

Sintering and Properties of W-25% Re Composition for Sermet Fuel Production by Spark Plasma Method

Hüseyin ADANIR 

Marmara University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 34722, Kadıköy, İstanbul

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Research article
 Received: 19/09/2019
 Revision: 04/10/2019
 Accepted: 06/10/2019

Highlights

- Spark Plasma Sintering
- Relative Density
- Micro Hardness Test

Keywords

Tungsten-Rhenium Alloys,
 Cermet, Spark Plasma
 Sintering, Relative
 Density, Hardness.

In this study, the sintering of tungsten metal powders for cermet production by Spark Plasma Sintering (SPS) method at different temperatures and times investigated. The relative densities of the sintered tungsten samples were found to have relative densities of the theoretical density of tungsten. In order to improve the mechanical properties of cermet material, W-Re powders are -mixed using high-speed mills.

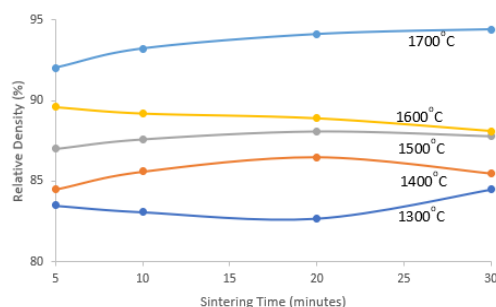


Figure A. Relative density versus to sintering time

Purpose: In the study, determination of sintering behavior of microstructure, hardness values and relative density to be obtained by sintering W-25%Re powders by SPS method at different time and temperatures and determination of sintering behavior to Tungsten can be used as cermet fuel.

Theory and Methods: The relative density and microhardness values of pure tungsten and tungsten-25 wt. % Re samples prepared via two different methods in order to investigate the physical and mechanical properties of the samples by SPS method were determined.

Results: The results have shown that the relative density of powder samples consolidated by SPS method increased up to 94% in sintering process at 1700°C for 30 minutes. Vickers hardness values of the samples were measured as 298 kg/mm². The highest relative density was found to be 97.6% at 1700°C for W-25% Re powders.

Conclusion: Spark Plasma Sintering, SPS, is a method that can be used in serial production of W and W-Re alloys for use in SERMET nuclear fuels. It was determined that the relative density of W powder samples consolidated by SPS method increased up to 94% in sintering process at 1700°C for 30 minutes. SPS application to W samples at 1300°C and 1700°C for 5 minutes; In the sample made at 1700°C, neck formation was observed between the powder particles with less porosity. Vickers hardness values of the samples were measured. An analytical formula was developed between the Vickers hardness value and the relative density of the samples, and it was calculated that the Vickers hardness value would be 378.7 kg/mm² against increasing the relative density to 100%. W-25% Re powders were sintered with SPS method at different temperatures. The highest relative density was found to be 97.6% at 1700°C. W-25% Re powders were mixed using two different low and high-speed mills. It was found that the powders prepared in the high-speed ball mill showed less displacement under the same temperature and pressure.



Spark Plazma Yöntemiyle W-%25Re bileşiminin Sermet Yakıt Üretimi İçin Sinterlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi

Hüseyin ADANIR 

Marmara University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, ORCID 0000-0001-5905-0094, 34722, Kadıköy, İstanbul

Öz

Bu çalışmada, sermet üretimi için %99,99 saflıkta ve 7,8 µm boyutundaki tungsten metal tozlarının Spark Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi ile 1300°C ile 1700°C arasındaki sıcaklıklarda 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 30 dakikalık sürelerde sinterlenmiştir. Sinterlenen tungsten numunelerinin bağıl yoğunluklarının, tungsten teorik yoğunluğunun %83 ila %94'ü arasında değişen bağıl yoğunluklara sahip olduğu tespit edildi. Mikro sertlik (Vickers) deneyi ölçümlerinde, %94 bağıl yoğunluğu olan numunenin 298 kg/mm² sertlik değerinde olduğu tespit edilmiştir. Sermet malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla, %99,99 saflıkta ve 13,3 µm boyutlarındaki Renyum tozları ile %99,99 saflıkta ve 0,5 µm boyutlarında Tungsten tozları, ağırlıkça %75 Tungsten-%25 Renyum tozları iki farklı yöntemle düşük ve yüksek devirli değirmenler kullanılarak karıştırıldı. Yüksek devirli bilyeli değirmende hazırlanan tozların aynı sıcaklık ve basınç altında daha az yer değiştirme (%3) gösterdiği tespit edildi. W-25% Re tozları, 1700°C ve 1900°C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde SPS yöntemi ile sinterlendi. En yüksek bağıl yoğunluk 1700°C'de %97,6 olarak elde edildi. Buna karşılık, en az yer değiştirme (%3,3) 1900 °C'de 40 dakika süre ile sinterlenen numuneden elde edildi. Bu sonuçlar ışığında; SPS yönteminin sermet yakıt üretimi için tungsten-renyum alaşımlarının seri olarak üretilmesinde kullanılabilir bir yöntem olacağı tespit edilmiştir.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 19/09/2019
Düzeltilme: 04/10/2019
Kabul: 06/10/2019

Anahtar Kelimeler

Tungsten-Renyum
Alaşımları, Sermetler,
Spark Plazma Sinterleme,
Bağıl Yoğunluk, Sertlik.

Keywords

Tungsten-Rhenium Alloys,
Cermet, Spark Plasma
Sintering, Relative
Density, Hardness.

Sintering and Properties of W-25% Re Composition for Sermet Fuel Production by Spark Plasma Method

Abstract

In this study, the sintering of tungsten metal powders of 99.99% purity and 7.8 µm for cermet production by Spark Plasma Sintering (SPS) method at temperatures between 1300°C and 1700°C for 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes and 30 minutes was investigated. The relative densities of the sintered tungsten samples were found to have relative densities ranging from 83% to 94% of the theoretical density of tungsten. Micro hardness (Vickers) test, 94% relative density of the sample was found to be 298 kg / mm² hardness. In order to improve the mechanical properties of cermet material, 99.99% purity and 13.3 µm dimensions of Rhenium powders and 99.99% purity and 0.5 µm sizes of Tungsten powders, 75% by weight Tungsten-25% Rhenium powders are mixed using high-speed mills. It was found that the powders prepared in high speed ball mill showed less displacement (3%) under the same temperature and pressure. W-25% Re powders were sintered with SPS method at different temperatures and temperatures of 1700°C and 1900°C. The highest relative density at 1700°C was 97.6%. In contrast, the minimum displacement (3.3%) was obtained from the sintered sample for 40 minutes at 1900 °C. In the light of these results; It has been determined that SPS method can be used in series production of tungsten-rhenium alloys for cermet fuel production.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Uzay çalışmalarının devam edebilmesi ve gerekli araştırmaların yapılabilmesi için yüksek itiş gücüne ve uzun süreli enerjiye sahip yakıt sistemlerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla güneş enerjisinden faydalanmak kaçınılmazdır. Füzyon reaktörlerindeki yüksek enerji yoğunluğunda olduğu gibi, uzay aracının atmosferde

herhangi bir pozisyonda güneş enerjisi yardımıyla elektrik enerjisi üretimini gerçekleştirmesi için uygun malzemeye ihtiyaç vardır. Yapılan uzay uçuşlarının hem ekonomisi hem de fiziği incelendiğinde; reaktör sistemleri başta olmak üzere toplam kütleli azaltmak aynı zamanda füzyon gücüne dayalı roket itiş sistemlerinde verimliliği artırmak için çok yüksek sıcaklıklarda çalışmayı zorunlu kılmaktadır [1,2].

Bu nedenle, uzay araştırmalarına yönelik yeni vizyon, nükleer termal enerjiye ilgiyi artırdı. Amerikan uzay araştırmaları birimi (NASA) ve Enerji bakanlığı (DOE) tarafından yapılan araştırmalar seramik-metal (sermet) yakıt malzemelerinden bu amaçla uzun vadeli teknoloji geliştirmek için çalışmalar başlatmaya odaklanmıştır. Sermet yakıtları, tungsten (W) gibi bir refrakter metal matrisinde dağılmış uranyum dioksit (UO_2) veya seramik uranyum nitrid (UN) parçacıklarından oluşur. Sermet yakıtlar aynı zamanda bir dış metal kaplamaya sahiptir. Sermet yakıt formunun avantajları; ısıl şok direnci, hidrojen uyumluluğu, füzyon ürünlerinin tutulması, yüksek ısıl iletkenlik ve yüksek itiş gücüdür [3]. Hali hazırda çalışan sistemler 650 ile 2400°C arasında değişen sıcaklıklarda çalışmaktadır [4-6]. 1700°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kullanılacak reaktörler için Tungsten bazlı, UO_2 ilaveli (%40 W- %60 UO_2) Seramik-Metal (SERMET) yakıt elemanları önerilmektedir [7,8].

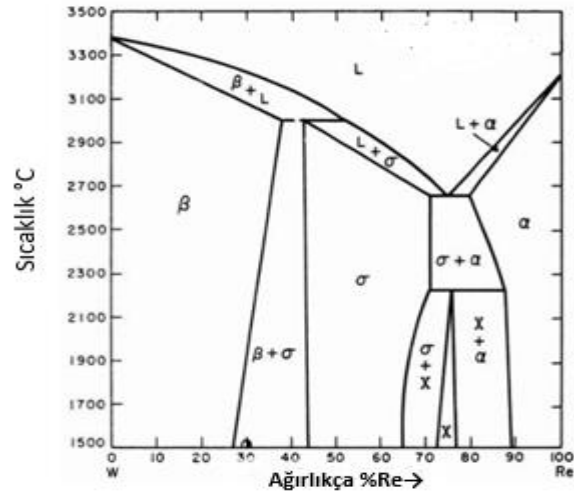
Tungsten 3412 °C' de ergime noktasına, 1700 °C üzerindeki sıcaklıklarda ise iyi bir sürünme dayanımına sahip olup, aynı zamanda hidrojene karşı korozyon direnci yüksektir [9-11]. Bu nedenle, Tungsten ve UO_2 'den uygun imalat teknikleriyle üretilecek olan SERMET malzeme 2700 °C'a kadar yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen bir uzay nükleer yakıtı üretilebilir [7,12,13].

Bu amaçla sermet yakıtlar için yapılan çalışmalarda, GE 710 reaktör programı ve ANL nükleer roket programı gibi bir dizi program üzerinde geliştirilmiş ve test edilmiştir. Çekirdek içindeki yüksek sıcaklık, sıcak hidrojen akışı ve termal şok testi dahil olmak üzere, önemli testler yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda nükleer termal uygulamaları için sermet yakıtlarının uygun olduğu sonucuna varıldı. Bu çalışmalarda yapılan testler, iki saat boyunca sıcak hidrojenle 3000 K'ya kadar olan sıcaklıklarda çalışmak için kullanılan W/ UO_2 sermet yakıt kombinasyonunun başarılı sonuçlar verdiğini göstermiştir. GE 710 programı kapsamında, W-%25Re ile kaplanmış W/ UO_2 sermet yakıtları, 50 saat boyunca 2860 K'de hidrojen ortamında ve sızdırmaz olduğu test edilmiştir. Ayrıca, W-%25Re ile kaplanmış W/ UO_2 - ThO_2 sermet malzemeler 3270 K'de 1 saat, 3170 K'de 3 saat ve 3070 K'de 10 saat test edilmiş olup, tüm test sonuçlarında hidrojen akışkanlığına karşı herhangi bir reaksiyon veya etkilenme görülmemiştir. Diğer yandan, ANL programında da yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. W- UO_2 sermet yakıtlarının 3000K'de 50 saat boyunca başarıyla çalışabileceği görülmüştür [14].

İlk sermet geliştirme çalışmalarının çoğu, yakıt olarak birçok özelliği bilinip tecrübe edilmiş olması nedeniyle UO_2 ile yapıldı. Ancak, oksijen göçü sorunları ve yakıt yoğunluğu sınırlamaları nedeniyle UN nin alternatif bir yakıt olarak görülmesi fikrini ortaya çıkardı. Bu nedenlerle, son yıllardaki sermet yakıt geliştirme çalışmaları, UO_2 'ye bir alternatif olarak daha çok UN'ye odaklandı. UN yakıtlarının daha yüksek spesifik uranyum içeriği gibi UO_2 'ye göre birçok avantajı bulunmakta olup, daha yüksek termal iletkenlik, daha düşük termal genleşme katsayısı (CTE) ve daha yüksek çalışma sıcaklığı özelliği sağlamaktadır. Yüksek hacimli yakıt parçacıklı sermetlerin (>%50) işlenmesindeki zorluklar nedeniyle yüksek uranyum içeriği önemli bir husustur. %72 hacimde bir UN sermet tungsten, uranyum ağırlığı açısından saf UO_2 'ye eşdeğerdir. UN nin en büyük dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda serbest uranyum ve azota ayrışmasıdır. Bununla birlikte yapılan çalışmalar, UN'nin > 3000 K' da tungsten içinde stabil olduğunu ve azot kaçışını önlemek için tungstenin bir difüzyon bariyeri oluşturduğunu göstermiştir [15]. Sonuç olarak, termal genleşme uyumluluğu nedeniyle UN'in performansı UO_2 'den daha iyi olabilir. Bu da termal döngü nedeniyle oluşacak matris ile yakıt partikülleri arasındaki bağın zayıflamasına bağlı olarak ayrışmasını ve çatlak oluşma riskini azaltır. Uzay çalışmaları süresince sermet malzemedeki kaplama hataları meydana gelirse, yakıt UN veya UO_2 olup olmadığını kademeli olarak buharlaştırır. Bu davranış UO_2 için iyi anlaşılmıştır, ancak UN için benzer veriler oluşturmak için daha fazla çalışma gerekmektedir [3].

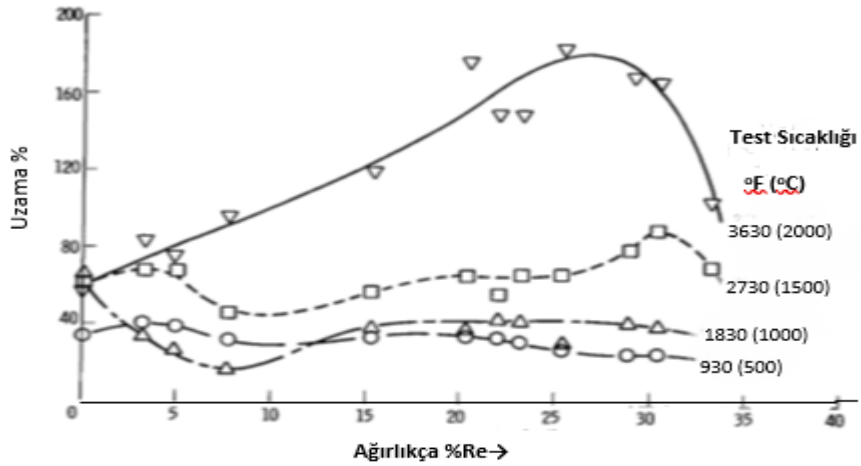
Bununla birlikte, Ta ve Mo gibi alternatif bazı matris ve kaplama malzemeleri ile yapılan araştırmalarda aday malzemeler olarak denenmiş olmalarına rağmen, Talyum daki oksijen difüzyonu ve Molibdenin düşük erime noktası nedeniyle, sonuç olarak W-bazlı malzemelerin tercih edilmesine neden oldu [16]. Ancak, W/ UO_2 kombinasyonunda 3000K'de yapılan test sırasında UO_2 yakıt parçacıkları ile tungsten matris

arasındaki bağın termal genişleme uyumsuzluğu nedeniyle zayıflaması ve ayrışması, W-Re alaşımlarını hem matris hem de kaplama için aday malzeme olarak kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Bu nedenle, Tungsten kendisi gibi yüksek sıcaklık elementi olan Renyum ile alaşım yapılarak bu olumsuzluk giderilebilir. Re ilavesi ile saf tungstenin deformasyon kabiliyeti artmaktadır [17]. Şekil 1’de verilen Tungsten-Renyum ikili denge diyagramından görüldüğü gibi Tungsten ve Renyum her ikisi de birbiri içerisinde çözünerek katı eriyik oluşturmaktadırlar. W-%25 Re alaşımlarının üretilmesinde oluşacak kırılğan σ (W_2Re_3) ve χ (WRe_3) intermetalik fazlarının mümkün olduğu kadar minimum seviyede olmasına veya hiç oluşmamasına dikkat edilmesi gerekmektedir. İkili denge diyagramından da görüldüğü gibi Tungstene %26-27’e kadar Renyum ilavesi yapılabilir. Bu şekilde elde edilen Beta (β) katı eriyiği $3000^\circ C$ ’ye kadar kararlıdır ve yüksek sıcaklık uygulamalarında emniyetli olarak kullanılabilir.



Şekil 1. Tungsten-Renyum ikili denge diyagramı [17].

Aynı zamanda, Şekil 2’de görüldüğü gibi Renyum ilavesi ile W-Re alaşımının Sünek-Gevrek Geçiş Sıcaklığını (DBTT) azalmakta ve deformasyon kabiliyetini (% uzama) bir miktar artırmaktadır. %25 Re ilavesi ile W-Re alaşımında en yüksek sıcaklıkta ($2000^\circ C$), en yüksek % uzama değerinin elde edilmiş olduğu görülmektedir [18].



Şekil 2. W-Re alaşımlarında ağırlıkça %Re oranı artışı ile test sıcaklığının süneklik üzerindeki etkisi [18].

Seramik-metal (sermet) üretimi için farklı yöntemler vardır. Sermetler, toz malzemelerin birleştirilmesi veya yoğunlaştırılmasıyla oluşturulur. Soğuk presleme ve sinterleme, en basit ve en iyi bilinen sermet malzeme üretim yöntemidir. Presleme ve sinterleme, sıcak presleme (HP) ve sıcak izostatik presleme (HIP) gibi Toz Metalurjisi (PM) metodları ya da Spark Plazma Spreyi (SPS) gibi ileri üretim teknikleri de çok-katmanlı kompleks şekilli parçaların imalatı için araştırılmaktadır. Sermetler plaka, disk, çubuk ve tüp gibi çeşitli şekillerde üretilmektedir. Yapılan çalışmalar, sıkıştırılmış sermet tozlarının sinterlenmesi esnasındaki yoğunlaşmanın, partikül boyutuna ve sinterleme süresine bağlı olduğunu göstermiştir. Preslenme işleminden önce, toz malzemeler harmanlanarak matris içindeki yakıt parçacıklarının homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Homojen dağılım sermet yakıt malzemeleri için çok önemlidir, çünkü partiküllerin lokal olarak kümelenmesi farklı sıcaklık değerlerine ve boşluklara neden olacaktır. UO_2 ve UN gibi yakıt malzemelerinin reaktif özelliklerinden dolayı, harmanlama işlemi kontrollü bir ortamda gerçekleştirilmelidir. Diğer yandan, W-bazlı sermetlerin sinterlenmesi işleminde, karbon ve oksijen kirlenici maddelerin uzaklaştırılmasına yardımcı olmak için bir hidrojen atmosferinde yapılır. Ancak, yakıtın ayrışmasını önlemek için azot veya vakumda sinterleme gerekli olabilir. Yakıt partikül hesabında bileşenlerin stokiometri oranları çok önemlidir, çünkü düşük ergime noktalı fazların oluşumu veya serbest uranyum gibi zararlı etkiler ortaya çıkabilir [3].

Spark Plasma Sinterleme (SPS) tekniği de SERMET üretim metodlarından bir tanesidir. Bir sentezleme ve proses tekniği olan SPS yöntemi, sinterleme işleminin, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde, toz partiküllere elektrik enerjisinin aralıklı olarak verilmesi ve bu sıcaklıklarda anlık spark plazmaların oluşturulması ile gerçekleştirilmesini sağlayan bir üretim yöntemidir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mikrodalga sinterleme yöntemlerine benzer olarak, SPS yöntemi de tozun kendiliğinden ısınması ilkesini kullanan bir hızlı sinterleme metodudur. SPS yöntemi, HP, HIP ve basıncısız sinterleme gibi konvansiyonel yöntemlere kıyasla, işlem kolaylığı, sinterleme enerjisinin kesin kontrolü, hızla tekrarlanabilme, iş güvenliği ve güvenilebilir olması gibi birçok avantaja sahiptir [19].

SPS tekniğinin kullanımı, çok kısa sürede konsolide numune üretimi için büyük gelecek vaat etmektedir. SPS, toz numunelerde kütle transferi yayılım mekanizmalarını etkinleştirmek için Joule ısıtmasını kullanır. Bir SPS makinesi bir anot, bir katot ve bir kalıptan oluşur. Kalıp, sinterleme işlemi yapılacak toz numuneleri kalıp içerisine konularak, elektrik akımı anottan kalıp içerisindeki toz karışımına geçer (bu çalışmada tungsten ve renyum), örneği bir joule ısıtma işlemi ile ısıtır. Numunenin sıcaklığı, yüksek sıcaklıktaki bir termokupl veya bir pirometre kullanılarak izlenebilir. SPS bilgisayar sistemi, akımın ve voltajı, örneğin istenen bir rampa hızında ısıtılacak ve kullanıcının belirtilen süre boyunca uygun sıcaklıkta tutulacağı şekilde düzenleyebilir. SPS yönteminin temel çalışma prensibi, grafit kalıp sistemi ve kompakt hâle gelmesi istenen tozun içerisinden yüksek akım yoğunluğuna sahip doğru elektrik akımının geçirilmesidir. Diğer sinterleme yöntemlerinin aksine, SPS tekniğinde numune içeriden ısınır. SPS yönteminde, sisteme dışarıdan bağlı herhangi bir harici ısıtıcı olmaksızın, elektrik akımını oluşturan ve bu akımı kalıp sistemine götüren bir elektrik akım jeneratörü bulunmaktadır. Böylece 600 °C/dk. gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılabildiği gibi, sinterleme işlemi dakikalar içerisinde tamamlanabilmektedir [20].

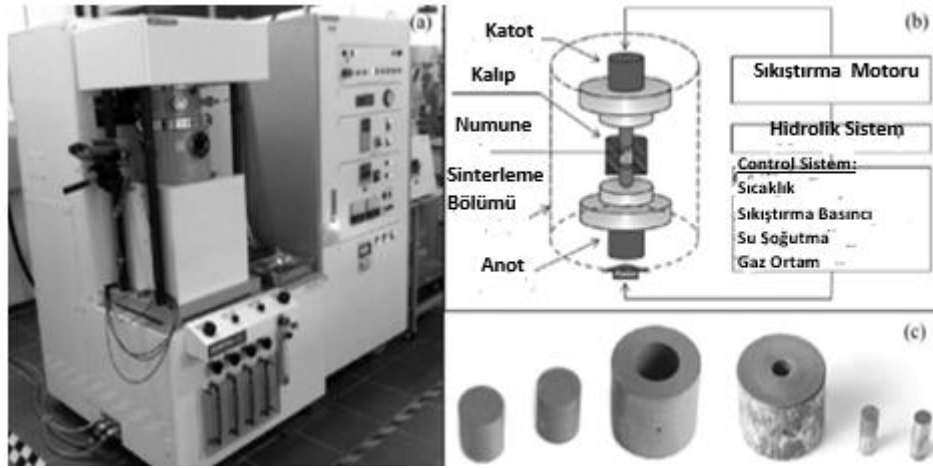
Bir SPS sistemi; dikey tek-eksenli sıkıştırma mekanizması, su soğutma sistemi ile birleştirilmiş özel dizayn edilen elektrotları, su soğutmalı vakum haznesi, vakum/hava/argon-gaz atmosferi kontrol mekanizması, doğru akım-darbeli sinterleme güç jeneratörü, soğutma suyu kontrol ünitesi, konum ölçme ünitesi, sıcaklık ölçme ünitesi, uygulanan basınç görüntü ünitesi ve çeşitli entegre güvenlik ünitelerinden meydana gelmektedir [19]. Sinterleme işlemi esnasında, sıcaklık, akım, voltaj ve basınç değerleri, zamanın fonksiyonu olarak malzemenin sinterlenmesi boyunca takip edilebilir. Sinterleme sıcaklığı, kalıba odaklanmış bir optik pirometre ile görüntülenebilir ve kontrol edilebilir [21].

SERMET yakıtları ile ilgili olarak bugüne kadar yapılan çalışmalar ve öneriler, yüksek bir ergime noktası ve sıcak hidrojen ile mükemmel uyumluluk nedeniyle tipik olarak tungsten (W) bir metal matrikse gömülü uranyum dioksit (UO_2) gibi seramik yakıt parçacıklarından oluşması ile elde edilen malzeme geliştirme çalışmalarıdır. Bu kombinasyonun olumsuz bazı özelliklerini iyileştirmek ve gelecekte bir yakıt malzemesi seçiminde ve test edilmesinde potansiyel bir seçim yapmak için daha çok araştırma yapılması gereklidir. Bu çalışmanın amacı, W-25% Re tozlarının spark plazma sinterleme yöntemiyle farklı süre ve sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilecek mikroyapının, sertlik değerlerinin ve bağlı yoğunluğun incelenerek

sinterlenme davranışının belirlenmesi ve Tungsten 'e 25% Re ilavesinin sermet bir yakıt olarak kullanılıp kullanılmayacağını irdelemesidir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

DeneySEL çalışmaların birinci kısmında, SPS yöntemiyle üretilen saf Tungsten tozlarının sinterleme sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla hazırlanan tungsten numunelerinin bağıl yoğunluğu ve mikro sertlik değerleri tespit edildi. Buffalo Tungsten firmasından temin edilen ortalama 7,8 μm büyüklüğünde ve ağırlıkça %99,99 saflıkta olan tungsten tozları herhangi bir ön işlem uygulanmadan direk SPS yöntemi ile birleştirildi. Tungsten tozları 10 gram numune üretmek için hassas terazide ölçülerek silindirik 1,27 cm çapında ve 2,541 cm yüksekliğindeki grafit kalıplara konularak vakum ortamında sinterlendi. 55K/dk. ısıtma hızında belirlenen sinterleme sıcaklığına kadar ısıtıldı. Numuneler 1300°C, 1400°C, 1500°C, 1600°C ve 1700°C sıcaklıklarda 5, 10, 20 ve 30 dakikalık sinterleme sürelerinde Şekil 3'de verilen Dr. Sinter SPS-515S makinesi [21] kullanılarak sinterlendi. SPS yönteminde genellikle sinterleme esnasında hidrolik sistemle çalışan bir koçbaşı (ram) kullanılarak uygulanan bir gerilmenin etkisi altında sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Bu deneyde, hazırlanan numunelerin tamamına 10 MPa kuvvet uygulandı. Her numune sinterleme işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra sinterlenmiş numuneler kalıptan çıkarıldı. Numunelerin bağıl yoğunluklarının tespitinde Arşimet yöntemi, mikro sertlik değerlerinin ölçülmesinde de 500 gr. yük uygulaması ile Vickers Sertlik ölçme yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3. a. SPS 515S Dr. Sinter SPS cihazının genel görüntüsü; b. Şematik görüntüsü; c. Kalıplar, Grafit (solda) ve Mo (sağda) [21].

DeneySEL çalışmaların ikinci kısmında, Buffalo Tungsten, Inc.'den satın alınan %99,99 saflıkta ve 0,5 μm boyutlarındaki tungsten tozu ile Rhenium Alloy şirketinden satın alınan %99,99 saflıkta ve 13,3 μm renyum tozu iki farklı yöntem ile karıştırıldı. Tozları karıştırma işlemine başlamadan önce, yüzey oksit kalıntılarının giderilmesi için 850°C sıcaklıkta altı saat boyunca %6H₂-%94N₂ atmosferinde redüksiyon işlemi gerçekleştirildi. Redüksiyon işleminden sonra, tozlar oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra yüzeyde oluşabilecek oksitleri önlemek için argon gazı ile inert (glove-box) ortamda silindirik plastik kaplara konuldu. Birinci yöntemde, ağırlıkça %75W ve %25Re tozları beş saat boyunca 150 devir/dk. hızda karıştırıldı. İkinci yöntemde ise, ağırlıkça %75W-%25Re tozları yüksek devirli bilyeli değirmende (HEBM) 1:5 şarj oranında tungsten-karbür öğütücü bilyalar ile 125 ml'lik bir bilyeli öğütme değirmenine argon gazı atmosferi altında yüklenerek 5 saat süresince Retsch PM100 gezegen bilyeli değirmende öğütülmüştür. Burada üretilen numunenin SEM mikro yapısı Şekil 7'de verilmiştir.

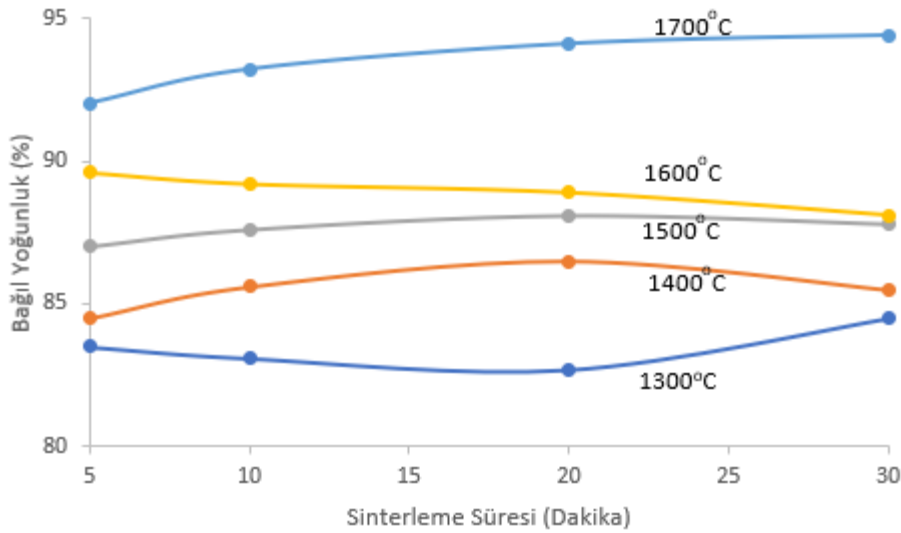
SPS sıcaklığının ve süresinin W-%25Re karışımının bağıl yoğunluğu üzerindeki etkisini belirlemek için 1700°C ve 1900°C sıcaklıklarda 10 dakika, 20 dakika, 40 dakika ve 60 dakikalık sürelerde sinterleme işlemi

gerçekleştirildi. Numunelerin bağıl yoğunlukları Arşimed metodu ile ölçüldü. SPS yöntemi ile hazırlanan konsolide numunelerde bulunan intermetalik fazları tespit ve analiz etmek için numunelerin SEM ve geri saçılan elektron (BSE) görüntülerini almak için numuneler bir elmas testereyle ikiye bölündü ve iletken bir epoksi içine sabitlendi ve son olarak Murakami (10gr. $K_3Fe(CN)_6$ +10gr. NaOH+ 100 ml. Saf su) reaktifiyle dağlandı. Hazırlanan numunelerin mikro yapısı Optik mikroskop, SEM ve BSE teknikleriyle tanımlandı. SEM görüntüleri ile geri saçılan elektron (BSE) görüntüleme, düşük yoğunluklu σ ve χ fazlardan yüksek yoğunluklu tungsten ve renyum fazlarını kontrast yapılarak farklı atom yoğunluğu alanlarını vurgulamak için kullanılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1 Bağıl Yoğunluk

Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak bağıl yoğunluğun nasıl değiştiği Şekil 4’de görülmektedir.



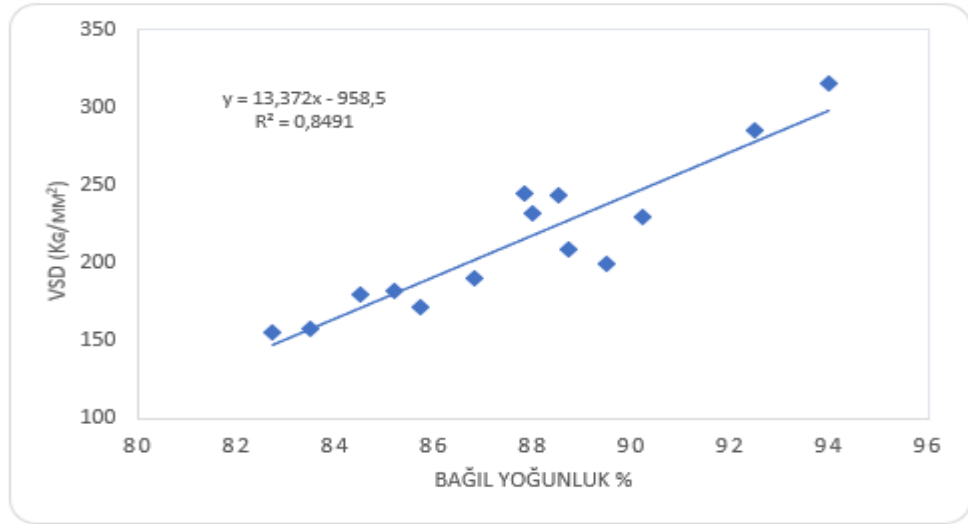
Şekil 4. 7.8 μm boyutunda W tozlardan SPS ile üretilen numunelerin bağıl yoğunlukları.

Bağıl yoğunluk, uygulanan her sinterleme sıcaklığı için sinterleme süresinin bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Her bir sıcaklık değeri için sadece dört farklı sinterleme süresinin belirlenmiş olması; bağıl yoğunluktaki değişimin net olarak belirlenmesini biraz zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, sinterleme sıcaklığının numunelerdeki bağıl yoğunluğun değişimi üzerindeki etkileri açıkça görülmektedir. Bağıl yoğunluktaki farklı dışbükey ve içbükey eğilimler, tungsten toz numunelerin içerisine konulduğu grafit kalıplar nedeniyle zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişen karbon difüzyonuna bağlı olabilir.

SPS yöntemiyle sinterlenmiş tungsten numunelerin 1300°C, 1400°C, 1500°C, 1600°C ve 1700°C sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinin %83 ile %94 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bağıl yoğunlukların hesaplanmasında tungstenin teorik yoğunluğunun $19,25 \text{ g/cm}^3$ olduğu varsayılmıştır.

3.2 Vikers Mikro-Sertlik

Sinterlenen numunelerin bağıl yoğunluklarına bağlı olarak mikro sertlik değerlerinin değişimi Şekil 5’de görülmektedir.



Şekil 5. 7,8 µm tungsten tozlardan SPS ile üretilen numunelerin bağıl yoğunluklarına bağlı olarak mikro sertlik (VSD) değerleri.

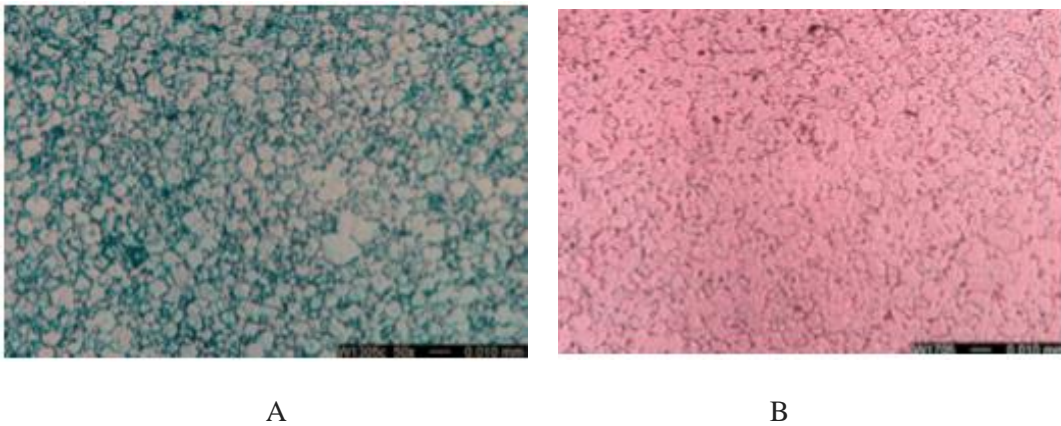
Her numunenin mikro sertliği, üç ayrı sertlik değerinin ortalaması olarak Vickers Sertlik Değeri (VSD) yöntemi ile ölçülerek belirlenmiştir. Vickers sertlik değeri, denklem 1'de gösterilen analitik ifadeye lineer bir regresyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

$$\text{VSD} = 13,372 \times \text{Bağıl Yoğunluk} - 958,5 \quad (\text{Denklem: 1})$$

Sinterlenmiş numuneler tam olarak %100 bağıl yoğunluğa kadar sinterlenmemiş olsada, lineer regresyon eğrisi ile ekstrapolasyon yapılarak %100 bağıl yoğunluktaki sinterlenmiş numunelerin Vickers sertlik değerinin 378,7 kg / mm² olacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle, SPS uygulamasında yapılacak farklı optimizasyonlar ile daha yüksek bağıl yoğunluklu sinterlenmiş tungsten numuneleri elde etme ihtimali yüksektir.

3.3 Mikroyapı

Yüksek ve düşük sıcaklıklarda yapılan sinterleme sonrasındaki numunelere ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 6'da görülmektedir. Her numunenin optik mikroyapı görüntüleri, 1300°C ve 1700°C sıcaklıklarda yapılan sinterlemenin tane boyutu ve porozite üzerindeki etkisi görülmektedir. 1700 °C de yapılan sinterleme ile daha ince taneli ve daha az poroziteye sahip olduğu görülmektedir.

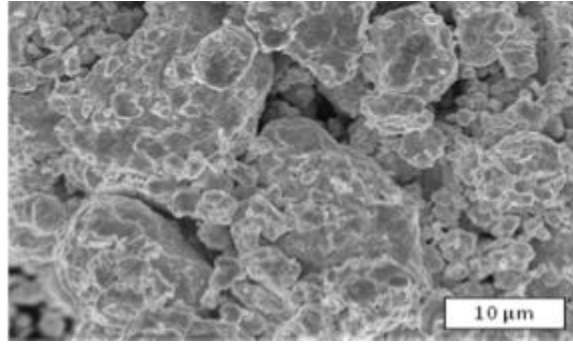


Şekil 6. 7,8µm tungsten tozlarının 1300°C (A) ve 1700°C (B) sıcaklıklarda 5 dk. Sinterleme yapılmış numuneye ait optik mikroyapıları.

Şekil 6. A'da verilen resimde, 5 dakika boyunca 1300°C'de sinterlenmiş numunede mevcut olan büyük miktarda porozitenin olduğu görülmektedir. Şekil 6.B verilen resimde, 1700°C' de 5 dakika sinterlenen numunenin mikroyapısı görülmektedir. Bu resim, 5 dakika boyunca uygulanan sinterlemenin son aşamasını gösterirken, tungsten tozları arasındaki boyun oluşumunun başlangıç aşamasında göstermektedir.

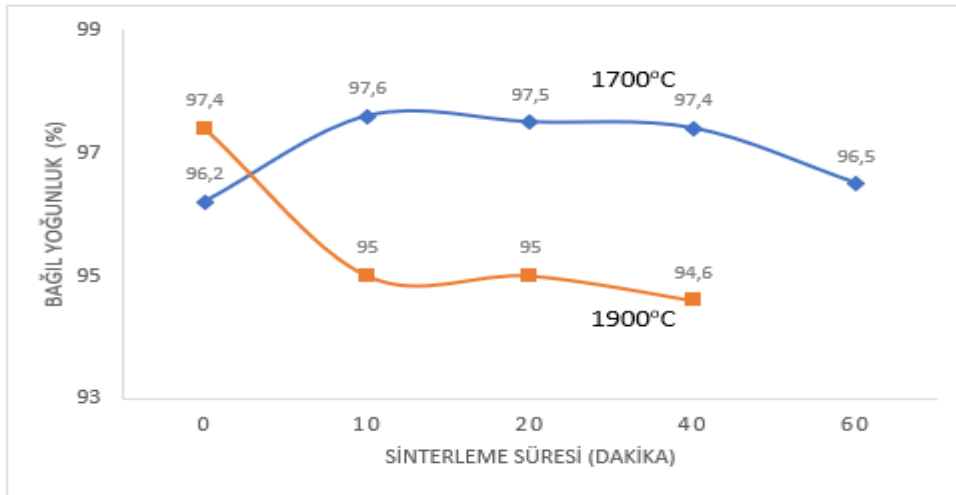
Eşdeğer tane yapısını elde etmek için daha uzun sürede ve daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme işleminin yapılması gerektiğini göstermektedir.

Mekanik olarak alaşımli bir W-25at% Re elde etmek için, yüksek devirli bilyeli değirmende (HEBM) karıştırılan Tungsten ve Renyum tozlarının SEM görüntüsü, Şekil 7'de verilmiştir. Sinterleme öncesinde topaklaşmış oldukları görülmektedir.



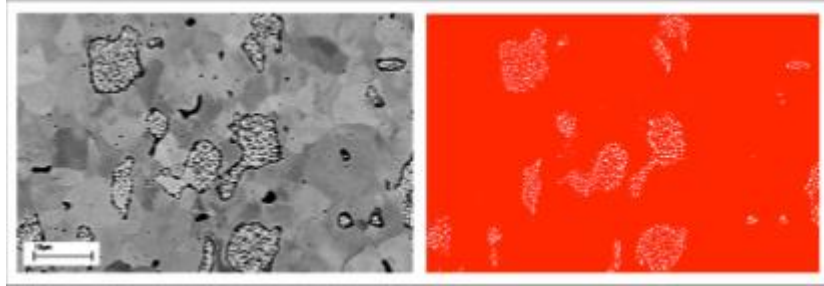
Şekil 7. Yüksek devirli değirmende öğütülen W-%25Re karışımının SEM görüntüsü.

1700°C ve 1900°C'de 10 dakika, 20 dakika, 40 dakika ve 60 dakika sürelerde sinterlenen W-25at% Re numunelerine ait bağıl yoğunluk sinterleme sıcaklığı ve zaman grafikleri Şekil 8'de verilmiştir. 1900°C'de sinterlenmiş numunelerin yoğunluğunun, 0 dakika dışındaki tüm bekletme sürelerinde 1700°C'de sinterlenen numunelere göre daha düşük bağıl yoğunluk değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bağıl yoğunluğun azalması, karbonun grafit kalıptan içeri doğru sinterlenen W-%25Re tozlarına difüzyonundan kaynaklanması ihtimali ile açıklanabilir. Bu sorunlar genellikle küçük hacimli numunelerle çalışılırken karşılaşılan sorunlardır. Aynı zamanda, bağıl yoğunluklar numunelere artan karbon difüzyonuna bağlı olarak karbonun yapıda oksitlenmesi sonucu porozite oluşumu, muhtemel sinterleme bekletme süresinin bir fonksiyonu olarak da düşmektedir.



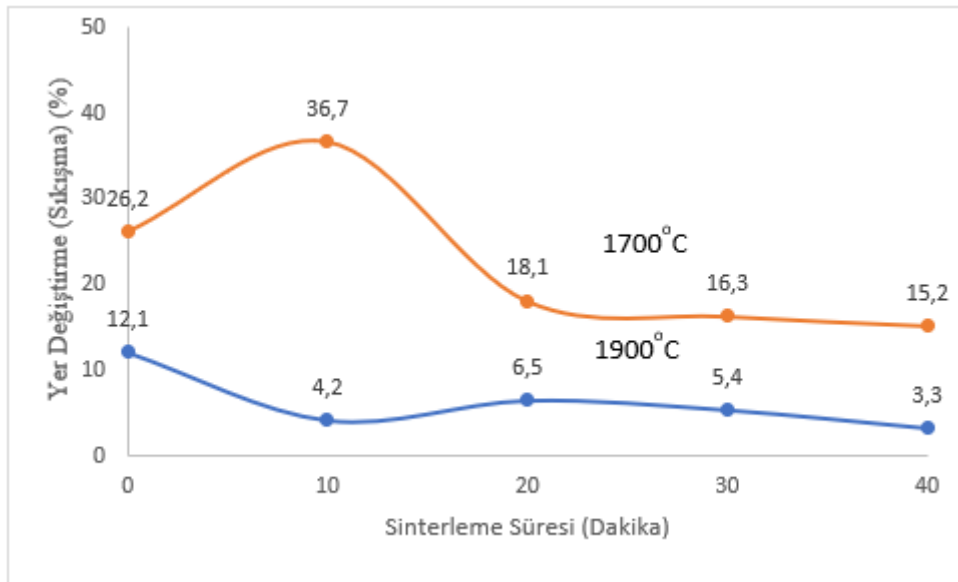
Şekil 8. Homojen olarak karıştırılarak SPS yöntemi ile üretilen W-%25Re Tozların Bağıl Yoğunluğu.

SEM incelemesi yapılan numunelerin, atom yoğunluklarındaki farklılıkları göstermek için, karakterizasyon amacıyla iki parçaya kesilen (bölünen) W-%25 Re numunesinin diğer (zıt) kısmının mikro yapısından alınmış bir Back Scattering Electron (BSE) görüntüsü Şekil 9'da görülmektedir. Düşük yoğunluklu σ fazı içeren yüzey alanının oransal olarak yüzdesini belirlemek için bir bilgisayar programı (Image J) kullanılmıştır.



Şekil 9. 1700°C sıcaklıkta 20 dakika sürede sinterlenen W-%15Re numunesine ait BSE W-25at%'inin görüntüsü kontrasttan önce (solda) ve kontrasttan sonra (sağda).

Harmanlanmış W-%25Re tozları, 1700°C ve 1900°C sıcaklıklarda 0 dakika ve 40 dakika bekleme sürelerinde sinterlendi. Şekil 10'da verilen grafikte, sinterleme sıcaklığındaki, 200°C artışın gerçekten karışım içindeki inter-metaliklerin çözünme hızlarını artırmaya yönelik ve buna bağlı olarak yer değiştirmeye (sıkışmaya) ne kadar yardımcı olduğunu göstermektedir. 10 dakikalık sürede yapılan sinterleme işleminde; 1700°C'de %36,7 oranında bir yer değiştirme izlenirken 1900 °C da yapılan sinterleme işleminde %4,2 lik bir yer değiştirme görülmektedir.

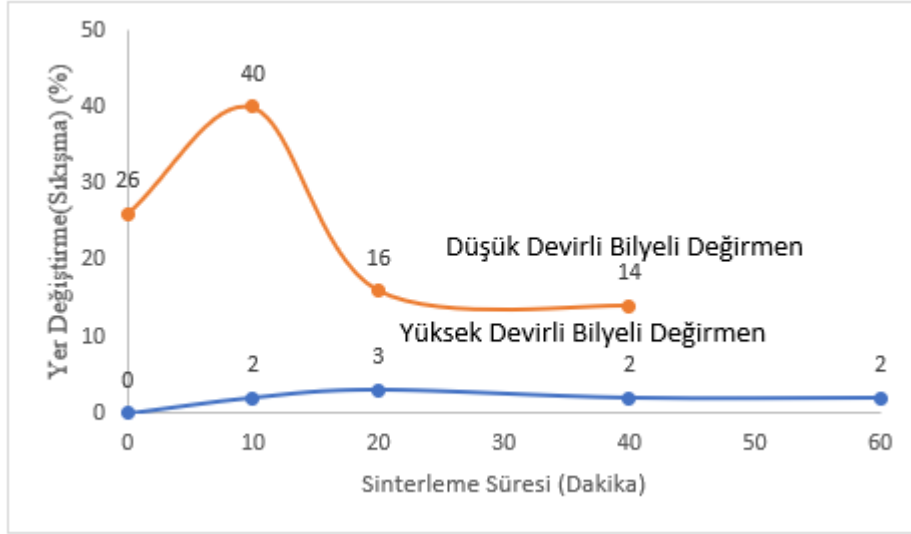


Şekil 10. W-%25Re tozlarının 1700 ve 1900 °C sıcaklıklarda yapılan SPS prosesinde sinterleme süresine bağlı olarak yer değiştirmeleri.

Burada, 1700°C de yapılan SPS uygulamasının eşit sinterleme süresinde daha yüksek oranda yer değiştirmeyi gerçekleştirdiği görülmektedir.

Diğer yandan, yüksek devirli bilyeli değirmende (HEBM) hazırlanan toz numuneler, konvansiyonel bilyeli değirmende hazırlanan numuneler ile karşılaştırmak için 1700°C sıcaklıkta ve farklı sinterleme (10, 20, 40 ve 60 dakika) sürelerinde sinterleme işlemi yapıldı. Yüksek devirli bilyeli değirmende hazırlanan tozlardan üretilen sinterlenmiş numuneler, büyük ihtimalle tozların mekanik alaşımlanmış olmaları nedeniyle, Şekil 11'de gösterildiği gibi, çok az oranda bir yer değiştirme görülmektedir. Yüksek devirli bilyeli değirmende

karıştırılarak hazırlanan numunelerde en fazla %3'lük bir yer değiştirme görülmesine karşılık, konvansiyonel bilyeli değirmende hazırlanan numunelerin yaklaşık %40'lık bir yer değiştirmesi görülmektedir. Aynı sıcaklıkta, 20 dakika süreli sinterleme süresinde konvansiyonel bilyeli değirmende hazırlanan numuneler %16 oranında yer değiştirirken, yüksek devirli bilyeli değirmende hazırlanan numunelerin %3 oranında yer değiştirdiği görülmektedir.



Şekil 11. İki farklı değirmende hazırlanan W-%25Re tozlarının SPS prosesinde sinterleme süresine bağlı olarak yüzde olarak sıkışma oranları.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

- Spark Plazma Sinterleme, SPS, yöntemi SERMET nükleer yakıtlarında kullanılmak üzere tungsten ve tungsten-renyum alaşımlarının seri olarak üretilmesinde gelecekte kullanılacak bir yöntem olduğu tespit edilmiştir. SPS yöntemi ile konsolide edilen tungsten toz numunelerinin bağıl yoğunluklarının 1700°C de 30 dakika sinterleme işleminde %94'e kadar arttığı tespit edilmiştir. Tungsten numunelerine, 1300°C ve 1700°C sıcaklıklarda 5 dakika süreyle yapılan SPS uygulamasında; 1700°C de yapılan numunede daha az porozite ile toz parçacıkları arasında boyun oluşumu görülmüştür.
- Numunelerin Vickers sertlik değerleri ölçülmüş, bağıl yoğunluğu en yüksek olan numunenin Vickers sertlik değeri 298 kg/mm² olarak tespit edilmiştir. Vickers sertlik değeri ile numunelerin bağıl yoğunluğu arasında analitik bir formül geliştirilerek bağıl yoğunluğun %100 değerine artmasına karşı Vickers sertlik değerinin 378,7 kg/mm² olacağı hesap edildi.
- W-25% Re tozları, 1700°C ve 1900°C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde SPS yöntemi ile sinterlendi. En yüksek bağıl yoğunluk 1700°C'de %97,6 olarak tespit edildi. W-25% Re tozları iki farklı düşük ve yüksek devirli değirmenler kullanılarak karıştırıldı. Yüksek devirli bilyeli değirmende hazırlanan tozların aynı sıcaklık ve basınç altında daha az yer değiştirme gösterdiği tespit edildi. Bu sonuç, gelecekte yapılacak çalışmalarda 1 µm veya mikron altı tozlardan üretilecek tungsten-renyum numunelerinin bağıl yoğunluklarını, ortalama tane büyüklüklerini ve sertlik değerlerinin kontrol edilmesinde bu yöntem önem taşıyacaktır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Angelo, J. A., and Buden, D., (1985) Space Nuclear Power, Orbit Book Co., Malibar, FL., ISBN-13: 978-0894640001.
- [2] Hill, P., Peterson, C., (1992) Performance of Rocket Vehicles in Mechanics and Thermodynamics of Propulsion, Addison Wesley Publishing Co., Reading, MA., pp. 469-494.

- [3] Hickman R., Panda B., Shah S., Fabrication of High Temperature Cermet Materials for Nuclear Thermal Propulsion, 53rd JANNAF Propulsion Meeting/Id Spacecraft Propulsion Subcommittee Meeting, Monterey CA, (December 2005)
- [4] Mason L., et. al., Fission Surface Power System Initial Concept Definition, National Aeronautics and Space Administration, NASA/TM-2010-216772, pp. 18, (2010). <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20110007114> 2019-07-12T00:55:59+00:00Z
- [5] Lyon, L. L., Performance of (U, Zr) C-Graphite (Composite) and of (U,Zr) C (Carbide) Fuel Elements in the Nuclear Furnace 1 Test Reactor, Los Alamos National Laboratory, LA-5398-MS, (1973). DOI: 10.2172/4419566
- [6] Angelo, J. A., and Buden, D., “Uranium-Zirconium-Hydride Reactor Power Plants”, in Space Nuclear Power, Orbit Book Co., Malibar, FL., (159-175), (1985).
- [7] Bhattacharyya, S. K., An Assessment of Fuels for Nuclear Thermal Propulsion, Argonne National Laboratory, ANL/TD/TM01-22, (50-68), (2001).
- [8] Burkes, D. E., Wachs, D. M., Werner, J. E., Howe, S. D., An Overview of Current and Past W-UO₂ CERMET Fuel Fabrication Technology, Idaho National Laboratory, INL/CON-07-12232, (2007).
- [9] Sawyer, J. C., and Philleo C. H., Generation of Long Time Creep Data of Refractory Alloys at Elevated Temperatures, National Aeronautics and Space Administration, NASA CR-54228, pp. 8 (1964).
- [10] Zee. R. H., and Rose, F. M., High Temperature Materials Technology Research for Advanced Thermionic Systems, U.S. Department of Energy, DOE/SF/19645-T12, pp. 17-32, (1998).
- [11] Lundberg, L. B., and Hobbins, R. R., Nuclear Fuels for Very High Temperature Applications, Idaho National Engineering Laboratory, EGG-M-92067, pp. 2, (1992).
- [12] Marlowe, M.O., and Kaznoff, A. I., Development of a Low Thermal Expansion Tungsten-UO₂ CERMET Fuel, National Aeronautics and Space Administration, NASA CR-72711, (1970).
- [13] Baker, R. J., et.al., Basic Behavior and Properties of W-UO₂ CERMETS, National Aeronautics and Space Administration, NASA-CR-54840, 1965 Klopp, W. D., Review of Group VIA Elements by Rhenium And Other Solutes, National Aeronautics and Space Administration, NASA TN D-4955, pp. 3-12, (1968).
- [14] Homan F. J., Napier, J. M., Caldwell, C. S., “Particle Fuels Technology for Nuclear Thermal Propulsion” AIAA/NASA/OAI Conference on Advanced SEI Technologies, Cleveland, OH, A M 91-3457, (Sept. 1991).
- [15] Takkunen, P. D., Fabrication of Cermets of Uranium Nitride and Tungsten or Molybdenum from Mixed Powders and from Coated Particles, NASA Report TN D-5 136, (April-1969).
- [16] Anghaie, Samim, Harris, P. “Evaluation of Cermet Fuels Test Data”, Proceedings of the International Conference on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP), Pittsburgh, PA, pp 2240-2248, (June 13 -17, 2004).
- [17] ASM Speciality Handbook (2004): Heat-Resistant Materials, ASM International The Materials Information Society, Ohio.
- [18] Garfinkle, M., Witzke, W. R., and Klopp, W. D., Superplasticity in Tungsten-Renium Alloys, Lewis Research Center-NASA, Cleveland, OH, (1968).

- [19] Tokita, M. Mechanism of spark plasma sintering, Sumitomo Coal Mining Company, Ltd., Kanagawa 213, Japan.
- [20] Orrù, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(4-6), (127-287), (2009).
- [21] Papynov, E.K., Shichalin, O.O., Mirenenko, A. Y., Ryako, A. V., Manakov, I. V., Makhrov, P.V., Brawlev I. Yu., Tananaev, I. G., Avramenko, V.A., Sergivenko, V. I., Synthesis of High-Density Pellets of Uranium Dioxide by Spark Plasma Sintering in Dies of Different Types, *Radiochemistry*, 60-4 (362-370), (2018).