daha yüksek dayanım sağlaması,
- Boyutlar ve görünüm oranı açısından daha fazla özgürlük sağlaması,
- Kompleks, büyük şekillerin sıkıştırılabilirliği,
- İç gerilmeleri azaltması,

### **2.2.3 Sinterleme İşlemi**

Sinterleme, preslenmiş numunelerde dayanımı arttırmak için ergime noktası altında yapılan ısı işlemdir. Üretilen parçanın gerekli mekanik özelliklerinin kazanımı sinterleme işlemi ile gerçekleştiğinden bu basamak T/M üretimi için kritik rol oynar. Tek bileşenli sistemlerde sinterleme sıcaklığı genellikle metalin ergime sıcaklığının 2/3 veya 4/5'i alınarak tespit edilirken birden fazla bileşenli sistemlerde ergime derecesi düşük olan metalin ergime sıcaklığı üzerinde, ergime sıcaklığı yüksek olan metalin ergime sıcaklığının altında yapılır. Sinterleme süresi, kullanılan malzemeye göre değişir. Sinterleme sıcaklığı yükseldikçe sinterleme süresi kısalmaktadır [15].

Sinterleme işlemi üç devrede gerçekleşmektedir. Bunlar; ilk devre sinterlemesi, orta devre sinterlemesi ve son devre sinterlemesi olarak ifade edilmektedir. Sinterlemenin ilk devresinde kütle taşınım mekanizmasına bağlı olarak tanecikler arasındaki temas noktalarında boyun büyümesi başlar.

Orta devre sinterlemesi, sinterlenen tozların özelliklerinin belirlenmesinde önemli olup, bu devrede yoğunluk artışı ve tane büyümesi görülmektedir. Gözeneklerin yapısı

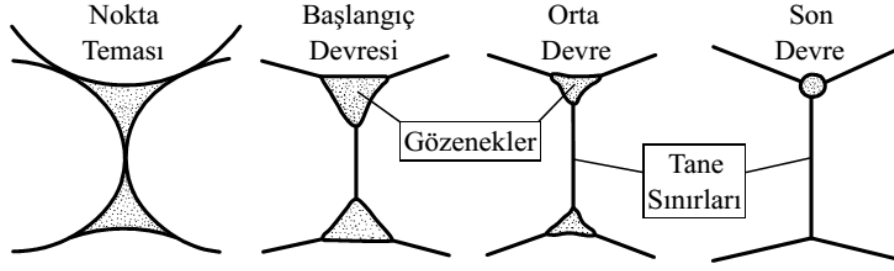
düzelmede, ancak açık gözenekler son sinterleme devresine kadar kalmaktadır. Bu devrede tane sınırı ve gözenek geometrisi sinterlenme oranını kontrol etmektedir. Sıcaklık artışı ile tane sınırı hareket oranı artmakta, gözenekler daha yavaş hareket ettiğinden gözeneklerden tane sınırı ayrılması meydana gelmektedir. Gözenekler toplam tane sınırını azaltmaktadır [16]. Şekil 2.5'de tane kenarındaki ve tane içerisindeki gözenek dağılımının yoğunlaşmaya etkisi verilmektedir.

Son sinterleme devresi, içerisinde gözenek izolasyonu, hacim difüzyonu ve bunlara bağlı olarak büzülmenin olduğu yavaş bir işlemdir. Bu devrede düşük yayınma ve yüksek tane boyutu büyüme oranı, gözenek sayısını azaltmaktadır. Son sinterleme devresinde gözenek giderme oranı gözenek yoğunluğuna, gözenek yarıçapına, hacim difüzyonuna, tane boyutuna ve gerilme etkilerine bağlıdır. Sinterlemeyi gerçekleştiren itici güç sistemin iç enerjisindeki azalmadır. Bu azalmayı sağlayan faktörler, partikül temas alanlarının büyümesi sonucu yüzey alanının azalması, gözenek hacminde azalma veya gözeneklerin küreselleşmesi, çok bileşenli sistemlerde katı fazın sıvı faz içinde çözünmesi sonucu oluşan konsantrasyon farkının giderilmesidir [17], [18].

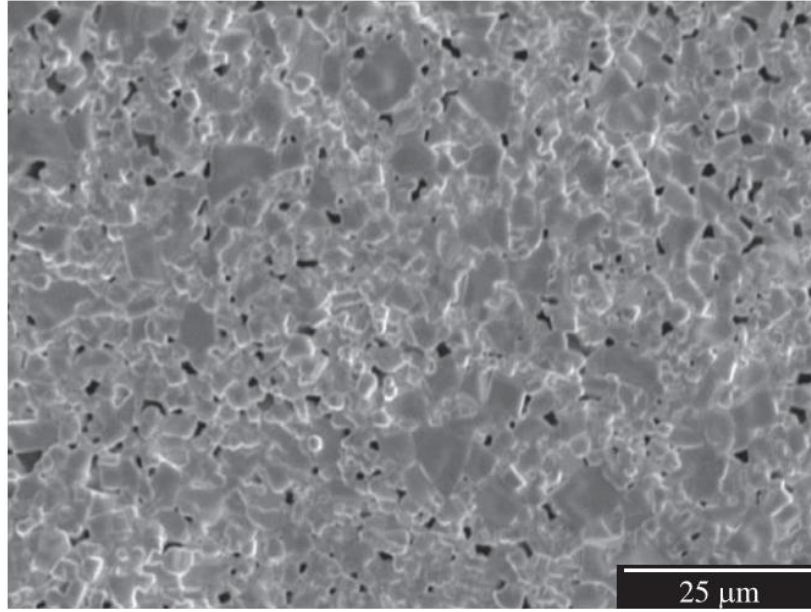
Sinterleme sırasında meydana gelen boyutsal değişimler, gözeneklerin şekil ve boyut değişimi ve tane büyümesi gibi olaylar, mikro yapı içerisinde sıcaklıkla meydana gelen bazı atomsal taşınım mekanizmalarıyla gerçekleşir. Atomal taşınım mekanizmaları, hacim difüzyonu, yüzey difüzyonu, tane sınırları difüzyonu, buharlaşma, yoğunlaşma ve plastik akıştır. Yüzey difüzyonu ile boyutsal değişim olmaz. Ancak sinterleme esnasında hacim difüzyonu boyutsal değişmeye neden olmaktadır. Bu mekanizma hacim difüzyonunu, tane sınırı difüzyonunu, plastik ve viskoz akışı kapsamaktadır.

Sinterlemede farklı atmosferler kullanılmaktadır:

- Oksitleyici atmosferler: Hava, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O
- Redükleyici atmosferler: H<sub>2</sub>, Metan CH<sub>4</sub> ve amonyak, CO
- Vakum, helyum, argon ve azot içeren atmosferler
- Nitrürleyici atmosferler: Amonyak [19]



Şekil 2.5 Sinterleme sırasında meydana gelen değişimlerin şematik gösterimi [11]



Şekil 2.6 Sinterlenmiş gözenekli tungsten pelletin SEM görüntüsü [20]

Herhangi bir sıcaklıkta sürenin artırılmasıyla itici gücün kaybedilmesi sinterlemeyle gözeneklerden kurtulmanın zor olmasının sebebidir. İstenilen özelliklerde bir sinterlenmiş ürün yapmak için kısa sürede uygun bir yüksek sıcaklıkta sinterleme işleminin yapılması en iyi yöntemdir. Fakat, çalıştırma sıcaklığının artırılmasıyla bakım maliyeti ve fırının enerji tüketimi büyük miktarda artmaktadır.

Sinterleme atmosferi kullanımı ve kontrolü toz metalurjisinin en uygun şekilde kullanılması ve istenilen sonucun alınması için kritiktir. Özel sinterleme atmosferlerinin kullanılmasının en önemli sebebi sinterlenen metal tozların oksitlenmesine karşı bir koruma sağlamaktır. Sinterleme atmosferinin gaz atomları birbirine bağlı olan gözeneklerin bulunduğu sinterlenen parçaya girebilirler ve kapalı gözeneklerde hapsolabilir veya metale nüfuz ederek alaşım oluşturabilirler.

Tungsten sinterleme her zaman toz parçacıklarının yüzeyini kaplamış olan oksijenin kaldırılmasını sağlayan indirgeyici atmosferde gerçekleştirilir. Genellikle, yüksek saflıktaki kuru hidrojen kullanılır. Saf hidrojen mükemmel bir indirgeyici gazdır. Bilindiği üzere hidrojen çok yanıcıdır ve hava ile temas ettiğinden parlayıcı bir şekilde yanmaktadır. Alevin yayılma hızı oranı oldukça yüksek olması tehlike arz etmektedir. Ve termal iletkenliği havadan 7 kat daha fazladır. Bundan dolayı, sinterleme fırınının ısıtma ve soğutma oranlarını önemli derecede ivmelendirir.

Hidrojenin fırın içindeki oluşturduğu ısı kayıp diğer gazlara (azot, argon vb.) oranla daha fazladır. Buna rağmen hidrojen atmosferinin tercih edilmesinin sebebi yukarıda bahsedildiği üzere tungstenin oksitlerinin indirgenme işleminin gerçekleştirilmesidir.

Vakum altında veya asal gaz ortamında artık miktardaki oksijen alıkonulur ve arzulanan yoğunluk elde edilmesi mümkün olmayabilir. Vakum altında yapılan sinterleme işleminde parçanın uygun kimyasının korunması sağlanmaktadır. Sinterleme atmosferi gazlarından daha ekonomik bir çözümdür. Bilindiği üzere tüm metalik oksitlerin ayrışma basıncı (dissociation pressure) vardır. Bu basınç gaz atmosferi ortamında oksit ile dengede bulunan oksijenin kısmı basıncına eşittir. Ne zaman oksijenin kısmi basıncı bu basınçtan daha düşükse madde bir düşük değerli oksite veya metalle indirgenir. Argon veya helyum gibi yanmayan asal gazların refrakter ve reaktif metallerin sinterlenmesi ve vakum fırınlarının geri doldurulması için kullanılmaktadır.

Sıcaklık, zaman ve sinterleme atmosferi dışında yoğunlaşmayı etkileyen parametreler; toz saflığı, toz parçacık boyutu, dağılımı, green yoğunluğu, kompakt boyut/ağırlığı, ısıtma hız oranı, ısı değişim derecesi ve oksitler gibi çözünmez fazlar şeklinde sıralanabilir. Yukarıdan anlaşıldığı üzere sıcaklık yoğunluğa etki eden en önemli parametredir. Daha yüksek sinterlenme yoğunluğu sinterleme süresinin uzatılmasının etkisine oranla sıcaklığın artırılmasıyla daha hızlı bir şekilde elde edilmektedir. Saf tungstenin sinterlenmesi 1900°C sıcaklığının altından gerçekleştirildiğinde çok uzun sinterleme sürelerinde yoğunlaşma meydana gelmektedir. Örneğin, 4 mikron parçacık boyutlu tungsten tozu 1800°C'de 50 saatten daha uzun süre sinterlenmesi sonucunda %92 seviyesinde yoğunluk elde edilebilmektedir. Ancak, aynı özelliklere sahip toz 2400°C sinterlendiğinde yüksek yoğunluk oranları 1-2 saat gibi kısa bir sürede elde

edilebilmektedir ve sinterleme sıcaklığı 3000°C seviyesinde tutulduğunda bu süre 20-30 dakika seviyelerine düşmektedir. Başlangıç tozumuz ne kadar ince olursa, seçilen sinterleme sıcaklığında daha hızlı yoğunlaşma gerçekleşir.

Tungsten'in yumuşaklığı (ductility) kirliliğe çok duyarlı olduğundan dolayı saflaştırma çok önemlidir. Bundan dolayı, sinterleme süresince açık gözenekler olduğu sürece buharlaşmanın gerçekleşmesi şarttır, hızlı yoğunlaşma durumunda kirlilik parça içerisinde hapsolabilir.

Tungsten farklı sinterleme yöntemleri ile sinterlenebilir. Bu yöntemlerden direkt sinterleme işlemi; kuru hidrojen ortamında sinterlenecek tungsten çubuğunun iki kontak arasına sıkıştırılıp (boyutta küçülme olduğunda tutmaya devam edecek şekilde olan bir sistem) yüksek akım geçirilmesi sonucunda 3000°C'ye kadar Joule enerjisiyle ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Yeterli seviyede bir dayanıma sahip olması için kompakt ön-sinterleme işlemine maruz kalmalıdır. Ön-sinterleme işlemi hidrojen atmosferinde 1100-1300°C çıkarılmasıyla yapılır. Toz taneciklerini kaplayan oksit filmin indirgenmesiyle parçacıklar arasındaki temas gücü artar. Sinterleme işlemi kontrol etmek ve sinterleme sıcaklığının baş göstergesi olarak akım kullanılır. Sinterlemenin ilk safhasında akım düşük tutulur çünkü taneler arasında temas düşük oranda olduğundan dolayı çubuktaki direnç yüksektir. 2700-3000°C'ye kadar kademeli olarak artırılır. Parça içerisindeki kirliliklerin atılması için sıcaklık artırılırken uygun noktalarda bekletilerek bu işlem gerçekleştirilir. Parçanın boyutuna göre ısıtma süresi 20 ile 60 dakika arasında değişirken, bekletme süreside 30 ile 60 dakika arasındadır. Daha yüksek sinterleme sıcaklığından dolayı, direkt sinterleme yöntemi indirekt sinterleme yöntemine göre temizleme açısından daha başarılıdır. Sadece basit şekilli parçaların sinterlenmesine olanak veren direkt sinterleme aşağıda sıralanan avantajlara sahiptir:

- Kısa sinterleme süre
- Daha düşük bakım maliyeti
- Yüksek sıcaklıktan dolayı daha iyi temizleme etkisi
- Sinterlenen çubukun içerisindeki sıcaklık yüzeyindeki sıcaklıktan daha yüksek olması ve bunun sonucunda kirliliklerin buharlaşması ve difüzyonu daha kolaylaşması

60'lı yıllara kadar yaygın şekilde kullanılan direkt sinterleme yöntemi günümüzde talep edilen daha kompleks şekilli, büyük parçaları büyük kapasitelerde ihtiyaç doğmasından dolayı önemini kaybetmiştir ve indirekt sinterleme fırınları geliştirilmiştir ve günümüzdeki saf tungsten üretiminde en yaygın kullanılan tekniktir [11].

İndirekt sinterleme tekniğinde molibden veya tercihen tungstenden yapılan direnç ısıtma elemanları fırının içerisine yerleştirilmiştir. Bu teknikte, ön-sinterlemeye gerek kalmadan green kompakt silindirik veya sepet şeklinde olan ısıtma elemanlarının içerisine konulur. Fırın yapısında dairesel yönde dışarıya doğru fırın duvarlarını korumak ve ısıyı merkeze toplamak amacıyla radyasyon kalkanları bulundurulur. Fırına hidrojen doldurmadan önce fırın odacığını boşaltmak için vakum sistemi bulundurulur. indirekt sinterleme fırınlarında arzu edilen şekle sahip ve büyüklüğe sahip (fırının hacminin el verdiği ölçüde) kompaktlar sinterlenebilir. Yavaş ısıtma oranı önemlidir, aksi takdirde yüzey yoğunlaşması hızlı gerçekleşeceğinden içerideki gazların veya kirliliklerin çıkması engellenecek ve çatlamalara sebep veren iç gerilimler oluşacaktır. Ayrıca, belli sıcaklıkta tutma süreleri de oldukça önemlidir. Üretilmesi planlanan parçaya özel sinterleme işlemi planlanmalıdır [11], [21], [22].

Yaygın olan sinterleme sıcaklıkları 2000 ile 2700°C (azami) arasındadır, Sinterleme süreleri ise 8 ile 24 saat veya daha fazladır. Uniform sıcak alana sahip olan bu fırınlar malzeme kaybı olmaması, boyutsal kısıtlama olmaması ve yüksek kapasitesinden dolayı kullanımı çok cazip ve avantajlıdır. Fakat yüksek bakım ücretleri, ısıtmanın daha az verimli olması, daha az saflaştırma sağlaması ve daha uzun ısınma süreleri bu teknik için dezavantajları olarak belirtilebilir.

Fakat refrakter ve erime noktası 3420°C olan tungstenin sinterlenmesi 3000°C'ye kadar çıkabilen sıcaklıklarda ve uzun sürelerde konvansiyonel olarak sinterlenmektedir. Bundan dolayı, önemli oranda tane büyümesi tetiklenmektedir.

Refrakter metal olan tungstenin yoğunlaştırılması sinterleme sıcaklığının önemli seviyede düşüren sinterleme işleminin aktifleştirilmesiyle geliştirilir. Aktive edilmiş sinterleme, sinterleme için gerekli olan aktivasyon enerjisinin düşürüldüğü işlemdir. Bu genellikle metal tozuna kimyasal eklenmesiyle gerçekleştirilir. Tungsten ve benzeri refrakter metallerde dopant (katkı maddesi) eklenmesi sonucunda ekleme yapılmamış

olan kompaktlara göre yoğunlaşma kinetiğini 100 kat kadar artmasına sebep olmaktadır. Bu teknikte sinterlemeyi aktifleştirmek için küçük miktarda (<1 (ağırlık) wt %) 8. Grup transition (geçiş) metalleri eklenmesiyle gerçekleştirilir. Tungsten'in sinterleme sıcaklığı 2800°C'den 1400°C'a düşürülmesi paladyum (Pd) ve nikel (Ni) gibi transition metallerin ağırlıkça %1 den daha az miktarda eklenmesiyle gerçekleştirilmesi mümkündür. Mesela, Pd ve Ni gibi bazı geçiş metalleri yoğunlaşmayı geliştirirken Ag ve Cr gibi elementlerin daha az etkisi vardır. Transition metal eklenmesi sonucunda tungstendeki yoğunlaşmanın gelişmesi geliştirilmiş çözünürlük ve kütle taşıma kinetiğine atfedilmektedir. Tane sınırında bulunan elementler sebebiyle tungsten içerisindeki tane sınırı difüzyonunun gelişmesiyle de açıklanabilir. Tungsten tozu ara yüzüne ayrılmış olarak bulunan ve tungsten içerisinde kayda değer çözünürlüğü bulunan bu eklenen transition metalleri kısa-devre difüzyon yolları olarak davranması sonucunda yoğunlaşmayı artırmaktadır [23], [24].

Yukarıdaki teknolojiye biraz farklı olan bir başka metod ise toz karışımına gözenek oluşturan ajan eklenip aktifleştirilmiş sinterleme uygulanmasıdır. Bu metoda göre, bütünüyle homojenasyon sağlanması için aktivatör olarak Ni tercih edilirken  $WO_3$  gözenek oluşturuca ajan olarak eklenir. Hidrojen tarafından metal oksitinin indirgenmesi kullanılarak gözenekli yapı elde edilir. Örneğin yüksek gözeneklilik oranına sahip tungsten elde edilmesi için Ni kaplamalı tungsten tozu, gözenek oluşturma ajanı olarak da amonyum karbonat kullanılarak hidrojen atmosferinde 1250°C civarında düşük sıcaklıkta sinterlenerek elde edilebilir. Bu tür aktifleştirilmiş sinterleme işlemi katot üretimi esnasında kullanılabilecek tekniklerden birisidir.

Sinterlemeyi aktifleştirmenin bir başka yöntemi de mikron altı veya nano boyutlu toz seçimidir. Bu tip tozlar hem pahalı hem de kirliliğe maruz kalmaya çok müsaittir. Daha önce bahsedildiği üzere sinterleme sıcaklığı tozun boyutuyla ilişkilidir. Toz boyutları nano ölçekte olduğu durumlarda sinterleme sıcaklığı birkaç yüz derece kadar indirilebilir. Ayrıca, basınç sıkıştırması gibi basınçla desteklenen işlemlerde işlem sıcaklığının düşürülmesine yardımcı olmaktadır. Yüksek enerji mekanik değirmen yoluyla üretilen nano boyutlu tungstenin sinterleme sıcaklığının 1700°C seviyesindeki sıcaklıklara düşürüldüğü raporlanmıştır.

Ultra-ince tanelenmiş tungsten ultra yüksek basınç altında rezistans sinterlenmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Bilindiği üzere rezistans sinterlemesi toz kompakt içerisindeki efektif akımlar tarafından üretilen ısının kullanıldığı sinterleme metodudur. Bu metodun avantajları sırasıyla çok hızlı ısınma ve soğuma oranları, hızlı ısı transferi ve çok kısa olan (birkaç dakika veya saniyeler içerisinde) sinterleme süreleridir. Bu avantajlar sayesinde sinterlenme işlemi esnasında tane büyümesinin önüne geçilir. Ayrıca, bu yöntem sinterlenebilirliği düşük olan malzemelerin sinterlenmesi kolaylaştırır. Ancak, normal rezistans sinterleme teknikleriyle yüksek yoğunluk oranları elde edilmesi pek olanaklı olamamaktadır. Nano-kristalize tozların (metal tozların) yüksek basınç (1 GPa daha büyük) ile sıkıştırılarak sinterlenmesiyle yüksek yoğunluklu ultra-ince taneli malzemelerin yoğunlaştırılması mümkün olmuştur. Yukarıda bahsedilen her iki yöntemi bir araya getirilmesi yeni bir sinterleme tekniği geliştirilmiştir. Ultra yüksek basınç yüksek yoğunlukta bir green kompaktın elde edilmesini sağlarken, sinterleme sıcaklığını hızlıca değiştirebilen Joule ısınmasıyla kompakt ısıtılır. Bunun sonucunda, düşük sinterleme sıcaklığı ve çok kısa sinterleme süresi istenilen yoğunlukta bir parça üretmek için yeterlidir. Bu yeni tekniğin sağladığı avantajlar sayesinde tane büyümesi engellenmiş olup yüksek yoğunluklu ince tane mikroyapısı korunmuş olur. Bu teknikte basınç ve giriş gücü yoğunlaştırma üzerinde önemli etkileri vardır. Başlangıç evresinde, dominant mekanizma ultra yüksek basınçtan dolayı parçacıkların yeniden düzenlenmesi, kayma, çarpık hale gelme (biçimini bozma), ezilmesidir [25].

Mikrodalga ısıtmanın sağladığı zaman, enerji tasarrufu, çok hızlı ısıtım oranları işlem döngü süresini ve sıcaklığını oldukça azaltması, ince mikroyapı sağlaması ve gelişmiş özellikleriyle tungsten Sinterleme işleminde kullanılması oldukça caziptir. Bu işlem tipik olarak 2.45 GHz'lik mikrodalga fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Tungsten kompaktlar mikrodalga ile kuvvetli bir şekilde eşleşip çok hızlı bir şekilde ısınır. Bu konvansiyonel işlemlere oranla çok önemli derecede sinterleme döngüsünün süresini (%90'a kadar) azaltmaktadır. Hızlı ısıtım oranlarıyla ısıtılmasına rağmen mikrodalga ısıtımında tungsten kompaktlar herhangi bir şekil bozulmasına veya çatlamaya maruz kalmamıştır. Bu mikrodalga'nın hacimsel ısıtım yönünü ispatlamaktadır. Düşük ısıtım kütlesinden dolayı mikrodalga ısıtım daha az enerji harcayan bir tekniktir. Mikrodalga

fırınında elde edilen hızlı ısıtma oranlarından dolayı sinterlenen kompaktın mikroyapısında irileşme göreceli olarak daha azdır ve standart yöntemlerle sinterlenen kompaktlara oranla daha iyi mekanik özelliklere sahip olur [26], [27], [28].

Gözenekli bir tungsten yapısı elde etmek için daha düşük sinterleme sıcaklığında daha fazla mikroyapı üzerinde kontrol sağlayan reaktif sinterleme tekniği son yıllarda dikkat çeken ve katot üretiminde kullanılabilecek bir tekniktir. Bu sinterleme tekniğiyle uniform gözenek dağılımına sahip homojen mikroyapılar elde etmek mümkündür. Düşük erime noktalı alüminyum ve metal oksit arasındaki indirgenme tepkimesinin yüksek derecede dışarıya ısıveren (ekzotermik) proses olması sinterlemeyi sağlayacak ana ısı kaynağı olarak kullanılır. Uniform gözenek dağılımı sağlayan reaktif sinterlemede gözenekli tungsten 1200°C'nin altında sinterlenir. Oksitlenen tungsten toza eklenmiş olan potansiyel sinterleme yardımcısı gibi davranan küçük miktardaki düşük erime noktalı fazlı alüminyum sinterleme işleminin sıcaklığını düşürür, ayrıca şekil değiştirebilirliği ve 660°C'de erimesiyle sistemdeki tungsten oksitinin indirgeyen ajan olarak kullanılabilmesinden dolayı sert tungsten parçacıkları arasında bir yapıştırıcı olarak da görev yapmaktadır. Hazırlanmış green kompaktlar akan indirgeyici atmosfer (%75 H<sub>2</sub>-%25 N<sub>2</sub> veya yüksek saflıkta %99.99 H<sub>2</sub>) tüp fırında 1150°C de 1 saat sinterlenme sonucunda %80 yoğunluğa sahip (%20 oranında gözenekli) tungsten parçalar elde edilebilmektedir. Bu tekniğin en önemli avantajı düşük maliyet ile üstün mikroyapısal özellikler sağlamasıdır [30].

### **2.3 Toz Metalurji Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları**

Toz metalurji yöntemi ile parça imalatının avantaj ve dezavantajlarının anlaşılabilmesi bazı önemli özelliklerin bilinmesi gerekmektedir. Bunlar şekil boyutları, şekil karmaşıklığı, toleranslar, malzeme sistemleri, mekanik ve fiziksel özellikler, kalite ve maliyet olarak nitelendirilebilir. Bu parametreler değerlendirildiğinde, T/M teknolojisinin döküm ve dövme gibi imalat yöntemlerine göre birçok avantajı olmakla birlikte bazı dezavantajları da mevcuttur [10].

#### **❖ Toz Metalurjisi Ürünlerinin Avantajları;**

- Talaşlı işlem gereksiniminin azaltılması,

- Yüksek üretim hızları,
- Karmaşık (girift) şekillerin üretimi,
- Çok geniş bir kompozisyon aralığı,
- Özelliklerin geniş bir aralıkta değişimi,
- Hurda miktarının azaltılması
- İstenilen mekanik ve fiziksel özelliğe göre kontrollü olarak gözenekli yapının oluşturulabilmesi, gözeneklerin infiltrasyonu,
- Kompozit malzeme üretebilme

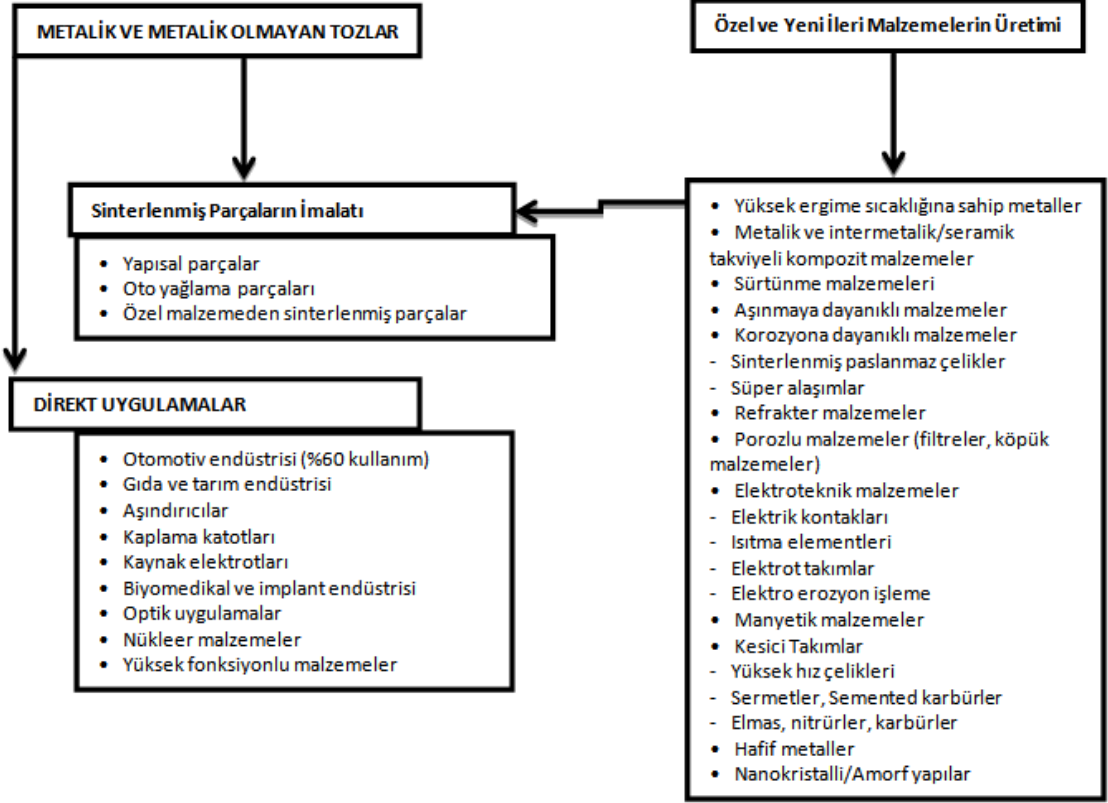
#### ❖ Toz Metalurjisinin Dezavantajları;

- Düşük mekanik özellikler,
- Nispeten yüksek kalıp maliyeti,
- Yüksek malzeme maliyeti,
- Parça kesiti boyunca özelliklerin değişim göstermesi
- Mukavemet gerektiren parçalarda gözenek doldurma ve infiltrasyonu gibi ikincil işlem uygulanmaz ise, diğer yöntemlere nazaran kötü mekanik özellikler ve değişken yoğunluk değerleri,
- Gözenekten kaynaklanan düşük korozyon dayanımı ve düşük plastisite özellikleri,
- Büyük hacimdeki parça imalatının yapılamaması, tasarım sınırlılıkları veya yüksek maliyetteki yeni T/M tekniklerinin kullanılması [14],[19].

#### 2.4 Toz Metalurji Yöntemi Kullanım Alanları

T/M teknolojisinin kullanım alanı, otomotiv parçalarının (manifold, dişli, su pompası vs) imalatında olmak üzere, uzay ve savunma sanayisi, biyomalzeme ve karbür kesici takım endüstrisinde, elektrik-elektronik ve manyetik uygulamalarda, kalıp ve yatak imalatında, abraziv aşındırıcı ve çarkların imalatında diğer yöntemlere nazaran yaygın olarak kullanılmaktadır [12].

Sürünme dayanımı istenilen parçaların imalatındaki karbürler, nitrürler, borürler ve alüminyum oksitler yine bu yöntemle imal edilmektedir. Genel olarak T/M tekniğinin önemli endüstriyel kullanım alanları Şekil 2.7’de verilmektedir.



Şekil 2.7 T/M tekniğinin önemli endüstriyel kullanım alanları [30]

#### 3.1 Tungsten'in Tarihçesi

Tungsten kelimesi ilk olarak, A. F. Cronstedt tarafından 1755 yılında kullanılmıştır. Ancak bu Tungsten kelimesi şelit adıyla bilinen Tungsten mineralini tanımlamak amacıyla kullanılmıştır. K. W. Scheele'nin 1781 yılında kireç ile önceden bilinmeyen bir asidin bileşimine "Tungstenik asit" ismini vermiştir. C. C. Leonhard ise 1821 yılında ilk olarak şelit mineralini kelime olarak tanımlamıştır. Scheele'nin bu buluşundan önce şelit mineraline genellikle kalay içeriği olarak bakılıyordu. Wolfram (kurt salyası) kelimesinin diğer adı olarak kullanılan "Tungsten" kelimesi, yüksek yoğunluklu malzeme anlamına gelmekte olup İsveç lisanından türetilmiştir. "Tung" ağır, "sten" ise taş anlamındadır [31].

Tungsten yıllarca nadir metaller içerisinde yer almıştır. 1847 yılında Oxland'ın üretim amaçlı olarak Kassiteritten (Cassiterite: Kalay oksit içerikli cevher) Tungstenik asit, sodyum Tungstenat ve Tungsten üretimi için patent alması ile bu durum değişmiştir. Bu da Kassiteriti önemli bir hammadde haline getirmiştir. 1857 yılında alınan Oxland'ın ikinci patenti Tungsten-demir alaşımlarının üretimini tanımlıyordu ki bu alaşımlar modern yüksek hız takım çeliklerinin temel formunu oluşturuyordu. Fakat Tungsten'in kendisi saf halde 50 yıl sonrasına kadar uygulama alanı bulamamıştır. Bu amaçla Tungsten ilk olarak ampul filamenti üretiminde kullanılmıştır [32].

Tungsten, sağlam fiziksel yapısı ve alaşım olmayan maddeler arasında yüksek erime sıcaklığı olan önemli bir maddedir. Saf haliyle bazı elektronik uygulamalarda kullanılır,

ancak çoğunlukla bileşik ya da alaşım olarak, ampullerin lamba tellerinde, X ışını cihazlarında ve uzay teknolojisinde yüksek performans alaşımlarında kullanılır.

### 3.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tungsten beyazımsı gri renkli bir metaldir. Atom numarası 74, atom ağırlığı 184 gr/mol, yoğunluğu 19,3 gr/cm<sup>3</sup> tür. Tungsten'in en önemli özelliklerinden biri 3423°C ile yüksek erime noktasına sahip olmasıdır. Sağlam fiziksel yapısı ve alaşım olmayan maddeler arasında, yüksek erime sıcaklığına sahip olan önemli bir maddedir. Bununla birlikte oksitlenmeye karşı çok dayanıklı olan tungsten, 1650°C'nin üstünde en fazla gerilme direnci olan metaldir. Doğada yirmiden fazla Tungsten minerali bilinse de, ekonomik olarak işletilebilen mineraller şelit (CaWO<sub>4</sub>) ve Tungstenittir [33].

Ham haliyle tungsten kırılğan ve zor işlenen bir yapıya sahiptir ancak işlenmesi durumunda üzerinde kolay çalışılabilen bir metal haline gelir. Tungsten, saf haldeki tüm elementler içerisinde en yüksek erime noktasına, en düşük buhar basıncına ve en yüksek gerilme direncine sahip elementtir. Tungsten en düşük genleşme katsayısına sahip metaldir. Tungsten'in düşük genleşme katsayısına ve yüksek erime noktasına sahip olmasının nedeni 5d elektronları arasında kurulan güçlü kovalent bağlardır [34].

Mikroyapının, Tungsten metalinin mekanik özelliklerine etkisi çok yönlü değerlendirilebilir. Tungsten malzemenin üretim ve hazırlama şekli mikro yapı karakteristiğine doğrudan etkilidir (toz metalurjisi, ark döküm, elektrolitik eritme, kimyasal buhar biriktirme, tavlama, deformasyon, yeniden kristalleştirme) [35].

Toz metalürjisi prosesinde, kristallerin büyüklüğü, şekli sinterleme şartlarına göre ayarlanabilir. Deformasyonun türü ve derecesi, ara ve son tavlama prosesleri malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde ve istenilen değerlere ulaşmasında önemli rol oynar.

Tungsten, diğer maddelerle reaksiyon vermez, birçok asitin reaksiyonlarına direnir ancak konsantre nitrik asit ve hidroflorik asit içerisinde çözülebilir. Tungsten, krom ve demir gibi diğer metaller ile güçlü alaşımlar oluşturur [34]. Tungsten metalinin özellikleri Çizelge 3.1, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Tungsten'in atomik özellikleri [35]

<b>Kafes tipi</b>	<b>Hacim Merkezli Kübik (HMK)</b>				
<b>Kafes</b>	3,158 Å				
<b>Atom numarası</b>	74				
<b>Atom izotopları</b>	180	182	183	184	186
<b>Atom ağırlığı:</b>	183,85 gr/mol				

Çizelge 3.2 Tungsten'in fiziksel özellikleri [35]

	<b>Koşul</b>	<b>Birim</b>	
<b>Yoğunluk</b>	Teorik	g/cm <sup>3</sup>	19,3
	1500 °C'de Ön Sinterlenmiş	g/cm <sup>3</sup>	10,0-13,0
	2800-3000 °C'de Sinterlenmiş	g/cm <sup>3</sup>	16,5-17,0
	Döner Dövülmüş 15 mm'den	g/cm <sup>3</sup>	17,6-19,2
<b>Çekme Mukavemeti</b>	Sinterlenmiş İngot	MPa	110,3
	Döner Dövülmüş 5 mm İngot	MPa	393
	Döner Dövülmüş 5 mm İngot	MPa	737,7
	Çekilmiş 1 mm Tel	MPa	1378,9
	Çekilmiş 0,5 mm Tel	MPa	1813,3

Çizelge 3.3 Tungsten'in elektriksel özellikleri [35]

	<b>Koşul</b>	<b>Birim</b>	
<b>Elektriksel Direnç</b>	20 °C	mikroohm.cm	5,5
	227 °C	mikroohm.cm	10,5
	727 °C	mikroohm.cm	24,3
	1727 °C	mikroohm.cm	55,7
	2727 °C	mikroohm.cm	108,5
	3227 °C	mikroohm.cm	90,4
<b>Elektriksel iletkenlik</b>	20 °C	mmho.cm	~0,18

Çizelge 3.4 Tungsten'in çeşitli atmosferlerdeki davranışı [35]

Atmosfer	Davranış
<b>Solunan Hava Ortamı veya Oksijen</b>	20 °C de pratik olarak oksitlenme gerçekleşmez, 427°C'de oksitlenmeye başlar ve kuvvetli oksitleri 900 °C ve üzerinde oluşur.
<b>Parçalanmış Kuru Amonyak</b>	Ergime noktasına kadar stabil
<b>Azot</b>	2027 °C'ye kadar stabil 2327 °C'nin üstünde nitrasyon başlar
<b>Su</b>	Stabil
<b>HF+HNO</b>	Hızlı çözünme reaksiyonu gerçekleşir
<b>NaOH ya da KOH (çözelti)</b>	Stabil
<b>NaOH ya da KOH (ergimiş)</b>	Havada yavaş bir şekilde oksitlenirken oksitleyici ajanlar (KNO <sub>2</sub> , KClO, PbO) var ise hızlı çözünme gerçekleşir

Tungsten tozunun saflığı, özellikle tungsten tozunun toz metalurjisi üretimi için çok önemlidir. Çünkü sinterleme sonrasında buharlaşma yoluyla daha fazla saflaşma olanağı kısıtlıdır. Metal tozlarındaki kirlilik yaratan (saflığı bozan) elementlerin seviyesi elde edilmesi planlanan son ürünün özellikleri ve işlenmesi için oldukça önem arz etmektedir. Bundan dolayı bu elementlerin hangi kimyasal bileşimin türlerine sahip olduğunun bilinmesi önemlidir. Saflığı bozan elementlerin parçacıkların sertliği üzerindeki etkileri ve sinterleme esnasında kimyasal reaksiyona girme kabiliyeti derecesi bu elementlerin buldukları formlara bağlı olarak geniş şekilde farklılık göstermektedir. Saflık oranı yüksek tozların kullanılmasının sebebi toz içerisinde kalan yabancı elementlerin ürünün çalışabilirliğini tane sınırı gücü, tekrar kristalleşme sıcaklığı ve son halinin özelliklerini direkt olarak etkilemesidir.

Tozun tavlama işlemi tozun yumuşatmak ve tozdan artık bulunan oksijen, karbon ve/veya nitrojenin azaltmak için yapılmaktadır. Tavlama işlemi ya atmosfer fırınında veya vakum fırınında gerçekleştirilir. Genelde tavlama sıcaklığı minimum seviyede sinterlenme olmaması amacıyla olabildiğince düşük düzeyde tutulur. Hidrojen kaybı demir, tungsten, bakır, nikel gibi hidrojen ile kolayca oksitlerinin hidrojen indirgenliği

metal tozlar içerisindeki oksijen empüritesinin seviyesini bilmek için kullanılan ortak bir parametredir. Ancak, oksitlerin tamamlanmış indirgenmesi veya bazı oksitlerin hiç indirgenmemesinden dolayı hidrojen kayıp değeri hatalı olabilir. Tozun indirgeyen atmosferde gerçekleştirilen ısıl işlemi oksijen içeriğinin indirgenmesi için yeterli bir yöntemdir.

Tungsten tozları depolama esnasında atmosferden önemli oranlarda su buharı ve gaz emer. Bu tür absorpsiyon olayı metallerin üzerinde sıkıştırma ve sinterleme işlemlerini etkileyebilecek ve büyük olasılıkla sinterlenmiş malzeme içerisinde kalacak yüzey oksitlerinin oluşmasına sebep olur.

Tane boyutu toz parçacık boyutuna bağlıdır. Toz üretim metoduna bağlı olarak küçük parçacıklar ve bunun sonucunda da küçük tane boyutları elde edilebilir. Sıkıştırma ve sinterlemeyi etkileyen içinde hapsolmuş gazlar barındıran mikro gözenekler ve gözlemlenebilen yüksek dislokasyon yoğunluğu gibi kusurlar kullanılan tozun üretim ve indirgenmesine bağlıdır.

Parçacık şekli (morfolojisi), ortalama parçacık boyutu, parçacık boyut dağılımı, görünür yoğunluk, green yoğunluk, özgül yüzey alanı, aglomerasyon derecesi tozun toz metalurjisiyle ilgili fiziksel özellikleridir. Birbirleriyle yakından alakalı olan indirgenme şartları ve oksit özellikleri tarafından etkilenebilirler. Bu özellikler işleme için önemli kriterler olup sıkıştırılma, sinterlenme davranışı, sıvı faz sinterleme esnasındaki ayrışma tepkimeleri ve karbonlaştırma tepkimelerinden sorumludurlar.

Tozları oluşturan parçacıkların şekli önemli bir özellik olup uluslararası standartlarda basit niceleyici karakterizasyonla tek boyutlu Acicular, 2-boyutlu Dendritik, 3-boyutlu küresel (siferik), düzensiz şekilli, çubuk biçiminde düzensiz şekilli, lifsi, pullu, yuvarlak, gözenekli, granüler ve açılı şekilli olarak nitelendirilmiştir. Doğada toz parçacıklarının çoğunluğu 3 boyutludur ve bir miktar eş eksenli olarak da düşünülebilir. Toz parçacıklarının şekli tozların akış davranışları ile görünür ve basma yoğunlukları ile paketlenabilirliklerini etkilemektedir.

Aynı şekilde hazırlanmış olan tozlar içerisindeki tüm parçacıklar aynı şekilde olmalarına rağmen aynı boyutta olmayabilirler.

Parçacık boyut dağılımı parçacık boyutunun bir fonksiyonudur. Parçacık boyutu ne kadar büyük olursa dağılımı o kadar geniş olur. Belirli bir parçacık boyutu için toz üretimi esnasında ıslak hidrojenin uygulanması ve/veya alkali bileşenlerle oksit eklenmesiyle parçacık boyut dağılımı darlaştırılabilir.

Elek analiz yöntemi, teknolojik olarak en yaygın uygulanan ve başarılı ile geometrik seri oluşturan birbirini takip eden boyutları gösteren parçacık boyut dağılımı elde edilen tekniktir. Elek telleri arası boşlukların yer aldığı kare ızgaralar (enine ve boyuna eşit aralıklarla gerilmiş tellerin oluşturduğu açıklık) mesh olarak tanımlanır. Mesh boyutu birim uzunlukta yer alan tel sayısı ile belirlenir. Teller arası açıklık boyutu mesh boyutu ile ters olarak değişir. Standart elek analizi genelde 44 mikrondan büyük parçacıklar için kullanılır. Daha küçük boyuttaki parçacıkları elemek için nikel veya bakırdan elektroformed yöntemiyle üretilmiş ve 5 mikrona kadar açıklık olan micromesh elekler kullanılır. Parçacık boyut dağılımı sıkıştırılabilirliğini, paketlenme davranışını, green yoğunluğunu ve sinterleme özelliklerini etkilemektedir.

Tozlar kimi zaman ikincil taneler oluştururlar, bu ikincil tane oluşumuna aglomerasyon denir ve daha çok kontrol edilemeyen toz üretim süreçlerinde istem dışı oluşurlar. Aglomerasyon, birden çok parçacığın katı halde tek yapıda bir arada bulunmasıdır. Parçacıklar bir birlerine zayıf bağlanmışlarsa aglomere, güçlü bir şekilde bağlanmışlarsa sert-aglomere, bir başka deyişle, agreget denir. Aglomerasyon derecesi ölçümü deaglomere parçacıklarla olduğu gibi sağlamış olan tozların parçacıklarının boyutu arasındaki farktır. Aglomerasyon dayanım (green strength) için önemlidir ve esnek tungsten üretimine giren toz için gerekli bir özelliktir. Tungsten tozun paketlenabilirliğinin tane boyutuna ve tane boyut dağılımına bağlılığı açıklamak için bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Düşük tane boyutunun parçacıklar arasındaki yüksek olan sürtünmeden dolayı düşük green yoğunluğuna sebep olduğu görülmüştür. Tane boyut yoğunluğu ne kadar yakın olursa o kadar parçacıkların paketlenabilirliği kötü olmaktadır. Bundan dolayı, geniş olan bir tane boyut dağılımlarına veya farklı ortalama tane boyutlarına sahip olan tozların eşit olarak harmanlanması sonucunda daha iyi paketlenmiş ve daha yüksek dayanıma (green strength) sahip numuneler elde edilir. Parçacık morfolojisinin sıkıştırılma ve dayanımı etkilediğini de belirtmek

gerekmektedir. Kenetlenmeye sebebiyet veren daha düzensiz parçacık şekilleri dayanımı artırmaktadır.

Özgün parçacıkların yüzeylerinin doğası toz karakteristiği için oldukça önemlidir. Küresel bir parçacığın yüzeyi pürüzsüz gözükebilirken gerçekte yüzeyi girintili çıkıntılı olabilir. İndirgenmiş metal tozların yüzeyleri pürüzlüdür. SEM bunu gözlemlemek için tercih edilen kuvvetli bir analitik cihazdır. Yüzey topografyasının doğası parçacıklar arasındaki sürtünme güçlerini etkiler. Bu güçler özellikle toz akarken, yerleşirken veya sıkıştırılma esnasında parçacıkların kütleli hareketi durumunda önemlidir. Sinterleme işlemi esnasında parçacıklar arasındaki temas yüzey pürüzlülüğü tarafından etkilenir.

Tozun yüzey alanına düşen birim ağırlığın esas miktarı çok önemlidir. Parçacıklar arası veya toz ve çevresi arasındaki herhangi bir tepkime bu yüzeylerde başlar. Bu da sinterlenebilirliği etkilemektedir. Sinterleme aktivitesi (Katı Hal Sinterleme), sıvı faz sinterleme esnasındaki ayrışma tepkimeleri ve karbonlaştırma esnasında gaz veya katı maddelerle tepkimeler için önemli bir kriterdir. Genellikle, parçacık yüzey alanı 0.01 m<sup>2</sup>/gr (iri parçalı tozlar için) ile 12 m<sup>2</sup>/g (oldukça ince tozlar için) aralığındadır.

Özellikle, çok ince tozlar pürüzlü yüzeye sahiptir, % 2 ile 4 oranında yüzey alanını artırabilmektedir. Yüzey alanı toz şekli ve büyüklüğü ile ilgilidir. Yüzey alanının artması, sürtünmeyi ve tepkime hızını artırır.

Bir tozun görünen yoğunluğu ile serbest tozun birim hacminin kütlesi g/cm<sup>3</sup> cinsinden kastedilmektedir. Aşağıdaki sebeplerden dolayı, görünen yoğunluk bir tozun en önemli özelliğidir:

- Sıkıştırma cihazının boyutunu ve gevşek olan tozun sıkıştırılıp yoğunlaştırılması için gerekli olan baskı hareketinin büyüklüğünü belirler.
- Başlangıç tozunun taşınması ve muamele edilmesinde kullanılacak cihazın seçimin belirler.
- Sinterleme sırasında tozun davranışını etkiler.

Toz metalurjisinde kullanılan tozun saklama kaplarından sıkıştırma kalıplarına hızlı bir şekilde akışı gerekmektedir. Akma yeteneğinin belirlenmesi Hall hunisi kullanılarak gerçekleştirilir. Prensip olarak, sabit ağırlıkta (50 gr) alınan tozların yer çekimi etkisi

altında bir Hall hunisi içerisinde ne kadar sürede geçtiğinin ölçüsüdür. Toz akış hızı sadece mukayeseli karşılaştırma amacıyla serbest akabilen tozlar için uygulanır. Elde bulunan metal tozu için görünen yoğunluk ne kadar yüksek olursa akış zamanı o kadar kısa olur. İnce bir toz iri taneli tozun içerisinde karıştırıldığında görünen yoğunluk artacağından dolayı parçacığın şeklinden bağımsız bir şekilde akış süresi azalacaktır. Ancak belli bir oranın üzerinde düzensiz toz eklenmesi durumunda hiçbir akış gözlemlenmez, bu da aşırı miktarda sürtünmeli yüzey alanına sahip olduğu anlamına gelir.

Sıkıştırılabilirlik, metal tozun kapalı bir kalıp içerisinde tek yönlü olarak yoğunluk kazandırılabilme kapasitesi şeklinde tanımlanmaktadır. Harici basınç uygulanması sonucunda tozun sıkıştırılma ve yoğunlaşmasının ölçüsüdür. Bir başka deyişle, sayısal olarak istenilen yoğunluğu elde etmek için gerekli basınç değeri veya verilen basınç değeri için elde edilen yoğunluk olarak belirtilir.

Bir tozun sıkıştırılabilirliği kullanılan metal tozunun doğasından kaynaklanan sertlik, parçacık şekli, iç gözenekliliği, parçacık boyut dağılımı, metalik olmayan unsurların bulunması gibi faktörler tarafından etkilenebilmektedir.

Sıkıştırılabilme yoğunlaşma parametresiyle de ifade edilebilmektedir. Sıkıştırılabilirlik artan görünen yoğunluk ile birlikte artmaktadır. Göreceli olarak düşük sıkıştırma basıncında büyük oranda yoğunlaşma gözlenmektedir. Sıkıştırılabilirlik sıkıştırılma oranıyla da ifade edilebilmektedir. Bu oranda green yoğunluğun görünen yoğunluğa oranıdır. Bir başka deyişle, gevşek tozun haciminin sıkıştırılarak şekil verilmiş tozun hacime olan oranıdır.

Aşağıdaki sebeplerden dolayı düşük sıkıştırılma oranı arzu edilen bir özelliktir:

- Metal kalıp boşluğunun ve aletin boyutunun azaltılması
- Aletin kırılmasını ve yıpranmasını azaltması
- Presleme hareketi azaltması
- Metal kalıbın daha hızlı doldurulması ve sonucunda daha hızlı üretim oranı sağlaması

Dayanım sinterlenmemiş toz kompaktın yani green'in mekanik gücüdür. Dayanım çok önemli bir özelliktir çünkü green kompaktın sinterleme öncesinde dağıtım esnasında boyutunu ve şeklini koruması yeteneğini belirtir.

Dayanım aşağıda listelenmiş unsurlar tarafından geliştirilir:

- Parçacık yüzey pürüzlülüğünün artırılması (kenetlenecek daha fazla yer mevcut olacaktır)
- Toz yüzey alanının artırılması (Düzensizliğin artırılması ve parçacık boyutunun düşürülmesiyle sağlanır.)
- Tozun görünen yoğunluğunun azaltılması (yukarıdaki iki unsurun sonucunda gerçekleşir.)
- Parçacık yüzey oksidasyonunun ve kirliliğinin azaltılması
- Green yoğunluğunun veya sıkıştırma basıncının artırılması

### **3.3 Tungsten Kullanım Alanları**

Tungsten genel olarak sert metal üretiminde kullanılırken bunun yanında, süper alaşımli çeliklerde ve öğütücü özellikte ürünlerde kullanılmaktadır. Tungsten'in teknolojik uygulamaları;

Tungsten Karbürler:

- Kesici takımlar: Madencilik ve Delici Ekipmanlarda
- Aşınmaya dayanıklı yüzeyler: Vites yataklarında
- Şekillendirme aletleri: Kalıplarda
- Yüksek basınçlı ekipmanlarda

Metalik Tungsten:

- Toryum alaşımli kaynak elektrotları
- Lamba filamentleri
- Çekirdek filamentleri olarak (metal matrisli kompozitler için fiber üretimi)
- Elektron kaynağı (Emitter)

- Fırın Elemanlarında
- Isı Kalkanlarında
- Özel amaçlı ark fırını elektrotları
- Ark lambalarının elektrotlarında
- Kontaktörlerde
- Elektronikte (optik gritler)
- Roket nozullarında
- Yüksek hızlı rotorlarda ve hızlı yazıcılarda
- Yarı iletkenlerde
- Penetratör: Zırh Delicilerde
- Nükleer reaktörlerde reaksiyon durdurma kafeslerinde [32], [36], [37], [38].

### TUNGSTEN MATRİSLİ KATOT

Katot; ısı, ışık veya elektrik alan ile uyarılma sonrası yoğun olarak yüzeyinden elektron açığa çıkarabilen bir malzemedir. Katot olarak tercih edilen malzemeler genelde düşük enerji harcayarak çok yoğun elektron açığa çıkartabilen (düşük iş fonksiyonu değerine sahip) ve uzun ömürlüdür. Elektron yayılımı bir depo görevi gören gözenekli yapıya sahip metal matris içerisine emdirilmiş emisyon malzemesi yüzeye yayılıp aktif bir katman oluşturur. Bu olay elektronların termiyonik yayılımı kolay gerçekleştirebilmesi için düşük seviyeli iş fonksiyona sahip bir yüzey sağlamasıyla gerçekleşir. Bu tür malzemeler bir element olarak bulunmadığından genelde karışım veya metal alışımları olarak hazırlanırlar.

#### 4.1 Tungsten Matrisli Termiyonik Katot Tarihçesi

Termiyonik katot ilk kez 1950 lerde Philips laboratuvarlarında geliştirilmiştir. Philips tarafından A tip olarak üretilen katot daha sonra geliştirilerek L tip olan baryum karbonat ve alümina ( $BaCO_3+Al_2O_3$ ) emdirilmiş olarak üretildi. Bu katotun iş fonksiyon (work function) değeri 2,2-2,3 eV'dur.

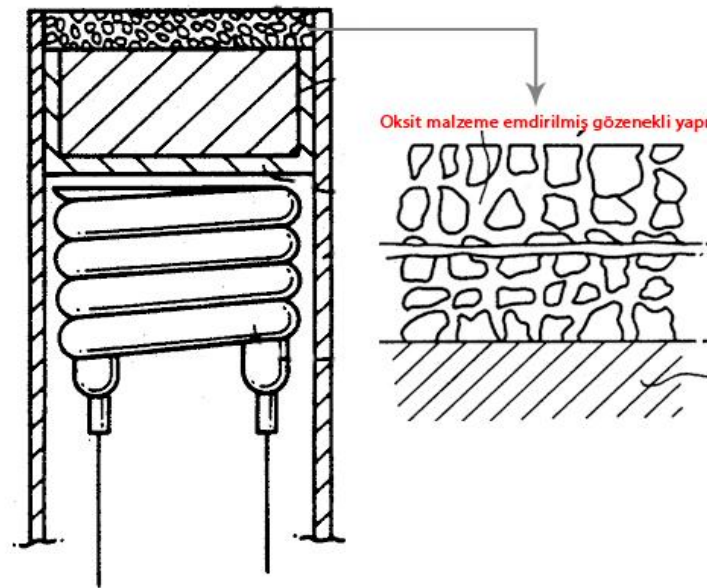
Daha sonra emdirme malzemesi olan baryum karbonat ve alümina karışımına kalsiyum karbonat eklenerek iş fonksiyonu 2,1 eV düşürülmüştür.

Emdirilen baryum karbonat, kalsiyum karbonat, alümina bileşiklerinin molar oranı 5:3:2 olarak denenmiş daha sonra bu oran Semicon firması tarafından geliştirilerek 4:1:1 molar oran ile emdirme işlemi yapılmış ve S katotu adını almıştır. Daha sonrasında 3:1:1 molar oran ile B katot olarak gelişim göstermiştir.

1960 larda sinter tungsten üzerine osmium, iridium, rutenyum, veya renyum kaplama yapılarak iş fonksiyonu 1,8 eV düşürmüştür. Bu tip katot aynı emisyon yoğunluğuna 100°C daha düşürerek sağlamıştır. Bu katot tipi M tip olarak adlandırılmıştır. Kaplama kalınlığı 500 nanometre ve kaplama malzemelerinin ağırlık oranı %80 osmiyum %20 rutenyumdur [3], [4], [39], [40].

#### 4.2 Genel Yapısı

Katot-ışın tüplerinin başlangıcından itibaren, oksit katotlar elektron kaynağı olarak kullanılır. Katot gözeneklerine emdirilmiş toprak alkali elementlerin (Ba, Sr, Ca) oksitlerinden kalın tabakasından oluşur ve aşağı yukarı 1.2 eV olacak şekilde düşük iş fonksiyon (work function) değeri vardır [2], [41]. Bundan dolayı oksit katotlar sürekli olarak  $1 \text{ A/cm}^2$  düzeninde 700-800°C sıcaklıkta sürekli elektron emilimi yoğunluğu sağlayabilir. Ancak oksit katot yarı iletken doğası nedeniyle yüksek emisyon yoğunluğu gerektiren uygulamalar için elverişsizdir. Büyük yüksek kaliteli tüplerin ve yüksek çözünürlüklü televizyonların çıkışıyla, yüksek emilim yoğunlukları için oksit katotların yeteneklerini aşan talepler ortaya çıkmıştır. Oksit katotların sınırları üzerinde emilim yoğunlukları 1950'lerde Levi tarafından geliştirilen termiyonik dağıtıcı katotlardan elde edilmiştir [2], [42].

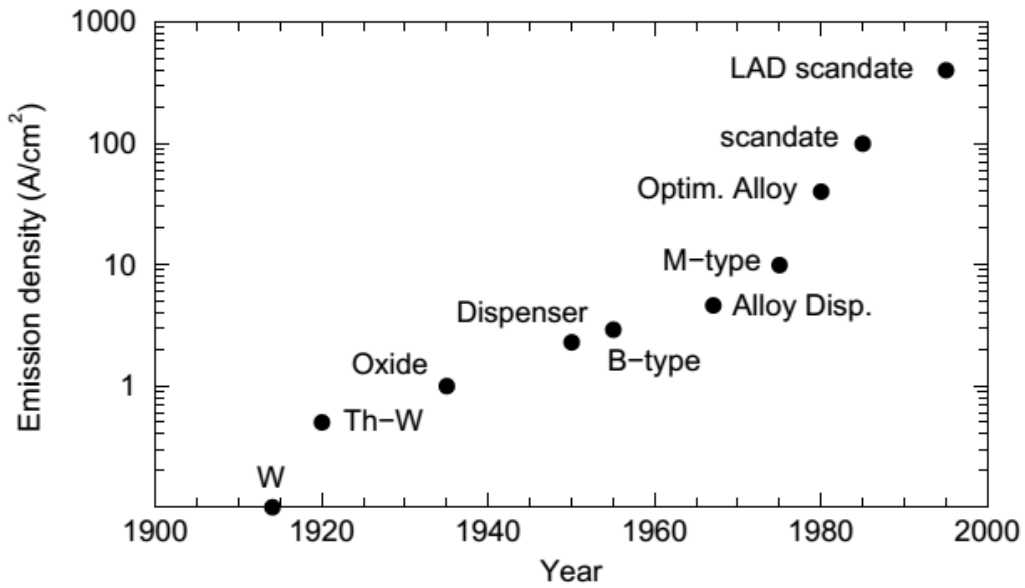


Şekil 4.1 Tungsten katot genel yapısı [43]

Preslenmiş ve sinterlenmiş gözenekli matris, 1-2 mikron boyutlarında gözeneklere sahiptir ve BaO içeren bir bileşikle aşılacaktır. Şekil 4.1’de tungsten termiyonik katotun genel tasarımı verilmiştir. Katot operasyonu sırasında oksit malzeme olan baryum oksit W matrisi ile reaksiyona girer ve yaklaşık olarak 2 eV çalışma fonksiyonuyla yüzeyde ayrılarak bir Ba-O dipol katmanı oluşturur.

Elektron emisyonunun daha ileri düzeyde artışı W matrisin yüzeyinin 300-500 nm kalınlığında dayanıklı metal yüzeyle (Os, Re, Ir vs.) kaplanmasıyla başarılmıştır. Bu kaplama işlemiyle sağlanan beklenmeyen büyük emisyon artışından dolayı bu top-layer katotlara “Magic” ya da M tipi katotlar dendi. Katot dizaynında son gelişme olan Ba-scandate komplekslerinin katot kaplamasında kullanılması  $300 \text{ A/cm}^2$ ’den büyük emisyon yoğunluğu sağlar [44], [45].

20. yy’da termiyonik katotların emisyon kapasitelerindeki artışa genel bir bakış Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Yıllara göre termiyonik katot elektron emisyon yoğunluğu ve gelişimi (Test sıcaklığı 1030°C) [1]

### 4.3 Üretim Yöntemi

Termiyonik katot üretimi kontrol edilebilen (~%20) gözenek özelliklerine sahip tungsten pellet üretilmesi ile başlamaktadır. İstenilen özelliklere sahip bu yapının elde

edilebilmesi toz parçacık boyutunun, parçacık boyut dağılımının, parçacık şeklinin, toz malzemenin saflık derecesine ve sıkıştırma basıncının çok hassas olarak kontrol edilmesini gerektirmektedir. Parçacık şekli ve yüzeyinin fonksiyonu olan parçacıklar arası sürtünme toz taneciklerinin ilk paketlenmesini (sıkıştırılmasını) kontrol eden en kritik parametrelerdir. Oksitlenmiş parçacık yüzeylerindeki düzensizlikler sonucunda meydana gelebilecek çok küçük veya anormal büyüklükteki gözenekler, keskin köşeler istenilen özelliklere sahip gözenekli bir tungsten yapısının oluşturulması için giderilmesi gerekmektedir [46], [47].

Termiyonik katot yapımına elekten geçirilen yüksek saflığa ve belirli bir aralıkta (5-10 mikron) parçacık boyutuna sahip olan tungsten tozların oksit tabakasının hidrojen atmosferli fırında giderilmesi gerekmektedir. Bu tozların oksit giderme sonrası homojen bir şekilde karıştırılmalıdır. Kullanılacak parçacık boyutu ve bunun dağılımı hazırlanacak tungsten matrisinin birbirine bağlı, açık gözenekli bir yapıya sahip olması için çok önemlidir. Hazırlanan toz kalıba yerleştirildikten sonra preslenir ve oluşturulmuş çubuk veya pellet %60 yoğunluğa ulaşır. Daha sonra, preslenmiş tungsten 2000°C üzerinde bir sıcaklıkta hidrojen atmosferinde sinterlenir. Sinterleme prosesi sonucunda istenilen %20 oranında gözenekli tungsten yapısı elde edilir, bu yapıya mekanik olarak istenilen geometrinin verilmesi esnasında açık gözenekli yapının zarar görmemesi için tepkimeye girmeyen bir plastik malzeme veya saf bakır infiltrasyon yöntemiyle emdirilir. Mekanik işlemlerden sonra emdirilmiş malzeme tungsten yapıdan ısıl işlemle tamamen arındırılır [48], [49].

Bu işlemlerin ardından tungsten pellete baryum oksit (BaO), kalsiyum oksit (CaO) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) içeren yayılım malzemesi emdirilir (emprenye işlemi). Emdirilen malzemenin fazlası tungsten çubuktan temizlendikten sonra tungsten temelli termiyonik katot hazır duruma gelir. Yayılım yapabilecek duruma gelmiş olan katot önce molibden tüp gövdenin üzerine sert lehimlenir (brazing) veya kaynaklanır sonra boru biçimindeki molibden gövdenin içine ısıtıcı ile birlikte ısı transferinin düzenli bir şekilde katot malzemesine iletilmesi ve mekanik destek için  $Al_2O_3$  dolgu malzemesi yerleştirilir [50], [51], [52].

Hazırlanan katot yüzeyi tungstenin iş fonksiyon değerini azaltmak amacıyla osmiyum ve rutenyum metal ince film kaplaması yapılır. Tungsten termiyonik katotun yüzeyde bulunabilecek organik kir, yağ veya kirletici bileşenlerden arındırmak için gaz giderme (out-gassing) ve ısıtma işlemi uygulanır. Son olarak, termiyonik katot istenilen seviyede elektron sağlayabilecek duruma gelmesi ve tümüyle kullanıma hazır olması için aktivasyon adı verilen işlem gerçekleştirilir [53], [54].

#### 4.4 Çalışma Şekli

Günümüzde Klystron, Magnetron, Traveling Wave Tube (TWTs) vb. Vakum Tüp Elektron Cihazlarında katotlar kullanılmaktadır.

Bu katotlarda elektron emisyonu, metal yüzeyden fermi enerji seviyesindeki elektronun uyarılması veya elektronun kinetik enerjisinin iş fonksiyonu değeri kadar (eV) arttırılması yoluyla elektronun metal yüzeyden koparılması olarak açıklanabilir. Fermi enerji seviyesindeki elektron iki farklı şekilde uyarılır. Bunlardan biri metal yüzeyinin ısıtılarak elektronun kinetik enerjisinin arttırılmasıdır. Diğeri ise fermi enerji seviyesindeki elektrona foton (ışın) göndererek elektronun kinetik enerjisini arttırmaktır. Bu mekanizmalar haricinde metal yüzeyden elektron koparmak için malzeme yüksek statik elektrik alanda tutulur. Bu durumda malzemenin quantum enerji seviyelerinde bozulmalar meydana gelir. Dış ortamdaki yüksek statik elektrik alanın etkisi ile fermi enerji seviyesindeki elektronların kolayca metal yüzeyinden uzaklaşması sağlanır. Elektron tüneli olarak da bilinen bu mekanizma alan emisyon (Field Emission) olarak adlandırılır. Böylece, elektron koparma mekanizmasına göre termiyonik emisyon, foto emisyon ve field emisyon katot olmak üzere üç ayrı katot tipi üretimi mümkün olabilmektedir. Emisyon mekanizmalarına göre katotlar foto katot, termiyonik katot ve cold katot olarak sınıflandırılır. Katotlar emisyon mekanizmalarından dolayı birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Katotları yüzeyinden kopartılabilen elektron yoğunluğuna göre büyükten küçüğe doğru sıralama yaparsak ilk sırada termiyonik emisyon mekanizmalı katotlar ikinci sırada soğuk (cold) katotlar ve son olarak da foto katotlar gelir.

Termiyonik emisyon, bir metalin ısıtılarak elektronların metal yüzeyinden koparılması şeklinde tanımlanabilir. Termiyonik emisyon, iş fonksiyonu ( $\phi$ ) değeri ile ilişkilidir.

Metallerde vakum ortamında fermi enerji seviyesindeki bir elektronu koparabilmek için gerekli olan en düşük enerji seviyesine iş fonksiyonu denir. Fermi enerji ise bir atomun en dış yörüngede (quantum olarak en üst düzeydeki enerji seviyesi) bulunan elektronun sahip olduğu enerjidir. Metal yüzeyinden koparılan elektronların oluşturduğu akım yoğunluğu iş fonksiyonu değeri ile direk ilişkilidir. Bu ilişki Richardson-Dushman denklemi ile ifade edilmektedir.

$$J = AT^2 e^{-\phi / kT} \quad (4.1)$$

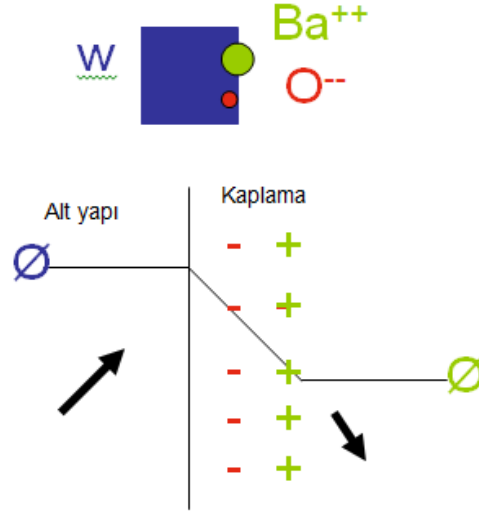
J: Akım Yoğunluğu (amper/cm<sup>2</sup>)                       $\phi$ : İş Fonksiyonu (eV)

k: Boltzman Sabiti    T: Sıcaklık (Kelvin)

A:Richardson sabiti

4.1 eşitliğine göre (Richardson Dushman denklemi) akım yoğunluğu; malzemenin sıcaklığı ile doğru orantılı, iş fonksiyonu ile ters orantılıdır. Termiyonik emisyonunda, düşük sıcaklıkta yoğun elektron demetinin çıkışı istenmektedir. Bu nedenle malzemenin iş fonksiyonunun sıcaklık ile birlikte optimum seviyede olduğu katot tasarımı ideal katot tasarımı olarak nitelendirebiliriz.

Düşük iş fonksiyonuna sahip bir yapı ile yüksek iş fonksiyonuna sahip bir metal birleştirildiğinde düşük iş fonksiyonuna sahip metalden elektronlar yüksek iş fonksiyonuna sahip metale geçer ve birleşme noktasında bir gerilim farkı olur. Elektron veren metal pozitif (+) olurken elektron alan metal negatif (-) olur.



Şekil 4.3 İş fonksiyonu azalması şematik gösterimi

Pozitif yük birikimi yüzeyden elektron koparmayı kolaylaştırır ve iş fonksiyonunun düşmesini sağlar (Şekil 4.3). Atomik düzeyde bakıldığında iş fonksiyonunu düşürülmesi malzeme yüzeyinde katılanan bileşenler tarafından yeni kristal yapıların oluşturulması demektir. Oluşan bu yeni kristal yapılar metal yüzeyinden elektron koparmada belirleyici rol oynamaktadır. Elektron emisyonunun yoğunluğu ve emisyon süresi oluşan bu kristal yapıların çeşidine, yoğunluğuna ve yüzeyden olan derinliğine bağlı olarak değişmektedir. Tungsten termiyonik katotlar için elektron yayılım kabiliyeti;

- Emdirilmiş malzeme sıcaklığına
- Yüzeyin iş fonksiyonu (work function)
- Tungsten matris yapısının gözenek boyutu
- Gözenek yoğunluğu
- Gözeneklerin üniformluluğu gibi etkenlere bağlıdır.

Tungsten esaslı termiyonik katottan uzun bir süre boyunca düzgün bir seviyede elektron emisyonu elde edilmesi katotun ömrünü belirlemektedir. Katotun ömrünün belirlenmesinde etkin rol oynayan kısım tungsten pellete emdirilen baryumun yüzeye gelme oranıyla yayılım yapan yüzeyden baryumun buharlaşma oranının arasında kurulan dengedir. Söz konusu tungsten ile yayılım yapan malzeme arasında gerçekleşen reaksiyon, tungsten matrisinde bulunan gözeneklerin içerisine emdirilen empenye

malzemesi olan baryumdur. Yüzeye yakın gözeneklerde baryum azaldıkça zamanla tungsten matristeki gözeneklerin (%20) içinde barındırılan ve buradan yüzeye gelen baryum oranı azalır. Bunun sonucunda, yüzeyin iş fonksiyonu artar ve elektron yayılım oranı azalır. Yüzeye gelen baryum oranının istenilen yayılımı sağlayamayacak bir seviyeye düşmesi sonucunda katot ömrünü tamamlamış olur [1], [40], [55].

#### **4.5 Kullanım Alanları**

Uydu haberleşme, radarlar ve RF haberleşme vericileri için, yüksek darbe akımlı, uzun darbe süreli ve de uzun ömürlü katotlar gerekmektedir. Katot olmadan yüksek güçlü radarlar ve RF haberleşme vericilerinde kullanılan mikrodalga tüpler geliştirilemez. Mikrodalga kaynaklar olmadan da uzun menzilli radarlar ve uydu haberleşme sistemleri geliştirilemez [33].

Bu sistemler mikrodalga vakum tüpler veya X ray tüpler ile çalışmaktadır. Vakum tüplerin kalbi olarak nitelendirilen katot bu cihazların en önemli birimidir. Katot kullanılarak geliştirilen tüpler ve bu tüpleri kullanarak geliştirilen sistemler;

- Radarlar
- Mikrodalga kaynak kullanan endüstriyel ürünler (fırın, ısıtıcı)
- Uydu yer haberleşme sistemleri
- RF yayın vericileri
- X-RAY cihazları
- Röntgen cihazları
- Mas spektrometre cihazı
- Magnetron
- Görüntüleme sistemleri
- Görüntüleme cihazlarıdır.

#### 5.1 Tozların Hazırlanması

Kontrollü gözenek özelliklerine sahip gözenekli tungsten yapısı elde etmek için toz malzemenin saflığı, parçacık şekli, parçacık boyutu, parçacık boyut dağılımı, sıkıştırma basıncı, sinterleme sıcaklığı kontrol edilmesi gereken en önemli unsurlardır. Başlangıç olarak 4 ile 10 µm aralığında parçacık boyutuna sahip olan yüksek saflıktaki (99.95 %) tungsten tozu elektroformed elek kullanılarak eleme işleminden geçirilir. Kullanılacak tungsten tozundan homojen boyut dağılımı sağlanması için elenmiş toz mekanik olarak karıştırılır. Bilindiği üzere yüzeyin oksitlenmesi düzgün olmayan parçacık şekillerine ve tozun sıkıştırılmasında sorun oluşturur. Bundan dolayı eleme işleminin ardından oksijen indirgenmesi şarttır çünkü normal sıcaklık seviyelerinde bile hava ve oksijenle tepkimeye girmeyen tungsten neme uzun süre maruz kaldığında WO<sub>2</sub>'e oksitlenir. Gaz-katı çok fazlı reaksiyon olan oksijen indirgenmesi 700°C sıcaklıkta hidrojen atmosferinde gerçekleştirilir. Bu indirgenme işleminin tepkime denklemi 5.1'de gösterilmiştir [22]:



#### 5.2 Numunelerin Preslenmesi

**Amaç:** Sinterleme öncesi yaklaşık %60 bağıl yoğunluğa sahip silindirik tungsten pellet elde edilmesi.

**Malzemeler:**

4-10 um ve yüksek saflıkta tungsten tozlar

**Yapılan işler:**

Kullanılacak malzemenin kütlesini tartmak

Mekanik presle sıkıştırmak

İzostatik presle sıkıştırmak

**Kullanılan cihazlar:**

Hassas Terazi

Çeşitli ebat ve uzunlukta kalıplar

Tek eksenli pres (Şekil 5.1)



Şekil 5.1 Tek eksenli pres

İzostatik pres (Şekil 5.2)



Şekil 5.2 İzostatik pres

### Proses

Tozların sıkıştırılmasındaki ana amaç görünür yoğunluk ve dayanımın elde edilmesidir. Sıkıştırma bir yük altında serbest yapıdaki toz parçacıklarının istenilen şekle ve forma dönüştürülmesi için yoğunluk kazandırma işlemi olarak tanımlanabilir.

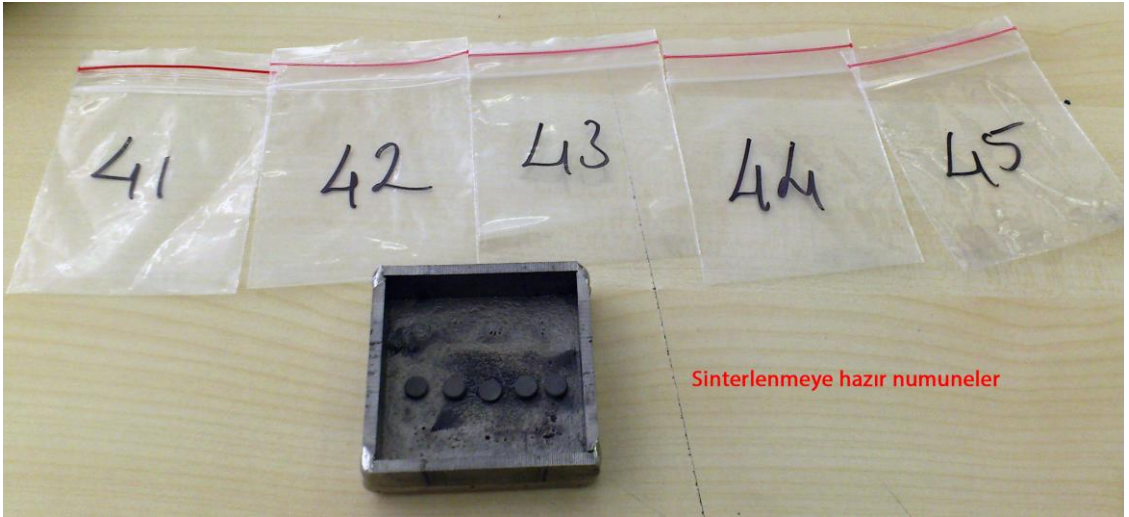
Metal tozların sıkıştırılmasının aşağıda belirtilen sebeplerden dolayı önemlidir:

- Tozu arzu edilen şekle sokmak için,
- Sinterleme sonucunda oluşacak herhangi boyutsal değişimini göz önüne alarak arzulanan son boyutlara ulaşmak için,
- Arzulanan seviyede ve türde gözeneklilik elde etmek için,

Tungsten tozu 2 ana teknikle kompakt haline getirilir:

- Rijit kalıplarda presleme (tek eksenli kalıpta presleme)
- Esnek bir kalıpta izostatik presleme (izostatik basınç altında sıkıştırma)

Tungsten toz göreceli olarak yüksek sertliğinden ve zor Şekil deđiŐikliđi özelliklerinden dolayı kolayca sıkıŐtırılmaz. Ancak, eklenen malzemeler sonucunda kirliliğe sebep olmamak için herhangi bir kayganlaŐtırıcı kullanılmadan sıkıştırma işlemi gerçekleştirilir. Genellikle, kırılmadan taŐınabilmesi için yeterli olacak kadar dayanıma ve güce sahiptir.



Şekil 5.3 Tungsten tepsi içindeki preslenmiş pelletler

### 5.3 Sinterleme işlemi

**Amaç:** İzostatik presleme sonrası pelletin uygun yoğunluğa ulaŐması ve gerekli mukavemetin kazanılmasıdır.

**Malzemeler:**

Yüksek saflıklarda N<sub>2</sub>, Ar ve H<sub>2</sub> gazı

Hassas terazi

**Yapılan işler:**

Sinterleme

Yoğunluk ve porozite testi (SEM görüntüleme)

Boyut ölçümleri

**Kullanılan cihazlar:**

Yüksek saflıklarda N<sub>2</sub>, Ar ve H<sub>2</sub> gazı tüpleri

Hidrojen atmosferli yüksek sıcaklık fırını

SEM cihazı

Kumpas

**Proses:**

İzostatik pres kalıbından çıkartılan pelletlerin gerekli mukavemeti ve uygun yoğunluğu (~%80) yakalayabilmesi için yapılan işlemdir. Sinterleme işlemi atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık vakum fırınında gerçekleştirilmektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık vakum fırını

2500°C sıcaklığa çıkabilen bu fırının özellikleri aşağıda verilmiştir;

- İç kısım tungsten rezistans ve tungsten-molibden levhalardan oluşmuştur.
- Boyut: Ø90mm x 200 mm (yükseklik)
- Azami Yük Ağırlığı: 1 kg
- Azami Çalışma Sıcaklığı: 2500°C
- En düşük Vakumlama Değeri:  $10^{-5}$  Torr (Temiz, Boş ve Vakumlanmış fırında)
- Kontrol sistemi güvenliği açısından PLC (Programmable Logic Controller - Programlanabilir Mantıksal Denetleyici) ve kontrol bilgisayarının UPS (Uninterruptible Power Supply – Kesintisiz Güç Kaynağı) üzerinden besleme.
- Fırın Kontrol Paneli Elektrik Gücü: 70 kW, 380 V AC, 3-faz, 50 Hz
- Toplam Akım: 120 A
- Sinterleme fırını için kullanılacak Argon, Azot ve Hidrojen gazların tüplerinin güvenli bir şekilde depolama ve fırına dağıtımı için 3 gaz tüpü için Gaz Kabini mevcuttur.
- Azot (N<sub>2</sub>) Argon (Ar) Hidrojen (H<sub>2</sub>) Gaz bağlantıları
- Soğutma suyu bağlantısı
- Basınçlı hava bağlantısı
- Egzoz çıkış bağlantıları
- Network bağlantısı
- Stange fırın kontrol yazılımı

Fırın uygun sıcaklık değerlerine reçetede verilen değerler doğrultusunda çıkar. Reçetede sıcaklık artış rampası ve ortama verilecek gaz cinsi ve debisi ayarlanır (Şekil 5.5).

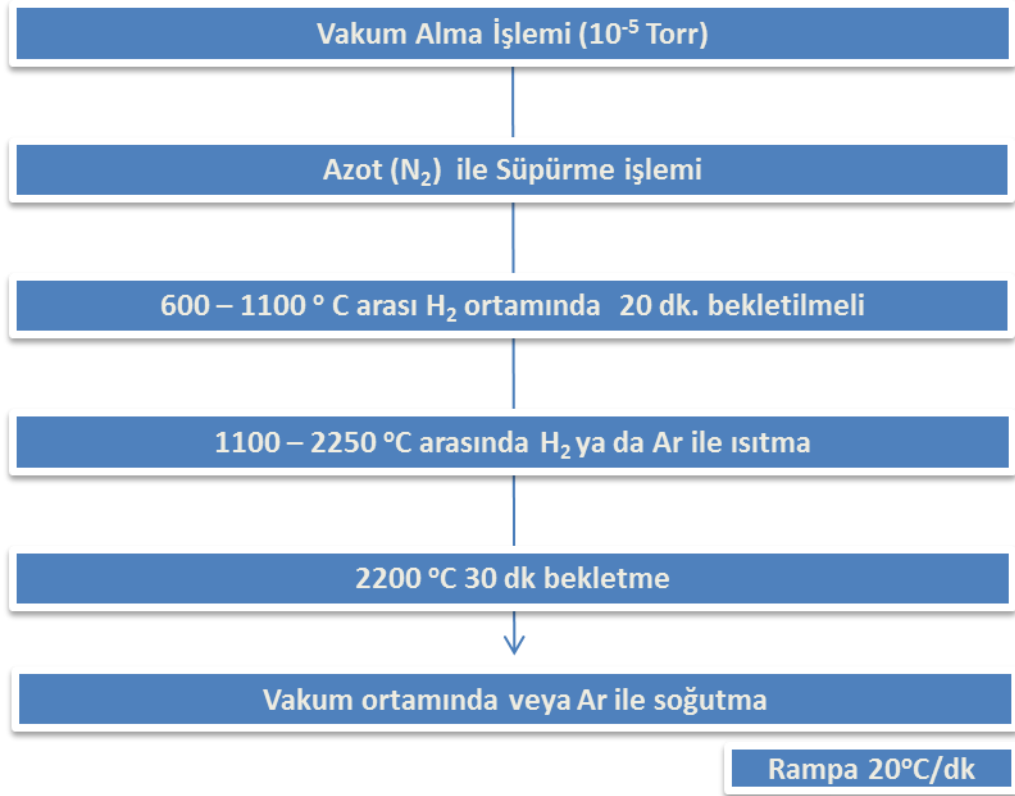
Configuration		ALARM	Operation-Program				Level: 99	Operating
Run		Set values		15:57:31				
Program	7	Prog	0006		P.Time	0003:30:09	Rest.T	0003:51:17
Segment	3	A.Time	0001:38:43		Rest.T	0002:21:16		
Segment no:	000	001	002	003				MORE FUNCT.
Process step name:	Reset	HV Pumping	Ar Heating	H2 Heating				Selection SV's DT's
Segment - Time	---:--	001:00:00	001:00:00	004:00:00				Prg-Graph
01	Temp. SV	°C	25	25	1000	2200	Input segment	
02	Press. SV	mbar	0.0	0.0	0.0	0.0	Copy Segment	
03	Overtemp. SV	°C	0.0	0.0	1500.0	2600.0	Delete segment	
04	N2 flow SV	l/min	0.0	0.0	0.0	0.0	Exit	
05	H2 flow SV	l/min	0.0	0.0	0.0	10.0		

Şekil 5.5 Fırın otomasyonuna reçete girişi

Fırın ısıtılmadan önce oda sıcaklığında mekanik ve turbo moleküler pompalar yardımı ile vakuma alınır.  $10^{-2}$  mbar basınca kadar mekanik pompa kullanılırken,  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  mbar için mekanik pompa ve turbo moleküler pompa aynı anda çalışarak fırını vakuma alır. Vakuma alınan fırını şişirmek ve süpürme işlemi yapmak için 5 dakika 20 lt/dk debi ile azot gazı verilir. Isıtma işlemi bu işlemler sonrası başlar.

Fırın sıcaklığı  $1100^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar termokupıldan alınan verilerle kontrol edilir.  $1100^{\circ}\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklar fırın çanının üstünde bulunan pirometre tarafından ölçülmektedir. Çalışma modunun ayarlanması, reçetelerin çalıştırılması ve sistem parametrelerinin ayarlanması fırın kontrol otomasyonundaki PLC ile kontrol edilmektedir.

Presleme işlemi sonrası yoğunluğu %60 olan pelletlerin yüksek sıcaklık ve uygun atmosfer koşullarında (Azot, Argon ve Hidrojen) yoğunluğu %80'e çıkartılmıştır. Yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilen proses Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 Sinterleme proses aşamaları

Elektron emisyonuna katkı sağlayan emitör malzemelerin doldurma işlemi yapılabilmesi için 1-2 mikron gözeneklerin homojen bir şekilde dağılmış olması gerekir.

Uygun gözenekleri yakalamak için düşük erime noktası olan polimer malzemeler veya bakır toz kullanılması gerekmektedir. Ancak bu proses kirliliğe maruz olduğundan tungsten pelletin kontamine olma riskini arttıracaktır. Geliştirilen uygun üretim reçetesi ile bu proses üretim aşamasından kaldırılarak uygun gözenekli yapı elde edilmiştir. Farklı basınçta presleme işlemi yapılan numunelerin presleme ve sinterleme sonrası yoğunlukları Çizelge 5.2 Numune tablosunda verilmiştir. En uygun presleme basıncı tek eksenli preste 7 bar, izostatik preste 1800 bar ile yakalandığı tespit edilmiştir. Presleme sonrası pelletin yoğunluğu yaklaşık %60 seviyelerinde olduğu sinterleme işlemi sonrası numunelerin ~%80 porozitenin yakalandığı görülmektedir. Pelletin yoğunluğu, katı silindir yoğunluğu gibi 5.2 eşitliğinden hesaplanabilir.

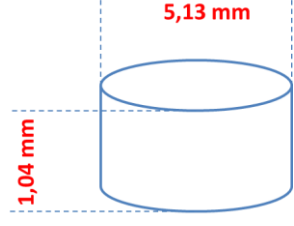
$$d = m/V \text{ (gr/cm}^3\text{)} \quad (5.2)$$

Katı cismin hacmi,

$$V = \pi r^2 h \text{ (cm}^3\text{)} \quad (5.3)$$

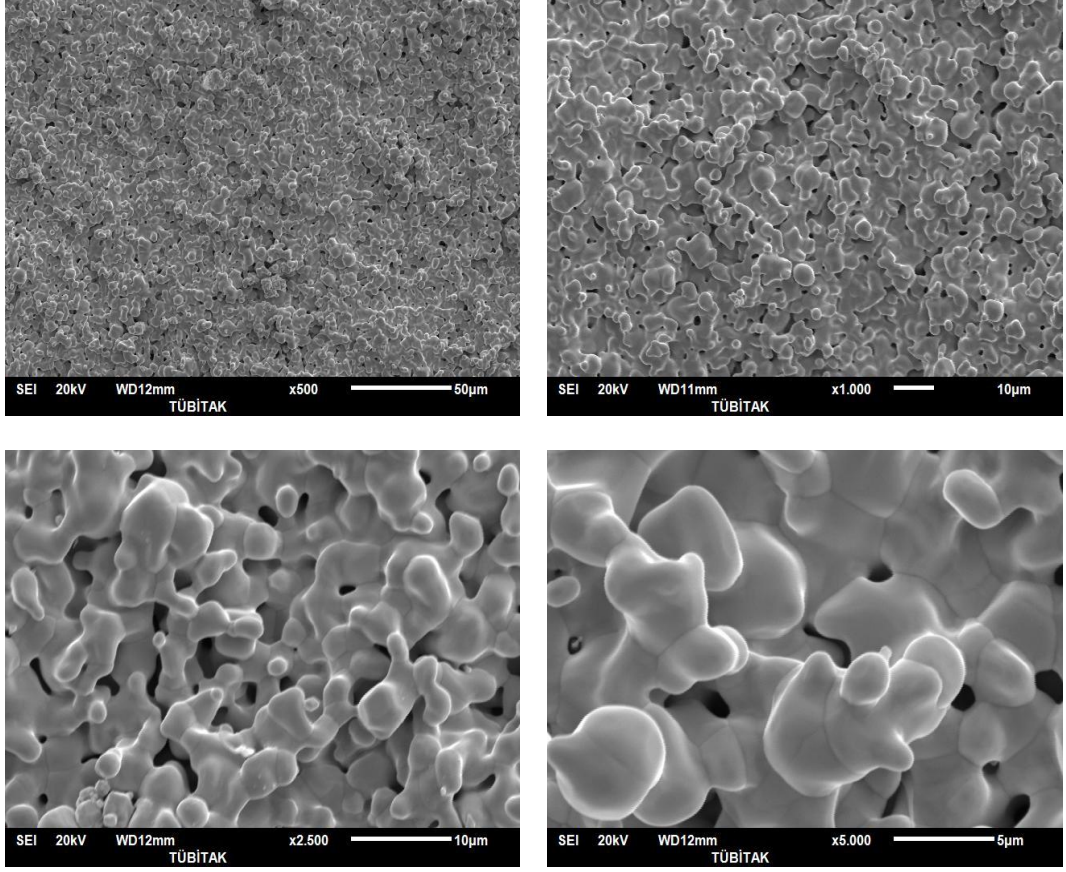
5.2 ve 5.3 eşitliği kullanılarak pelletin yoğunluk hesaplamaları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Tungsten pelletin (No:20) yoğunluk değeri

m= 0,3348 gr	D= 5,13 mm	 <p>Pelletin % Yoğunluk= (15,57/19,25)*100 = %~80 yoğunluk elde edilmiştir.</p>
r= (5,13/2) <sup>2</sup> *0,01 cm	h= 1,04*0,1 cm	
d=0,3348/( $\pi$ *0,065*0,104)	<b>Hesaplanan Yoğunluk=</b> <b>15,76 gr/cm<sup>3</sup></b>	
	<b>W Teorik</b> <b>yoğunluğu=19,25 gr/cm<sup>3</sup></b>	

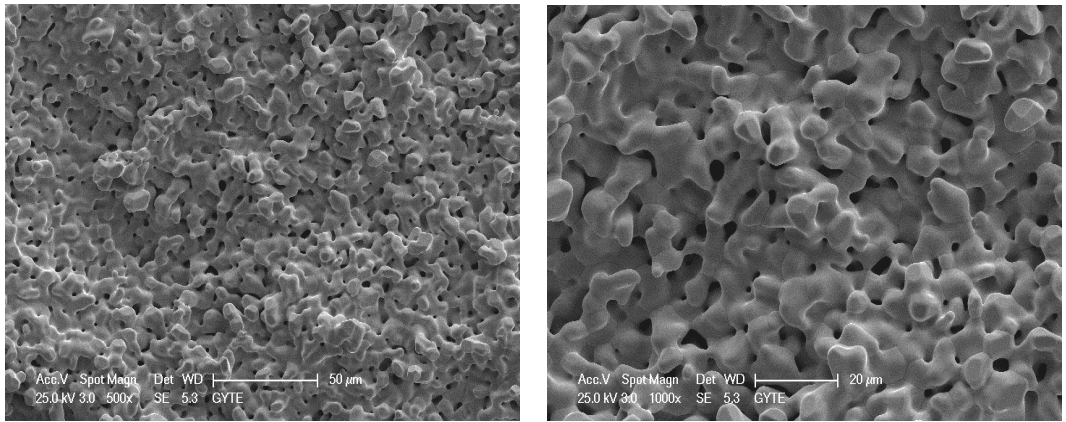
Çizelge 5.2 Numune tablosu

		1 bar = 1 kg/cm <sup>2</sup> = 0,1 MPa																			
		Tek Eksenli Pres				İsostatic Pres				İsostatic Pres Sonrası				Sinterleme Sonrası							
Mod	Basınç (bar)	Süre (sn)	Çap (mm)	Basınç (bar)	Süre (dk)	Çap (mm)	Boy (mm)	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Yoğunluk %	Çap (mm)	Alan (cm <sup>2</sup> )	Çap %	Boy (mm)	Boy Küçülme %	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Yoğunluk %	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Yoğunluk %	
1	5,6	2x30	5,5	2x50	60	5,25	4,37	1,961	12,64	65,68		0,0000	100,00		100,00				İzostatik p. sonrası yoğunluk fazla		
2	5,6	3x20	5,32	2x50	30	5,1	3,8	0,9785	12,55	65,21		0,0000	100,00		100,00				İzostatik p. sonrası yoğunluk fazla		
3	5,6	3x20	5,32	2x50	35	5,18	3,22	0,8614	12,69	65,94		0,0000	100,00		100,00				İzostatik p. sonrası yoğunluk fazla		
4	5,6	3x20	5,32	2x50	15	5,32	4,03	0,9942	11,86	61,62		0,0000	100,00		100,00				İzostatik p. sonrası yoğunluk fazla		
5	5,6	3x20	5,32	2x50	30	5,15	2,93	0,7536	12,35	64,14		0,0000	100,00		100,00				İzostatik p. sonrası yoğunluk fazla		
9	5,6	1x60	5,32	1600	30	5,2	3,57	0,8504	11,22	58,27		0,6644	13,59	3,1	13,17	0,847	16,44	85,41			
10	5,6	1x60	5,32	1600	30	5,21	3,35	0,8054	11,28	58,58		0,6819	12,41	3	10,65	0,8036	15,71	81,59			
12	5,6	1x60	5,32	1600	30	5,2	3,06	0,6935	10,67	55,44		0,7174	10,15	2,71	11,44	0,6924	14,24	73,96			
14	5,6	1x60	5,32	1600	30	5,17	2,85	0,6771	11,32	58,79		0,6936	11,65	2,55	10,53	0,675	15,26	79,26			
17	5,6	2x30	5,32	1600	30	5,28	2,47	0,6185	11,44	59,41		0,7174	10,15	2,19	11,34	0,6154	15,66	81,35			
18	5,6	2x30	5,32	1600	30	5,27	1,78	0,4664	11,50	59,73		0,7539	7,89	1,66	6,74	0,4441	14,19	73,70			
19	7	2x30	5,32	1800	30	5,77	1,96	0,6004	11,72	60,86		0,84	10,40	1,76	10,20	0,5988	16,21	84,19			
20	7	2x30	5,32	1800	30	5,74	1,14	0,3338	11,38	59,13		0,83	10,63	1,04	8,77	0,3248	15,57	80,91			
21	7	2x30	5,32	1800	30	5,72	1,93	0,575	11,59	60,23		0,83	10,31	1,73	10,36	0,5736	16,04	83,33			
22	7	2x30	5,32	1800	30	5,74	1,64	0,4921	11,60	60,24		0,83	10,65	1,47	10,37	0,4891	16,03	83,30			
23	7	2x30	5,32	1800	30	5,76	2,05	0,6209	11,62	60,38		0,87	8,68	1,90	7,32	0,6197	15,01	77,97			
24	7	2x30	5,32	1800	30	5,76	2,38	0,7206	11,62	60,36		0,87	8,53	2,19	7,98	0,7190	15,05	78,19			
25	7	2x30	5,32	1800	30	5,74	1,81	0,5437	11,61	60,30		0,87	8,19	1,67	7,73	0,5421	14,88	77,31			
26	7	2x30	5,32	1800	30	5,76	2,08	0,6335	11,69	60,72		0,87	8,68	1,93	7,21	0,6322	15,07	78,31			
27	7	2x30	5,32	1800	30	5,77	2,52	0,7688	11,61	60,29		0,87	9,01	2,32	7,94	0,7638	15,21	79,00			
28	7	2x30	5,32	1800	30	5,71	1,63	0,4868	11,66	60,59		0,86	8,58	1,49	8,59	0,4860	15,24	79,18			
29	7	2x30	5,32	1800	30	5,77	1,74	0,524	11,52	59,83		0,87	9,01	1,60	8,05	0,5231	15,10	78,46			
30	7	2x30	5,32	1800	30	5,74	1,57	0,4484	11,04	57,34		0,86	8,89	1,43	8,92	0,4475	14,57	75,67			
31	7	2x30	5,32	1800	30	5,74	1,57	0,4703	11,58	60,14		0,86	8,36	1,45	7,64	0,4703	14,93	77,54			
32	7	2x30	5,32	1800	30	5,78	2,07	0,611	11,25	58,44		0,86	9,69	1,89	8,70	0,6090	15,06	78,22			
33	7	2x30	5,32	1800	30	5,73	1,94	0,5524	11,64	60,48		0,88	7,68	1,74	5,43	0,5682	14,86	77,18			
34	7	2x30	5,32	1800	30	5,72	2,13	0,6317	11,54	59,95		0,87	8,22	1,98	7,04	0,6735	15,71	81,63			
35	7	2x30	5,32	1800	30	5,72	2,44	0,7146	11,40	59,21		0,87	8,04	2,24	8,20	0,7333	15,07	78,26			
36	7	2x30	5,32	1800	30	5,75	2,24	0,6735	11,58	60,15		0,87	8,52	2,07	7,59	0,6860	15,25	79,22			
37	7	2x30	5,32	1800	30	5,73	2,31	0,6942	11,65	60,54		0,89	7,33	2,13	7,79	0,7463	15,80	82,08			
38	7	2x30	5,32	1800	30	5,73	2,58	0,7585	11,34	58,91		0,86	8,55	2,37	8,14	0,7740	15,14	78,67			
39	7	2x30	5,32	1800	30	5,7	2,23	0,6537	11,49	59,68		0,87	7,89	2,05	8,07	0,6730	15,17	78,78			
40	7	2x30	5,32	1800	30	5,73	1,87	0,5602	11,62	60,35		0,89	7,16	1,73	7,49	0,5753	14,96	77,71			

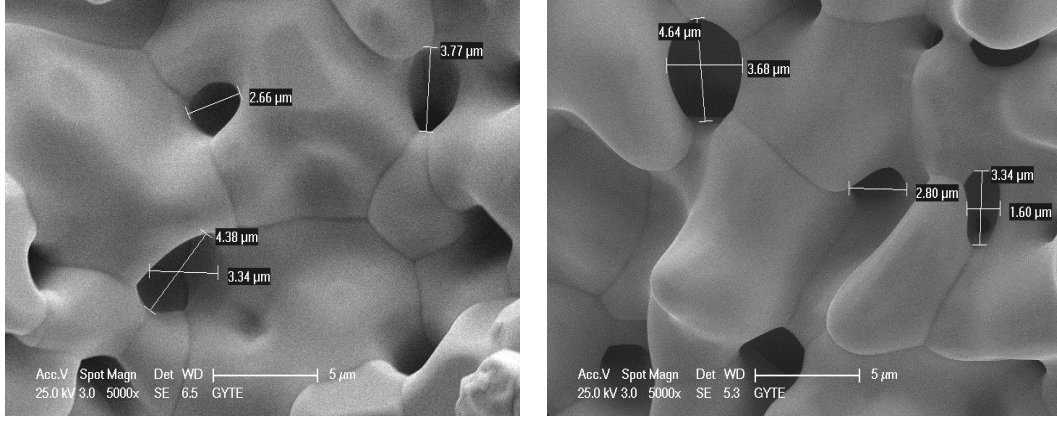


Şekil 5.7 Tungsten pelletin (No:9) SEM Görüntüleri

Sinterleme sıcaklığı ve süresi taneler arasındaki boşlukların kapanmasında en önemli etkindir. Uygulanan sinterleme reçetesinde 2400°C'de 30 dk beklenen numunede istenilen sonuçlar alınamamıştır. Sıcaklık ve sürenin artması gözeneklerin kapanmasına yol açmıştır. Şekil 5.7'de verilen SEM görüntülerinde gözeneklerin az ve homojen dağılmadığı görülmektedir.

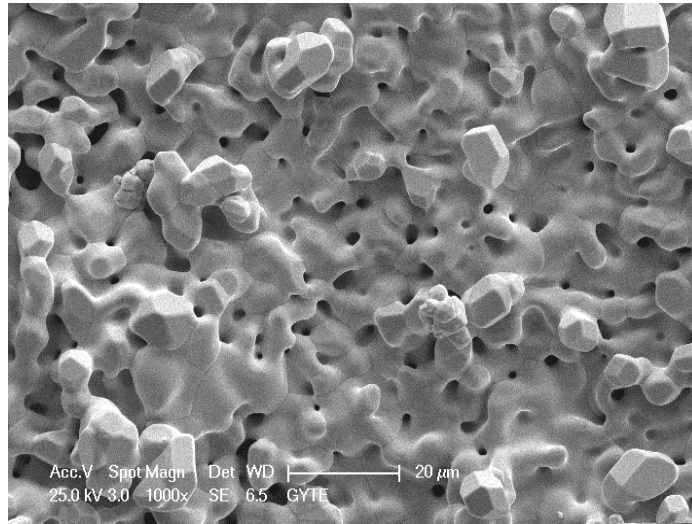


Şekil 5.8 Tungsten pelletin (No:20) SEM Görüntüleri



Şekil 5.9 Tungsten pelletin (No:20) SEM Görüntüleri (devamı)

Şekil 5.9'de verilen SEM görüntülerine bakıldığında 2200°C'de 30 dakika bekletilmesiyle gözeneklerin homojen dağıldığı ve istenilen yoğunluk değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

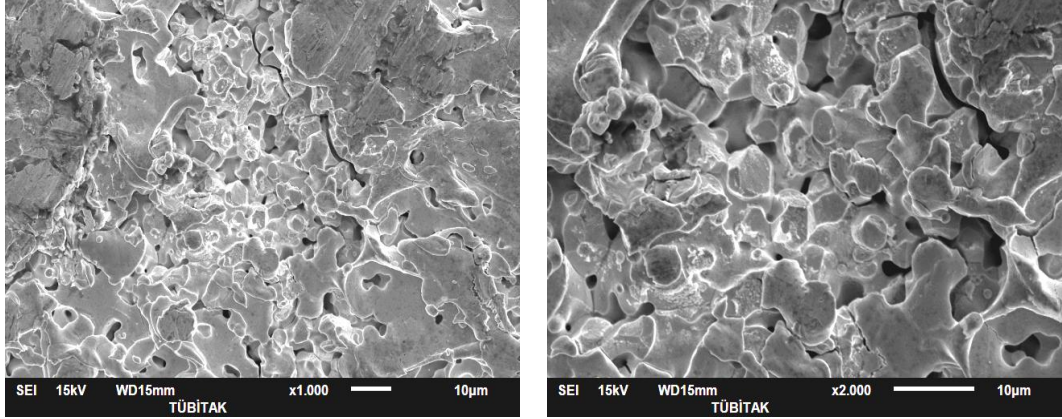


Şekil 5.10 Pellet kesitinde gözenekler

Pelletin kesit yüzeyinden alınan SEM görüntüsündende anlaşılacağı üzere gözeneklerin alt kısımlarda devam eden süngerimsi yapının elde edildiği görülmektedir (Şekil 5.10).

Literatürde sinterleme işlemi sonrası gözenekli yapıya bakır infiltrasyonu yapılarak gözeneklerin açıldığı, sürekli hale geldiğinden bahsedilmiştir. Ancak bu yöntem sonrası tungsten yapı içinde tam temizleme işlemi gerçekleşmezse bakırların kirlilik meydana getirme riski vardır. Bu kirlilikler katotun emisyonunu etkilemektedir. Şekil 5.11'da verilen SEM görüntülerinde bakır infiltrasyonu sonrası temizlenmiş pellet yüzeyleri

verilmiştir. SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere homojen bir gözenek yapısı elde edilememiştir.



Şekil 5.11 Bakır infiltrasyon işlemi yapılmış pellet

#### 5.4 Brazing (Sert Lehimleme)

**Amaç:** Tungsten katotun molibden gövdeye tutturulmasıdır.

##### **Malzemeler:**

Molibden toz (-150 mikron)

Rutenyum toz ( -840 mikron)

İnce uçlu kıl fırçalar

Molibden-Rutenyum pasta (%50/50) oranında

Katot parça

Molibden gövde

##### **Yapılacak işler:**

Uygun oranlarda brazing pastası hazırlama

Kesilmiş tungsten parça molibden gövdeye brazing yapma

##### **Kullanılacak Cihazlar:**

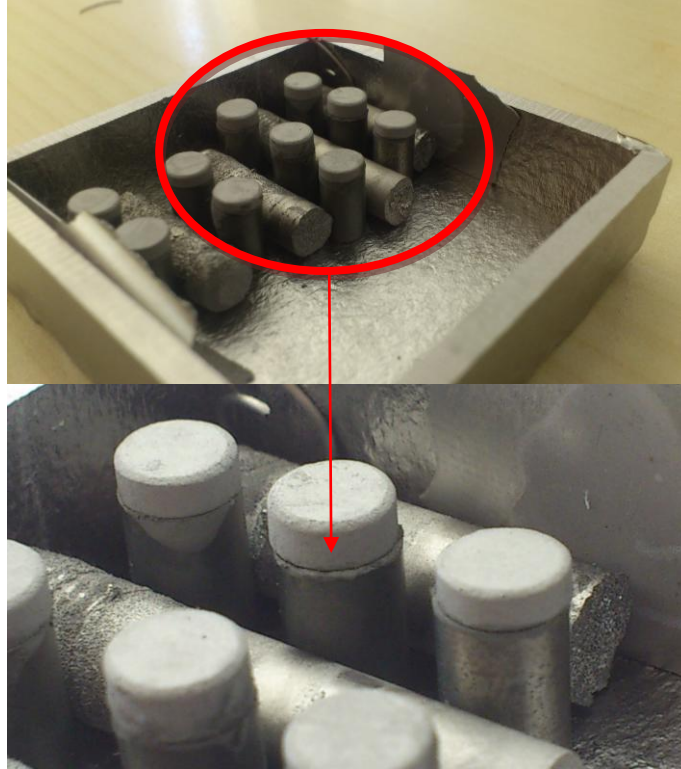
Yüksek sıcaklık fırını

Tungsten tepsi

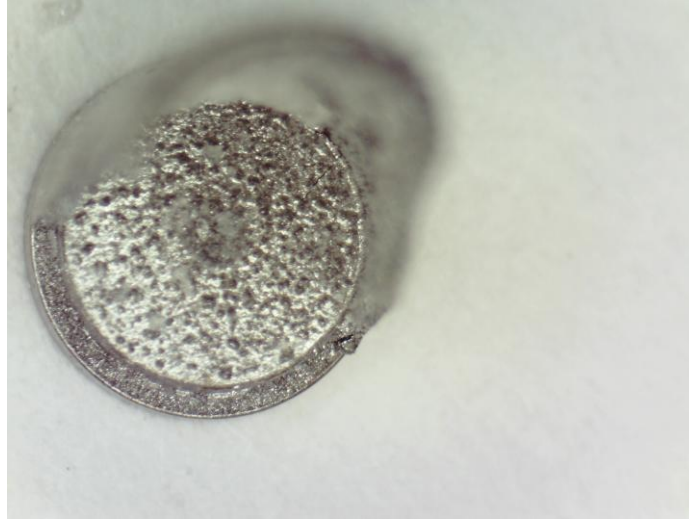
**Proses:**

Sert lehimleme yaparken pasta malzemesinin metalurjik kararlılığı ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığı en önemli iki unsurdur. Katot yapımında kullanılacak sert lehim malzemesinin katot cihazının çalışma sıcaklığı olan 1050°C'ye dayanıklı olup katodu kontamine etmemesi istenen en önemli özelliktir.

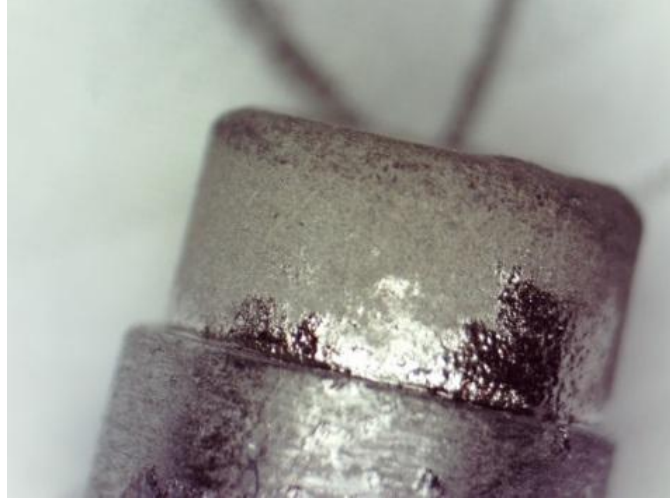
Molibden toz, rutenyum toz (% 50Mo/50Ru) izobutan alkol karışımından oluşan pasta kıl fırça yardımı ile tungsten pelletin alt kısmına ve molibden gövdeye sürülür (Şekil 5.12). 5 dakika kurumaya bırakıldıktan sonra 1950°C'de 60 sn. bekletilerek işlem gerçekleştirilir. İşlem sonrası katot molibden gövdeye tutunmaktadır (Şekil 5.14). Şekil 5.13'de pellet altına sürülen brazing pastası baryumun alt kısımdan difüze olmasını engellemektedir. Bu işlem katotun ömrünü arttırmaktadır.



Şekil 5.12 Mo/Ru pasta sürülmüş pelletlerin molibden gövdeye tuturulması

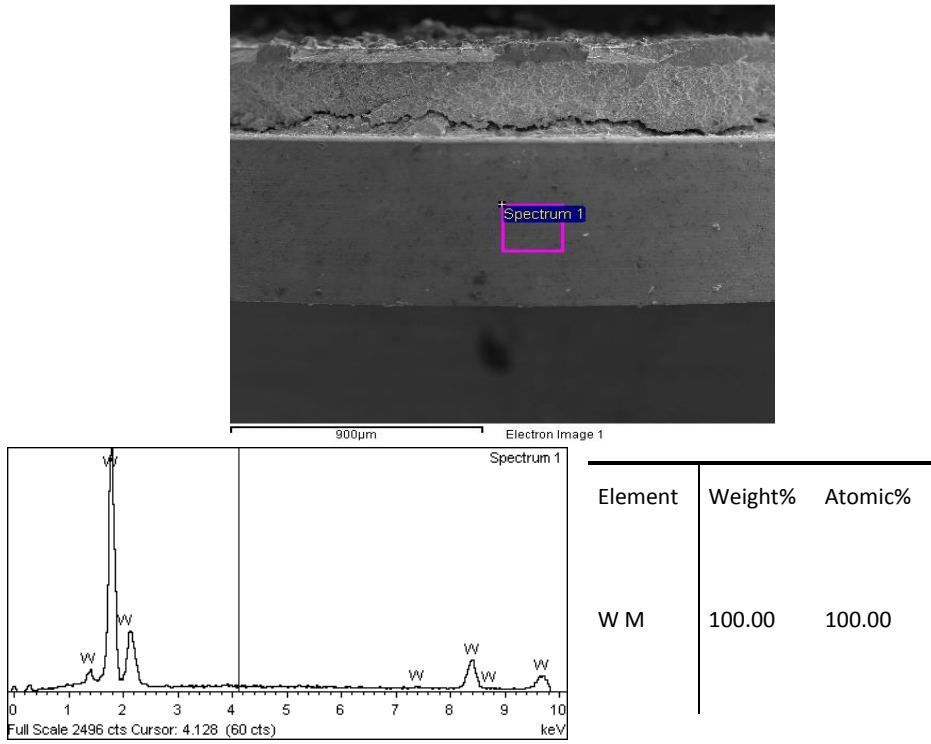


Şekil 5.13 Pelletin altına sürülen Mo/Ru tozların ergime sonrası optik mikroskop görüntüsü (10X büyütme)

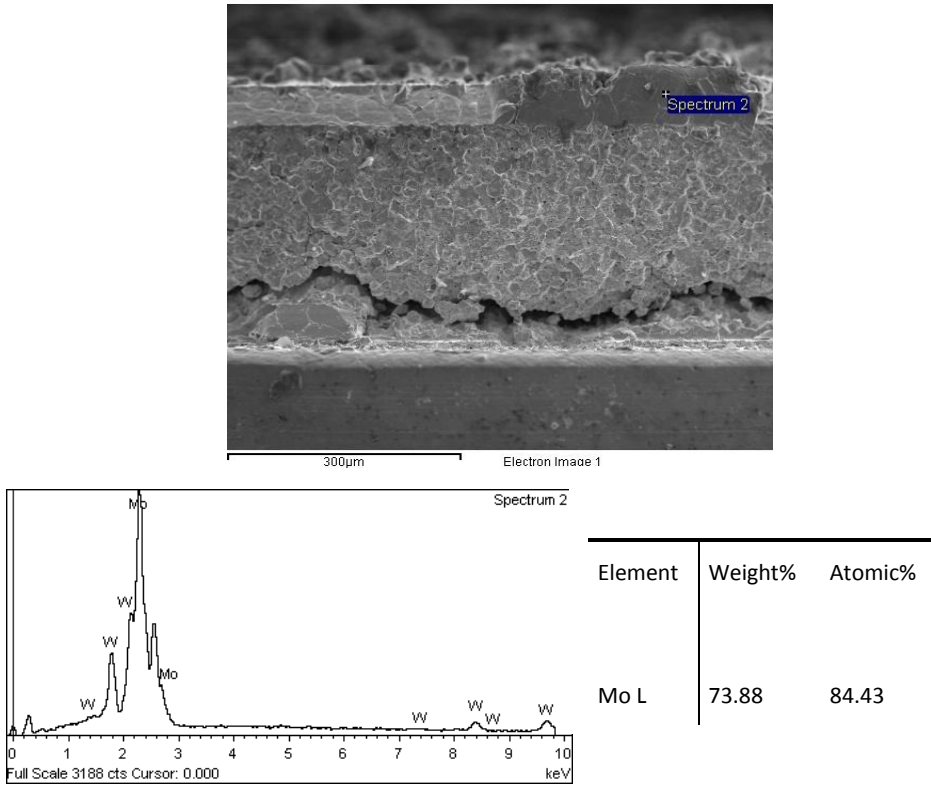


Şekil 5.14 Brazing işlemi sonrası birleştirilmiş katot-molibden

Gerçekleştirilen brazing işlemi SEM görüntüleme ve EDS ile analiz edilmiştir. Kesiti alınan katotun analiz sonuçlarında katotun molibden gövdeye temas ettiği noktalarda brazing pastasının işlediği görülmektedir (Şekil 5.15, Şekil 5.16).



Şekil 5.15 Brazing sonrası pellet yüzeyinden EDS analiz



Şekil 5.16 Brazing sonrası pelletle molibden gövde temas noktası EDS analiz

## 5.5 Oksit Malzeme (BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Emdirme İşlemi

**Amaç:** Yüzeiden elektron salınımını artırmak için kullanılan tungsten malzemenin iş fonksiyonunun (work function) azaltılması amacıyla BaO, CaO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzemelerden belli konsantrasyonlarda emdirilmesi amaçlanmıştır.

### **Malzemeler:**

BaO, CaO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlar

Yüksek sıcaklığa dayanıklı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den yapılmış tepsi

Tungsten tepsi

Katot ve ısıtıcı filament ile tümleştirilmiş parça

### **Yapılacak işler:**

Emitör malzeme hazırlama

Tungsten çubuk tartma

Emdirme sonrası tartma

Emdirme

Fazlalık malzemeleri temizleme / Gerekirse Mekanik işlem

SEM görüntü alınması

### **Kullanılacak cihazlar:**

Hassas terazi

1300°C fırın

Havan ve tokmak

Yüksek sıcaklığa dayanıklı tepsi

Yüksek sıcaklık fırını

SEM

Ultrasonik temizleyici

### **Proses:**

Yüzde seksen yoğunluktaki pelletin gözeneklerine BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lerin bilinen oranlarda emdirilmesi işlemi olarak tarif edilir. BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzemeler inert gaz ortamında yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri sonucu elde edilen BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emitör malzemeler değişik molar konsantrasyonlarda (4:1:1, 5:3:2, 3:1:1) hazırlanır (Şekil 5.1). 4:1:1 molar oranda 10 gr toz için oksit tozların miktarları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 4:1:1 molar oranı için gerekli toz miktarları

	Atom Ağırlığı	BaO+CaO+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
<b>Ba</b>	137,32 g/mol	<b>4</b>	<b>BaO</b>	<b>1</b>	<b>CaO</b>	<b>1</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Ca</b>	40,07 g/mol						
<b>Al</b>	27 g/mol		153,32		56,07		102
<b>O</b>	16 g/mol						
	<b>Miktar (gr)</b>		<b>613,28</b>		<b>56,07</b>		<b>102</b>
	<b>Toplam (gr)</b>						<b>771,35</b>
	<b>% Oran</b>		<b>79,5074</b>		<b>7,26907</b>		<b>13,2236</b>
	<b>Toplam %</b>						<b>100</b>
		<b>10</b>	<b>gr toz numune için;</b>				
		<b>BaO</b>		<b>CaO</b>		<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
		<b>7,951 gr</b>		<b>0,7 gr</b>		<b>1,322 gr</b>	<b>toz gerekir.</b>

Bu karışım atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında hidrojen atmosferi altında 1750°C’de 5 dakika bekletilmesi ile gerçekleştirilir. Pellette bulunan boşluklar süngerimsi bir yapı gibi davranış gösterir ve erimiş emitör malzeme kapiler etki ile gözeneklere dolar.



Şekil 5.17 Oksit tozlara ( $BaO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ) daldırılmış katotlar

Bu noktada “work function (iş fonksiyonu)” terimini açıklamak emdirme işinin gerekliliğini daha iyi anlama açısından gerekmektedir. “Work Function” malzemeden  $1 e^-$  koparmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanabilir.

Çizelge 5.4 Bazı metaller için work function (iş fonksiyonu) değerleri

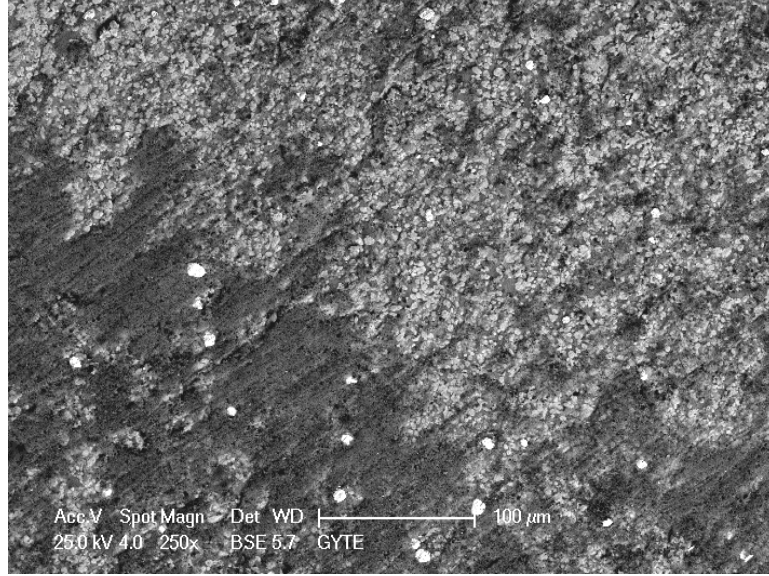
Metal	İş Fonksiyonu (eV)	Erime sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )
Baryum	2,7	725
Sezyum	2,1	28
Molibden	4,5	2620
Tungsten	4,6	3410
Kalsiyum	2,9	839
Tantal	4,2	2996
Stronsiyum	2,6	769
Sodyum	2,7	97
Skandiyum	3,5	1539

Tungsten’in work function değeri 4,6 eV dir. Bu değer emdirme malzemeleri ile daha aşağılara çekildiğinden emdirme işlemi yapılmaktadır. Oksit malzemelerin bilinen oranlarda karıştırılması gerekmektedir. Çizelge 5.5’de molar oran ve bu karışımların “work function” değerlerini göstermektedir.

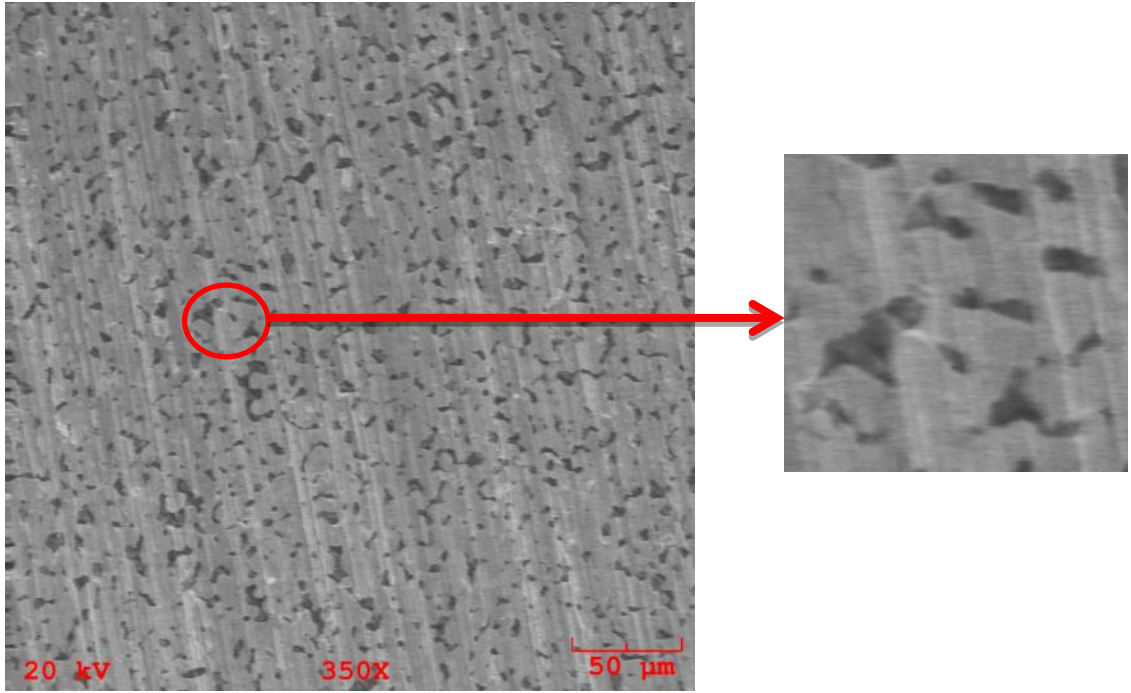
Çizelge 5.5 Farklı oranlarda emitör malzemelerin etkileri [56]

Emitör Oranı (BaO:CaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Baryum buharlaşma oranı	Zehirlenme Direnci	Tahmini İş Fonksiyon Değeri (eV)	Yorum
5:3:2	Düşük	Çok Zayıf	2,1	Düşük emisyon yoğunluğuna sahip büyük tüplerde kullanılır.
3:1:1	Yüksek	İyi	2,1	Yüksek Baryum buharlaşma oranı.
4:1:1	Yüksek	Mükemmel	2	Çok aktif ve zehirlenmeye karşı çok dirençli ve diğer katotlardan 30°C daha düşük sıcaklıkta çalışır.

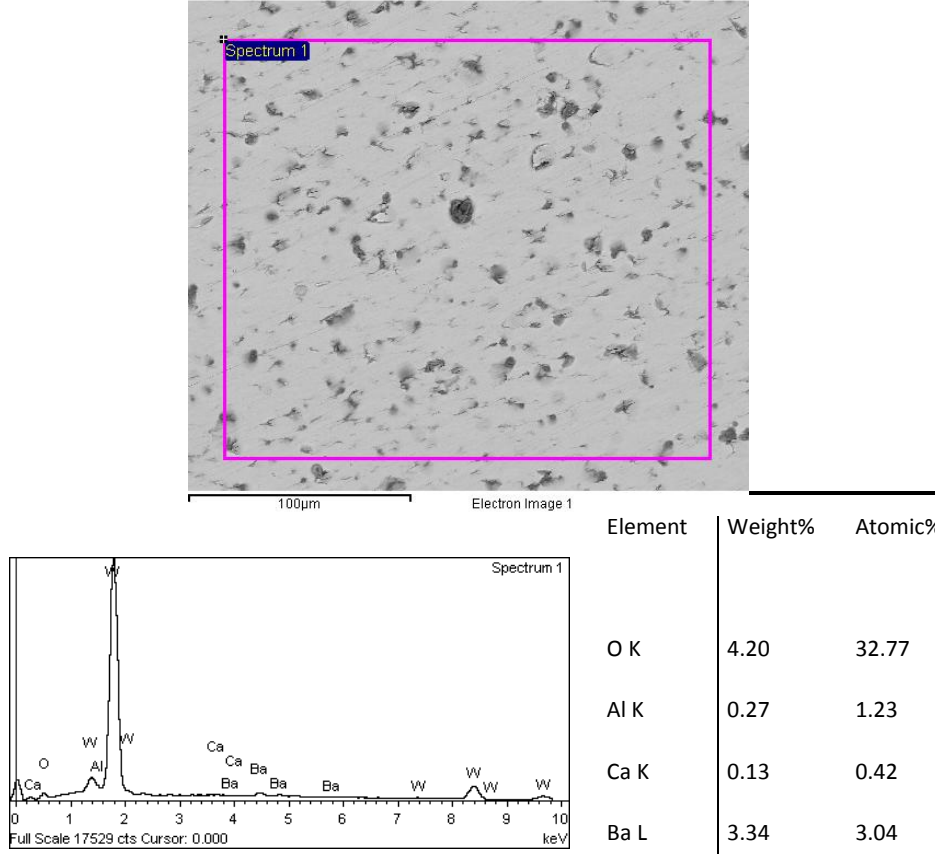
Emdirme işlemi üç oksit malzemenin ötektik noktası olan 1750°C'de H<sub>2</sub> ortamında 5 dakika süre ile gerçekleşmektedir. Emdirme işlemi sonrası gözeneklerin dolduğu Şekil 5.18'de görülmektedir. Yüzey üzerinde kalan fazla oksit malzemeler 500 grit alümina zımpara ile temizlenir (Şekil 5.19). Alümina zımpara kullanılmasının nedeni yüzeyin farklı malzemeler ile kontamine olma riskini engellemektir. Zımparalama işlemi sonrası 1-2 dakika saf su içinde ultrasonik temizleyicide temizleme işlemi yapılır.



Şekil 5.18 Emdirme sonrası yüzey temizleme işlemi yapılmamış pellet



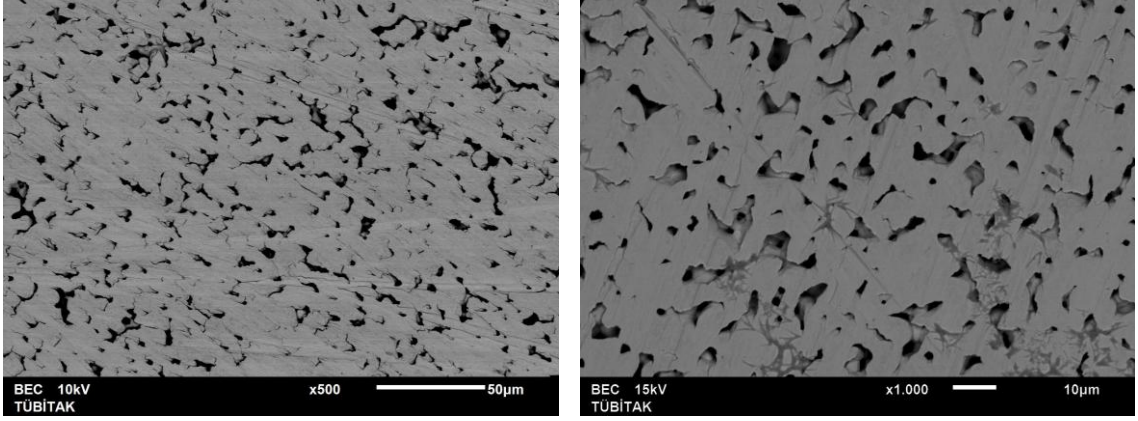
Şekil 5.19 Temizleme işlemi sonrası gözenekleri dolduran oksit malzemelerin SEM görüntüsü



Şekil 5.20 Emdirme işlemi sonrası EDS analiz sonucu

EDS analizinde yapılan alansal taratmada oksit malzemelerin gözenekleri doldurduğu gözlemlenmiştir.

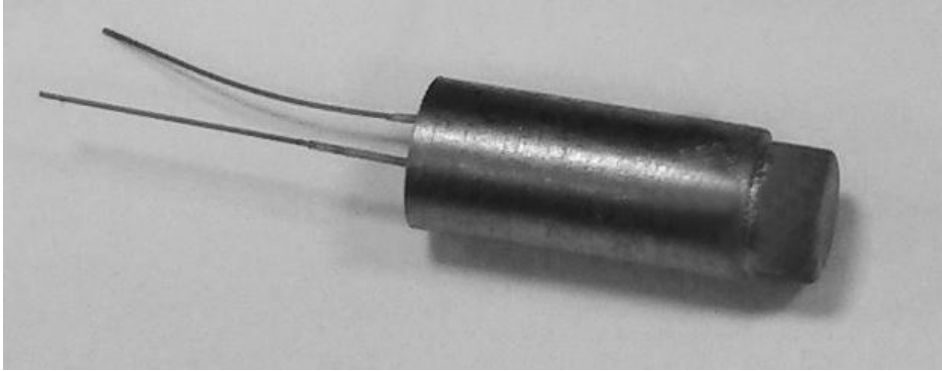
Şekil 5.21’de verilen SEM görüntülerinde gözeneklerin boş olması emdirme işleminin başarısız olduğunu göstermektedir. 1750°C’de 2 dakika yapılan proste sürenin yetersiz olduğu görülmüştür. Prosesin 2 dakikalık süresi içerisinde istenilen fırın iç sıcaklığı 1750°C yakalaması için yeterli olmamıştır. Fırın içerisine sürekli gaz girişi olmasından dolayı sıcaklık değerlerinde dalgalanmalar meydana gelmektedir. Tam ötektik nokta alan 1750°C fırına set edilen değer olması durumunda tam erimenin gerçekleşmediği kısmi bir ergime olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı fırın 1750°C’den daha yukarı bir sıcaklığa set edilmeli veya süre arttırılmalıdır. Ancak yüksek sıcaklık ve arttırılan zaman ile oksit malzemelerin bozunmasına yol açabileceğinden dikkat edilmelidir.



Şekil 5.21 Emdirme işleminin gerçekleşmediği pelletin SEM görüntüsü

## 5.6 Tümlleştirme İşlemi

Pelletlerin molibden gövde ile brazing yapılarak tümlleştirme işlemine başlanır.  $Al_2O_3$  (alümina) malzeme içine alümina kaplı ısıtıcı filament yerleştirilir ve potting işlemi yapılarak nihai 5mm çapında katot üretilir (Şekil 5.22).



Şekil 5.22 Tümlleştirme yapılmış katot prototip

### 5.6.1 Katot Isıtıcı Filament Tasarımı

**Amaç:** Isıtıcı filamentin tasarımı ve termal hesaplamaların yapılması

**Malzemeler:**

Tungsten-Renyum tel

**Yapılacak işler:**

3d tasarım ve termal hesaplamalar

**Kullanılacak cihazlar:**

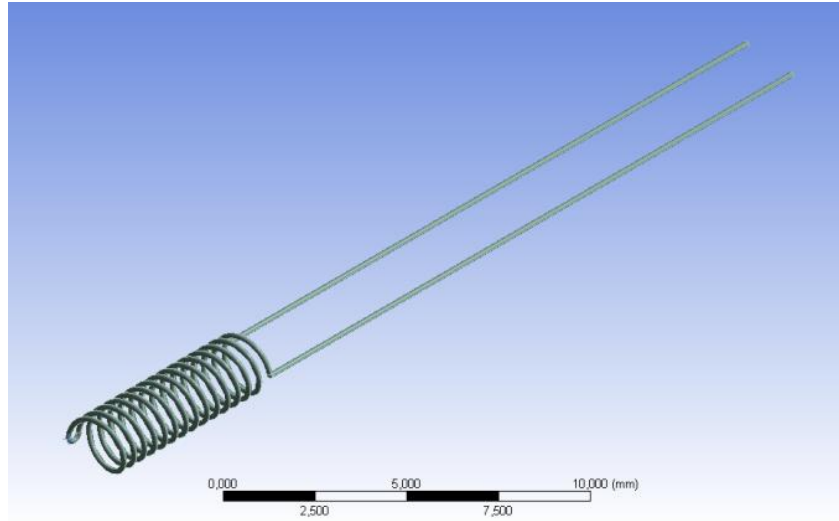
MATLAB

CST

### Proses

Üç ve 5 mm katot için ısıyı homojen bir biçimde aktarabilmesi için gerekli olan uygun ısıtıcı filament tasarımı yapılmıştır. Elektron emisyonunu yörüngesinden saptırmaması için endüktif (üzerinden akım geçtiğinde manyetik alan oluşturmayan) olmayacak şekilde çift tasarım (Şekil 5.23) olarak tasarlanmıştır. Tellerin birbirine değmesi ile oluşacak kısa devrenin önüne geçmek için teller alümina ile kaplatılmıştır.

Bu tasarım esnasında MATLAB programında gerekli hesaplamalar sonrası ve yapılan deneysel çalışmalarda 1100° C sıcaklığa çıktığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.23 Isıtıcı filamentin tasarımı (çift sarım)

### 5.6.2 Potting İşlemi

**Amaç:** Isıtıcı filamentin molibden gövdeye tutturulması için alümina dolguluma işlemi

#### Malzemeler:

Molibden gövdeye brazing yapılmış pellet

Tungsten-renyum ısıtıcı filament (Alümina kaplı)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz

#### Yapılacak işler:

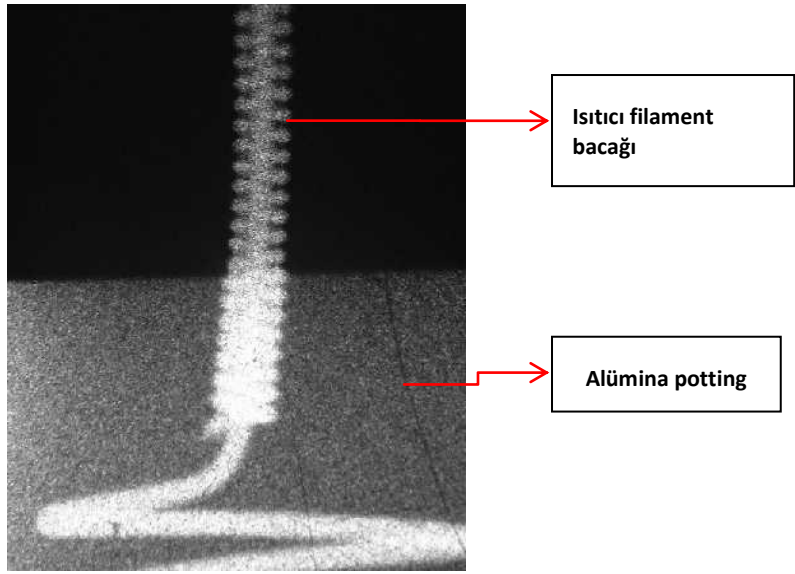
Fırında 1700°C de alümina tozların dolgulama işlemi

**Kullanılacak cihazlar:**

Yüksek sıcaklık fırını

**Proses**

Molibden gövdenin iç kısmının doldurulması ve ısıtıcı filamentin sabit tutulmasını sağlamak için Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alümina) ile doldurulması işlemidir (Şekil 5.24). Alüminanın sinterleme sıcaklığı olan 1700°C de (rampa 20°C/dk) işlem gerçekleştirilir.



Şekil 5.24 Molibden gövde içinde ısıtıcı filamentin potting sonrası durumu [57]

## 5.7 Sıcaklık Ölçüm Testleri

**Amaç:** Isıtıcı filamentten voltaj geçirilerek katodu istenilen sıcaklığa getirmek.

**Malzemeler:**

Oksit malzeme emdirilmiş ve tümleştirilmiş katot

**Yapılacak işler:**

Katodu uygun bir şekilde yerleştirme

Katot test ölçüm cihazı vakum alma

Güç kaynağından besleme işlemi

Pirometre cihazını başlatma

**Kullanılacak cihazlar:**

Katot test ölçüm cihazı

Güç kaynağı

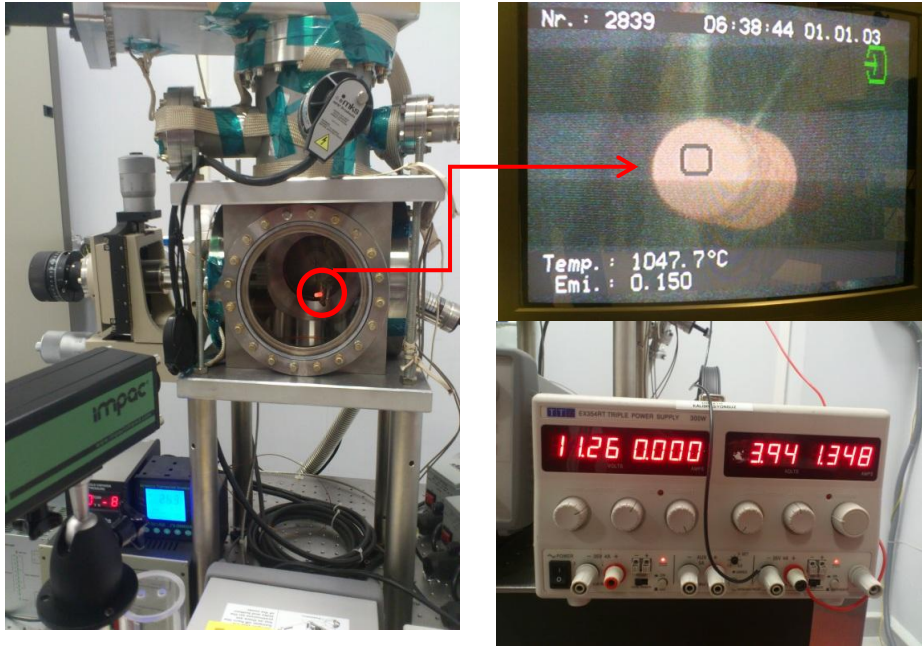
Pirometre

Bilgisayar

**Proses:**

Hesaplamalar ve simülasyonlar sonucu tasarımı yapılan tungsten-renyum ısıtıcı filamentin teorik hesaplamalarda elde edilen değerinin deneysel olarak elde edilmesi gerekmektedir.

Katot test ölçüm cihazına yerleştirilen katotun filamentine güç kaynağı yardımı ile yaklaşık 6 wattlık bir güç uygulanmıştır. Pirometre ile katot yüzeyinden çalışma sıcaklığı olan 1050°C okunmuştur (Şekil 5.25).



Şekil 5.25 Katot test ölçüm cihazında ısıtılan katot ve ekipmanlar

### SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında toz metalurji yöntemiyle termiyonik katotun üretilebilirliği araştırılmıştır. TÜBİTAK BİLGEM bünyesinde KAMTAM-T328000 projesi kapsamında tamamen yerli imkanlar ile kurulan katot geliştirme altyapısı cihazları kullanılmıştır. KAGEP-S328000 projesi ile üretim için gerekli teknik bilgi ve araştırmalar neticesinde bu çalışmada 5 mm çapında katot prototipi üretilmiştir.

Üretilen katot literatür ile kıyaslanmıştır, elde edilen sonuçların prototip üretiminin başarılı olduğu sonuçlarını vermiştir. Yapılan çalışmada literatürden farklı olarak yeni bir sinterleme prosesi geliştirilmiştir. 2000°C üstünde atmosfer kontrolünde gerçekleştirilen bu yöntem ile literatürde katot üretim basamaklarında verilen homojen gözenek dağılımı ve uygun yoğunluğun sağlanması için yapılan infiltrasyon yöntemi ortadan kaldırılmıştır. İnfiltrasyon prosesinin ortadan kalkması ile tungsten pelletlerin temizleme sonrası gözeneklerde kalabilecek yabancı maddelerin önüne geçilmiştir. Yeni yöntemle yapılan pelletlerin SEM görüntülerindeki homojen gözenek dağılımı ile bu çalışma kendini ispatlamıştır. Elektron emisyonunun en önemli etkeni olan empenye malzemelerin gözeneklere emdirilmesi EDS analizleri ile araştırılmış ve gözeneklerin dolduğu gözlemlenmiştir.

Katotun 1050°C'de çalışma sıcaklığında tümleşik yapısının bozulmaması, brazing, ve potinglerin hasar görmemesi gerekmektedir. Yapılan prototipler yüksek vakumlu ( $10^{-9}$  mbar) katot test cihazında çalışma sıcaklığı olan 1050°C sıcaklığa ulaştığı ve yapısında herhangi bir bozulmanın olmadığı görülmüştür.

Bu çalışmada katot prototiplerin fiziksel olarak üretebilirliği araştırılmıştır. Ancak gelecek çalışmalarda katotun emisyon ölçümleri araştırma konusu olabilir. Emprenye

malzemelerin farklı oranlardaki karışımlarının emisyonu etkileri incelenebilir. Brazing işlemi 1950°C gibi yüksek bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Uygun brazing pastalarının geliştirilmesi ile bu sıcaklığı daha aşağılara çekilerek katot proseslerinin öncelik sıralaması değiştirilerek daha kolay yöntemleri geliştirilecek araştırmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- 
- [1] A. S. Gilmour, (2011). "Klystron, Traveling Wave Tube, Magnetrons, Crossed-Field Amplifiers, and Gyrotrons", Artech House, Boston.
  - [2] Thomas, R. E., (1990). "Thermionic sources for high-brightness electron beams", *Electron Devices*, 37:850-861.
  - [3] Cronin, J. L., (1981). "Modern dispenser cathodes", *Solid-State and Electron Devices*, 128:19-32.
  - [4] R. L. Ives, L. Falce, S. Schwartzkopf, ve R. Witherspoon, (2005). "Controlled porosity cathodes from sintered tungsten wires," *IEEE Trans. Electron Devices*, 52:2800-2805.
  - [5] Sakurai, T., Sato, K., ve Kimura, C., (1984). "An improved dispenser cathode", *Electron Devices Meeting*, 30:322-325
  - [6] S. L. Gold ve G. V. Miram, (2002). "Assessing cathode quality in pulse and CW tubes," *Technical Digest*, 303.
  - [7] J. Li, Z. Yu, W. Shao, K. Zhang, Y. Gao, H. Yuan, H. Wang, K. Huang, Q. Chen, S. Yan ve S. Cai, (2005). "High current density M-type cathodes for vacuum electron devices", *Appl. Surf. Sci.*, 251:151.
  - [8] Ersümer, A., (1970). *Toz Metalurjisi Sert Metal Sinterleme*, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.
  - [9] Sarıtaş, S., (1994). *Toz Metalurjisi*, Makine Müh. El kitabı, MMO, I.Cilt, 2.Baskı.
  - [10] Eisen, W.B. ve Ferguson B.L., (1988). *ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*, ASM International, Ohio
  - [11] German, R.M., (2005). *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*, Metal Powder Industries Federation, USA.
  - [12] Karataş, Ç. ve Sarıtaş, S., (1998). "Toz Enjeksiyon Kalıplama: Bir İleri Teknoloji İmalat Metodu", *Gazi Üniv., Müh-Mi. Dergisi*, 13:193-228.
  - [13] Salak, A., (1995). *Ferrous Powder Metallurgy*, Cambridge International Science Publishing, Kosice.
  - [14] Sarıtaş, S., Türker, M. ve Durlu, N., (2008). *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, Uyum Ajans, Ankara.
  - [15] Turan, H., (1993). *Gaz Atomizasyonu ile Metal Tozu Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

- [16] Archbold, J., (1999). Sintering Temperature Effects on the Mechanical Properties of Porous-Coated Ti-6Al-4V ELI Alloy, Master's Thesis, University of Toronto Graduate Department of Metallurgy and Material Science, , Canada.
- [17] Akoral, E., (2003). Toz Metalurjisi Yöntemi İle Al-SiC Kompozit Malzeme Üretimi ve İşlenebilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi F.B.E, Manisa.
- [18] German, R.M., (1996). Sintering Theory and Practice, Wiley-Interscience, Newyork.
- [19] Yalçın, B., (2007). Toz Metalurjisi Yöntemiyle İmal Edilen Titanyum Alaşımı İmplantlerin Araştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [20] Sene, F. F. ve Motta C. C., (2013). "Synthesis and Characterization of Ni-Mo Filler Brazing Alloy for Mo-W Joining for Microwave Tube Technology", Materials Research, 16:417-423.
- [21] Upadhyaya, G.S., (2002). Powder Metallurgy Technology, Cambridge Int. Sci. Pub., Kanpur.
- [22] NASA, (1965). Tungsten Powder Metallurgy, NASA SP-5035, Washington.
- [23] Gessinger, G. H. ve Fischmeister, H. F., (1972). "A Modified Model for Sintering of Tungsten With Nickel Additions", Journal of the Less-Common Metals, 27: 129-141.
- [24] Brett, J., (1971). "Comments On The Nickel Activated Sintering Of Tungsten, Scripta Metallurgica", 5: 547-548.
- [25] Yao, M., Zhangjian Z., Jun T. ve Ming L., (2011). "Fabrication Of Ultra-Fine Grain Tungsten By Combining Spark Plasma Sintering With Resistance Sintering Under Ultra High Pressure", Rare Metal Materials and Engineering, 40: 4-8.
- [26] Zhou, Z., Ma, Y., Du, J. ve Linke J., (2009). "Fabrication And Characterization Of Ultra-Fine Grained Tungsten By Resistance Sintering Under Ultra-High Pressure", Materials Science and Engineering, 505: 131-135.
- [27] Mondal, A., Agrawal, D. ve Upadhyaya, A., (2010). "Microwave Sintering Of Refractory Metals/Alloys: W, Mo, Re, W-Cu, W-Ni-Cu and W-Ni-Fe Alloys", Jour. of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 44:28-44.
- [28] Prabhu, G. ve Chakraborty, A., (2009). "Microwave Sintering Of Tungsten", In. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 27: 545-548.
- [29] Selcuk C. ve Bentham, R., (2004). "Reactive Sintering Of Porous Tungsten For Higher Homogeneity", Powder Metallurgy, 47:81-84.
- [30] Orban, R. L., (2004). "New Research Directions In Powder Metallurgy", Romanian Reports in Physics, 56: 505-516.

- [31] Midwest Tungsten Service, Tungsten Detailed History, <http://www.tungsten.com/tungsten-and-tungsten-wire-history>, 20 Haziran 2014.
- [32] Smithells, C. J., (1952). Tungsten: A Treatise on Its Metallurgy, Properties, and Applications, Chapman and Hall Ltd., London.
- [33] Daintith, J., (2005). Facts on File Dictionary of Chemistry, 4th ed., Checkmark Books, New York.
- [34] Lassner, E. ve Schubert, D., (1999). Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Springer, New York.
- [35] Goetzel, C. G., (1950). Treatise on Powder Metallurgy: Applied and Physical Metallurgy, Vol. II., Interscience, New York.
- [36] Wang, C. Y. ve Li K. C., (1956). Tungsten( Its History, Geology, Pre- Dressing, Metallurgy, Chemistry, Analysis, Application and Economics), Chapman-Hall, London.
- [37] DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, , Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu, Ankara.
- [38] Crowson, P., (1999). Minerals Handbook: Statistics and Analysis of the World's Minerals Industry, Mining Journal Book Ltd., London.
- [39] Falce, L.R., (1983). "Dispenser cathodes: The current state of the technology", Electron Devices Meeting, 29:448-451.
- [40] Kennedy, M. J., (1990). Optimization of Dispenser Cathodes For Operation in Hydrogen, Master's Thesis, Texas Tech University Electrical Engineering, Texas.
- [41] Yamamoto, S., (1997). "Recent Development of Cathodes used for Cathode Ray Tubes", SHINKU (J. Vac. Soc.), 40:423-430.
- [42] Cortenraad, R, Denier van der Gon, A. W. ve Brongersma, H. H., (2000). " Influence of analyser transmission and detection efficiency on the energy dependence of low-energy ion scattering signals", Surface and Interface Analysis, 29:524-534.
- [43] US 5115164, (1992). Dispenser Cathode, U.S. Patent Office, Kyunggi.
- [44] Gaertner, G., Geittner, P., Lydtin, H. ve Ritz, A., (1997). "Emission properties of top-layer scandate cathodes prepared by LAD", Applied Surface Science, 111:11-17.
- [45] Brongersma, H.H. ve Mul P.M., (1973). "Absolute configuration assignment of molecules and crystals in discussion", Chemical Physics Letters, 19:217-220.
- [46] US 6034469A, (2000). Impregnated Type Cathode Assembly, U.S. Patent Office, Kawasaki.
- [47] U.S. 4823044, (1989). Dispenser Cathode and Method of Manufacture Therefor, U.S. Patent Office, California.

- [48] U.S. 3320091, (1967). Method For Impregnating Tungsten Dispenser Cathodes, U.S. Patent Office, Kentucky.
- [49] U.S. 2917415, (1959). Method or Making Thermionic Dispenser Cathode and Cathode Made by Said Method, U.S. Patent Office, New York.
- [50] E.P. 0019992, (1980). Thermionic Electron Emitters and Methods of Making Them, European Patent Office, California.
- [51] E.P. 0299126, (1989). Impregnated Thermionic Cathode, European Patent Office, New York.
- [52] U.S. 2813807, (1957). Method of Making a Dispenser Cathode, U.S. Patent Office, New York.
- [53] U.S. 6771014B1, (2004). Cathode Design, U.S. Patent Office, Chicago.
- [54] Falce, L.R., (1989). "A Cavity Reservoir Dispenser Cathode for CRTs and Low-Cost Traveling-Wave Tube Applications", *Electron Devices*, 36:169-172.
- [55] Jimenez, J., (2010). A Systematic Cathode Study—Activation Of A Thermionic Cathode, and Measuring Cesium Evaporation From a Dispenser Photocathode, Master's Thesis, Naval Postgraduate School, California.
- [56] Tarter, J.O., (2004). "Selection of Dispenser Cathode Impregnant Types", *Vacuum Electronics Conference*, California, 301-302.
- [57] EIA-941, (2002). Engineering Specification for Dispenser Cathodes, EIA Standard.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Selçuk BOSTANCIOĞLU  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 1988 / Üsküdar  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : selcukbostancioglu@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan/Bölüm	Okul Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalurji ve Malzeme Müh.	Yıldız Teknik Üni.	2012
Lise	Fen Bilimleri	Hayrullah Kefoğlu Lisesi	2005

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013 - Halen devam ediyor	TÜBİTAK BİLGEM	Araştırmacı