

SPRAY CASTING (Derleme)

Elmas SALAMCI

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Karabük Teknik Eğitim Fakültesi
78200, Karabük, TÜRKİYE elmass@osym.gov.tr

ABSTRACT

This paper is designed to provide a basic review of spray casting. A brief overview of the historical development of spray casting and the description of plant and equipment have been given. Following metallurgical characteristics of spray formed alloys, process parameters and solidification mechanism of spray deposition have been discussed in detail. Finally, microstructure and mechanical properties of the selected spray cast Al-Zn-Mg-Cu alloys have been presented and compared with conventionally and powder metallurgy processed 7xxx aluminium alloys.

Keywords: Spray casting, Osprey, LDC, Al-Zn-Mg-Cu

SPREY DÖKÜM (Review)

ÖZET

Bu makalede sprej döküm yöntemi incelendi. Sprej dökümün özet olarak tarihsel gelişimi ve proses hakkında bilgi verildi. Daha sonra sprej dökümle üretilmiş alaşımların metalurjik özellikleri, proses parametreleri ve sprej döküm yönteminin katılaşma mekanizması detaylı olarak tartışıldı. Son olarak bazı sprej dökülmüş Al-Zn-Mg-Cu alaşımlarının mikroyapı ve mekanik özellikleri verildi ve bu sonuçlar geleneksel döküm yöntemi ve toz metalurjisiyle üretilmiş 7xxx serisi alüminyum alaşımlarının özellikleri ile kıyaslandı.

Anahtar Kelimeler: Sprej döküm, Osprey, LDC, Al-Zn-Mg-Cu

1. GİRİŞ

Hızlı katılaşma yoluyla direk olarak eriyikten alaşım ve kompozit malzemelerin üretildiği prosese sprej şekil verme, sprej döküm veya sprej biriktirme yöntemi denir. Bu yöntemde ergimiş metalin atomizasyonu ile üretilen damlacıkların püskürtülerek bir kolektör (toplayıcı) üzerinde toplanması sağlanır. Kolektör üzerinde katılaşarak üretilen bu depozite daha sonra ekstrüzyon, dövme veya haddeleme ile şekil verilebilir. Sprej biriktirme yönteminin iki önemli avantajı vardır. Bunlardan birincisi eriyikten direk olarak tek bir operasyonla net şekillendirilmiş ürün elde etme imkanıdır. Bu yöntem ingot metalurji (İ/M) ve toz metalurji (T/M) yöntemlerinde uygulanan birçok işlem basamağını azaltarak önemli ölçüde ekonomik kazanç sağlar. Net şekillendirilmiş ürün elde etmenin faydaları şu şekilde sıralanabilir (1, 2):

- Üretim zamanının kısalması
- Hammadde fiyatının düşmesi
- Enerji tüketiminin azalması
- Parça performansının iyileştirilmesi
- Hurda fiyatının azalması

1. INTRODUCTION

Spray forming, spray casting and spray deposition are terms used to describe a process that produces rapidly solidified alloys and composite materials directly from the melt. The process involves droplet generation from a stream of molten metal using gas atomisation and the subsequent deposition of the droplets on a collector. The dense preform produced by the droplets can then be extruded, forged or rolled. There are two potential advantages of spray deposition. The major advantage is that a near net shaped product can be produced in a single operation, directly from the melt. The process provides significant economic savings by reducing the number of processing steps associated with ingot metallurgy (I/M) and powder metallurgy (P/M) routes. The main benefits of near net shape manufacturing processing are (1, 2):

- shorter production time;
- lowered raw material cost;
- reduced energy consumption;
- improved part performance;
- reduced scrap and handling costs.

Sprey şekil verme yönteminin ikinci avantajı metalurjik ve mekanik özelliklerde önemli ölçüde iyileşmenin sağlanmasıdır. Sprey şekil verme yöntemiyle üretilmiş ürünler ince taneli, alaşım elementleri makroskopik segregasyonundan arındırılmış ve düşük oksit içeriklidir (3-5).

Sprey şekil verme toz metalurjisi yönteminin birçok avantajına sahipken onun bazı önemli dezavantajlarını içermez (6-8). Sprey şekil vermenin toz metalurjisine göre temel avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Toz metalurjisiyle üretilmiş alüminyum alaşımları atomize edilmiş tozların yüzeyindeki alüminyum hidroksit oluşumundan dolayı önemli miktarda oksit içerir. Bu spreyci dökülmüş alaşımlarda azaltılmıştır. Çünkü işlem koruyucu atmosfer altında kapalı bir hücre içinde yürütülmektedir ve hidrojen kapma minimize edilmiştir.
- Toz metalurjisinde bulunan ve ürün fiyatını artıran çok sayıda işlem basamağı spreyci şekil verme yönteminde bulunmamaktadır.
- Toz metalurjisinde tozların kullanımı ve depolanması esnasında karşılaşılan bazı güvenlik problemleri minimize edilmiştir.

Sprey şekil verilmiş malzemelerde hızlı katılaştırma sonucunda geleneksel ingot metalurji yönteminde karşılaşılan kaba taneler ve makrosegregasyona rastlanmaz. Spreyci dökümün ingot metalurjisine göre temel avantajları şu şekilde sıralanabilir (9):

- Spreyci şekil verme ile üretilen alaşımlarda yüksek katılma hızından dolayı makrosegregasyon azaltılmıştır.
- Spreyci şekil verme ile üretilen alaşımlarda mekanik özelliklerin artmasını sağlayan daha ince taneli yapı elde edilir.
- Hızlı katılaşmadan dolayı alaşım elementlerinin katı çözünürlüğü artırılarak ingot dökülmüş alaşımlarda rastlanan ısıl çatlama gibi döküm problemlerinin üstesinden gelinir.

Spreyci döküm yönteminin bir diğer avantajı kompozit malzeme üretimidir (10-25). Spreyci dökülmüş kompozit malzemeler atomize edilen ergimiş metal püskürtülürken aynı zamanda takviye elemanı spreyci içine enjekte edilerek kolektör üzerinde toplanma yoluyla üretilirler. Bu tekniğin birçok alternatif kompozit üretim yöntemine göre avantajları net şekillendirilmiş ürün elde edilmesi, önemli ölçüde fiyat kazancı, azaltılmış oksidasyon, mikroyapısal özelliklerin inceltmesi, azaltılmış makrosegregasyondur (26, 27). Ayrıca spreyci ile kolektör arasındaki hareketin değiştirilmesiyle bilet, tüp, şerit ve disk gibi değişik şekilde ürün elde etmek mümkündür. Spreyci döküm süper alaşımlardan yüksek hız çeliğine kadar çok çeşitli malzemelere uygulanabilir (28-47).

Son zamanlarda açıklandığı gibi spreyci şekil verme metodu fiyat açısından etkili, ingot metalurji ve toz metalurji yöntemine alternatif bir üretim yöntemidir. Bu çalışmada spreyci dökülmüş 7xxx serisi alüminyum alaşımlarının mikroyapı ve mekanik özellikleri, ingot metalurji ve toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş 7xxx serisi alüminyum alaşımlarının özellikleri ile kıyaslanmıştır. Bu çalışma spreyci şekil verme ile üretilmiş alaşımların ince tane, homojen mikroyapı, mükemmel tokluk ve mukavemet bileşimine sahip olduğunu göstermektedir.

The second advantage of spray forming is the significant improvement in metallurgical and mechanical properties that can be obtained. The microstructures of spray formed products are characterised by a uniform distribution of fine grains, no macroscopic segregation of alloying elements and a low oxide content (3-5).

Spray forming takes most of the advantages of the powder route, while avoiding some of its major disadvantages (6-8). The main advantages of spray forming over powder metallurgy are:

- A significant volume fraction of oxides are normally present in PM aluminium alloys due to aluminium hydroxide formation on the surface of atomised powders. This is greatly reduced in spray cast alloys because the process is carried out in a closed chamber with a protective atmosphere so that oxygen and hydrogen pick-up is effectively minimised.
- The various processing steps in the powder route, which increase the product price, are eliminated by spray forming.
- Safety problems that are encountered in the powder route are also minimised by eliminating the need for handling and storing powders.

As a consequence of rapid solidification, the spray formed materials overcome some problems, such as coarse grains and macrosegregation, which are encountered in conventional I/M routes. The main advantages of spray casting over ingot metallurgy are (9):

- Decreased macrosegregation is obtained in spray formed alloys, due to a higher rate of solidification.
- Finer grains are found in spray formed alloys, which enhance mechanical properties.
- The rapid solidification rate offers increased solid solubility of alloying elements, hence overcoming inherent casting problems, such as thermal cracking, which is encountered in ingot cast alloys.

Another advantage of spray casting is in the production of composite materials (10-25). The reinforcement or filler material particles are injected into the atomised stream of molten metal in the casting chamber to produce spray formed composite materials. The advantages of this technique over many alternative processes for composite manufacture are near net shaped products, significant cost savings, reduced oxidation, refinements in microstructural features, decreased macrosegregation and elimination of the extreme thermal excursions which can result in degradation of interfacial properties (26, 27). In addition, it is possible to produce different shapes of spray deposit, such as billets, tubes, strips and discs, by changing the relative movement between the atomised spray and collector. Spray casting can also be applied to a wide variety of materials, from superalloys to high speed steel/wear resistant alloys (28-47).

It has recently been demonstrated that spray forming is a cost-effective alternative processing method to conventional ingot technology and to powder metallurgy. In this study, structure and mechanical properties of spray deposited 7xxx series Al alloys were compared to ingot metallurgy and powder metallurgy processed 7xxx Al alloys. This study indicates that spray formed alloys have a fine grained, uniform microstructure and an excellent combination of fracture toughness and strength.

2. SPREY DÖKÜMÜN GELİŞİMİNİN TARİHÇESİ

Sprey biriktirme yönteminin prensiplerinin öncülüğü 1970'li yılların başında Swansea Üniversitesinde Singer tarafından yapılmıştır (48-50). Singer büyük ingotların dökülmesi ve haddelenmesi yöntemine alternatif olarak ergimiş metalden direk olarak haddelenmiş şerit üretimini önermiştir. Singer'in geliştirdiği bu yöntem orijinal olarak 1967'de Reynolds Metal Şirketi tarafından bulunan santrifüj atomizasyon, yeniden ısıtma ve haddeleme şeklindeki sürekli operasyon yoluyla elde edilen şerit üretim metoduna alternatif olmuştur. Singer daha çok alüminyum alaşımları ile çalıştı. Singer'in geliştirdiği prosesin genel prensipleri erimiş alüminyum alaşımını azot gazı kullanılarak atomize etmek ve oluşan spreyi hadde üzerine püskürtmekti. Ancak bu proses esnasında üretilen şeritin kalınlığı homojen değildi (49).

Birkaç yıl sonra Singer'in geliştirdiği prosesden faydalanarak, G. Brooks, A. Leatham ve J. Combs tarafından dövme depozit üretimi için İngiltere'de Osprey Metals Ltd. Şirketi kuruldu. Proses şematik olarak Şekil 1'de verilmektedir. Alaşım sprej hücresinin en üstünde bulunan pota içerisinde indüksiyon ergitilir. Eriyen alaşım potanın altında bulunan refrakter püskürtücünün içine geçer. Burada 0.6-1 MPa basınçta azot veya argon gazı tarafından atomize edilerek üretilen damlacıklar püskürtülerek bir kolektör üzerinde toplanır. Atomize edici gaz püskürtülme esnasında damlacıklardan önemli oranda ısıyı uzaklaştırarak onların soğumasına yardımcı olur. Soğutulan damlacıklar toplayıcı üzerine gelerek burada birikir ve yoğun bir depozit oluşturur (51, 52). Osprey prosesi mevcut bulunan ön haddelenmiş malzemenin dövülmesi ve toz metalurji gibi iki temel üretim metoduna alternatif oluşturmuştur. İlk metot ergitme, ingot halinde döküm, çubuk şeklinde haddeleme, kesme, yeniden ısıtma ve dövme işlemlerini içerir. Bu metot malzemelerin dövülerek üretilmesinde kullanılan en yaygın üretim biçimidir. Ancak bu yöntem çok fazla hurda ürettiği için pahalıdır. Toz metalurji yöntemi de atomizasyon, eleme, karıştırma, gaz giderme, birleştirme, ısıtma ve dövme gibi birçok işlem basamağı içerdiğinden pahalı bir yöntemdir (1). Osprey prosesi ekonomik ve teknik açıdan dövme endüstrisine çok önemli katkılar sağladığı için Brooks iki patent ile ödüllendirilmiştir.

2. HISTORICAL DEVELOPMENT OF SPRAY CASTING

The principles of the spray deposition process were pioneered by Singer at the University of Swansea in the early 1970s (48-50). Singer suggested the production of rolling strip directly from molten metal as an alternative to the practice of casting and rolling large ingots. The spray rolling of metals studied by Singer became an alternative to a process originally developed at the Reynolds Metal Company in 1967 in which aluminium was centrifugally atomised, reheated, fed into roll gaps, and hot rolled to produce strip in a continuous operation. Most of Singer's work was performed on aluminium alloys. The general principle of Singer's process was to atomise a stream of molten aluminium alloy using nitrogen and to direct the resulting spray on to a pair of rolls. However, during this process, the thickness of the as-deposited strip was not uniform across its width (49).

Several years later, Osprey Metals Ltd., UK, which was set up as a commercial enterprise by G. Brooks, A. Leatham, and J. Combs, all graduate students from Swansea, utilised the early ideas of Singer, for the production of forging preform. A schematic of the process is given in Figure 1. Briefly, the alloy charge is induction melted in a sealed crucible located on top of the spray chamber. When molten, the alloy passes through a refractory nozzle (≈ 5 mm diameter) in the bottom of the crucible at a superheat of about 75 °C. In the atomisation zone below the crucible, the stream of liquid metal is broken up into a spray of droplets by the atomising gas, typically either nitrogen or argon at a pressure in the range 0.6-1.0 MPa. Subsequently, the liquid droplets are cooled by the atomising gas and accelerated towards a substrate (collector). The gas removes a critical amount of heat from the droplets during flight in the metal spray, so that on impact with the substrate, the droplets flatten and consolidate to form a dense deposit/preform (51, 52). The Osprey process became an alternative to the existing two basic production methods: the forging of pre-rolled material and the powder metallurgy route. The first method involves melting, casting into ingots, rolling into bar, cutting into slugs, reheating and then forging. This was the most common method for the production of forgings. However, this route was expensive, because of the large quantities of scrap generated. Powder metallurgical routes, which require many process stages consisting of atomisation, sieving, blending, de-gassing, compacting, heating and then forging, is also expensive (1). The Osprey process, which offers significant economic and technical benefits to the forging industry, resulted in two patents awarded to Brooks.

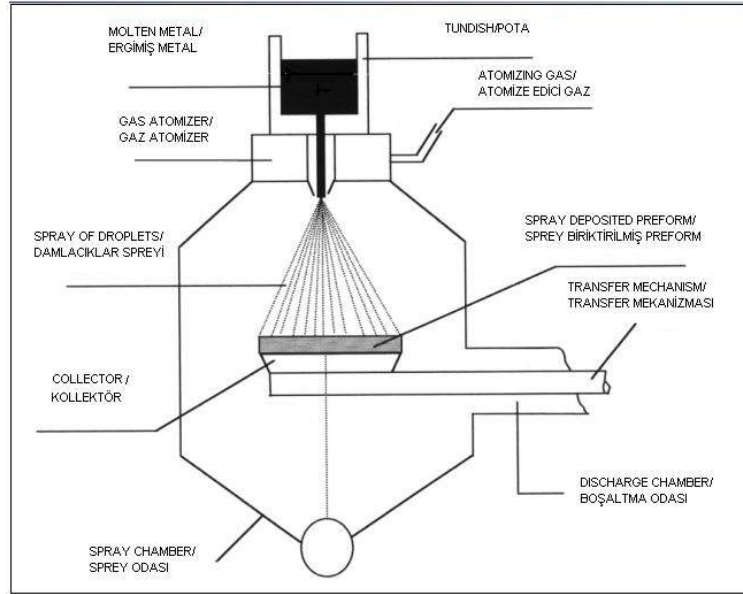


Figure 1. Schematic of the Osprey Process (51)
Şekil 1. Şematik Osprey Prosesi (51)

Sprey döküm teknikleri 1980'de Aurora Çelik Ltd. Şirketi tarafından yüksek alaşımlı takım çelikleri ve yüksek hız çeliklerine uygulandı. Bu uygulamada atomize edilen büyük (0.5-1.5 mm) sıvı damlacıkların kolektör üzerinde toplanması ve 10^3 Ks^{-1} gibi yüksek soğuma hızlarında katılaştırılması ile kontrollü spreylendirme (KSB) tekniği geliştirilmiştir. Ancak 1983'te Aurora Çelik İngiltere'deki ekonomik durgunluk nedeniyle işletmelerinin çoğunu kapatmak zorunda kalmıştır.

Sprey döküm yöntemi üzerine yapılan son çalışmalar sıvı dinamik sıkıştırma (SDS) tekniğinin geliştirilmesine yol açtı. Bu teknikte sıkı atmosfer kontrolü altında, yüksek gaz basıncı uygulamasıyla ince, hızlı soğutulmuş parçacıkların üretimi sağlanmıştır.

3. TESİS VE TEÇHİZAT

Sprey döküm prosesinde dört ana ünite mevcuttur:

- (i) ergitme ve dağıtma ünitesi
- (ii) gaz atomizasyon cihazı
- (iii) atomize edici gaz kaynağı için dağıtma ve kontrol sistemi
- (iv) depozit ünitesi

Ergitme ve dağıtma ünitesinde atomizere ergimiş metal verilmesi sağlanır. Ergitme gaz atomizasyon cihazının üstünde bulunan indüksiyon fırınında gerçekleştirilir. Ergitme ve dağıtma tekniği alaşım cinsine göre düzenlenir. Reaktif elementler içermeyen alaşımlar havada ergitilebilir, ancak daha reaktif element içeren alaşımların ergitilmesi vakum altında yapılmalıdır. Pota içerisinde ergimiş metalin aşırı ısınmış halde uzun süre bekletilmesinden kaçınılmalıdır. Bu yüzden yüksek akış

In 1980, the application of the principles of spray deposition to highly alloyed tool and high-speed steels was developed by Aurora Steels Ltd. This work resulted in the technique known as controlled spray deposition (CSD) which consisted of atomising a stream of molten metal and projecting the high velocity liquid droplets so that they collided with a cool substrate. This process was based on the Osprey Process and used coarse (0.5-1.5 mm) liquid droplets (53). On impact, the droplets splatted achieving cooling rates of 10^3 Ks^{-1} . In 1983, Aurora Steels closed the majority of its operations due to the economic recession in the UK.

Subsequent studies based on the spray forming process resulted in the development of the liquid dynamic compaction (LDC) process. In this process, high gas pressure was employed under a tightly controlled atmosphere to generate fine, rapidly quenched droplets (54-62).

3. DESCRIPTION OF PLANT AND EQUIPMENT

There are four main units in the spray deposition process, namely:

- (i) melting and dispensing unit;
- (ii) a gas atomising device;
- (iii) a distribution and control system for the supply of atomising gas;
- (iv) a preform unit.

In the melting and dispensing unit, a stream of high quality liquid metal is supplied to the atomiser. Melting is performed by induction heating in a furnace, which can be directly linked with a tundish, located on top of the gas atomiser.

The alloy type influences the melting and dispensing technique that should be adopted. Alloys that contain no reactive elements can be melted in air, but the processing

hızına sahip, nozul içinde metal donmasını önleyecek büyük nozullar kullanılır. Genellikle ergimiş metal pota içerisinde gaz atomizasyon cihazına alaşım cinsine bağlı olarak 1-10 ton saat⁻¹ arasındaki oranlarda dağıtılır. Örneğin dağıtma oranı çelikler ve süper alaşımlar için 40-150 kg dak⁻¹, alüminyum ve magnezyum gibi hafif alaşımlar için 5-25 kg dak⁻¹ dır.

Atomizasyon ünitesinde ergimiş metal atomizasyon gazı tarafından küçük partiküllere atomize edilir. Genellikle atomizasyon işlemi için azot gazı kullanılmaktadır fakat diğer bir soy gaz argonda bu işlem için kullanılabilir. Atomizasyon gazı aşağıda belirtilen amaçlar için kullanılmaktadır:

- Ergimiş metali ince partiküller halinde parçalar (kontrollü atomizasyon)
- İnce partiküllerin püskürtülmesi ve kolektör üzerinde toplanması esnasında önemli oranda ısıyı parçacıklardan uzaklaştırır (kontrollü soğutma)
- Püskürtülen parçacıkları istenen şekilde bulunan kolektör üzerine yönlendirir (kontrollü hızlandırma)
- Partiküllere kinetik enerji verir
- Atomizasyon/biriktirme prosesi esnasında oksijen kapılmasını önlemek amacıyla koruyucu atmosfer özelliği sağlar.

Ergimiş metalin atomizasyonunda atomizer dizaynı önemli rol oynar. Gazın potansiyel enerjisini kinetik enerjiye çeviren püskürtücü nozulun dizaynı atomize edilen parçacıkların büyüklüğünü kontrol eder. Şekil 2'de gösterildiği gibi serbest düşme ve kapalı-bağlantılı şekilde iki çeşit nozul dizaynı mevcuttur. Serbest düşme nozul dizaynında gazın nozulden çıkması ve ergimiş metalle çarpışması arasındaki mesafe uzundur. Bu sistemde gaz ergimiş metalle interaksyona girmeden önce 5 ile 30 cm arasında yol alır. Bu nedenle gazın serbest düşmesi esnasında hızı azalır, atomizasyon yetersiz olur ve büyük parçacıklar oluşur. Kapalı-bağlantılı nozul dizaynında, gaz ergimiş metale eriyiğin verildiği tüpün hemen altında çarpar. Bu gazdan metale oldukça etkili enerji transferini gerçekleştirerek küçük parçacık oluşumunu sağlar. İnce parçacık oluşumu gaz ile metalin interaksyonu öncesi gazın yol aldığı mesafenin kısa olması ile gerçekleşir (49).

of more reactive alloys should be undertaken under vacuum. In order to provide high quality liquid metal, excessive holding times at high superheats should be avoided. Therefore, large nozzles are used which provide high flow rates and prevent metal freezing problems in the nozzle. Usually, molten metal is dispensed from the tundish into the gas atomiser at a rate in the range 1-10 tonnes h⁻¹, depending on the alloy type. For example, dispensing rates of around 40-150 kg min⁻¹ are employed for steels and superalloys and 5-25 kg min⁻¹ for light alloys such as aluminium and magnesium (10).

In the atomising device, the stream of molten metal is atomised into a spray of fine particles by the atomising gas. In general, nitrogen is used for the atomising process but other inert gases such as argon may also be used. The atomising gas serves the following purposes:

- It disintegrates the stream of molten metal into a spray of fine droplets with a large surface area so that heat can be extracted rapidly and at a controlled rate from the particles especially during flight (controlled atomising).
- It removes a critical amount of heat from the droplets during flight and subsequent deposition (controlled cooling).
- It directs the spray of droplets onto a shaped collector (controlled acceleration).
- It confers kinetic energy on the particles, which subsequently impact the collector and weld together to form a highly dense preform.
- It provides a protective atmosphere, which prevents oxygen pick-up during the atomisation/deposition process.

The atomiser design plays an important role in the atomisation of the molten metal stream. The design of atomisation nozzle, which changes the potential energy of the gas into kinetic energy, controls the size of droplets. There are two types of nozzle design, namely free fall and close-coupled, as shown in Figure 2. In the free fall design, after travelling a relatively large distance, the gas interacts with the melt stream about 5 to 30 cm before impact. Therefore, the gas velocity decreases whilst travelling between the nozzle exit and the point of impact. This results in insufficient atomisation and large sized droplets in the spray. In the close-coupled design, the gas strikes the metal stream at the end of the melt delivery tube. This results in a highly efficient energy transfer from gas to metal, leading to fine droplets in the spray. This is because of the shorter distance between the gas and metal stream before they interact (49).

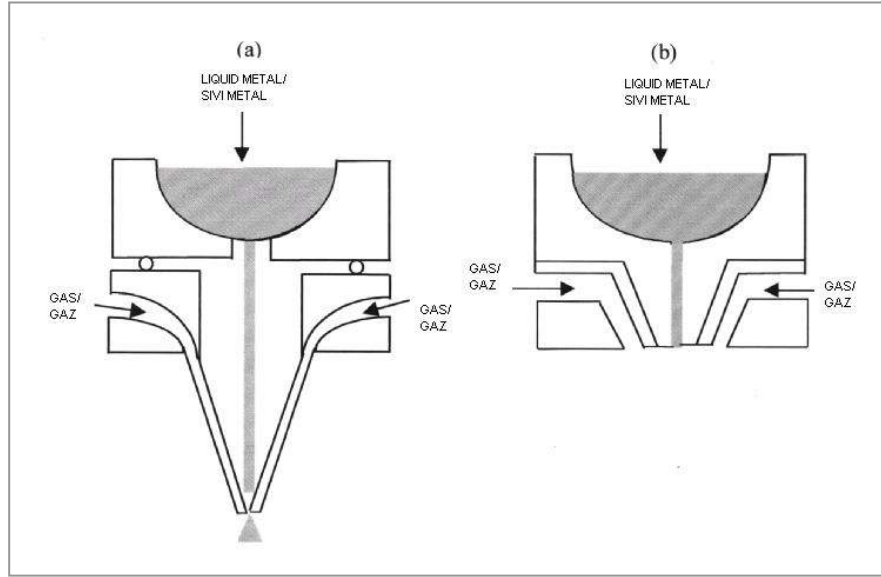


Figure 2. Diagram showing typical nozzle designs used in spray generation (a) free fall (b) close-coupled (49)

Şekil 2. Sprey üretiminde kullanılan tipik nozul dizaynlarını gösteren diyagram (a) serbest düşme b) kapalı bağlantılı (49)

Atomizere gönderilen gaz akışı ve basıncının çok dikkatlice kontrol edilmiş olabilmesi için gaz dağıtım ve kontrol sistemi kullanılır. Şekil 3'te gösterildiği gibi bu sistem sıvı azot ve argonun depolandığı kriyogenik bir kap ve sıvı argon ve azotun gaz haline dönüştürüldüğü buharlaştırıcıdan ibarettir. Kontrol sisteminde, sprej hücre atmosferi oksijen metre kullanılarak kontrol altında tutulur. Atomize edilen parçacıkların biriktirilmesi esnasında anlık değişen atomizasyon şartlarını kontrol edebilmek ve sabit parametreleri sağlamak amacıyla mikro işleyici kullanılır (7). Ayrıca gazı filtre etmek için toz seperatörleri kullanılır.

Alüminyum sprej döküm tesisi, yüksek alaşımli çelikler gibi daha az reaktif malzemelerin sprej döküm tesisine göre farklı bir dizayn gerektirir (63). Bu farklılığın iki sebebi vardır:

- Alüminyum oksijene yüksek ilgisinden dolayı kolayca okside olur.
- İnce alüminyum tozları ve oksijen arasında ateşlemek içinde bir kaynak mevcutsa egzotermik bir reaksiyon oluşur.

Sprej döküm yönteminde atomizasyondan sonra parçacıklar kolektör üzerinde birikmeden önce kısa bir süre uçtuğundan kimyasal reaksiyon oluşma riski toz metalurji yöntemine oranla azaltılmıştır. Ancak yine de alüminyum tozu ve oksijen arasında oluşabilecek bir reaksiyonun yol açabileceği patlama riskini azaltmak için bazı güvenlik önlemleri alınmalıdır. Bu önlemler şu şekilde sıralanabilir:

- Tesis ateşleyici olmayan malzemelerden yapılmalıdır.
- Sprej hücrendeki atmosferi kontrol edebilmek için güvenlik kilitlemleri kullanılmalıdır.
- Kolektör üzerinde toplanamayan tozlar sprej hücrelerinden ayrı bir bölümde toplanmalıdır.

In order to supply gas to the atomiser under very carefully controlled conditions of flow and pressure, a gas distribution and control system is used. As shown in Figure 3, this system involves a cryogenic vessel, which stores liquid argon or nitrogen and a vaporiser, which transforms liquid argon/nitrogen to the gaseous state. In the control system, the spray chamber atmosphere is monitored using an oxygen meter. Atomising conditions that can be altered instantaneously during deposition are controlled by a microprocessor in order to maintain constant deposition parameters (7). Dust separators are used to filter the gas, which flows through the atomiser and spray chamber to atmosphere. Spray casting plant for processing of aluminium requires a different design compared to the processing of less reactive materials, such as high alloy steels (63). There are two reasons for these differences:

- Aluminium readily oxidises, because of the high affinity of aluminium for oxygen.
- An exothermic reaction takes place when fine aluminium powders, oxygen and a source of ignition combine.

The risk of a chemical reaction is reduced in spray casting compared to the powder metallurgy route, because atomised droplets fly a very short time before the consolidation process. However, several safety precautions should be taken to further reduce the risk of explosion, which could result from a reaction between aluminium powder and oxygen. These precautions are:

- the plant can be constructed from non-sparking materials;
- safety interlocks are used to control the atmosphere within the spray chamber;
- overspray powder is collected at a site that is separate from the spray chamber.

Bir patlamanın meydana gelmesi durumunda, patlamanın güvenli bir şekilde kontrol altına alınabilmesi için birkaç sistem mevcuttur:

- Tesisin uzaktan kumandasına izin veren video/CCTV sistem
- Patlamayı çalışma alanından uzağa yönlendiren patlama yardım panelleri.

Sprey altında bulunan kolektörün kontrollü hareket ettirilmesiyle çeşitli şekillerde depozit elde edilebilir. Bu hareket kolektöre bağlı, hidrolik güçle çalıştırılan bir mekanizma tarafından sağlanır (7). Örneğin disk üretmek için atomize edilen parçacıklar dönen disk şeklindeki bir kolektör üzerinde biriktirilir. İnce veya kalın cidarlı tüp üretimi için, parçacıklar dönen mandrel üzerinde biriktirilir. Şerit veya saç üretimi için atomize edilen parçacıklar büyük çaplı silindir veya tekerlek üzerinde toplanır (29, 64-66).

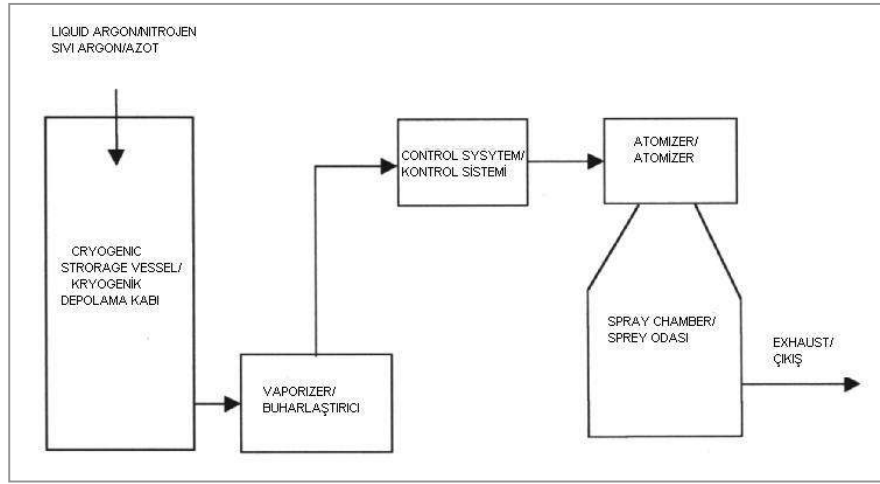


Figure 3. Gas storage and distribution system (7)

Şekil 3. Gaz depolama ve dağıtma sistemi (7)

4. SPREY DÖKÜLMÜŞ ALAŞIMLARIN METALURJİK ÖZELLİKLERİ

Sprey dökümde katılaştırma hızı $10^3-10^4 \text{ K s}^{-1}$ gibi yüksek değerlerde olmasına rağmen, katı halde soğuma hızı metalurji yöntemine oranla yavaştır (67). Hızlı katılaştırma ile ince ve homojen mikroyapı, alaşım elementlerinin artırılmış katı çözünürlüğü, azaltılmış segregasyon elde etmek mümkündür. Sprey döküm esnasında hızlı katılaştırma prosesi özellikleri daha az derecelerde elde edilebilir. Örneğin sprey dökümde ince çökelti üretilmesine rağmen, bu çökelti toz metalurji yöntemiyle üretilenlerden daha büyüktür. Genel olarak sprey şekil verilmiş alaşımlar aşağıda gösterilen özellikleri gösterirler (63):

- Yüksek yoğunluklu (% 96-99) depozit üretilir.
- T/M yöntemiyle kıyaslandığında oksijen içeriği azaltılır ve gaz giderme işlemine gerek yoktur.
- Hızlı katılaştırma ile ince, uniform tane büyüklüğüne (20-50 μm) ulaşılır.
- Hızlı katılaştırma sonucu makrosegregasyon azaltılır.
- Mikroyapı içerisinde homojen olarak dağılmış ince çökelti üretilir. Çökelti sıvı/katı bölgesinde çok hızlı olmasına rağmen, herhangi bir katı hal

To control any explosion safely, if this situation should arise, several systems are employed:

- a video/CCTV-system, which permits remote control of the plant;
- explosion relief panels, which direct any explosion away from the work area.

A variety of shapes can be deposited by controlled movement of the deposition substrate under the spray. This movement can be achieved via a mechanism, which is attached to the substrate and driven by a hydraulic power pack (7). For example, to produce a disc preform, atomised droplets are deposited onto a rotating disc substrate. A thin or thick walled tube is produced by spraying onto a rotating mandrel. To manufacture strip or sheet, atomised droplets are deposited onto a large diameter drum or wheel (29, 64-66).

4. METALLURGICAL CHARACTERISTICS OF SPRAY FORMED ALLOYS

Although the solidification rates in spray casting are high, equal to $10^3-10^4 \text{ K s}^{-1}$, it should be noted that solid state quenching is relatively slower than in the powder metallurgy process (67). It is possible to achieve a fine and homogeneous microstructure, increased solid solubility of alloying elements and decreased segregation with rapid solidification. During spray casting, the characteristics of the rapid solidification process are observed, but to a lesser degree. For example, although fine precipitates are produced when spray forming, they are coarser than those produced in powder metallurgy. Generally, spray formed alloys show the following characteristics (63):

- High-density preforms, typically 96-99% of theoretical, are produced.
- Oxygen content is decreased, compared to P/M products, and degassing operations are not needed.
- Rapid solidification results in a fine, uniform grain size, typically in the range 20-50 μm .
- As a result of rapid solidification, macrosegregation is sharply decreased.
- Fine precipitates are produced and uniformly

transformasyonu nispeten yavaştır.

- T/M ve İ/M ürünlerine kıyasla üstün kırılma özellikleri elde edilir. Bunun iki sebebi vardır:
 - (i) T/M ile kıyaslandığında azaltılmış oksidasyon
 - (ii) İ/M ile kıyaslandığında büyük çökeltilerin olmamasıdır.

5. PROSES PARAMETRELERİ

Sprey döküm esnasında üretilen depozit üzerinde önemli etkiye sahip olan bağımsız proses parametreleri şunlardır:

- Eriyik aşırı ısınması (10-200 °C);
- Metal akış hızı (10^{-5} - 2×10^{-6} m³ s⁻¹);
- Gaz basıncı (0.5-1 MPa);
- Sprey yüksekliği (gaz nozul ile kolektör arasındaki mesafe) (350 mm veya daha fazla);
- Kolektör hareketi (kolektör dönme hızı, geri alma hızı ve eğme açısı).

Bağımsız parametreler proses esnasında direk olarak kontrol edilebilir ve bağımlı proses parametrelerini etkiler (65, 68). İlaveten bazı proses parametreleri operasyon esnasında değiştirilemez. Bunlar atomizasyon gazının cinsi, metal çıkış nozulunun çapı, atomizer dizaynı ve kolektör malzemesidir.

Kolektör üzerinde oluşan depozitin mikroyapısı bağımlı proses parametrelerinin kontrolüyle belirlenir. Bağımlı proses parametreleri püskürtülen spreyn durumu ve depozit yüzeyinin durumudur (68). Eğer spreyn ve/veya depozit yüzeyi yüksek oranda katı içeriyorsa, depozit oluşmayacaktır; bu durumda proses toz üretimiyle benzerdir. Diğer taraftan, eğer spreydeki parçacıkların çoğu ve/veya depozit yüzeyi sıvı halde ise spreyn dökümün metalurjik özellikleri geleneksel döküm yönteminin özellikleri ile benzerdir. İdeal miktarda sıvı bu iki aşırı durumun arasında olmalıdır. Bu nedenle optimum sıvı ve katı parçacık karışımını üretmek için proses parametreleri kontrol altında tutulmalıdır.

5.1. Spreyn Durumu

Spreyn durumu spreyn sıvı içeriği, parçacık büyüklük dağılımı ve parçacık hızı ile karakterize edilir (69-72). Sprey toplayıcı üzerine çarpmadan önce istenen oranda sıvı içermelidir. Bunun için spreyn yüksekliği kontrol edilmelidir. Spreyn yüksekliğinin artırılmasıyla spreyn sıvı içeriği azalır ve depozitin üst yüzeyinde sıvı tabakası oluşumu engellenir. Buda depozitin gözenekli yapıda olmasına yol açar. Küçük uçuş mesafelerinde, spreyn ısıyı uzaklaştıran atomizasyon gazının spreyn ile etkileşimi için yeterli zaman olmayacak ve böylece parçacıkların büyük kısmı tamamen sıvı kalacaktır. Bu depozitin üst yüzeyinde son derece kalın bir sıvı tabakası üretir. Oluşan yapı geleneksel ingot döküm metoduyla üretilen yapıya benzerdir (2, 73). Diğer bir kritik parametre spreyn uzaklaştırılacak ısının miktarını etkileyen eriyik aşırı ısınmasıdır. Bu değerin küçük olması her uçuş yüksekliğinde spreyn sıvı içeriğini azaltır (68).

Spreyn ısıyı uzaklaştırılma hızını etkileyen

distributed in the microstructure. Although precipitation in the liquidus/solidus region occurs very rapidly, any solid-state transformations are relatively slow.

- Superior fracture properties are obtained in comparison to P/M and I/M products. There are two reasons for this:
 - i) Decreased oxidation compared to P/M;
 - ii) Absence of coarse precipitates compared to I/M. Absence

5. PROCESS PARAMETERS

During spray casting, the independent process parameters that have a major influence on the metallurgical integrity of a spray deposit are:

- melt superheat (typical range 10-200 °C);
- metal flow rate (10^{-5} - 2×10^{-6} m³ s⁻¹);
- gas pressure (0.5-1 MPa);
- spray height, *i.e.* the distance between the gas nozzles and the substrate (350 mm or more);
- substrate motion, which includes substrate rotation speed, withdrawal rate and tilt angle.

These independent parameters can be directly controlled during the process and affect a number of dependent process parameters (65, 68). In addition, there are number of pre-set parameters which cannot be changed during the operation. These include the type of atomising gas (nitrogen or argon), the diameter of the metal delivery nozzle, the atomiser design and substrate material.

Consolidation and the resulting microstructure are governed by controlling dependent process parameters. These include the state of spray at deposition and the state of the deposition surface (68). No deposit will be formed if the spray and/or the surface of the deposit contain a high fraction of solid; then the process will be similar to powder production. On the other hand, if most of the droplets in the spray and/or on the surface of the deposit are liquid, the metallurgical properties of the spray casting will be similar to those of a conventional casting. Thus, the ideal amount of liquid must be between these extremes. Therefore, the process parameters should be controlled to produce the optimum mixture of liquid and solid droplets.

5.1. The State of the Spray at Deposition

The state of the spray is characterised in terms of the percentage of liquid in the spray before impact, the droplet size distribution and the droplet velocity (69-72). In order to achieve optimal consolidation, the spray must contain the desired fraction of liquid before impact. To obtain this, the spray height should be controlled. An increase in the spray height strongly decreases the percentage of liquid in the spray and inhibits the formation of a liquid layer on top of the deposit. As a result, a porous structure is developed in the preform. At small flight distances, the atomising gas, which extracts heat from the spray, has insufficient time to interact with the spray so that a larger fraction of the droplets is completely molten. This produces an extremely thick molten layer on top of the deposit. The resulting structure is similar to the structure produced by conventional ingot casting (2, 73). Another critical parameter that affects the amount of heat removal from the

gaz/metal akış hızı oranı spreyn soğuma hızı üzerinde önemli rol oynar. Bu oran artırılırsa her uçuş yüksekliğinde daha soğuk, daha fazla katılmış sprej üretilir. Bu hem daha küçük parçacık hem de metali soğutacak daha fazla miktarda gazın mevcut olmasından kaynaklanır. Gaz/metal akış hızı oranı gaz basıncı, metal çıkış nozul çapı ve gaz nozul çapının farklı kombinasyonlarının seçimi ile kontrol edilebilir. Gaz basıncının artırılması parçacık çapının ve sprej sıvı içeriğinin azalmasına yol açar (74).

Atomizasyon gazının cinsi sprej durumu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Atomizasyon için azot yerine argon kullanılırsa parçacık büyüklüğü önemli oranda etkilenmez fakat argonun düşük ısı yayılımından dolayı ısı transfer katsayısının değeri azalır. Buda spreyn soğuma hızını azaltır (68).

5.2. Depozit Yüzeyinin Durumu

Sprej döküm esnasında depozit yüzeyinin durumu depozitin üst yüzeyindeki sıvı yüzdesiyle karakterize edilir. Bu depozit yüzeyinin ortalama ısı durumu ile kontrol edilir. Isıl durum aşağıda belirtilen ısı sistemlerden birine uyar:

- Isının yüzeyden uzaklaştırma hızı, yüzeye ısı girişinden daha düşük ise yüzeyde bulunan parçacık bir sonraki parçacığın yüzeye varışından önce katılmaz. Bu depozit üst yüzeyinde poroziteyi azaltan sürekli bir sıvı tabakası üretir. Bu durumda depozit içinde equaks mikroyapı gelişir.
- Tersine, ısı uzaklaştırma hızı ısı girişinden daha büyükse, yüzeyde bulunan parçacık bir sonraki parçacığın yüzeye varışından önce katılır. Bu durumda, boşlukların sıvı ile yetersiz doldurulması nedeniyle oluşan mikroyapı önemli oranda porozite içerir (49).

Depozit üst yüzeyinden ısı iki şekilde çıkarılır: ısıyı depozitten kolektöre iletmek ve yüzeyin atomizasyon gazı ile soğutulması. Parçacıklar kolektör üzerine ilk kez geldiklerinde, ısı uzaklaştırma hızı depozitten kolektöre ısı ileme hızından daha yüksektir, çünkü depozit tamamen kolektöre yapışmış sadece ince bir tabakadır. Bu durum depozitin tabanında soğuk bölge oluşumuna yol açar yüksek soğutma hızlarıyla sonuçlanır. Depozitin tabanındaki soğuk bölgede çok sayıda porozite içeren, ince taneli bir yapı oluşur. Depozit tabanında porozite oluşumunun nedeni katılma sonrası çekme boşluklarını dolduracak yeterli sıvı metalin olmayışıdır. Depozit büyüdükçe, kolektöre yapışma zayıflar ve ısı uzaklaştırma hızı düşer. Bu daha yavaş soğutma hızı üretir depozitin merkezinde daha büyük equaks tanelerin oluşumuna yol açar. Ayrıca depozit kalınlaştıkça depozit yüzeyinde sıvı oranı artar ve porozite seviyesi azaltılır. Atomizasyon gazı depozit üst yüzeyinde çok yüksek soğuma hızlarına yol açarak ince, equaks taneler oluşur (73, 75).

sprej before impact is the melt superheat. Smaller values of melt superheat make the percentage of the liquid in the spray lower at any flight distance (68).

The ratio of gas-to-metal flow rates, which affects the rate of heat removal from the spray, plays an important role on the cooling rate of the spray. Increasing the gas to metal flow rate ratio produces a colder/more-solidified spray at any flight distance. This is due to the effect of both a smaller droplet size and a larger quantity of gas available to cool the metal. Gas to metal flow rate ratio can be controlled by selecting different combinations of atomising gas pressure, diameter of metal delivery nozzle and gas nozzle diameter. Increasing the atomising gas pressure results in a decrease in the droplet diameter and percentage of liquid in the spray (74).

The type of atomising gas has a significant effect on the state of the spray. If argon is used for atomisation instead of nitrogen, droplet size is not significantly affected but the value of the heat transfer coefficient decreases due to the lower thermal diffusivity of argon. This decreases the cooling rate of the spray (68).

5.2. The State of the Deposit Surface

The state of the deposit surface during spray casting is characterised by the percentage of liquid on the top surface of the deposit. This is controlled by the average thermal conditions of the deposit surface. The average thermal condition on the top surface of deposit may reside within one of these thermal regimes:

- If the rate of the heat extraction at the substrate is lower than the heat input at the upper surface, the individual droplets do not solidify before the arrival of the next droplet. This produces a continuous liquid layer on top of the deposit, which reduces porosity. As a result an equiaxed microstructure is developed in the deposit.
- Conversely, if the heat removal rate is more than the heat input on top of the deposit, each droplet solidifies before the arrival of the next droplet. In this condition the resulting structure can have a considerable amount of porosity, due to insufficient filling of interstices (49).

Heat from the top surface of the deposit is extracted in two ways: conduction to the deposit/substrate and cooling of top surface by the atomising gas. When droplets first arrive on the substrate, the heat extraction rate is higher than the rate of heat transport to the substrate because only a thin deposit, which is fully adherent to the substrate, is present. This results in very high cooling rates, leading to a chill zone at the bottom surface of deposit comprising fine grains with a large number of pores. The pores form at the bottom surface of the deposit because of an inadequate presence of liquid metal to accommodate solidification shrinkage. As the deposit grows, the substrate adherence becomes poorer and the heat removal rate falls. This produces a slower cooling rate, leading to the formation of coarser equiaxed grains in the central zone of the deposit. Furthermore, as the deposit thickens, the top surface liquid fraction increases and porosity levels are reduced. However, at the top surface of the deposit, the effect of the

6. POROZİTE

Sprey şekil verme yönteminde depoziit daima %1-10 arasında porozite içerir. Üç çeşit depoziit porozitesi vardır:

- Gaz yakalanması: Atomizasyon veya parçacık biriktirme aşamasında atomizasyon gazının tutulması.
- Çekme porozitesi: Molar hacimdeki azalma nedeniyle katılaşma esnasında oluşur.
- İntersplat porozite: Sıvı metalin yetersiz olması nedeniyle depoziitin üst yüzeyindeki boşlukların doldurulmaması sonucu oluşur.

Sprey şekil verilmiş depoziitlerde en sık rastlanan porozite cinsi gaz yakalanmasıdır. Reaktif olmayan (inert) atomizasyon gazının yakalanması çok miktarda poroziteye yol açar. Bu poroziteler metal veya alaşımla reaksiyona giren reaktif gazların kullanımıyla giderilebilir (76). Örneğin sprej dökülmüş nikel bazlı süper alaşımlarda azot gazının kullanımıyla çok düşük seviyelerde porozite üretilir. Çünkü azot gazı süper alaşımın içerdiği belli alaşım elementleriyle reaksiyona girerek nitrit oluşturur. Bunun aksine azot gazı sprej dökülmüş bakır için kullanılırsa, % 1'den daha fazla porozite oluşur.

Toz metalurji yöntemine göre, sıvı metal ve çevresindeki atmosfer arasındaki interaksyon zamanı çok kısa olduğu için sprej döküm yönteminde kalıntı oksijen ve hidrojen seviyesi daha düşüktür (77, 78). Tablo 1 sprej dökülmüş depoziit ve toz metalurji yöntemiyle üretilmiş ve vakum altında gaz giderme işlemi uygulanmış biletlerin oksijen ve hidrojen içeriklerini göstermektedir (79). Ayrıca atomize edilmiş parçacığın uçuşu esnasında herhangi bir oksit filmi oluşsa dahi, sprej depoziit üzerine çarptığında bu film bozulacak ve ince bir şekilde yayılacaktır. Bu nedenle toz metalurji yöntemiyle üretilmiş parçalarla kıyaslandığında sprej dökülmüş ürünler daha iyi süneklik ve tokluk özelliklerine sahiptir.

atomising gas gives rise to quite high cooling rates, resulting in fine equiaxed grains (73, 75).

6. POROSITY

In the as-sprayed condition, deposits always include some porosity, usually in the range 1 to 10 %. There are three types of deposit porosity:

- Gas entrapment: entrapment of the atomising/carrier gas occurs during the atomisation or deposition stages.
- Shrinkage porosity: forms during the solidification due to the decrease in molar volume.
- Intersplat porosity: at the deposit top surface, the holes or interstices may not be filled because of an insufficient liquid metal presence.

Gas entrapment is a frequently encountered type of porosity in spray formed deposits. An unreactive or inert atomising gas, which is trapped during deposition, causes a large amount of porosity. This gas entrapment can be eliminated by using reactive gases, which react with the metal or alloy (76). For example, a lower level of porosity in spray forming nickel-base superalloys is produced using nitrogen gas because the nitrogen reacts with certain alloying elements in the superalloy to form nitrides. In contrast, when nitrogen is used for spray forming copper, more than 1 % porosity is formed, because nitrogen is inert with respect to copper.

When compared to PM processing, spray deposition process offers specific advantages in terms of residual oxygen and hydrogen levels which are considerably lower as a result of the very short interaction time between the liquid metal droplets and the surrounding atmosphere (77, 78). Table 1 shows typical orders of magnitude for oxygen and hydrogen contents for SD and PM materials (the PM materials considered here have been vacuum hot degassed) (79). Furthermore, if any oxide film is formed during the flight of the atomised droplet, it is likely that it will be disrupted and finely dispersed when impacting the semi-solid preform surface. This probably accounts for the better ductility and fracture toughness of SD products as compared to their PM counterparts.

Table 1. Typical orders of magnitude of oxygen and hydrogen content for PM billets after degassing and as sprayed preforms (79)
Çizelge 1. Sprej dökülmüş preformların ve gaz giderme işlemi uygulanmış TM biletlerinin tipik oksijen ve hidrojen içerikleri (79)

Process/Proses	Oxygen content/ Oksijen içeriği (µg/g)	Hydrogen content/ Hidrojen içeriği (µg/g)
Spray Cast/Sprej Döküm	50 to 200	0.1 to 0.2
P/M/T/M	1000 to 3000	1 to 4

7. SPREY DÖKÜM YÖNTEMİNDE KATI LAŞMA MEKANİZMASI

Sprej döküm yönteminde katılaşma mekanizması 2 kısımdan oluşur. Birinci kısımda atomizasyona uğramış malzemenin büyük bir bölümü (% 50-70) uçuş esnasında hızlıca katılaşır. İkinci katılaşma ise depoziit yüzeyinde gerçekleşir. Birinci katılaşma hızı yüksek olmasına rağmen, ikinci katılaşma hızı nispeten daha düşüktür (68, 80). Atomizasyondan sonra farklı büyüklükte parçacıklar

7. SOLIDIFICATION MECHANISM OF SPRAY DEPOSITION

The solidification process in spray casting occurs in two stages. In the first stage, a majority of the atomised materials (50-70 %) solidify rapidly during flight. The second stage takes place on the deposit surface where the dendritic structure of partially solidified droplets is fragmented during impact and solidification of the remaining liquid fraction takes place. In contrast to the

içeren sprey, uçuş esnasında atomize edici gaz tarafından soğutulur. Küçük parçacıkların soğuma hızı büyük parçacıklara göre daha yüksektir (68).

Spreyin uçuşu sırasında parçacıkların bir kısmı dendiritik, bir kısmında dendiritik olmayan yapıda katılır. Sprey yüksek hızla depozit yüzeyine çarptığında bu dendiritler kırılırlar. Kırılan dendirit parçaları veya dendiritik yapıda olmayan küçük katı parçacıklar depozit yüzeyindeki sıvı metal içerisinde yeniden eriyebilirler. Uçuş esnasında parçacıkların bir kısmında tamamen sıvı haldedir. Tamamen sıvı haldeki parçacıklar depozit yüzeyine gelerek depozitin sıvı içeriğine eklenirler. Böylece depozit yüzeyi kırılmış dendirit parçaları, katı parçacıklar ve sıvı metalden ibarettir (73, 81). Katılma ya sıvı içerisinde yüksek yoğunlukta çekirdeklenme bölgeleri sağlayan kırılmış dendirit parçaları yada uçuş esnasında dendiritik yapıda olmayan küçük katı parçacıklar üzerinde olur. Hızlı katılma soğuk atomizasyon gazının depozit yüzeyini soğutması (konveksiyon soğutma) ile olur. Yüksek hızlı parçacıkların depozit yüzeyine transfer ettikleri momentum sonucu oluşan türbülans hem sıcaklık hem de kompozisyonda bölgesel homojenizasyon sağlar. Buda dendiritik olmayan, küresel tenelerden oluşan equaks morfolojiyle sonuçlanır (28). Equaks tane morfolojisinin oluşumu için diğer bir mekanizma depozit üzerinde biriktirme veya sonrasında oluşabilecek yeniden kristalleşmedir. Bu durumda, reaksiyon katılma esnasında üretilen ısıl gerilmeler sayesinde oluşur (49, 54).

8. SPREY DÖKÜLMÜŞ ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Sprey dökülmüş alüminyum alaşımlarının mekanik özellikleri, aynı alaşımların geleneksel ingot metalurji ve toz metalurji yöntemiyle üretilmiş ürünleriyle kıyaslanmıştır. SDS, İM ve TM metodlarıyla üretilmiş X2020 alüminyum alaşımının çekme özelliklerinin kıyaslanması Tablo 2'de gösterilmektedir (48). Hızlı katılaştırılmış TM metoduyla üretilmiş X2020'nin mekanik özelliklerindeki iyileşme, bu malzemede geleneksel ingot döküm yönteminde rastlanan kaba partiküllerin bulunmamasından kaynaklanmaktadır. TM ile üretilmiş X2020'ye kıyasla SDS yöntemiyle üretilmiş X2020'nin özelliklerinde gözlenen artış oksit fazların minimize edilmesinden kaynaklanmaktadır (81).

Tablo 3 ingot metalurji, hızlı katılaştırılmış splat ve SDS yöntemiyle üretilmiş 2024 alüminyum alaşımının çekme test sonuçlarını göstermektedir. SDS alaşımı T4 ısıtım şartlarında diğer iki alaşımdan daha yüksek çekme ve akma mukavemetine sahiptir. TM alaşımı ise SDS ve ingot alaşımına göre daha yüksek uzamaya sahiptir (67).

first stage, which has rapid cooling rates, the second stage is characterised by a relatively low cooling rate (68, 80). After atomisation, the spray contains droplets of different sizes, which are cooled by the atomising gas during flight. The cooling rate of a small droplet is higher than that of a large droplet, because of the larger surface-area-to-volume ratio (68).

Dendrite fragmentation takes place when droplets, in which dendritic solidification has occurred in flight, impact at high velocity onto the surface of the preform. The fine, pre-solidified particles or the dendrite fragments appear to re-melt in the liquid metal. The pre-solidified particles and coarse, fully molten particles add to the solid and liquid content at the surface of the preform. Thus, the preform surface consists of a mixture of dendrite fragments, pre-solidified particles and liquid metal (73, 81). Solidification probably arises from either the remains of the dendrite fragments, which provides a high density of nucleation sites in the liquid, or the solid particles in a non-dendritic mode. Rapid solidification occurs by convective cooling to the relatively cold atomising gas as it flows over the surface of the preform. The turbulence, which results from the mechanical momentum transferred by high velocity droplets to the deposition surface, provides local homogeneity in terms of both temperature and composition. This results in an equiaxed morphology, which is typified by non-dendritic and spherical grains (28). Another possible mechanism for the origin of the equiaxed grain morphology, is a solid state recrystallisation reaction in the deposit during or after deposition. In this case, the thermal stresses generated during solidification provide the driving force for the reaction (49, 54).

8. MECHANICAL PROPERTIES OF SPRAY CAST ALUMINIUM ALLOYS

The mechanical properties of aluminium alloys produced by the spray casting route have been compared with those of the same alloys produced by the conventional ingot metallurgy and powder metallurgy routes. A comparison of the tensile properties of LDC, IM and PM X2020 aluminium alloy is shown in Table 2 (48). The improvements in the mechanical properties of the rapidly solidified PM material are attributed to the elimination of coarse second phases present in the conventional material. The further improvement observed in the LDC product is attributed to the minimisation of oxide phases found in the PM material (81).

Table 3 shows tensile data for ingot metallurgy, rapidly solidified-splat and liquid dynamic compacted 2024 aluminium alloy. The LDC alloy has a greater UTS and yield strength than the other two alloys in the T4 condition. The powder metallurgical alloy has a higher elongation to fracture than the LDC alloy which is equal to that found in the conventional IM material (67).

Table 2. Tensile properties of X2020 aluminium alloy processed by different routes (86)**Tablo 2.** Farklı metodlarla üretilmiş X2020 alüminyum alaşımının çekme özellikleri (86)

Process/Proses	σ_{YS}/σ_{AD} (MPa)	σ_{UTS}/σ_{CD} (MPa)	Elong./Uzama (%)	Condition/Isıl işlem
İngot metallurgy/ İngot metalurji	531	570	3	T6
Rapidly solidified powder metallurgy/hızlı katılaştırılmış toz metalurjisi	622	649	5	T6
Liquid dynamic compaction (LDC)/Sıvı dinamik sıkıştırma (SDS)	648	666	7	T6
Rapidly solidified powder metallurgy/hızlı katılaştırılmış toz metalurjisi	622	649	5	T7
Liquid dynamic compaction (LDC)/Sıvı dinamik sıkıştırma (SDS)	587	621	7	T7

Table 3. Tensile properties of 2024 aluminium alloy produced by different processes (67)**Tablo 3.** Farklı proseslerle üretilmiş 2024 alüminyum alaşımının çekme özellikleri(67)

Process/Proses	σ_{YS}/σ_{AD} (MPa)	σ_{UTS}/σ_{CD} (MPa)	Elong./Uzama (%)	Condition/Isıl işlem
İngot metallurgy/ İngot metalurji	317	455	16	T4
Rapidly solidified (RS)-Splat/Hızlı katılaştırma (HK)-splat	351	502	24	T4
Liquid dynamic compaction (LDC)/Sıvı dinamik sıkıştırma (SDS)	417	586	16	T4

9. SPREY DÖKÜLMÜŞ Al-Zn-Mg-Cu ALAŞIMLARI

Bu bölümde spreylendirme yöntemiyle üretilmiş 7xxx serisi yüksek mukavemetli alüminyum alaşımlarının mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenecektir.

9.1 Sprey Dökülmüş Al-Zn-Mg-Cu Alaşımlarının Mikroyapısı

Machler ve arkadaşları (82) AlZn11MgCu şeklinde gösterilen, 11% Zn, 2% Mg, 1% Cu ve 0.3% Zr içeren, Osprey prosesiyle üretilmiş ve ekstrüzyon uygulanmış 7xxx alaşımı üzerinde çalıştılar. Onlar bu alaşımın 5-15 μ m tane büyüklüğüne ve 2-3 μ m alt tane büyüklüğüne sahip ince ve homojen bir yapıda olduğunu saptadılar. Hem T6 (maksimum yaşlandırma) hem de T7 (aşırı yaşlandırma) yaşlandırma işlemlerinden sonra η' and η çökeltileri gözlemlendi. Bu iki ısıl işlem sonucunda oluşan η' and η yaşlandırma çökeltilerinin büyüklüğü ve hacim oranı birbirlerinden farklı idi. T6 yaşlandırma işlemi sonucunda oluşan çökeltilerin büyük bir kısmı 2-5 nm büyüklüğündeki η' idi ve yapı içinde homojen bir şekilde dağılmıştı. T7 yaşlandırma işlemi çoğunlukla η_1 , η_2 and η_4 değişik biçimlerinde bulunan η çökeltilerini içermekteydi. Bu çökeltiler 10-30 nm büyüklüğünde plaka şeklindeki ve hacim oranları oldukça yüksekti. Ayrıca, 25 to 45 nm büyüklüğünde küresel Al₃Zr çökeltileri ve birkaç tane 2-5 μ m büyüklüğünde aynı fazın iri partikülleri gözlemlendi.

7075 (%5.4 Zn, %2.4 Mg, %1.7 Cu, %0.2 Cr), 7150 (%6.6 Zn, %2.2 Mg, %2.2 Cu, %0.1 Zr) and 7150X (%12.4 Zn, %1.9 Mg, %1.9 Cu, %0.1 Zr) olarak gösterilen, birkaç spreylendirilmiş ve ekstrüze edilmiş 7xxx alaşımı Lengsfeld ve arkadaşları tarafından araştırıldı (83). Onlar T6 yaşlandırma koşullarında bütün alaşımlarda η Mg(Zn,Cu)₂, Mg₂Si ve Al₃Zr gibi ikinci faz

9. SPRAY CAST Al-Zn-Mg-Cu ALLOYS

In this part, the microstructure and mechanical properties of 7xxx series high strength aluminium alloys, produced using spray deposition, will be reviewed.

9.1 Microstructure of Spray Cast Al-Zn-Mg-Cu Alloys

Machler et al. (82) characterised an Osprey-processed and extruded 7xxx alloy, designated AlZn11MgCu, with a composition of 11% Zn, 2% Mg, 1% Cu and 0.3% Zr. They observed that this alloy had a fine, homogeneous structure with a grain size of 5-15 μ m and a subgrain size of 2-3 μ m. The precipitates η' and η were detected in both T6 (peak aged) and T7 (overaged) temper conditions which differed from each other only in the size and volume fraction of η' and η . In the T6 temper, η' precipitates were dominant and distributed homogeneously with a size of 2-5 nm. The T7 temper contained mainly η precipitates identified as η_1 , η_2 and η_4 variants. They were of platelet shape, 10-30 nm in size and their volume fraction was very high. In addition, 25 to 45 nm sized spherical shaped Al₃Zr precipitates, and a few coarse particles of the same phase with a size of 2-5 μ m, were observed.

Several spray deposited and extruded 7xxx alloys, namely 7075 (5.4% Zn, 2.4% Mg, 1.7% Cu, 0.2% Cr), 7150 (6.6% Zn, 2.2% Mg, 2.2% Cu, 0.1% Zr) and 7150X (12.4% Zn, 1.9% Mg, 1.9% Cu, 0.1% Zr), were investigated by Lengsfeld et al. (83). They observed the presence of second phase particles, such as η Mg(Zn,Cu)₂, Mg₂Si and Al₃Zr, in all the alloys in the peak aged condition (T6). In addition, Al₇Cr particles were identified in the 7075 alloy. On the basis of transmission electron microscopic investigations carried out on these alloys in

partiküllerini gözlemlerler. Ayrıca, 7075 alaşımında Al₇Cr partikülleri gözlemlendi. Onlar bu alaşımlara uygulanan T6 yaşlandırma işleminden sonra yaptıkları geçirimsiz elektron mikroskop çalışmaları sonucunda, çinko içeriğinin artırılması ile mukavemeti artıran η' and η çökeltilerinin hacim oranının yükseldiğini belirlediler.

Sanctis (84) Osprey yöntemiyle üretilmiş ve ekstrüze edilmiş Al-Zn-Mg-Cu alaşımları üzerinde çalıştı. Sanctis T6 yaşlandırma koşullarında maksimum sertliğin yapıda çok yüksek miktarda bulunan η' çökeltilerinden (50 Å çapında) kaynaklandığını öne sürdü. T7 (aşırı yaşlandırma) koşullarında tane sınırlarında yaklaşık 400 Å genişliğinde ÇSB (çökelti serbest bölgesi) ve küçük η çökeltileri gözlemlendi. Ayrıca GEM (geçirimsiz elektron mikroskobu) ve EDX (x-ışınları mikroanalizi) ölçümleri küresel Al₃Zr çökeltilerinin varlığını ortaya çıkardı.

Sıvı dinamik sıkıştırma (SDS) tekniği ile üretilmiş ve ekstrüze edilmiş 7075 + %1 Ni + %0.8 Zr alaşımı Ando ve arkadaşları tarafından geçirimsiz elektron mikroskobu kullanılarak araştırıldı (85). Onlar 5 nm büyüklüğünde ince η' çökeltilerini gözlemlerler. Yapıda sertleştirme sağlayan bu temel fazın yanısıra, Al₃Ni ve Al₇Cu₂(Fe,Ni) and Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ partikülleri bulundu. Onlar tokluk ve yorulma mukavemetini zararlı yönde etkileyen bu iri partiküllerin büyüklüğü ve konsantrasyonunun, aynı kompozisyona sahip ingot metalurji yöntemiyle üretilmiş bir alaşımda bulunan partiküllerden çok daha az olduğunu açıkladılar. Ayrıca bu alaşımda çökelti serbest bölgelerine sıkça rastlanmadı.

9.2. Sprey Dökülmüş Al-Zn-Mg-Cu Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Düşük sıcaklıkta sprej dökülmüş 7xxx alüminyum alaşımlarının mekanik özelliklerinin, geleneksel dökülmüş ve toz metalurji yöntemiyle üretilmiş 7xxx alüminyum alaşımları ile kıyaslanması Tablo 4'de gösterilmektedir (55, 79, 82-84, 86). Tablo 5'te Tablo 4'te verilen malzemelerin kimyasal kompozisyonları gösterilmektedir.

the peak aged condition, they also concluded that increasing the Zn content raised the volume fraction of η' and η precipitates, leading to an improvement in strength.

Sanctis (84) studied Osprey-processed and extruded Al-Zn-Mg-Cu alloys. He suggested that the maximum hardness in the T6 (peak aged temper) condition was associated with a very high volume fraction of plate-like η' precipitates (ranging up to 50 Å in diameter) (84). In the T7 (overaged temper) condition, the formation of a PFZ (about 400 Å in width) and small η precipitates at the grain boundaries were observed. In addition, TEM and x-ray microanalysis (EDX) measurements revealed the presence of spherical Al₃Zr particles.

The microstructure of a 7075 + 1% Ni + 0.8% Zr alloy, processed by liquid dynamic compaction (LDC) and extruded, were investigated by Ando et al. (85) using transmission electron microscopy. They observed fine η' precipitates with a size of 5 nm. This major strengthening phase co-existed with platelets of Al₃Ni and relatively small particles of constituent phases such as Al₇Cu₂(Fe,Ni) and Mg₃₂(Al,Zn)₄₉. They concluded that the size and concentration of these coarse constituent particles, which are detrimental to the toughness and the fatigue strength of the LDC processed alloy, were considerably lower than those present in conventional ingot metallurgy alloys of similar composition. In addition, PFZs were infrequently observed in this alloy.

9.2. Mechanical Properties of Spray Cast Al-Zn-Mg-Cu Alloys

The comparison between the room temperature mechanical properties of spray deposited 7xxx aluminium alloys and conventionally and powder metallurgy processed 7xxx aluminium alloys is shown in Table 4 (55, 79, 82-84, 86). Table 5 shows the chemical compositions of the materials presented in Table 4.

Table 4. Comparison between room temperature mechanical properties of spray deposited 7xxx aluminium alloys and conventionally and powder metallurgy processed 7xxx series aluminium alloys

Tablo 4. Düşük sıcaklıkta sprej dökülmüş 7xxx alüminyum alaşımlarının mekanik özelliklerinin geleneksel dökülmüş ve toz metalurji yöntemiyle üretilmiş 7xxx alüminyum alaşımları ile kıyaslanması

Alloy/Alaşım	Process/Proses	σ_{YS}/σ_{AD} (MPa)	σ_{UTS}/σ_{CD} (MPa)	Elong./ Uzama (%)	K _{IC} (MPa m ^{1/2})	Reference/ Referans
7075X-T6	LDC/SDS	740	816	8.6	-	Lavernia ve Grant
	I/M/I/M	716	737	1.5	-	
E1-C-T6/ E1-S-T6	Osprey	790	810	4.90	17.0	Sanctis
E1-PM-T6/E1-TM-T6	P/M/T/M	716	735	1.90	13.0	
High solute 7xxx-T6/ Yüksek çözünen 7xxx-T6	Spray Cast-L/Sprey Döküm-L	790	805	9.00	20.0	Faure ve Dubost
	Spray Cast-T/ Sprey Döküm-T	675	720	5.00	10.0	
	P/M-L/T/M-L	773	773	2.80	7.30	
	P/M-T/T/M-T	685	716	1.30	6.10	
7150-T6	Spray Cast/ Sprey Döküm	623.7	667.8	14.7	11.9	Lengsfeld ve arkadaşları
7150X-T6		776.5	808.9	14.1	12.7	
7xxx-T6	Osprey-L	705	719	16.0	38.2	Machler ve arkadaşları
	Osprey-T	620	643	8.20	17.3	
7150-T6	LDC/SDS	524	580	9.90	-	Duan ve arkadaşları
7150-FS-T6/ 7150-DS-T6		566	635	10.6	-	

Table 5. Chemical compositions of 7xxx series aluminium alloys presented in table 4 (alloy compositions in wt.%)**Tablo 5.** Tablo 4'de gösterilen 7xxx serisi alüminyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları (alaşım bileşimleri % ağırlık cinsinden)

Alloy/ Alaşım	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si	Cr	Al
7150	6.62	2.18	2.20	0.11	0.06	0.04	-	Bal./Denge
7150X	12.4	1.94	1.95	0.10	0.05	0.04	-	Bal./Denge
7xxx	11.0	2.00	1.00	0.30	<0.20		-	Bal./Denge
7150	6.40	2.35	2.30	0.12	<0.15	<0.12	-	Bal./Denge
7150-FS/ 7150-DS	6.40	2.35	2.30	0.12	0.56	0.40	-	Bal./Denge
7075X*	6.27	3.05	1.7	0.76	0.13	0.03	0.21	Bal./Denge

• Nikel miktarı (% ağırlık): 1.

SDS tekniğiyle üretilmiş 7075X alaşımı çekme test sonuçları ($\sigma_{CD} = 818$ MPa, $\sigma_{AD} = 786$ MPa, $e = 6.5\%$) ingot metalurji yöntemiyle üretilen aynı alaşımdan elde edilen sonuçlardan ($\sigma_{CD} = 762$ MPa, $\sigma_{AD} = 750$ MPa, $e = 2\%$) önemli oranda büyük çıkmıştır (86).

Osprey prosesi ile üretilmiş EURA1-Soğuk (E1-S) alaşımında maksimum yaşlandırma koşulunda (T6 temperi) nispeten düşük uzama değeri ($e = 4.9\%$) gözlenmesine rağmen, 800 MPa'nın üzerinde mukavemet değerine ulaştı. Toz metalurji tekniğiyle üretilmiş E1 alaşımının mukavemet, kırılma tokluğu ve uzaması spray dökülmüş E1 alaşımından önemli ölçüde düşük çıkmıştır. Geçirimli elektron mikroskop incelemesi farklı proseslerde üretilmiş bu alaşımların yapısında bulunan sertleştirmeyi sağlayan çökeltilerin büyüklüğü ve yoğunluğu arasında önemli bir farklılık olmadığını göstermiştir. Yazar toz metalurji tekniğiyle üretilen alaşımda uzama ve K_{IC} (kırılma tokluğu) değerlerinin düşük olmasının sebebini bu alaşımın yüksek miktarda gaz içermesine bağlamıştır (84).

Spray dökülmüş içinde yüksek oranda çözünen alaşım elementi içeren 7xxx alüminyum alaşımının uzama ve kırılma tokluk değerleri ($e = 9\%$ and $K_{IC} = 20$ MPa m^{1/2}) aynı alaşımın toz metalurji yöntemiyle üretilmiş ürününün uzama ve kırılma tokluk değerlerinden ($e = 2.8\%$ and $K_{IC} = 7.3$ MPa m^{1/2}) oldukça yüksek çıkmıştır (79).

En yüksek mukavemet değeri, Osprey metoduyla üretilmiş 7150'nin mukavemetinden ($\sigma_{CD} = 667.8$ MPa) belirgin bir şekilde yüksek olan Osprey metoduyla üretilmiş 7150X alaşımı ($\sigma_{CD} = 808.9$ MPa) tarafından sergilenmiştir. Bu η' and η çökeltilerinin hacim oranının artmasına yol açan çinko içeriğinin artışından kaynaklanmıştır (83).

Osprey yöntemiyle üretilmiş Al-11Zn-2Mg-1Cu-0.3Zr kompozisyona sahip 7xxx alaşımında çökeltilerin yüksek konsantrasyonundan dolayı yüksek mukavemetle ($\sigma_{CD} = 719$ MPa, $\sigma_{AD} = 705$ MPa) birlikte yeterli süneklik ($e = 16\%$) elde edilmiştir. Bu alaşımın kırılma tokluk değeri uzunlamasına yönde ($K_{IC} = 38.2$ MPa m^{1/2}) olağanüstü yüksek çıkmıştır (82).

SDS prosesiyle üretilmiş ve sıcak haddelenmiş, demir ve silisyum içeriği (0.5% Fe and 0.4% Si) artırılmış 7150 alüminyum alaşımı maksimum yaşlandırma şartlarında, düşük sıcaklıkta mükemmel çekme özellikleri göstermiştir: $\sigma_{CD} = 635$ MPa, $\sigma_{AD} = 66$ MPa and $e = 10.6\%$. Nispeten yüksek demir ve silisyum içeriğine rağmen, spray döküm yöntemiyle üretilen alaşımlarda iri partiküllerin incelenmesi bu alaşımları ingot metalurji ürünlerine nazaran empürütelere karşı daha toleranslı yapmıştır (55).

Tensile test results for the LDC processed 7075X product ($\sigma_{UTS} = 818$ MPa, $\sigma_{YS} = 786$ MPa, $e = 6.5\%$) were significantly higher than those of the corresponding ingot metallurgy product ($\sigma_{UTS} = 762$ MPa, $\sigma_{YS} = 750$ MPa, $e = 2\%$) (86).

Osprey processed EURA1-Cold (E1-C) alloy in the peak aged condition (T6 temper) also reached a strength above 800 MPa, although a relatively low value of elongation ($e = 4.9\%$) was observed. A PM processed E1 alloy had significantly lower strength, fracture toughness and elongation to fracture than the spray deposited E1 alloy. A TEM examination revealed no significant difference in the size and density of hardening precipitates between these differently processed E1 alloys. The author concluded that a reasonable explanation of the reduced elongation and K_{IC} value in the PM product was the higher gas content of this alloy (84).

Elongation to fracture and fracture toughness values for the spray deposited high solute 7xxx aluminium product ($e = 9\%$ and $K_{IC} = 20$ MPa m^{1/2}) were considerably higher than those of the corresponding powder metallurgy processed product ($e = 2.8\%$ and $K_{IC} = 7.3$ MPa m^{1/2}) (79).

The highest strength values were exhibited by the Osprey spray cast 7150X alloy ($\sigma_{UTS} = 808.9$ MPa), markedly higher than those of the Osprey processed 7150 ($\sigma_{UTS} = 667.8$ MPa). This is attributed to the increased Zn content, which leads to an increase in the volume fraction of η' and η precipitates (83).

In the Osprey processed 7xxx alloy, which has a composition of Al-11%Zn-2%Mg-1%Cu-0.3%Zr, high strength ($\sigma_{UTS} = 719$ MPa, $\sigma_{YS} = 705$ MPa) was achieved because of a high concentration of precipitates, combined with satisfactory ductility ($e = 16\%$). Its fracture toughness value ($K_{IC} = 38.2$ MPa m^{1/2}) was remarkably high in the longitudinal orientation (82).

The LDC processed 7150 aluminium alloy, with increased levels of iron and silicon (0.5% Fe and 0.4% Si), in the hot rolled and peak aged condition exhibited excellent room temperature tensile properties: $\sigma_{UTS} = 635$ MPa, $\sigma_{YS} = 66$ MPa and $e = 10.6\%$. Despite the relatively high levels of Fe and Si this indicates that the refinement of constituent particles brought about by spray deposition enables alloys processed by this route to be more tolerant of impurities than their equivalent IM products (55).

REFERENCES/ KAYNAKLAR

1. Brooks, R.G., Leatham, A.G., Coombs, J.S., Moore, C., "The Osprey Process: A Novel Method for the Production of Forgings", *Metallurgia & Metal Forming*: 157-163 (1977).
2. Apelian, D., Gillen, G., Leatham, A., "Near Net Shape Manufacturing via the Osprey Process", *ASM Conf. Proc. Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*: 107-125 (1986).
3. Leatham, A.G., Ogilvy, A.J.W., "Commercial-Scale Application of Spray-Formed Materials", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 5 (1): 5-10 (1997).
4. Ikawa, Y., Itami, T., Kumagai, K., Kawashima, Y., Leatham, A.G., Coombs, J.S., Brooks, R.G., "Spray Deposition Method and Its Application to the Production of Mill Rolls", *ISIJ International*, 30 (9): 756-763 (1990).
5. Lavernia, E.J., Baram, J.C., Grant, N.J., "Developments in Gas Atomisation and Spray Deposition", *Metal Powder Report*, 42 (10): 688, 690-92, 694-95 (1987).
6. Kahl, W. and Leupp, J., "High Performance Aluminium Produced by Spray Deposition", *Metal Powder Report*, 45: 274-278 (1990).
7. Evans, R.W., Leatham, A.G., Brooks, R.G., "The Osprey Preform Process", *Powder Metallurgy*, 28 (1): 13-20 (1985).
8. Leatham, A.G., Ogilvy, A.J.W., Elias, L.G., "Osprey Preform Process and Its Application to Light Alloys and Composites", *Aerospace and Defense Technologies Proc. of the 1991 P/M Symposium*, 235-242 (1991).
9. White, J., Mingard, K., Hughes, I.R., Palmer, I.G., "Aluminium Alloys with Unique Property Combinations By Spray Casting", *Powder Metallurgy*, 37 (2): 129-132 (1994).
10. Leatham, A.G., Ogilvy, A.J.W., Chesney, P.F., Metelmann, O., "The Production of Advanced Materials by Means of the Osprey Process", *Modern Developments in Powder Metallurgy Proc. of the 1988 International Powder Metallurgy Conf.*, USA, 19, 475-488 (1988).
11. Lawley and Apelian, "Spray Forming of Metal Matrix Composites", *Powder Metallurgy*, 37 (2): 123-128 (1994).
12. Erukhimovitch, V., Baram, J., "Analysis of Solidification in Spray Atomized and Codeposited Metal-matrix Composites. Part I: Atomization", *Acta Electronica Sinica*, 23 (1): 79-90 (1995).
13. Mathur, P.C., Annavarapu, S., Lawley, A., Apelian, D., "Spray-cast Monolithic and Composite Materials: Distinguishing Features in Their Microstructure and Metallurgy", *Journal of Thermal Spray Technology*, 4 (2): 145-146 (1995).
14. Majagi, S.I., Ranganathan, K., Lawley, A., Apelian, D., "Spray Forming of Metal Matrix Composites", *Microstructural Design by Solidification Processing Proc.*, USA: 139 (1992).
15. Gupta, M., Bowo, K., Lavernia, E.J., Earthman, J.C., "Effect of Particulate Type on Fatigue Crack Propagation in Al-Li Based Spray Deposited Metal Matrix Composites", *Scripta Metallurgica*, 28 (9): 1055-1058 (1993).
16. Liang, X., Kim, H.K., Earthman, J.C., Lavernia, E.J., "Microstructure and Elevated Temperature Behavior of a Spray-atomized and Co-deposited Ni₃Al/SiC/TiB₂ Intermetallic Matrix Composite", *Materials Science and Engineering*, A153 (1-2): 646-653 (1992).
17. Gupta, M., Mohamed, F.A., Lavernia, E.J., "Solidification Behavior of Al-Li-SiCp MMCs Processed Using Variable Co-deposition of Multi-phase Materials", *Materials and Manufacturing Processes*, 5 (2): 165-196 (1990).
18. Eliezer, D., Abramov, E., Soloovioff, G., Lavernia, E.J., Froes, F.H., "Hydrogen Induced Cracking in (Al-Ti)SiCp Spray Atomized and Codeposited Alloys", *Advanced Particulate Materials and Processes Proc. of the 1997 5th Inter. Conf.*, USA, 201-209 (1997).

19. Estrada, J.L., Nicolas, E., Lavernia, E.J., "Microstructure Analysis of the Al-12Si Alloy and Al-12Si/SiC MMC Processed by Atomization and Deposition", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials Proc. of the 1997 Inter. Conf.*, USA, 1 (1), 2-51-2-59 (1997).
20. Zhang, J., Perez, R.J., Lavernia, E.J., "Damping Behavior of 6061 Al/SiC/Gr Spray Deposited Composites", *ASTM Special Technical Publication Proc. of the 1995 Inter. Symp. on M3D III: Mechanics and Mechanism of Material Damping*, USA, 1304, 313-330 (1995).
21. Srivatsan, T.S., Lavernia, E.J., "Effects of Microstructure on the Strain-controlled Fatigue Failure Behavior of an Aluminium-alloy/Ceramic-particle Composite", *Composites Science and Technology*, 49 (4): 303-313 (1993).
22. Gupta, M., Lane, C., Lavernia, E.J., "Microstructures and Properties of Spray Atomized and Deposited Al-7Si/SiCp Metal Matrix Composites", *Scripta Metallurgica*, 26 (5): 825-830 (1992).
23. Wu, M., Zhang, J., Hunt, W.H.Jr., Lewandowski, J.J., Lavernia, E.J., "Enhanced Fracture Toughness of a Layered 6061/SiCp DRA Material Produced by Spray Deposition", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 4 (2): 127-134 (1996).
24. Lavernia, E.J., "Spray Atomization and Deposition Processing of Particulate Reinforced Metal Matrix Composite", *Key Engineering Materials Inter. Ceramic Conf.-AUSTCERAM90*, 53-55, 153-159 (1991).
25. Lawrynowicz, D.E., Lavernia, E.J., "Spray Atomization and Deposition of Fiber Reinforced Intermetallic Matrix Composites", *Scripta Metallurgica*, 31 (9): 1277-1281 (1994).
26. Yan, P., S., Mohamed, F.A., Lavernia, E.J., Srivatsan, T.S., "Influence of Spray Atomization and Deposition Processing on Microstructure and Mechanical Behaviour of an Aluminium Alloy Metal-Matrix Composite", *Journal of Materials Science*, 30: 4726-4736 (1995).
27. Gupta, M., Mohamed, F.A., Lavernia, E.J., "Heat Transfer Mechanisms and Their Effects on Microstructure During Spray Atomization and Codeposition of Metal Matrix Composites", *Materials Science and Engineering*, A144 (1-2): 99-110 (1991).
28. Leatham, A., Ogilvy, A., Chesney, P., Wood, J.V., "Osprey Process-Production Flexibility in Materials Manufacture", *Metals and Materials*: 140-143 (1989).
29. Fiedler, H.C., Sawyer, T.F., Koop, R.W., Leatham, A.G., "The Spray Forming of Superalloys", *Journal of Metals*: 28-33 (1987).
30. Chu, M.G., Denzer, D.K., Chakrabarti, A.K., Billman, F.R., "Evaluation of Aluminium and Nickel Alloy Materials Produced by Spray Deposition", *Materials Science and Engineering*, 98: 227-232 (1988).
31. Zhuang, L.Z., Majewska-Glabus, I., Vetter, R., Duszczyk, J., "Microstructure of the Osprey Processed Cr-Containing Ni3Al-X Intermetallic in Conjunction with Solidification Model at the Deposition", *Scripta Metallurgica*, 24: 2025-2030 (1990).
32. Hughes, I.R., Palmer, I.G., White, J., Willis, T.C., Becker, J., Fischer, G., Lewis, R.E., Willner, E., "Spray Deposition of Aluminium Lithium Alloys", *Proc. 6th Int. Aluminium-Lithium Conf., Garmisch-Partenkirchen*, 2, 1347-1352 (1991).
33. Lavernia, E.J., Baram, J., Gutierrez, E., "Precipitation and Excess Solid Solubility in Mg-Al-Zr and Mg-Zn-Zr Processed by Spray Atomization and Deposition", *Materials Science and Engineering*, A132 (1-2): 119-133 (1991).
34. Tsao, C.Y.A., Grant, N.J., "Effects of In-situ Alloying and Microalloying on the Microstructure and Recrystallization Behavior of Spray-deposited SAE 1008 Steel Sheet", *Materials Science and Engineering*, A201 (1-2): 261-268 (1995).
35. Lawley, A., Majagi, S.I., Apelian, D., "Reactive Spray Casting of Dispersion Strengthened Alloys", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials Proc. of the 1995 Inter. Conf. and Exhibition*, USA, 2 (2), 7/89-7/98, (1995).

36. Gupta, M., Marinkovich, J., Mohamed, F.A., Lavernia, E.J., "Processing of Two Al-Li-X-Zr (X= Cu, Mg and Ge) Alloys Using Spray Atomization and Deposition", *Advances in Powder Metallurgy Proc. of the 1989 Conf. and Exhibition*, USA, 2, 139-160 (1989).
37. Estrada, J.L., Duszczynk, J., Leatham, A.G., "Osprey Preform Process for High Performance Aluminium Alloys Including Wear and High Temperature Resistance", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials Proc. of the 1994 Inter. Conf. and Exhibition*, USA, 6 (6), 211 (1994).
38. Eschbach, L., Uggowitzner, P.J., Speidel, M.O., "Effect of Recrystallization and Grain Size on the Mechanical Properties of Spray Formed AlCuMgAg Alloys", *Materials Science and Engineering*, A248 (1-2): 1-8 (1998).
39. Deplanque, J.P., Cai, W.D., Rangel, R.H., Lavernia, E.J., "Spray Atomization and Deposition of Tantalum Alloys", *Acta Metallurgica*, 45 (12): 5233-5243 (1997).
40. Anand, S., Srivatsan, T.S., Wu, Y., Lavernia, E.J., "Processing, Microstructure and Fracture Behavior of a Spray Atomized and Deposited Aluminium-silicon Alloy", *Journal of Materials Science*, 32 (11): 2835-2848 (1997).
41. Liang, X., Lavernia, E.J., "Solidification and Microstructure Evolution During Spray Atomization and Deposition of NiAl", *Materials Science and Engineering*, A161 (2): 221-235 (1993).
42. Wu, Y., Del Castillo, L., Lavernia, E.J., "Superplasticity of 5083 Alloys Produced by Spray Deposition", *Scripta Metallurgica*, 34 (8): 1243-1249 (1996).
43. Del Castillo, L., Wu, Y., Lavernia, E.J., "Microstructure and Elevated Temperature Properties of 5083 Al-Mg Alloy Produced Utilizing Spray Atomization and Deposition", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials Proc. of the 1995 Inter. Conf. and Exhibition*, USA, 2 (2), 7/109-7/118 (1995).
44. Su, S., Liang, X., Moran, A., Lavernia, E.J., "Solidification Behavior of an Al-6Si Alloy During Spray Atomization and Deposition", *International Journal of Rapid Solidification*, 8 (3): 161-177 (1994).
45. Juarez-Islas, J., Zhou, Y., Lavernia, E.J., "Spray Atomization of Two Al-Fe Binary Alloys: Solidification and Microstructure Characterization", *Journal of Materials Science*, 34 (6): 1211-1218 (1999).
46. Del Castillo, L., Wu, Y., Hu, H.M., Lavernia, E.J., "Microstructure and Mechanical Behavior of Spray-deposited Al-Li Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (5): 1381-1389 (1999).
47. Bewlay and Cantor, "Spray Deposition of a Stainless Steel", *Rapidly Solidified Materials Proc. of an Inter. Conf.*, USA, 15-21 (1985).
48. Lavernia, E.J. and Grant, N.J., "Spray Deposition of Metals: A Review", *Materials Science and Engineering*, 98: 381-394 (1988).
49. Ojha, S.N., "Spray Forming: Science and Technology", *Bull. of Materials Science*, 15 (6): 527-542 (1992).
50. Reichelt, W. and Voss-Spilker, P., "A New and Original Shaping Process for the Metallurgical Industry", *Metallurgia*, 53 (9): 410-413 (1986).
51. Apelian, D., Lawley, A., Mathur, P., Luo, X.J., "Fundamentals of Droplet Consolidation During Spray Deposition", *Modern Developments in Powder Metallurgy Proc. of the 1988 Inter. Pow. Metall. Conf.*, USA, 19, 397-424 (1988).
52. Brooks, R.G., Leatham, A.G., Dunstan, T.R., Moore, C., "Osprey Technology for Spray Deposited Preforms and Powders in Aerospace", *Aerospace Materials for the 1980's. Metal Powder Report Conf.*, Switzerland, 2, 15 (1980).
53. Rickinson, B.A., Kirk, F.A., Davies, D.R.G., "CSD: A Novel Process for Particle Metallurgy Products", *Powder Metallurgy*, 1: 1-6 (1981).
54. Lavernia, E., Gutierrez-Miravete, E., Trapaga, G., "Heat Transfer and Solidification Behaviour During Spray Atomization and Deposition of Low Carbon Steels", *Modern Developments in Powder Metallurgy Proc. of the 1988 Int. Pow. Metall. Conf.*, 19, 457-473 (1988).

55. Duan, X., Hao, Y., Yoshida, M., Ando, T., Grant, N.J., "Liquid Dynamic Compaction of Aluminium Alloy 7150", *The International Journal of Powder Metallurgy*, 29 (2): 149-160 (1993).
56. Plies, J.B. and Grant, N.J., "Structure and Properties of Spray Formed 7150 Containing Fe and Si", *The International Journal of Powder Metallurgy*, 30 (3): 335-343 (1994).
57. Ibrahim, I.A., Ando, T., Grant, N.J., "Structures and Properties of Rolled 0.18% Plain Carbon Steel Strip Produced by Liquid Dynamic Compaction", *International Journal of Rapid Solidification*, 7 (4): 295-306 (1993).
58. Harada, T., Ando, T., O'Handley, R.C., Grant, N.J., "Microstructural Study of a Nd15Fe77B8 Magnetic Alloy Produced by Liquid Dynamic Compaction", *Materials Science and Engineering*, A133: 780-784 (1991).
59. Chin, T.S., Hara, Y., Lavernia, E.J., O'Handley, R.C., Grant, N.J., "(FeCo)-Nd-B Permanent Magnets by Liquid Dynamic Compaction", *Journal of Applied Physics*, 59 (4): 1297-1300 (1986).
60. Lavernia, E.J., Gutierrez, E.M., Szekely, J., Grant, N.J., "Mathematical Model of the Liquid Dynamic Compaction Process. Part 1: Heat Flow in Gas Atomization", *International Journal of Rapid Solidification*, 4 (1-2): 89-124 (1988).
61. Nell, J.M., Rai, G., Lavernia, E.J., Grant, N.J., "Microstructures and Properties of an In-100 Tube Produced by Liquid Dynamic Compaction", *Progress in Powder Metallurgy Proc. of the 1986 Annual Powder Metallurgy Conf.*, USA, 42, 67-84 (1986).
62. Lavernia, E.J., McKewan, G.W., Grant, N.J., "Structure and Properties of Rapidly Solidified Aluminium Alloys 2024 and 2024 plus 1% Lithium Using Liquid Dynamic Compaction", *Progress in Powder Metallurgy Proc. of the 1986 Annual Powder Metallurgy Conf.*, 42, 457-477 (1986).
63. Duszczek, J., Estrada, J.L., Korevar, B.M., Haan, T.L.J.de, Bialo, D., Leatham, A.G., Ogilvy, A.J.W. "The Osprey Preform Process and Its Application to Aluminium Alloys Including Wear and High Temperature Resistance Al-20Si-Cu Alloys", *Modern Developments in Powder Metallurgy Proc. of the 1988 Inter. Pow. Metall. Conf.*, USA, 19, 441-453 (1988).
64. Mathur, P., Apelian, D., Lawley, A., "Analysis of the Spray Deposition Process", *Acta Metallurgica*, 37 (2): 429-443 (1989).
65. Lawley, A., Mathur, P., Apelian, D., Meystel, A., "Spray Forming: Process Fundamentals and Control", *Powder Metallurgy*, 33 (2): 109-111 (1990).
66. Bewlay, B.P. and Cantor, B., "Modeling of Spray Deposition: Measurements of Particle Size, Gas Velocity, Particle Velocity, and Spray Temperature in Gas-Atomized Sprays", *Metallurgical Transaction B*, 21B: 899-912 (1990).
67. Grant, Nicholas J., "Recent Trends and Developments with Rapidly Solidified Materials", *Metallurgical Transaction A*, 23A: 1083-1093 (1992).
68. Mathur, P., Annavarapu, S., Apelian, D., Lawley, A., "Spray Casting: An Integral Model for Process Understanding and Control", *Materials Science and Engineering*, A142: 261-276 (1991).
69. Gillen, G., Mathur, P., Apelian, D., Lawley, A., "Spray Deposition: The Interaction of Material and Process Parameters", *1986 Annual Powder Metallurgy Conf. Proc.*, USA, 42, 753-773 (1986).
70. Apelian, D., Lawley, A., Gillen, G., Mathur, P., "Theoretical and Experimental Studies of Spray Deposition Processing", *Proceedings of the 1986 Inter. Powder Metallurgy Conf. and Exhibition*, Duesseldorf, 1, 303-306 (1986).
71. Gutierrez-Miravete, E., Lavernia, E.J., Trapaga, G.M., Szekely, J., Grant, N.J., "Mathematical Model of the Spray Deposition Process", *Metallurgical Transaction A*, 20A (1): 71-85 (1989).
72. Lavernia, E.J., "Evolution of the Microstructure During Spray Atomization and Deposition", *Fourth Israel Materials Engineering Conf.-IMEC IV*, Israel, 24 (1-2), 79-85 (1988).

73. Annavarapu, S., Apelian, D., Lawley, A., "Processing Effects in Spray Casting of Steel Strip", *Metallurgical Transaction A*, 19A: 3077-3086 (1988).
74. Lawley, A., Apelian, D., Mathur, P.C., "Near Net Shape Manufacturing via Particulate Spray Deposition", *The Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers*, USA, 1 1-17 (1987).
75. Grant, P.S., Kim, W.T., Cantor, B., "Spray Casting of Aluminium-Copper Alloys", *Materials Science and Engineering*, A134: 1111-1114 (1991).
76. Mathur, P., Apelian, D., Lawley, A., "Fundamentals of Spray Deposition via Osprey Processing", *Powder Metallurgy*, 34 (2): 109-111 (1991).
77. Estrada, J.L., Duszczky, J., Leatham, A.G., "Characteristics of RS Al-20Si-X Alloys Processed by the Osprey Route", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials Proc. of the 1993 Inter. Conf. and Exhibition*, USA, 4, 141-153 (1993).
78. Leatham, A.G., Coombs, J.S., Forrest, J.B., "Production Methods and Economics for Spray Formed Round Billets", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials Proc. of the 1995 Inter. Conf. and Exhibition*, USA, 2 (2), 7131-7139 (1995).
79. Faure, J.F. and Dubost, B., "Analysis of the Spray-Deposited Process as an Approach to Develop Advanced Aluminium Alloys", *Proc. Inter. Conf. Advanced Aluminium and Magnesium Alloys*, USA, 307-315 (1990).
80. Fang, Z., Duszczky, J., Leatham, A., "Analysis of On-Deposition Solidification During the Osprey Spray-Deposition Process", *Journal of Materials Science*, 27: 4511-4514 (1992).
81. Lavernia, E.J., Ayers, J.D., Srivatsan, T.S., "Rapid Solidification Processing with Specific Application to Aluminium Alloys", *Int. Mater. Rev.*, 37 (1): 1-44 (1992).
82. Machler, R. Uggowitzer, P.J., Solenthaler, C., Pedrazzoli, R.M., Spiedel, M.O., "Structure, Mechanical Properties, and Stress Corrosion Behaviour of High Strength Spray Deposited 7000 Series Aluminium Alloy", *Materials Science and Technology*, 7:447-451 (1991).
83. Lengsfeld, P., Juarez-Islas, J.A., Cassada, W.A., Lavernia, E.J., "Microstructure and Mechanical Behavior of Spray Deposited Zn Modified 7xxx Series Al Alloys", *International Journal of Rapid Solidification*, 8: 237-265 (1995).
84. Sanctis, M. De, "Structure and Properties of Rapidly Solidified Ultrahigh Strength Al-Zn-Mg-Cu Alloys Produced by Spray Deposition", *Materials Science and Engineering*, A141: 103-121 (1991).
85. Ando, T., Lavernia, E.J., Grant, N.J., "A TEM Study of the Microstructures of a Modified 7075 and X2020 Aluminium Alloys Produced by Liquid Dynamic Compaction", *Materials Letters*, 5 (12): 17-28 (1986).
86. Lavernia, E.J. and Grant, N., "Structures and Properties of a Modified 7075 Aluminium Alloy Produced by Liquid Dynamic Compaction", *International Journal of Rapid Solidification*, 2: 93-106 (1986).